

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

JACQUELINE FERANDIN HONORIO

**REMOÇÃO DE HORMÔNIOS ESTRONA, 17 β -ESTRADIOL E ESTRIOL EM
SOLUÇÃO PRESENTES EM RESÍDUOS DE MATRIZES DE SUÍNOS
UTILIZANDO MATERIAIS ADSORVENTES ALTERNATIVOS**

**FEVEREIRO DE 2017
MARINGÁ, PR - BRASIL**

JACQUELINE FERANDIN HONORIO

**REMOÇÃO DE HORMÔNIOS ESTRONA, 17 β -ESTRADIOL E ESTRIOL EM
SOLUÇÃO PRESENTES EM RESÍDUOS DE MATRIZES DE SUÍNOS
UTILIZANDO MATERIAIS ADSORVENTES ALTERNATIVOS**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen Tavares
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Teresinha Veit

Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, como um dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos (linha de pesquisa: Gestão, Controle e Preservação Ambiental).

FEVEREIRO DE 2017
MARINGÁ, PR – BRASIL

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

H774r Honorio, Jacqueline Ferandin
Remoção de hormônios estrona, 17 β -estradiol e
estriol em solução presentes em resíduos de matrizes
de suínos utilizando materiais adsorventes
alternativos / Jacqueline Ferandin Honorio. --
Maringá, PR, 2017.
187 f.: figs. color.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Célia Regina Granhen
Tavares.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Teresinha Veit.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2017.

1. Tratamento de resíduos - Suinocultura. 2.
Hormônios - Suinocultura. 3. Adsorção. 4. Casca de
soja - Biossorventes. 5. Casca de arroz -
Biossorventes. I. Tavares, Célia Regina Granhen,
orient. II. Veit, Márcia Teresinha, orient. III.
Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Titulo.

CDD 23.ed. 660.2844

MRF-003589

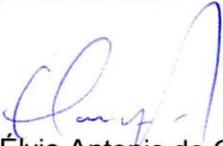
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Jacqueline Ferandin Honório perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 21 de fevereiro de 2017.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Célia Regina G. Tavares
Orientadora/Presidente


Prof.^a Dr.^a Márcia Teresinha Veit
Coorientador


Prof. Dr. Elvio Antonio de Campos
Membro


Prof.^a Dr.^a Soraya Moreno Palácio
Membro


Prof.^a Dr.^a Maria Angélica Simões Dornellas de Barros
Membro


Prof.^a Dr.^a Eneida Sala Cossich
Membro

*A minha família, em especial meu esposo
Wilhan e minha mãe Tercília, por todo o
carinho e compreensão.*

Dedico

Agradeço a Deus, por este maravilhoso presente que é a vida, pela sua proteção, pela saúde, pelas oportunidades, pelos ensinamentos, pelas experiências vividas, e também pelas pessoas que colocou em meu caminho, que me inspiram, me ajudam, me desafiam e me encorajam a ser cada dia melhor.

Ao meu esposo Wilhan e minha mãe Tercilia, que sempre me apoiaram com palavras doces, e me deram todo o suporte em vários momentos difíceis.

A minha família que sempre me incentivou, em especial o meu irmão Alan, meus sogros Lourdes e Artur e meus cunhados Alexandre e Pamela. Aos meus queridos familiares que me apoiaram e rezaram muito por mim, para a realização deste doutorado, e hoje estão na companhia de Deus, minha nona Regina, meu padrao Sidney, e minha tia Terezinha.

As orientadoras, Célia e Márcia, pela amizade, orientação, dedicação, suporte, e como pessoa, são exemplos de profissionais para mim.

Aos professores, Eneida, Maria Angélica, Wilker, Clayton, Gilberto, Soraya e Élvio, que contribuíram com o trabalho com suas correções e sugestões.

Ao amigo Pedro Suzaki, pela contribuição no estudo de modelos ternários.

Aos colegas e amigos, Priscila Dias, Priscila Marin, Ana Paula Oliveira, Ana Paula Sone, Jamal, Lelly, Michelle, Graciele, Adriana Kleinubing, Jaqueline Hoscheid, Jaqueline Zotesso, Ana Paula Jambers, Cássia, Rúbia, Flávia, Fernanda, Carole, Letícia, Paulo, Patricia Yassue, Mariane, Daniel, Milton, Mari Rodrigues, Vanessa, Denise, Juliana e Eliana, pelo companheirismo e apoio.

A Adriana Borges, pela amizade e pelo fornecimento da casca de soja.

A Priscila Ferri e a Eliane Sloboba, pela amizade e ensinamentos quanto à utilização do HPLC e validação da metodologia de análise.

Aos técnicos, Katia (MEV), Aline (BET), Valmir (DRX), Luíza (HPLC), Pablo e Fernando (FTIR), Lauro, Luís e Elenice, por todo o apoio e ensinamentos.

Aos amigos do Instituto Ambiental do Paraná, Lorivo, Marilda, Adir e Dirce, pela colaboração, pelos ensinamentos e pelo suporte.

A CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho...

Meus Agradecimentos!

*"Os peixes morrendo nos rios
Estão se extinguindo espécies animais
E tudo que se planta, colhe
O tempo retribui o mal que a gente faz"*

Phitãozinho & Hororó

REMOÇÃO DE HORMÔNIOS ESTRONA, 17 β -ESTRADIOL E ESTRIOL EM SOLUÇÃO PRESENTES EM RESÍDUOS DE MATRIZES DE SUÍNOS UTILIZANDO MATERIAIS ADSORVENTES ALTERNATIVOS

AUTORA: JACQUELINE FERANDIN HONORIO

ORIENTADORA: CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

COORIENTADORA: MÁRCIA TERESINHA VEIT

Tese de Doutorado; Programa de Pós-graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bl. E-46; CEP: 87020-900 Maringá-PR; Brasil, defendido em 22 de fevereiro de 2017, 206 p.

