

Artigo

Estudo da Degradação de Etinilestradiol por meio de Fotólise e Fotocatálise Heterogênea

Isecke, B. G.;* Oliveira Neto, J. R.; Salazar, V. C. R.; Cunha, L. C.; Vieira, R. P.; Nunes, E. S.; Souza, K. M.; Teran, F. J. C.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), 963-976. Data de publicação na Web: 29 de agosto de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Study of Ethinylestradiol Degradation by Photolysis and Photocatalysis Heterogeneous

Abstract: The ethinylestradiol (EE2) has been considered the major endocrine disruptors found in the environment. The EE2 is not easily biodegraded, being only about 50% removed by conventional wastewater treatment. In this context, oxidative processes are relevant options in order to degrade these substances. With the above, the objective of this study was to develop and validate a method for the detection and quantification of EE2 in aqueous matrices by high-performance liquid chromatography associated with fluorescence detector (HPLC-FLD) and applies it to evaluate the degradation of the hormone through photolysis and heterogeneous photocatalysis. The method developed and validated was sensitive, selective, accurate, precise and efficient. The photocatalytic degradation system showed great efficiency in the degradation of ethinylestradiol present in water (about 99% at 120 minutes after the photocatalysis and 75% relative to photolysis).

Keywords: Validation; ethinylestradiol; oxidative processes; HPLC.

Resumo

O etinilestradiol (EE2) vem sendo considerado um dos principais desreguladores endócrinos encontrados no meio ambiente. O EE2 não é facilmente biodegradado, sendo somente cerca de 50% removido através de tratamentos de efluentes convencionais. Nesse contexto, os processos oxidativos são opções relevantes no intuito de degradar tais substâncias. Com o exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar um método para a detecção e quantificação de EE2 em matrizes aquosas através de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado à fluorescência (HPLC-FLD) e aplicá-lo na avaliação da degradação do hormônio através de fotólise e fotocatálise heterogênea. O método desenvolvido e validado mostrou-se sensível, seletivo, exato, preciso e eficiente. Os ensaios de degradação fotocatalítica em regime de batelada apresentaram grande eficiência na degradação do etinilestradiol presente em água (cerca de 99% em 120 minutos em relação à fotocatálise e 75% em relação a fotólise).

Palavras-chave: Validação; etinilestradiol; processos oxidativos; HPLC.

* Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil, Campus Colemar Natal e Silva, CEP 74605-220, Goiânia-GO - Brasil.

✉ brunaisecke@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180068](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180068)

Estudo da Degradação de Etilnilestradiol por meio de Fotólise e Fotocatálise Heterogênea

Bruna G. Isecke,^{a,*} Jerônimo R. O. Neto,^b Vania C. R. Salazar,^b Luiz C. da Cunha,^b Francisco J. C. Teran^a

^a Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil, Campus Colemar Natal e Silva, Avenida Universitária, 1488 - Setor Universitário, CEP 74605-220, Goiânia-GO, Brasil.

^b Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Farmácia, Campus Colemar Natal e Silva, Laboratório NEPET, Av. universitária, 1166 - Setor Leste Universitário, CEP 74605-010, Goiânia-GO, Brasil.

* brunaisecke@gmail.com

Recebido em 01 de fevereiro de 2018. Aceito para publicação em 13 de agosto de 2018

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Soluções e reagentes

2.2. Equipamento e condições cromatográficas

2.3. Validação do método analítico

2.4. Preparação da solução aquosa do composto

2.5. Concentração de TiO₂ aplicada ao sistema

2.6. Descrição da instalação experimental

2.7. Descrição dos ensaios de degradação do etinilestradiol por fotólise e fotocatalise

3. Resultados e Discussão

3.1. Seletividade

3.2. Linearidade

3.3. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)

3.4. Precisão e Exatidão

3.5. Estudo de degradação por fotólise

3.6. Estudo de degradação por fotocatalise com TiO₂ em batelada

4. Conclusão

1. Introdução

Águas superficiais têm sido historicamente usadas como receptores de águas residuais; no entanto, recentemente, importantes esforços concentraram-se em proteger a qualidade da água de compostos orgânicos recalcitrantes. Dentre esses compostos, os desreguladores endócrinos (DEs) vêm se destacando devido aos problemas que podem causar aos organismos em geral.¹ Os DEs são substâncias exógenas que se ligam aos receptores de estrogênio, bloqueando ou mimetizando o hormônio. Desta maneira, tais substâncias podem causar um efeito agonista ou antagonista, sendo que o efeito agonista é a capacidade em gerar resposta. Já em relação

ao efeito antagonista temos a capacidade em bloquear o sítio receptor evitando que uma resposta seja gerada pelos agentes endógenos. Além dos fatores citados, os DEs podem ainda intervir nos estágios da dinâmica hormonal, tais como: produção, excreção ou biotransformação dos hormônios.²

O etinilestradiol ou 17 α -etinilestradiol (EE2) é considerado o principal estrogênio sintético, visto que é encontrado em pílulas anticoncepcionais e é também aplicado em terapias de reposição hormonal. É um dos DEs que possuem uma alta estrogenicidade e um dos que apresentam maior relevância encontrada no ambiente aquático, devido ao fato de ser bastante resistente à biodegradação.³ A estrutura química do EE2 está representada na Figura 1.