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo investigar o uso dos materiais alternativos casca de arroz e casca de soja, como biossorventes, no tratamento dos hormônios estriol, 17 β -estradiol e estrona, presentes nos resíduos gerados nas atividades de suinocultura, por meio da adsorção em batelada. Para a quantificação dos hormônios foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-UV), por método validado de acordo com a ANVISA e o INMETRO. As biomassas apresentaram grupos funcionais característicos de celulose, hemicelulose, lignina e proteína, com superfície amorfa, fibrosa e porosa, composto principalmente por mesoporos. O processo de adsorção apresentou vantagens com biomassa *in natura*, solução sem ajuste de pH, granulometria mista dos adsorventes, bateladas a 100 rpm, e adsorções beneficiadas em menores temperaturas. Os tempos de equilíbrio foram de 60 minutos para a estrona, com bom ajuste pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, e 120 minutos para o estriol e 17 β -estradiol, com ajuste pelos modelos de pseudo-primeira ordem para o estriol em casca de arroz, e pseudo-segunda ordem para estriol em casca de soja, bem como o modelo de pseudo-segunda ordem para 17 β -estradiol, em ambos os adsorventes. Em sistema monocomponente, as isotermas de adsorção foram mais bem representadas pelo modelo de Lagmuir, atingindo quantidade máxima adsorvida de 2,698 mg g⁻¹ e 2,590 mg g⁻¹ para a estrona, 2,268 mg g⁻¹ e 2,245 mg g⁻¹ para o 17 β -estradiol e 0,979 mg g⁻¹ e 0,856 mg g⁻¹ para o estriol, em casca de arroz e casca de soja, respectivamente. Em sistema multicomponente, as cinéticas foram mais bem ajustadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem, e no estudo de equilíbrio as isotermas não apresentaram ajuste aos dados experimentais pelos modelos ternários, indicando que não houve competição entre os hormônios. A análise termodinâmica mostrou reações favoráveis e espontâneas, com aumento do grau de liberdade na maioria das reações realizadas. As reações foram exotérmicas para a estrona e o estriol, e endotérmicas para o 17 β -estradiol. A adsorção do efluente real apresentou bons resultados, sugerindo a boa aplicabilidade dos biossorventes no tratamento de micropoluentes em sistemas convencionais (esterqueira), com poucas alterações no adubo aplicado como fertilizante.

Palavras-chave: Hormônios; Adsorção; Casca de soja; Casca de arroz.

**REMOVAL OF ESTRONE, 17 β -ESTRADIOL AND ESTRIOL HORMONES IN
SOLUTION PRESENT IN WASTE OF PREGNANT SOWS USING
ALTERNATIVE ADSORBENT MATERIALS**

AUTHOR: JACQUELINE FERANDIN HONORIO

SUPERVISOR: CÉLIA REGINA GRANHEN TAVARES

CO-SUPERVISOR: MÁRCIA TERESINHA VEIT

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; 5790, Colombo Avenue, BL E-46; CEP:87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on February 22nd, 2017, 206 p.

ABSTRACT

The objective of the present study was to investigate the use of alternative materials, rice husks and soybean hulls, as biosorbents, in the treatment of estriol, 17 β -estradiol and estrone hormones, present in residues generated by swine activities, using batch adsorption. For the quantification of hormones high performance liquid chromatography (HPLC-UV) was used by a method validated according to ANVISA and INMETRO. The biomasses presented functional groups of cellulose, hemicellulose, lignin and protein, with amorphous, fibrous and porous surface, composed mainly of mesopores. The adsorption process showed advantages with *in natura* biomass, solution without pH adjustment, mixed granulometry of adsorbents, batches at 100 rpm, and adsorption was favored at lower temperatures. The equilibrium times were 60 minutes for estrone, which was well adjusted by the kinetic model of pseudo-first order, and 120 minutes for estriol and 17 β -estradiol, adjusted by the models of pseudo-first order for estriol in rice husks, and pseudo-second order for estriol in soybean hull, as well as the pseudo-second order model for 17 β -estradiol in both adsorbents. In a monocomponent system, the adsorption isotherms were better represented by the Langmuir model, and obtained a maximum adsorbed amount of 2,698 mg g⁻¹ and 2,590 mg g⁻¹ for estrone, 2,268 mg g⁻¹ and 2,245 mg g⁻¹ for the 17 β -estradiol and, 0.979 mg g⁻¹ and 0.856 mg g⁻¹ for estriol, in rice husk and soybean hull, respectively. In a multicomponent system, the kinetics were better adjusted by the pseudo-first order model, and in the equilibrium study the isotherms did not present any adjustment to the experimental data by the ternary models, indicating that there was no competition between the hormones. The thermodynamic analysis presented favorable and spontaneous reactions, with an increase of liberty degree in the majority of reactions. The reactions were exothermic for estrone and estriol, and endothermic for 17 β -estradiol. The adsorption presented good results in real effluent, suggesting the good applicability of the biosorbents in the treatment of micropollutants in conventional systems (stored pig slurry), with few changes in the manure applied as a fertilizer.