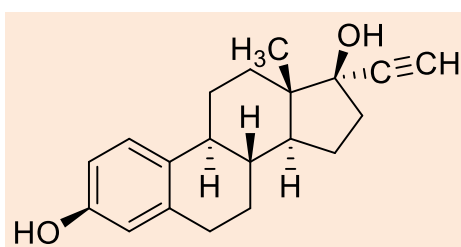


Figura 1. Estrutura química do EE2

O etinilestradiol possui uma rápida absorção no trato intestinal, apresentando o pico de concentração plasmática de 30 a 120 minutos após a ingestão oral. Esse hormônio sofre um extenso metabolismo hepático, apresentando o 2-hidróxi-etinilestradiol como metabólito principal. Apresenta também como metabólitos numerosos compostos hidroxilados e metoxilados encontrados na forma livre ou como glicuronídeos conjugados e sulfatos. A meia-vida para eliminação do EE2 varia de 13 a 27 horas.^{4,5}

Produtos farmacêuticos, metabólitos e conjugados, são excretados principalmente através da urina e fezes, entrando dessa forma nos sistemas de tratamento de esgotos. Outra forma de entrada dessas substâncias no meio ambiente é por meio de efluentes de estações de tratamento de águas residuais de indústrias farmacêuticas.⁶

Vários estudos relatam a ocorrência de EE2 em matrizes de água em todo mundo.⁷⁻¹⁷

Visto que a remoção de EE2 em estações de tratamento de esgoto (ETE) e plantas de tratamento de indústrias são ineficientes,¹⁸ a degradação deste composto se faz necessária e tem recebido bastante atenção da comunidade científica, no intuito de minimizar a entrada no ambiente em concentrações que possam ocasionar danos a saúde.¹⁹⁻²¹

Já se encontram vários trabalhos que utilizaram a adsorção,²²⁻²³ a degradação biológica²⁴ e a fotocatalise heterogênea para este fim.²⁵⁻²⁷ Embora a degradação utilizando os processos oxidativos avançados esteja sendo cada vez mais aplicada^{8,21}, ainda existem lacunas para entender melhor este processo que se apresenta como um método um rápido e confiável para remoção EE2 de

águas residuais industriais.²⁵ Pelo exposto, o trabalho tem como objetivo validar um método cromatográfico analítico para a detecção e quantificação de EE2 e avaliar a eficiência da fotólise e fotocatalise heterogênea aplicada à oxidação deste hormônio.

2. Materiais e Métodos

As etapas para realização do presente trabalho foram representadas no fluxograma da Figura 2.

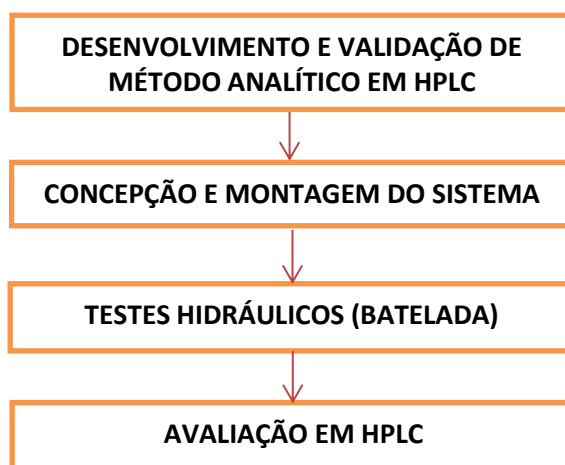


Figura 2. Representação esquemática das principais etapas envolvidas na pesquisa

2.2. Equipamento e condições cromatográficas

Um sistema de cromatografia líquida Shimadzu prominence (Kyoto, Japão) foi utilizado, equipado com bomba LC-20 AT, detector de fluorescência RF-10AXL (Shimadzu), detector PDA SPD-M20A e injetor automático SIL-20 A com volume de injeção programado em 20 μ L. Os dados foram analisados pelo programa *LCsolution*. Como fase estacionária foi utilizada uma coluna C18 (250 x 4,6 mm, 5 μ m) ACE. A fase móvel utilizada no processo era composta de acetronitrila:água (80:20, v/v) com eluição isocrática. A operação do sistema foi realizada

2.1. Soluções e reagentes

As soluções do hormônio foram preparadas a partir de um padrão secundário de etinilestradiol com teor declarado de 98,90% obtido da empresa Zhejiang Xinaju Pharmaceutical Co. Ltda. A acetronitrila (grau HPLC) foi adquirida da Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil) e a água pura foi obtida através do sistema de purificação por osmose reversa OS10 LZ da GEHAKA.

à temperatura ambiente, utilizando vazão de 1,0 mL min⁻¹, com comprimento de onda de 254 nm e a detecção em espectrofluorimetria com excitação em 280 nm e emissão em 310 nm e o tempo de retenção para o EE2 foi de, aproximadamente, 3,5 minutos.

2.3. Validação do método analítico

A validação do método analítico foi conduzida conforme as normas da RDC 166/2018 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).¹⁸ Os parâmetros avaliados na validação do método analítico compreenderam: seletividade, linearidade,

limites de quantificação e detecção, precisão e exatidão.

Seletividade

A seletividade do método foi verificada pela análise de possíveis interferentes experimentais. Para tais análises, utilizou-se o efluente bruto (branco) e uma amostra da solução de etinilestradiol a 0,10 mg.L⁻¹.