Keywords: Hormones; Adsorption; Soybean hulls; Rice husk.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Proporção de municípios com ocorrência de poluição da água e tipo de causas mais apontadas	8
Figura 2.2 - Percentual por região de coleta e tratamento de esgoto dos municípios brasileiros	9
Figura 2.3 - Sistema endócrino humano	11
Figura 2.4 - Biossíntese dos hormônios estrona, 17 β -estradiol e estriol, a partir do colesterol	14
Figura 2.5 - Distribuição geográfica da abate de suínos no país	20
Figura 2.6 - Classificação de isotermas de adsorção	32
Figura 2.7 - Mapa de produção de arroz no Brasil	38
Figura 2.8 - Mapa de produção de soja no Brasil	40
Figura 3.1 - Fluxograma de atividades	50
Figura 3.2 - Fluxograma do procedimento de quantificação dos hormônios em HPLC	52
Figura 3.3 - Fluxograma do sistema de tratamento de efluente de matrizes de suínos	68
Figura 4.1 - Cromatogramas para diferentes concentrações da fase móvel na quantificação dos hormônios	70
Figura 4.2 - Espectro de absorção molecular no ultravioleta dos hormônios em água	73
Figura 4.3 - Cromatograma dos hormônios nos dois comprimentos de onda propostos pela literatura: (a) 280 nm (b) 225 nm	74
Figura 4.4 - Cromatograma dos brancos: (a) branco soja (b) branco arroz	76
Figura 4.5 - Cromatograma dos hormônios em água ultrapura (Milli-Q): (a) 0,5 mg L ⁻¹ (b) 1 mg L ⁻¹	77
Figura 4.6 - Curvas de calibração: (a) estrona, (b) 17 β -estradiol, (c) estriol	78
Figura 4.7 - Ponto de carga zero dos adsorventes <i>in natura</i> e lavado: (a) casca de arroz, (b) casca de soja	85
Figura 4.8 - Espectro do FTIR dos adsorventes <i>in natura</i> e após lavagem (a) casca de arroz (b) casca de soja	87
Figura 4.9 - Superfície da casca de soja	89
Figura 4.10 - Difratogramas de raios X (a) Casca de arroz (b) Casca de soja	91
Figura 4.11 – Micrografia da casca de arroz <i>in natura</i> com magnitude de: (a) 150 (b) 800	92
Figura 4.12 – Micrografia da casca de soja <i>in natura</i> com magnitude de: (a) 150 (b) 800	93
Figura 4.13 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) casca de arroz <i>in natura</i> (b) casca de arroz lavada (c) casca de soja <i>in natura</i> (c) casca de soja lavada	94
Figura 4.14 – Efeito da lavagem da biomassa na adsorção de hormônios: (a) casca de arroz, (b) casca de soja	98

Figura 4.15 - Cinética de adsorção da estrona pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja	100
Figura 4.16 - Cinética de adsorção da 17 β -estradiol pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja	103
Figura 4.17 - Cinética de adsorção do estriol pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	106
Figura 4.18- Influência do pH na adsorção do 17 β -estradiol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	109
Figura 4.19 - Influência da velocidade de agitação na adsorção do 17 β -estradiol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.....	111
Figura 4.20- Aplicação dos modelos cinéticos: (a) casca de arroz, (b) casca de soja ...	113
Figura 4.21 - Isotermas de adsorção da estrona pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja	116
Figura 4.22 - Modelos isotermicos de adsorção de estrona: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	118
Figura 4.23- Isoterma de adsorção do 17 β -estradiol pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	120
Figura 4.24 - Modelos isotermicos de adsorção do 17 β -estradiol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	123
Figura 4.25 - Isoterma de adsorção do estriol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. .	124
Figura 4.26- Modelos isotermicos de adsorção do estriol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.....	127
Figura 4.27 – Cinética de adsorção dos três hormônios combinados: (a) casca de arroz, (b) casca de soja	131
Figura 4.28 - Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de:Langmuir na temperatura de 25 °C. (a) Casca de arroz (b) Casca de soja	136
Figura 4.29 - Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de:Langmuir-Freundlich na temperatura de 25 °C. (a) Casca de arroz (b) Casca de soja.....	137
Figura 4.30 - Modelos isotérmicos aplicados a adsorção multicomponente na temperatura de 25 °C: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	139
Figura 4.31 – Comparação entre isotermas de adsorção monocomponente com multicomponente na temperatura de 25 °C: (a) casca de arroz, (b) casca de soja.	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Disruptores endócrinos encontrados em poluidores de águas superficiais.	12
Tabela 2.2 – Características dos estrogênios	15
Tabela 2.3 – Número de animais e quantidade de carne produzida de 2009 a 2012.....	20
Tabela 2.4 – Geração de dejetos por categoria	23
Tabela 2.5 – Consumo diário de água por suíno em função da fase reprodutiva	24
Tabela 2.6 – Matriseiras no Brasil.....	26
Tabela 4.1 - Seletividade do método pelo teste F.....	75
Tabela 4.2 – Sensibilidade, limite de detecção e estimativa do limite de quantificação.	79
Tabela 4.3 – Precisão e exatidão no intervalo do método	80
Tabela 4.4 – Precisão e exatidão intra-corridas do método.....	81
Tabela 4.5 – Duplicatas de recuperação por extração em fase sólida	81
Tabela 4.6 – Porcentagem de biomassa retida nas peneiras	83
Tabela 4.7 – Comparação entre os grupos funcionais dos adsorventes.....	90
Tabela 4.8 – Propriedades texturais das cascas de arroz e de soja	96
Tabela 4.9– Teste de dosagem de adsorvente.....	99
Tabela 4.10- Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais de adsorção do hormônio estrona.....	101
Tabela 4.11 - Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do 17 β -estradiol	103
Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do hormônio estriol	107
Tabela 4.13 - Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção da estrona com adsorvente casca de arroz e casca de soja	117
Tabela 4.14 - Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção do 17 β -estradiol com adsorvente casca de arroz e de soja.....	121
Tabela 4.15 - Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção do estriol com adsorvente casca de arroz e casca de soja	126
Tabela 4.16- Parâmetros termodinâmicos da adsorção dos hormônios em sistema monocomponente.	129
Tabela 4.17- Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais dos hormônios sob agitação em sistema batelada de 100 rpm	133
Tabela 4.18 – Melhor modelo cinético aplicado aos dados experimentais para cada sistema.....	134
Tabela 4.19 – Parâmetros obtidos dos modelos ternários isotérmicos	138

Tabela 4.20 - Quantidades máximas adsorvidas obtidas pelo modelo de Langmuir para os adsorventes, casca de arroz e casca de soja	140
Tabela 4.21- Parâmetros termodinâmicos da adsorção dos hormônios multicomponente.	143
Tabela 4.22 – Parâmetros físico-químicos do efluente para lançamento	144
Tabela 4.23 - Caracterização do efluente em relação aos hormônios.	144
Tabela 4.24 – Análise dos parâmetros para aplicação do efluente em solo	146
Tabela 4.25 – Adsorção em efluente real contaminado	148
Tabela 4.26 – Comparação da capacidade adsortiva dos hormônios pelos adsorventes, aplicados em efluente e em solução.	149