Linearidade

A linearidade do método analítico foi determinada pela construção de três curvas de calibração com nove pontos cada. A solução estoque (50 mg.L⁻¹) de EE2 foi preparada em acetonitrila e alíquotas foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, completados com água pura, obtendo a concentração final de 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 mg.L⁻¹, apresentando valores abaixo do limite de quantificação da curva de calibração e valores maiores que o valor de estudo (5 mg.L⁻¹). Construiu-se a curva de calibração para o método, seguindo o modelo matemático de regressão linear a partir do método dos mínimos quadrados. Para que a linearidade obtida através da regressão linear fosse comprovada, o teste de homocedasticidade foi aplicado à curva de calibração conforme os parâmetros de Almeida e colaboradores (2002).²² Para a realização do teste de homocedasticidade realizou-se a aplicação do teste de F, onde se comparou os valores de F-tabelado (F_{tab}) com o de F-experimental (F_{exp}). O valor de F_{tab} foi obtido a partir da tabela de F a 99% de intervalo de confiança e $f_1 = f_2$ (n-1) graus de liberdade, sendo n o número de réplicas realizado. O F_{exp} foi calculado a partir da divisão da variância obtida da análise das amostras do limite superior de quantificação (10 mg.L⁻¹) e entre a variância do limite inferior de quantificação (0,10 mg.L⁻¹) da curva de calibração. Se o valor de $F_{exp} < F_{tab}$ não se rejeita a homocedasticidade do teste, caso $F_{exp} > F_{tab}$, tem-se que há heterocedasticidade.

Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estabelecidos experimentalmente através da solução padrão contendo o hormônio estudado, em concentrações decrescentes até o menor nível detectável. Os parâmetros foram obtidos em relação ao ruído.

Precisão e Exatidão

A precisão do método foi determinada pelo ensaio de repetibilidade (precisão intradia) e precisão intermediária (precisão interdia). Para determinar a precisão (repetibilidade) e a exatidão do método para o hormônio em estudo 9 (nove) amostras que contemplavam o intervalo linear do método, ou seja, 3 (três) concentrações, baixa, média e alta, com 3 (três) réplicas cada e para cada réplica uma duplicata, foram preparadas e injetadas. As concentrações escolhidas foram 0,25; 2,5 e 7,5 mg.L⁻¹. Para a determinação da precisão inter-corridas realizou-se ensaios em 2 dias diferentes (n = 2/dia). Os resultados foram expressos em desvio padrão relativo (DPR, %).

2.4. Preparação da solução aquosa do composto

Para a realização desta pesquisa adotou-se a concentração de 5,0 mg.L⁻¹ para a solução de etinilestradiol usada como objeto do tratamento. Essa concentração foi adotada a partir de valores encontrados em efluentes de indústrias farmacêuticas após análise de efluente por cromatografia líquida.²³ Primeiramente foi preparada uma solução de etinilestradiol de concentração de 50 mg.L⁻¹. Conhecendo-se as características físico-químicas desse hormônio, já que o mesmo não é solúvel em água, optou-se por solubilizá-lo em acetonitrila. As soluções com concentrações iniciais estabelecidas em cada experimento foram preparadas a partir da

solução padrão e diluídas com água pura e também em água oferecida pelo sistema de tratamento público.

2.5. Concentração de TiO_2 aplicada ao sistema

A concentração de TiO_2 foram fixadas em valores de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, baseado no trabalho realizado por Yargeau et al. (2012).²³ Para os experimentos de fotocatalise, a suspensão de TiO_2 foi sonicada durante 30 minutos, antes da adição à mistura de reação para evitar a aglomeração e subsequente redução na área de superfície ativa e também para a retirada de microbolhas de ar que possam interferir no sistema.

2.6. Descrição da instalação experimental

Para a realização dos experimentos de fotólise e fotocatalise utilizou-se um reator de seção anular, operado em bateladas sequenciais. O reator é constituído por um tubo cilíndrico fechado nas extremidades, com a fonte de radiação UV situada em seu eixo central. O reator foi construído a partir de tubulação de PVC com diâmetro de 100 mm, fechado por "caps", com volume útil de 3,6 L, contendo uma lâmpada UV (G-LIGHT) com 57 cm de comprimento, 15 watts de potência e com máximo de emissão no comprimento de onda de 253 nm. Houve a inserção de mangueiras nas extremidades laterais do reator para a condução do efluente entre o reator e o recipiente de recirculação, promovida por bomba submersa, com vazão nominal de 300 L.h^{-1} . O esquema do sistema operacional do reator é mostrado na Figura 3.

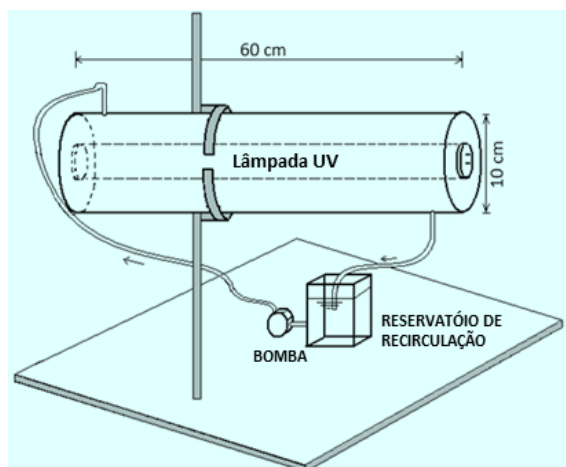


Figura 3. Representação esquemática do reator fotoquímico

2.7. Descrição dos ensaios de degradação do etinilestradiol por fotólise e fotocatalise

Os ensaios de degradação fotocatalítica foram realizados com o intuito de definir o abatimento, em termos de degradação de hormônio, para cada uma das condições empregadas. De forma geral, em cada ensaio foi adicionado ao fotorreator anular a solução contendo o hormônio na concentração de estudo. Para os experimentos de fotólise a

solução aquosa simulada foi exposta a radiação UV durante duas horas e estudada em matrizes aquosas diferentes (água ultrapura e água de abastecimento público da cidade de Goiânia, Goiás). Já para o estudo de fotocatalise se acrescentou o fotocatalisador ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$) à solução simulada e se iniciou a reação pela aplicação de radiação UV em água de abastecimento público. Anteriormente a cada experimento, a lâmpada UV foi estabilizada por 5 minutos. As amostras foram retiradas e filtradas em membrana de fibra de

vidro (GFC-52) de 0,60 μm para remoção do TiO_2 e submetidas à análise em CLAE.

0,10 mg.L^{-1} de EE2 foram submetidas às mesmas condições cromatográficas e os resultados são apresentados na Figura 4.

3. Resultados e Discussão

3.1. Seletividade do método analítico

As amostras constituídas pelo branco (efluente bruto) e a solução de concentração

Portanto, o método analítico é considerado seletivo para as condições validadas, visto que não houve a aparição de nenhum pico interferente no tempo de retenção do EE2, ao analisar uma amostra branco de efluente bruto. Garantindo assim a confiabilidade dos resultados na detecção e quantificação do EE2.

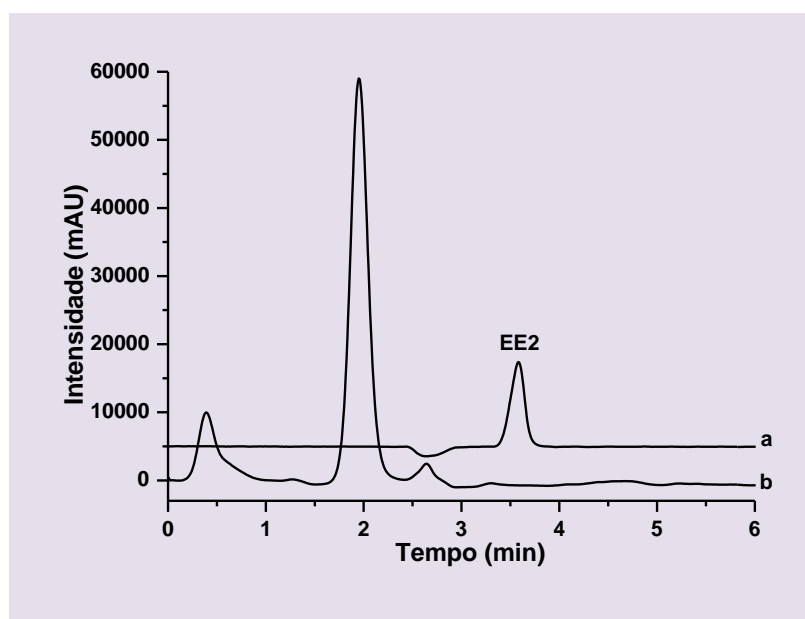


Figura 4. Cromatograma mostrando a Seletividade do método (a) EE2 a 0,10 mg.L^{-1} e (b) efluente bruto (branco)

3.2. Linearidade do método analítico

O gráfico da curva de calibração obtido para o EE2 apresentou um fator de correlação r superior a 0,9900 ($r = 0,9993$), o qual é recomendado pela ANVISA (2003)¹⁸ para a validação de métodos analíticos. Esse dado

nos apresenta uma boa linearidade em relação às respostas obtidas pelo método cromatográfico, como pode ser observado na Figura 5. Este método se mostrou muito sensível e apresentou boa detecção como pode ser visto no cromatograma típico na Figura 6.

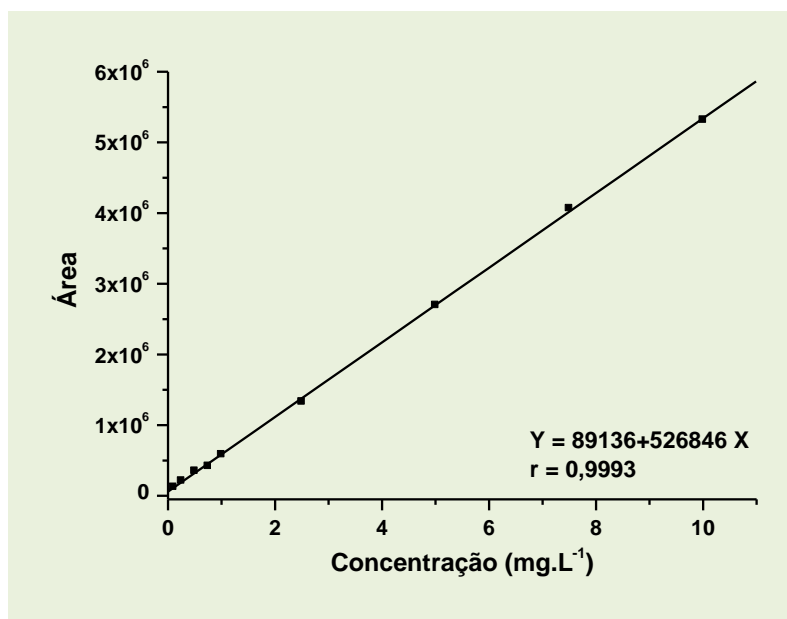


Figura 5. Curva de calibração do EE2 no intervalo de concentração 0,1 – 10,0 mg.L⁻¹, mostrando equação e coeficiente de correlação