NOMECLATURAS

A	Inclinação da curva de calibração (sensibilidade)
ABIEPCS	Associação Brasileira da Indústria Produtora e Exportadora de Carne Suína
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATR	Reflexão Total Atenuada
B	Intersecção com o eixo x nas isotermas
<i>b</i>	Interseção com o eixo y quando $x=0$, na curva de calibração
b_i, b_j e b_k	Constantes de equilíbrio de adsorção do íon i, j e k, do modelo de Langmuir multicomponente ($L\ mg^{-1}$)
BET	(Brunauer, Emmett, Teller) método utilizado para cálculo da área superficial dos adsorventes
BJH	(Barret, Joyner e Halenda) método utilizado para cálculo do volume de mesoporos
C	Isotermas do tipo separação constante “Constant partition”
C	Concentração remanescente do analito ($mg\ L^{-1}$)
C_i^*, C_j^* e C_k^*	Concentrações do íon i, j e k, no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$)
C_{eq}	Concentração de adsorvato em equilíbrio ($mg\ L^{-1}$)
C_{ext}	Concentração extraída
CAS	Chemical Abstract Service
C_e e C_o	Concentração final do adsorvato em solução
$C(t)$	Concentração remanescente de analito no tempo (t) ($mg\ L^{-1}$)
CMD	Concentração média determinada
C/N	Relação carbono/nitrogênio
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DE	Disruptores endócrinos
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DP_a	Desvio padrão
DPR	Desvio padrão relativo
DR	Método utilizado para o cálculo de microporos
DRX	Difração de raios-X
D_i	Diâmetro da peneira i

D_{i-1}	Diâmetro da peneira de abertura maior superior a peneira i
\overline{D}_i	Diâmetro médio entre as peneiras i e $i-1$
\overline{D}_{st}	Diâmetro médio de Sauter
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETA	Estações de tratamento de água
ETE	Estações de tratamento de esgoto
E1	Estrona
E2	17β -estradiol
E3	Estriol
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H	Isotermas do tipo alta afinidade “High affinity”
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Inclinação da curva de calibração (sensibilidade)
I_e	Função da força iônica do soluto no equilíbrio da adsorção
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_a	Constante de equilíbrio termodinâmico
K_{bio}	Constante de biodegradabilidade
K_d	Coefficiente de distribuição sólido-líquido
K_F	Parâmetro empírico de Freundlich ($L g^{-1}$)
K_L	Constante de afinidade de Langmuir ($L mg^{-1}$)
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol/água
k_i, k_j e k_k	Constantes adimensionais do modelo de Langmuir-Freundlich multicomponente
k_1	Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante de pseudo-segunda ordem ($g mg^{-1} min^{-1}$)
L	Isotermas do tipo Langmuir
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
M	Massa total da amostra (g), teste de granulometria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M	Massa de adsorvente (g), em base seca
m_i	Massa da amostra retida sobre a peneira i (g)

N_u	Número de gramas de umidade (g)
N	Parâmetro empírico de Freundlich e assume valores entre 0 e 1
PCZ	Ponto de Carga Zero
P_{i_1}	Massa da peneira i (g)
P_{i_2}	Massa da peneira i mais a fração retida (g)
pK_a	Constante de dissociação ácida
PRi	Massa retida na peneira i (g)
P_t	Massa da amostra (g)
P_u	Massa da amostra úmida (g)
q_{eq}	Quantidade adsorvida de adsorvato no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
q_{max}	Quantidade máxima de adsorvato no adsorvente ($mg\ g^{-1}$)
q_m	Capacidade máxima de adsorção multicomponente ($mg\ g^{-1}$)
$q(t)$	Quantidade adsorvida de adsorvato no tempo t ($mg\ g^{-1}$)
q_i^* , q_j^* e q_k^*	Capacidades de adsorção do íon i, j e k, no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$)
R	Constante dos gases ($8,314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação
S	Isotermas do tipo sigmóide “Spherical”
s_1^2 e s_2^2	Variâncias do teste F utilizado na determinação da seletividade
SEMA	Secretaria Especial do Meio Ambiente
SPE	Extração em fase sólida
T	Temperature
T	Tempo
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	Volume da solução de analito em contato com o adsorvente (L)
X/M	Massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente
x	Concentração do analito, utilizada na curva de calibração
y	Absorbância, utilizada na curva de calibração
Z	Carga transportada pelo soluto (lei de Debye-Hückel)
ΔG°	Energia livre de Gibbs ($kJ\ mol^{-1}$)
ΔH°	Entalpia ($kJ\ mol^{-1}$)
ΔS°	Entropia ($kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
ΔX_i	Fração retida na peneira i
%R	Porcentagem retida em cada peneira

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivo Especifico	3
1.2 JUSTIFICATIVA	4
CAPÍTULO 2	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS	6
2.1.1 Disruptores endócrinos	10
2.1.1.1 Estrogênios naturais.....	13
2.2 SUINOCULTURA: PRODUÇÃO E IMPORTÂNCIA NA ECONOMIA DO PAÍS.....	19
2.2.1 Efluentes de Suínos na contaminação das águas	21
2.2.2 Hormônios em matrizeiras.....	24
2.3 METODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE HORMÔNIOS.....	26
2.4 PROCESSOS DE ADSORÇÃO	28
2.4.1 Adsorção em sistema batelada:cinética de adsorção	29
2.4.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem.....	30
2.4.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem	30
2.4.2. Adsorção em sistema batelada: isotermas de adsorção	31
2.4.2.1 Isoterma de Langmuir.....	33
2.4.2.2 Isoterma de Freundlich	33
2.4.2.3 Parâmetros termodinâmicos	34
2.4.2.4 Modelos multicomponentes.....	35
2.4.3 Adsorventes	36
2.5 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA CASCA DE ARROZ E DA CASCA DE SOJA.....	37
2.5.1 Casca de arroz.....	37
2.5.2 Casca de soja	39
2.6 QUANTIFICAÇÃO DE HORMÔNIOS.....	41
2.6.1 Validação da técnica.....	41
2.6.1.1 Seletividade	42
2.6.1.2 Limite de Detecção (LD).....	43

2.6.1.3 Limite de Quantificação (LQ)	43
2.6.1.4. Intervalo.....	44
2.6.1.5 Linearidade	44
2.6.1.5.1 Sensibilidade.....	45
2.6.1.6 Precisão.....	45
2.6.1.6.1 Repetibilidade.....	46
2.6.1.6.2 Reprodutibilidade	46
2.6.1.6.3 Recuperação.....	46
2.6.1.7 Exatidão.....	47
CAPÍTULO 3	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
3.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	48
3.2 LAVAGEM DE VIDRARAIS E MATERIAIS	49
3.3 SOLUÇÕES E EFLUENTE.....	49
3.4 METODOLOGIA.....	50
3.4.1 Etapa 1: Desenvolvimento do Método	50
3.4.2 Etapa 2: Validação da Técnica	52
3.4.2.1 Seletividade	52
3.4.2.2 Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)	53
3.4.2.3 Intervalo.....	53
3.4.2.4 Linearidade (curva de calibração) e Sensibilidade	53
3.4.2.5 Precisão.....	54
3.4.2.5.1 Repetibilidade.....	54
3.4.2.5.2 Recuperação	54
3.4.2.5.2.1 Método de extração em fase sólida- SPE	54
3.4.2.6 Exatidão.....	55
3.4.2.7 Teste de filtração.....	55
3.4.2.8 Teste de degradação.....	56
3.4.3 Etapa 3: Caracterização dos adsorventes.....	56
3.4.3.1 Umidade – perda por dessecação.....	56
3.4.3.2 Distribuição granulométrica	57
3.4.3.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	58
3.4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	59
3.4.3.5 Difração de raios X.....	59
3.4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	59
3.4.3.7 Caracterização Textural.....	60

3.4.4 Etapa 4: Testes preliminares e cinética de adsorção.....	60
3.4.4.1. Efeito do processo de lavagem da biomassa na adsorção	61
3.4.4.2 Dosagem	62
3.4.4.3 Tempo de contato	62
3.4.5 Etapa 5: Teste de pH, velocidade de agitação e granulometria	63
3.4.5.1 Influência do pH	63
3.4.5.2 Efeito da velocidade de agitação	64
3.4.5.3 Efeito da granulometria	64
3.4.6 Etapa 6: Isotermas de adsorção monocomponente e parâmetros termodinâmicos	64
3.4.6.1 Isotermas de adsorção.....	65
3.4.6.2 Parâmetros termodinâmicos	65
3.4.7 Etapa 7: Estudo de adsorção multicomponente	65
3.4.7.1 Cinéticas multicomponentes.....	66
3.4.7.2 Isotermas multicomponentes	66
3.4.7.3 Modelos ternários	67
3.4.7.4 Modelos monocomponentes	67
3.4.7.5 Parâmetros termodinâmicos	67
3.4.8 Etapa 8: Caracterização do efluente de matrizes de suínos	67
3.4.9 Etapa 9: Adsorção em batelada no efluente real-spike.....	69
CAPÍTULO 4	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
4.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS HORMÔNIOS	70
4.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO. 75	75
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	82
4.3.1 Umidade – perda por dessecação.....	83
4.3.2 Distribuição granulométrica	83
4.3.3 Ponto de carga zero (PCZ).....	84
4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	86
4.3.5 Difração de Raio X(DRX).....	90
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	92
4.3.7 Caracterização Textural (BET).....	94
4.4 TESTES PRELIMINARES E CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	97
4.4.1. Efeito do processo de lavagem da biomassa na adsorção	97
4.4.2 Dosagem de adsorvente	99
4.4.3. Tempo de contato	100

4.5 TESTE DE pH, VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E GRANULOMETRIA.....	108
4.5.1 Influência do pH	109
4.5.2 Efeito da velocidade de agitação	110
4.5.3 Efeito da granulometria	113
4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	115
4.6.1 Isotermas de adsorção.....	115
4.6.1.1 Isotermas do hormônio estrona.....	115
4.6.1.2 Isotermas do hormônio 17 β -estradiol	120
4.6.1.3 Isotermas do hormônio estriol	124
4.6.2 Parâmetros Termodinâmicos	129
4.7 ESTUDO DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE	130
4.7.1 Cinética multicomponente	130
4.7.2 Isotermas multicomponentes	135
4.7.2.1 Modelos ternários	135
4.7.2.2 Modelos monocomponentes	139
4.7.3 Parâmetros termodinâmicos	143
4.8 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE MATRIZES DE SUÍNOS.....	144
4.9 ADSORÇÃO EM BATELADA DO EFLUENTE REAL - SPIKE.....	147
CAPÍTULO 5	150
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	150
REFERÊNCIAS	153
LISTA DE ANEXOS	166
LISTA DE APÊNDICES	169

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a pesquisa ambiental tem se defrontado com a questão dos chamados disruptores endócrinos (DE), tais como alguns produtos farmacêuticos, hormônios naturais e sintéticos, e pesticidas presentes em efluentes municipais e industriais, aos quais se atribui a capacidade de alterar o funcionamento do sistema endócrino (GRAY *et al.*, 2000).

Estrogênios e progestogênios, naturais ou sintéticos, são excretados pela urina de mamíferos, e uma pequena porção nas fezes, e via efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) entram em vias aquáticas, podendo causar alterações em organismos aquáticos, tais como feminização ou hermafroditismo (MATTHIESSEN *et al.*, 2002). Vários estudos mostram que pássaros, répteis e mamíferos, em áreas poluídas, também são acometidos de alterações no sistema endócrino reprodutivo (PREZIOSI, 1998).

Os hormônios naturais (estrone, 17β -estradiol e estriol) e sintéticos (17α -etinilestradiol e mestranol) são os principais causadores de atividades estrogênicas encontradas em corpos hídricos (AERNI *et al.*, 2004). De modo geral, os estrogênios sintéticos são muito menos ativos do que os naturais, no entanto, incrementam a estrogenicidade de outros compostos químicos (FERNANDES *et al.*, 2011). Dentre os hormônios sexuais, os estrógenos vêm recebendo maior atenção por serem compostos extremamente ativos biologicamente, estando relacionados à etiologia de vários cânceres (REYS, 2001).