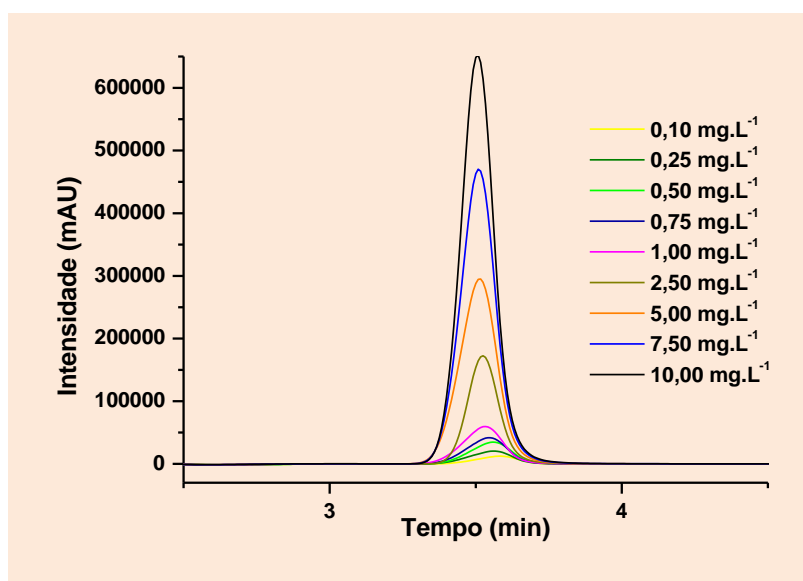


Figura 6. Cromatogramas obtidos para o EE2 para a faixa de concentração 0,1 – 10,0 mg.L⁻¹

Do teste de homocedasticidade aplicado à curva de calibração conforme os parâmetros de Almeida et al. (2002),²² se determinou que $F_{exp} (=0,005291)$ foi menor que $F_{tab} (= 99)$ não rejeitando assim a homocedasticidade.

Através do teste de homocedasticidade é possível verificar se a variância é a mesma para todos os pontos estudados na curva de calibração, caso o resultado para este

parâmetro seja positivo pode-se considerar que o método dos mínimos quadrados é eficiente no cálculo da curva de regressão linear, caso o resultado seja negativo, tem-se então que a amostra apresenta heterocedasticidade sendo necessário que haja a correção então na curva de regressão linear.

3.3. Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ)

De acordo com a RDC 166 de 2018 da ANVISA¹⁸, o limite de detecção (LD) deve ser maior ou igual duas vezes que o ruído, já o limite de quantificação (LQ), deve produzir uma relação sinal ruído superior a 10:1, possuindo exatidão e precisão dentro dos limites estabelecidos, ou seja, precisão de até 20% e exatidão de 80% a 120%. Portanto, o limite de detecção foi determinado em 0,001 mg.L⁻¹ e o limite de quantificação foi determinado em 0,005 mg.L⁻¹.

3.4. Precisão e Exatidão do método analítico

A tabela 1 apresenta os valores da precisão e exatidão intra e interdia, obtidas para as três concentrações de EE2, baixa, média e alta. Tem-se que os desvios padrão relativos (DPR) estão dentro do valor preconizado pela ANVISA (2003)¹⁸, que não admite valores maiores que 5% para o DPR. Considera-se então que o método é preciso e exato de acordo com os parâmetros estabelecidos pela legislação.

Tabela 1. Resultados obtidos para a determinação da precisão e da exatidão intra e interdias do método analítico para quantificação do EE2

Nível	Intra-dia		Inter-dia	
	Precisão (DPR%)	Exatidão (%)	Precisão (DPR%)	Exatidão (%)
CB (0,25 mg.L⁻¹)	3,01	111,94	2,58	111,56
CM (2,50 mg.L⁻¹)	1,53	94,23	1,78	95,62
CA (7,50 mg.L⁻¹)	4,69	104,85	3,96	102,67

CB – Concentração baixa; **CM** – Concentração média; **CA** – Concentração alta; **DPR** – Desvio Padrão Relativo.

3.5. Estudo de degradação de etinilestradiol por fotólise

No intuito de verificar a interação da radiação UV em relação ao substrato de interesse, estudos de degradação do EE2 a 5 mg.L⁻¹ foram realizados em triplicata apenas

na presença da radiação ultravioleta ($\lambda = 253$ nm). A Figura 7 apresenta o gráfico comparativo da degradação por fotólise em duas matrizes diferentes, água pura e água do sistema de abastecimento público da cidade de Goiânia.

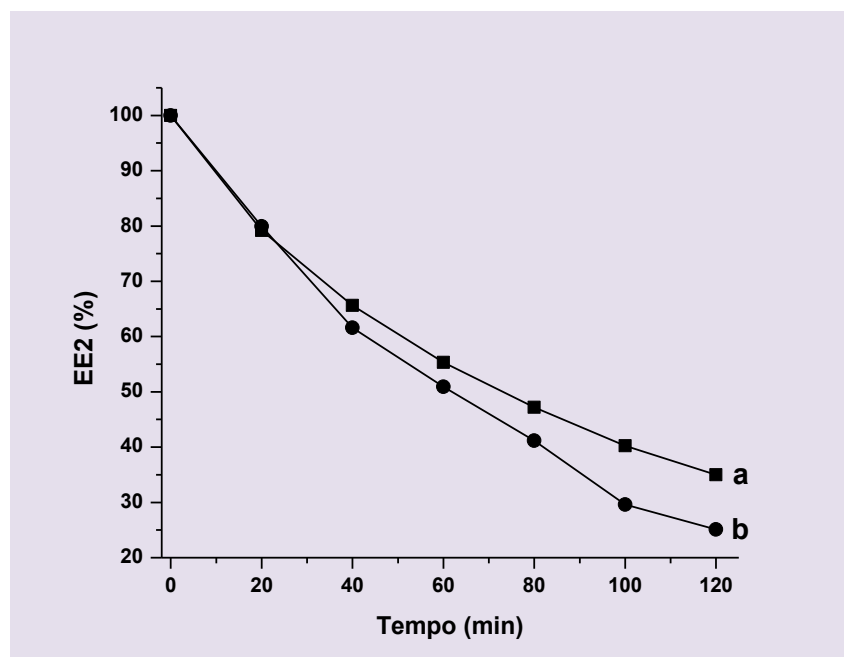


Figura 7. Perfis de degradação por fotólise de EE2 em (a) água proveniente de abastecimento público e em (b) água purificada