Apesar dos esteróides hormonais terem sido detectados em todo o mundo, há poucos dados sobre o comportamento ambiental e destino destes esteróides hormonais em diferentes meios ambientais. Conseqüentemente, a exposição e os riscos associados com estes produtos químicos não são adequadamente compreendidos (YING *et al.*, 2002).

O Brasil é detentor de uma das maiores reservas mundial de recursos hídricos. No entanto, a disponibilidade de água com qualidade tem sido uma constante preocupação. Muitos dos mananciais utilizados para abastecimento estão cada vez mais poluídos e deteriorados, seja pela falta de controle, seja pela falta de investimentos em coleta, tratamento e disposição final de esgotos e efluentes industriais (KOENIG, 2007).

Introdução

De acordo com a própria legislação brasileira (Resolução CONAMA 357/2005) “O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”. Devido à esta contaminação contínua dos corpos hídricos por hormônios, associado ao custo elevado de tratamentos capazes de remover estes contaminantes dos efluentes, pesquisadores vêm investigando alternativas viáveis de tratamento.

Os métodos mais utilizados para tratamento de disruptores endócrinos são aqueles que empregam processos de adsorção e processos oxidativos avançados (FERNANDES *et al.*, 2011). Apesar de este último ser mais eficiente na remoção dos contaminantes, esses processos podem levar à formação de produtos intermediários (IKEHATA *et al.*, 2008).

A adsorção não resulta em subprodutos de oxidação, mas pode se tornar um processo relativamente caro devido à utilização de altas quantidades de carvão ativado, material geralmente empregado em estações de tratamento de efluentes e de esgotos, para remoção de contaminantes orgânicos (QUINLIVAN *et al.*, 2005). Contudo, a técnica de adsorção torna-se mais atrativa quando se emprega um material adsorvente de baixo custo, de pouco processamento, abundante na natureza ou disponível como subproduto ou resíduo da indústria (CRINI, 2006).

Muitos contaminantes presentes nos efluentes tratados não estão contemplados nas normas regulamentadoras, sendo encaminhados para os corpos hídricos, principalmente os que estão em baixas concentrações. A avaliação de efeitos dos inúmeros contaminantes naturais e sintéticos que podem estar presentes em águas naturais, em concentrações na faixa de pg L^{-1} a ng L^{-1} sempre foi um desafio (GHISELLI e JARDIM, 2007). Esses compostos representam um risco à saúde dos ecossistemas, considerando sua diversidade e a imensa carência existente no conhecimento detalhado de suas fontes, comportamento, distribuição, níveis tóxicos e concentração, assim como efeitos ambientais (FERNANDES *et al.*, 2011).

Os hormônios naturais estão presentes em diversos tipos de efluentes pois estão contidos nas excretas dos mamíferos (MATTHIESSEN *et al.*, 2002). Desta forma, regiões com concentração em produção de animais, como suínos, bovinos etc, possuem um potencial elevado de contaminação devido à grande quantidade de dejetos lançada em um mesmo local, seja como adubo em lavouras ou em corpos hídricos.

Introdução

A suinocultura no Brasil apresenta uma importância econômica muito grande, principalmente nos estados do sul, onde esta atividade agroindustrial está presente em grande porte. O resíduo das granjas e matrizeiras de suínos são normalmente utilizados após 120 dias em repouso nas esterqueiras como adubo em lavouras, devido à sua capacidade na fertilização de solos. Esse procedimento é largamente utilizado em virtude de a legislação brasileira (Resolução CONAMA 357/2005 e Resolução SEMA n° 031/1998) não estabelecer parâmetros para contaminantes como os hormônios.

Estudos de quantificação destes contaminantes, bem como técnicas para o tratamento de efluentes contendo hormônios, são essenciais para a criação de novos parâmetros de controle nas normas regulamentadoras, sendo de grande relevância o investimento em pesquisas para a eliminação ou redução desses contaminantes.

1.1 OBJETIVOS

Diante da periculosidade destes compostos à saúde humana e à manutenção da biodiversidade, há a necessidade urgente de intensificarem-se os estudos que possibilitem a quantificação e proporcionem um destino correto para estes disruptores endócrinos. Tais estudos são fundamentais para que estratégias sejam estabelecidas, visando à redução da contaminação do ecossistema, sugerindo novos parâmetros de controle para a legislação, assim como técnicas de tratamento para sistemas com grande potencial poluidor dos contaminantes não citados nas normas regulamentadoras.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo investigar o emprego de adsorventes de origem biológica, como um material alternativo de baixo custo, na remoção de hormônios naturais presentes em resíduos de granjas de matrizes de suínos.

1.1.2 Objetivo Específico

Os objetivos específicos foram estabelecidos com a finalidade de se obter resultados em etapas, para aprimorar e traçar caminhos que garantam a qualidade na determinação das melhores condições de adsorção para o sistema proposto:

Introdução

-Selecionar adsorventes alternativos provenientes de resíduos agrícolas ou agroindustriais em testes de adsorção, e caracterizar do material adsorvente quanto à natureza e à reatividade dos grupos funcionais por espectros de infravermelho, morfologia por MEV, umidade, granulometria, grupos cristalinos por DRX, além de obter a área superficial do material pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) e o ponto de carga zero (PCZ);

-Desenvolver método cromatográfico por HPLC-UV, para quantificação dos hormônios estrona 17 β -estradiol e estrol, e validar o método em altas concentrações e com extração em fase sólida (SPE) para baixas concentrações;

- Estudar da influência do preparo da biomassa por lavagens, dosagem do material adsorvente e determinar o tempo de contato;

- Obter as melhores condições de pH, cinéticas de velocidade de agitação do processo de adsorção e granulometria do adsorvente;

- Obter dados cinéticos e de equilíbrio em sistema monocomponente e multicomponente, para remoção de hormônio em sistema batelada e ajuste dos dados experimentais, utilizando modelos disponíveis na literatura, além da determinação dos parâmetros termodinâmicos;

- Caracterizar o resíduo de matrizes de suínos quanto aos parâmetros de controle e monitoramento ambiental da aplicação em solo e lançamento em corpos hídricos e quantificação dos hormônios presentes, por HPLC-UV, após concentração das amostras por SPE;

- Avaliar a remoção de hormônio em solução em sistema batelada multicomponente utilizando técnica spike (fortificação de amostra).

1.2 JUSTIFICATIVA

Essa pesquisa busca destacar a necessidade de se adotar novas medidas para o tratamento de efluentes da suinocultura, quanto à presença de contaminantes com grande periculosidade à saúde e ao ecossistema, mesmo quando presentes em baixas concentrações nas vias aquáticas. Ressalta-se ainda que a grande parte destes contaminantes não são estabelecidos parâmetros de controle na legislação.

Segundo a Associação Brasileira de Prodeína Animal (ABPA,2016), 3,64 milhões de toneladas de carne suína são produzidas no Brasil, sendo 69,56% de toda a produção

Introdução

localizada nos estados do Sul (Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul). Dessa forma, a quantidade gerada de dejetos suínos também é elevada, uma vez que, em média, esta atividade é responsável pela geração de 8,6 litros por dia de dejetos, para cada animal, sendo este valor muito mais expressivo em porcas em estado de gestação e lactação, 16 litros e 27 litros, respectivamente (OLIVEIRA *et al.*, 1993).

O estudo da remoção de hormônios naturais se torna ainda mais relevante quando se leva em conta o número de animais em gestação e lactação. Foram registrados em 2012 um número de porcas matrizeiras de 2.417.571 cabeças (ABIPECS, 2012b). Wise *et al.* (2011) mostraram em seus estudos que as porcas eliminam, pela urina, cerca de 700 a 17000 µg por dia de estrogênio, quando prenhas.

Estes valores de hormônio excretado são expressivos, e considerando a quantidade de porcas produzidas no país, há necessidade de estudos e medidas urgentes para o controle e remoção destes contaminantes das águas residuais.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado um levantamento bibliográfico contemplando a problemática dos efluentes na contaminação das águas, com ênfase nos micropoluentes contidos no despejo de dejetos da suinocultura, atividade que é de grande importância econômica no país.

O estudo da adsorção é apresentado abordando os aspectos principais, como cinética, isothermas e parâmetros termodinâmicos, bem como o uso de adsorventes alternativos. A casca de arroz e a casca de soja são apresentadas como adsorventes de grande viabilidade, sendo evidenciada a importância econômica desses grãos no país. Por fim, é apresentada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, contemplando as etapas necessárias para validação do método empregado para quantificação dos poluentes.

2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

A água é reconhecida na atualidade como um dos bens naturais mais importantes do planeta, sendo o Brasil privilegiado quanto ao seu volume de recursos hídricos. A preocupação com o seu uso, destino e principalmente estado de degradação tem mobilizado pessoas de todas as áreas quanto à sua preservação, pois a ideia de abundância que por muito tempo serviu como suporte à cultura do desperdício da água disponível (RAIMUNDO, 2007), transformou os mananciais em receptores de efluentes municipais, industriais e rurais, tratados ou não (VERBINNEN *et al.*, 2010).

Segundo Raimundo (2007) a partir de 1950, após a Segunda Guerra Mundial, com o avanço desordenado dos processos de urbanização, industrialização e expansão agrícola, ocorreram um aumento significativo no consumo das águas dos mananciais e na demanda por energia elétrica, o que implicou a necessidade de construções apreciáveis de aproveitamentos hidrelétricos. Neste período, houve o desenvolvimento acelerado das atividades agroindustriais, que levaram à utilização de pesticidas, além da demanda crescente da sociedade por produtos farmacêuticos e alimentícios

Revisão Bibliográfica

diversificados, que promoveu avanços de tecnologias industriais sem qualquer tipo de cuidado com relação à contaminação ambiental (RAIMUNDO, 2007).

Ao longo das décadas de 1970 e 1980, várias organizações foram criadas, como a SEMA (Secretaria Especial do Meio Ambiente) no Brasil e a USEPA (United States Environmental Protection Agency), nos Estados Unidos, para encontrar meios de aprimorar sistemas de uso múltiplo dos recursos hídricos e minimizar o risco de comprometimento de qualidade da água (RAIMUNDO, 2007). Neste período, surgiu o interesse a respeito de diversas classes de substâncias que começaram também a ser consideradas como contaminantes dos recursos hídricos (LOPES, 2007).

Substâncias como fármacos, plastificantes, cosméticos, pesticidas e hormônios, encontradas em diferentes partes do mundo, em baixas quantidades no meio aquático ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}), e que fazem parte de um grupo de poluentes chamados contaminantes emergentes, têm despertado cada vez mais interesse, pois, em sua maioria, não possuem parâmetros de regulamentação (ROCHA, 2012).

O aumento da ocorrência de contaminantes emergentes nos recursos hídricos tem levantado questões sobre os seus verdadeiros impactos no ambiente e sobre os efeitos que estes provocam à saúde pública, sendo consumidos a curto e longo prazo, mesmo em baixas concentrações (LIMA, 2013).

Atualmente, para as estações de tratamento de água (ETA), vigora no Brasil a Portaria número 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011). Contudo, a realização de novos estudos é essencial, pois chamariam atenção para novos poluentes e apresentariam limites de contaminação para compostos que poderiam fazer parte das normas de regulamentação (OLLER *et al.*, 2011).

Rocha (2012) apresentou um estudo publicado em 2005 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Figura 2.1, que indicou as quatro principais causas da poluição em águas nas cinco regiões do Brasil.