Observa-se a partir da Figura 7 uma diferença em relação à taxa de degradação para o etinilestradiol em matrizes de água diferente (água proveniente do sistema de abastecimento público – 65% - e água proveniente do sistema de osmose reversa – 75%) após duas horas de tratamento. Segundo Frontistis et al. (2012)²⁴, o processo de fotólise em água pura apresenta uma maior eficiência em relação à fotólise em água de sistema de abastecimento público. Esse fato pode estar relacionado à presença de cloretos e sulfatos, que também reagem com os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), para formar os seus respectivos radicais; embora os mesmos ainda possam oxidar o EE2, o seu potencial de oxidação é inferior ao de radicais hidroxila.

Além desse fato, a água de abastecimento público apresenta bicarbonatos que podem atuar como captadores de radicais livres. Juntamente à presença de moléculas inorgânicas nesse tipo de matriz, também há a presença de matéria orgânica residual, a qual é bastante resistente à degradação por meio de processos oxidativos avançados, sendo que as mesmas competem com as moléculas de (EE2) para serem degradadas pelos radicais hidroxilas. Como a

fotodegradação não é seletiva tem-se a perda de uma grande parte dos radicais hidroxila, já que os mesmos atacam moléculas que não são o alvo do tratamento e não somente o etinilestradiol.²⁴

Algumas propostas de mecanismos apresentadas sugerem que no processo de fotólise a degradação do grupo fenólico não ocorre nos estrogênios, porção que confere a essas substâncias a características de estrogenicidade.²⁵ Além desse fato, estudos sugeriram que há a formação de quinonas e hidroquinonas bem como derivados hidroxilados e aromáticos, após o processo de fotólise em etinilestradiol (EE2) e estradiol (E2).²⁶

3.7. Estudo de degradação por fotocatalise com TiO_2 em batelada

Na Figura 8 apresenta-se o gráfico que representa a eficiência de abatimento de EE2 da fotocatalise heterogênea com TiO_2 em suspensão e a Figura 9 apresenta os cromatogramas para a degradação fotocatalítica de etinilestradiol. Observa-se

que a taxa de degradação em relação ao etinilestradiol alcançou cerca de 90% após 20 minutos, chegando a 98% de degradação após

40 minutos de tratamento e que, após esse tempo, a reação de degradação entrou em equilíbrio químico.

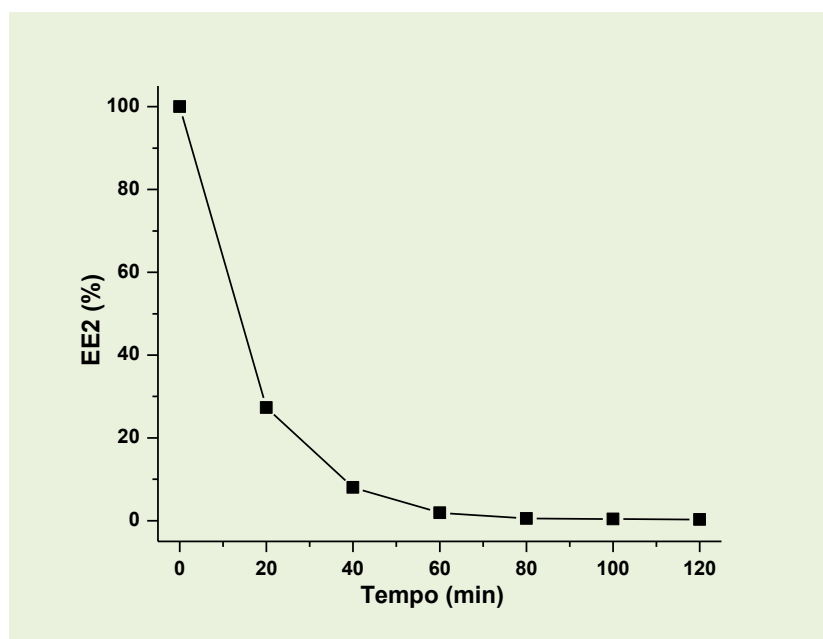


Figura 8. Degradação do EE2 por meio da fotocatalise heterogênea. EE2 a 5 mg.L^{-1} com TiO_2 a $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 7,0

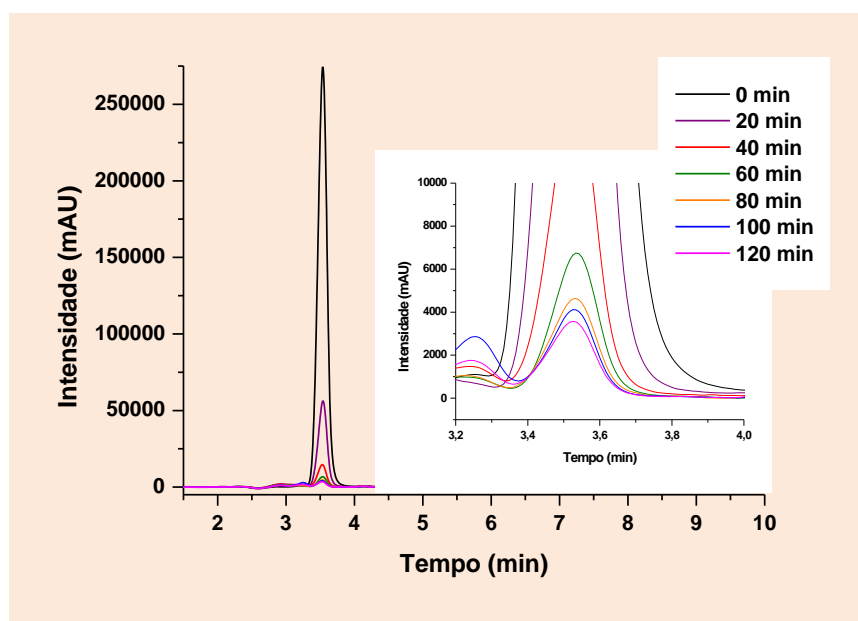


Figura 9. Cromatogramas para degradação por fotocatalise heterogênea de EE2 a 5 mg.L^{-1} com TiO_2 a $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 7,0 durante 120 minutos

Esses resultados estão de acordo com recentes relatos que atestam degradação de aproximadamente 95% do estrogênio EE2 por

processo de fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como catalisador em apenas 24 minutos de tratamento.²⁵ Apesar das

baixas concentrações de substrato (5 mg.L^{-1}) que costumam resultar em menor eficiência de degradação, em razão da não saturação do sistema. Na fotocatalise heterogênea, a taxa de degradação dos compostos orgânicos segue comportamento de saturação, ou seja, o aumento da concentração inicial do composto objeto de estudo aumenta a taxa de degradação, até certo ponto, ao qual a taxa de degradação torna-se independente em relação à concentração inicial, onde a cinética da reação deixa de ser de 1ª ordem e passa a se comportar como cinética de ordem zero.²⁶

Observou-se uma alta eficiência na degradação do EE2 (cerca de 99%). Estudos relatam que as reações de degradação mediadas por TiO_2 são mais eficientes em concentrações de carbono orgânico total entre 20 e 30 mg.L^{-1} , em razão desta faixa de

concentração usualmente permitir a saturação da superfície do fotocatalisador com os compostos orgânicos a serem degradados, o que maximiza a eficiência do processo.²⁷

Mesmo com a utilização da água obtida através do sistema de abastecimento público, observa-se uma eficiência de degradação bastante efetiva e relevante para os experimentos realizados, fato importante, pois a solução aquosa apresenta parâmetros próximos aos reais, como água oferecida pelo sistema público de tratamento e pH neutro. Observa-se ainda que a fotocatalise utilizando o TiO_2 como catalisador apresentou uma eficiência mais efetiva na degradação do EE2 em relação à fotólise, como pode-se observar na Figura 10.

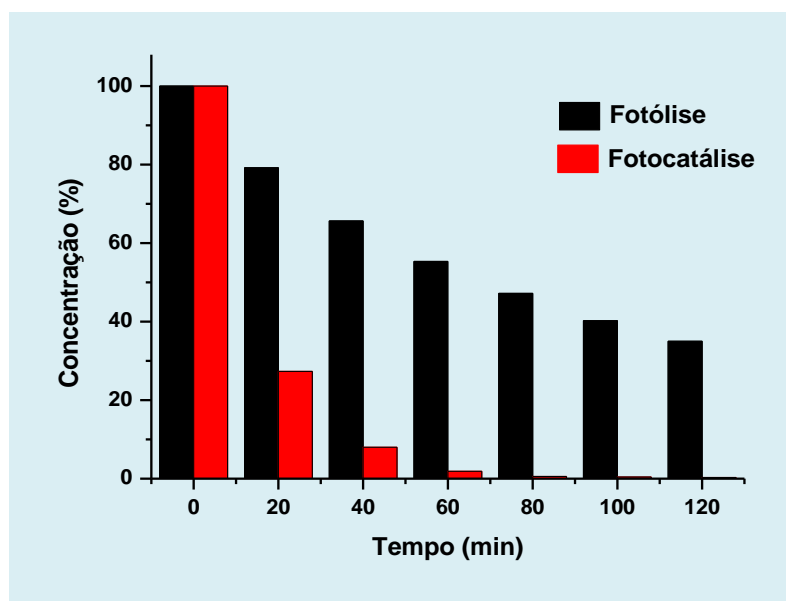


Figura 10. Comparação entre fotocatalise e fotólise do EE2

A utilização do TiO_2 aumentou consideravelmente a eficiência de degradação do EE2, esse fato está relacionado ao “band-gap” apresentado por esse semicondutor, que facilita a formação de radicais hidroxilas (OH) e conseqüentemente a degradação do

composto alvo. Alguns estudos relatam ainda que a fotólise não atua sobre o grupo fenólico do EE2 o que não é interessante já que essa parte do grupo é o que confere uma maior estrogenicidade a esse composto.

4. Conclusão

Diante do exposto, conclui-se que o método analítico desenvolvido e validado se mostrou eficiente para detectar e quantificar o composto etinilestradiol (EE2) nas amostras simuladas em água antes e após os tratamentos propostos, apresentando todos os valores obtidos dentro dos valores estabelecidos pela ANVISA (2003).¹⁸

A fotólise e a fotocatalise heterogênea se mostraram eficientes na degradação de etinilestradiol, visto que os processos conseguiram degradar uma quantidade significativa do hormônio. A fotocatalise heterogênea apresentou uma maior eficiência de abatimento do EE2, conseguindo remover cerca de 90% de etinilestradiol em 20 minutos de exposição e com 40 minutos de exposição cerca de 98% do hormônio foi removido apesar da utilização de água proveniente do sistema de abastecimento público. Observa-se que para a fotólise essa degradação chegou a cerca de 66% para água do sistema de abastecimento público e 75% em água pura. Os métodos apresentados são de fácil aplicação e apresentam um valor de custo relevante, como o TiO₂ pode ser ativado com o comprimento de onda emitido pela radiação solar, o estudo de um reator que operasse com a luz do sol pode apresentar uma alta eficiência com menor custo para operação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Pereira, O. P. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011. [[Link](#)]
- ² Maia, D.; Dezotti, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova* **2007**, 30, 651. [[CrossRef](#)]
- ³ Maniero, M. G.; Bila, M. D.; Dezotti, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 α -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. *Science of the Total Environment* **2008**, 407, 105, [[CrossRef](#)]
- ⁴ Morais, R. L. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, 2012. [[Link](#)]
- ⁵ Sweetman, S. C. Martindale. *The Complete Drug Reference*. 35^a ed. PhP: Londres, 2007.
- ⁶ Vulliet, E.; Cren-Olivé, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environmental Pollution* **2011**, 159, 2929. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁷ Kuch, H. M.; Ballschmiter, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCl)-MS in the pictogram per liter range. *Environmental Science & Technology* **2001**, 35, 3201. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁸ Heberer, T. Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters* **2002**, 131, 5. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹ Cargouet, M.; Perdiz, D.; Mouatassim-Souali, A.; Tamisier-Karolak, S; Levi, Y. Assessment of River Contamination by Estrogenic Compounds in Paris area (France). *Science of the total Environmental* **2004**, 324, 55. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Hohenblum, P.; Gans, O.; Moche, W.; Scharf, S.; Lorbeer, G. Monitoring of Selected Estrogenic Hormones and Industrial Chemicals in Groundwaters and Surface Water in Austria. *Science of the Total Environmental* **2004**, 333, 185. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹ Lagana, A.; Bacaloni, A.; De Leva, I.; Faberi, A.; Fago, G.; Marino, A. Analytical methodologies for the determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural water. *Analytica Chimica Acta* **2004**, 501, 79. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹² Ghiselli, G. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2006. [[Link](#)]
- ¹³ Zuo, Y.; Zhang, K.; Deng, Y. Occurrence and Photochemical Degradation of 17 α -Ethinylestradiol in Acushnet River Estuary.

- Chemosphere* **2006**, 63, 1583. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Torres, N. H. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2009. [Link]
- ¹⁵ Reis filho, R. W. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2008. [Link]
- ¹⁶ Portuguez, Y. V. F.; Xavier, I. O.; Zang, J. W.; Santiago, M. F.; Montalvão, E. V. *Resumos do XV Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental*, Belo Horizonte, Brasil, 2012.
- ¹⁷ Sibali, L. L.; Okwonkwo, J. O.; Mccrindle, R. I. Levels of selected alkylphenol ethoxylates (APEs) in water and sediment samples from the Jukskei River catchment area in Gauteng, South Africa. *Water SA* **2010**, 36, 229. [Link]
- ¹⁸ Sítio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em :< http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401>. Acesso em 28/06/2018.
- ¹⁹ Lagana, A.; Bacaloni, A.; De Leva, I.; Faberi, A.; Fago, G.; Marino, A. Analytical methodologies for the determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural water. *Analytica Chimica Acta* **2004**, 501, 79. [CrossRef]
- ²⁰ Dimitroula, H.; Daskalaki, V. M.; Frontistis, Z.; Kondarides, D. I.; Panagiotopoulou, P.; Xekoukoulotakis, N. P. Mantzavinos, D. Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: Synthesis, characterization and testing of various TiO₂ samples. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 117–118, 283. [CrossRef]
- ²¹ Whang, D.; Li, Y.; Zhang, W.; Wang. O.; Wang, P.; Wang, C. Development and modeling of a flat plate serpentine reactor for photocatalytic degradation of 17 ethinylestradiol. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, 20, 2321. [CrossRef] [PubMed]
- ²² Almeida, A. M.; Castelo-Branco, M. M.; Falcão, A. C. Linear regression for calibration lines revisited: weighting schemes for bioanalytical methods. *Journal of Chromatography B* **2002**, 774, 21. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Yargeau, V.; Berk, D.; Nasuhoglu, D. Photocatalytic removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UV radiation. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 185, 52. [CrossRef]
- ²⁴ Frontistis, Z.; Xekoukoulotakis N.P.; Drosou, C.; Tyrovolas, K.; Mantzavinos, D. Fattakassinos, D.; Venieri, D. Experimental and Modeling Studies of the Degradation of Estrogen Hormones in Aqueous TiO₂ Suspensions under Simulated Solar Radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 16552. [CrossRef]
- ²⁵ Marinho, B. A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2012. [Link]
- ²⁶ Mazellier, P.; Méité, L.; Laats, J.D. Photodegradation of the steroid hormones 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) in dilute aqueous solution, *Chemosphere* **2008**, 73, 1216. [CrossRef]
- ²⁷ Malato, S.; Fernández-Illbáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gemjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis. Today* **2009**, 147, 1. [CrossRef]