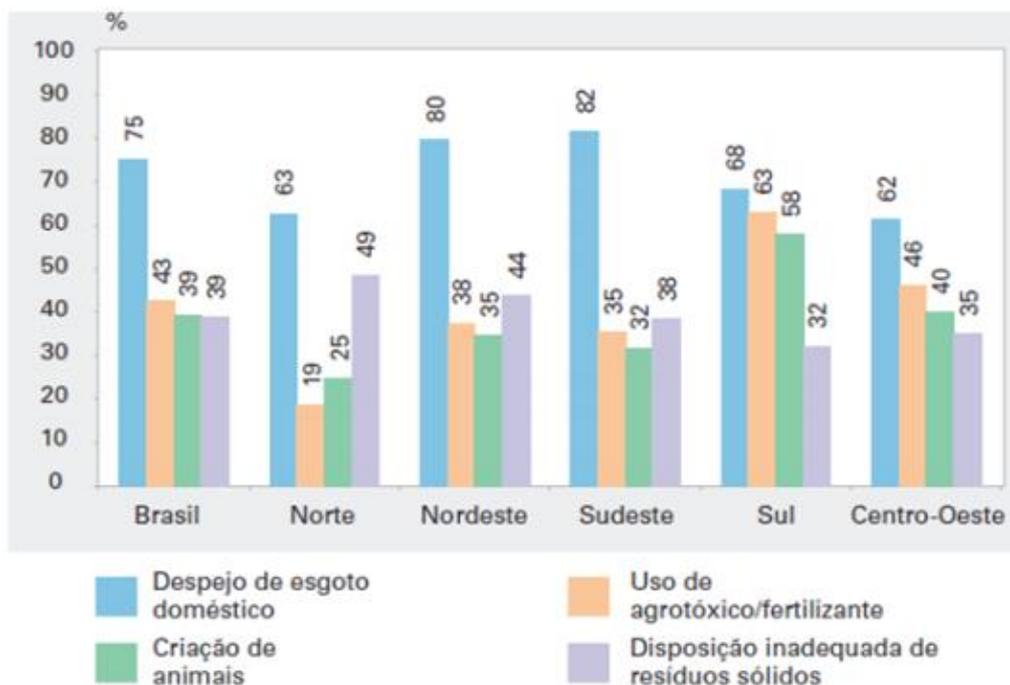


Figura 2.1 – Proporção de municípios com ocorrência de poluição da água e tipo de causas mais apontadas. (IBGE, 2005 citado por ROCHA, 2012)

A Figura 2.1 destaca o Sul do Brasil como a região em que mais possui municípios com água contaminada pelo uso de agrotóxicos e fertilizantes (63%) e criação de animais (58%), estando com percentual muito acima da média do país, que é de 43% e 39%, respectivamente. Isto ocorre porque os Estados da região sul do país apresentam sua economia centrada na agricultura e pecuária. Tanto os agrotóxicos, fertilizantes e pesticidas, aplicados no plantio de grãos, como os hormônios e fármacos presentes na criação dos animais para a agroindústria, são fontes importantes e contínuas de contaminantes emergentes desta região.

Os avanços nas áreas veterinárias e agrícolas contribuem negativamente com lançamentos contínuos de grande variedade de produtos químicos e substâncias nos recursos hídricos, pois alguns compostos não são facilmente degradados no ambiente e podem acumular-se em determinados compartimentos, como os sedimentos, ou serem transportados por longas distâncias nos recursos hídricos (DAMSTRA *et al.*, 2002).

O principal poluidor como apresentado pela Figura 2.1, em todas as regiões do Brasil, são os efluentes domésticos. Segundo IBGE (2005) o sudeste e o nordeste com 82% e 80%, respectivamente, apresentam os maiores percentuais de contaminação das águas municipais por despejo de esgoto doméstico. A região sul ocupa o terceiro lugar com 68%, seguido do norte com 63% e centro-oeste com 62% de contaminação das águas por esgoto doméstico.

Revisão Bibliográfica

Com relação à coleta e tratamento de esgoto, uma pesquisa nacional de saneamento básico realizado pelo IBGE em 2008, apresenta o percentual de municípios do país atendidos nestes quesitos (Figura 2.2).

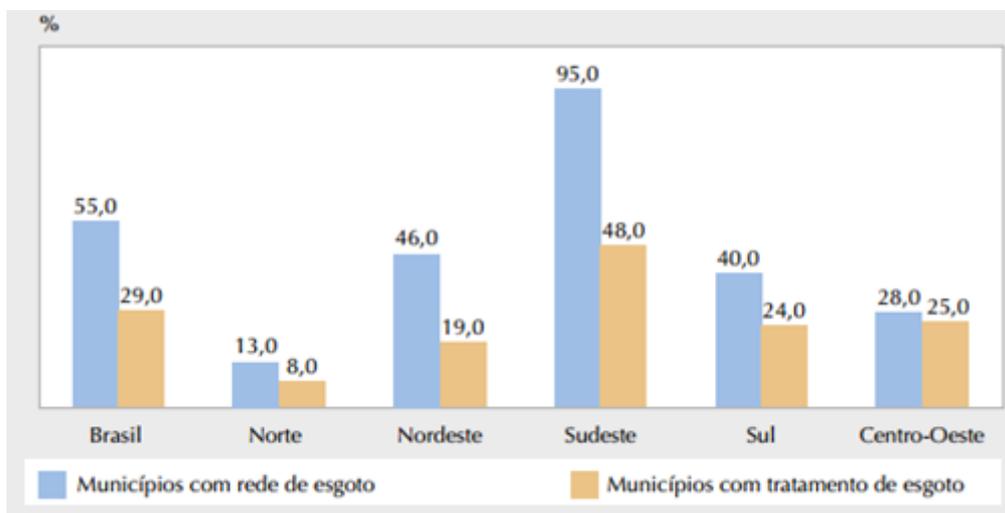


Figura 2.2 – Percentual por região de coleta e tratamento de esgoto dos municípios brasileiros (IBGE, 2008).

A Figura 2.2 demonstra que o sudeste, apresentado anteriormente como o maior poluidor das águas por despejo de esgoto doméstico (82%), apresenta o maior percentual de rede coletora de esgoto e também o maior percentual de municípios que tratam seus efluentes.

Estes dados sugerem que os sistemas não apresentam a eficiência do tratamento necessária, para a remoção adequada dos compostos contaminantes regulamentados.

Os percentuais de contaminação das águas por esgoto doméstico das demais regiões são também elevados: nordeste (80%), sul (68%), norte (63%) e centro-oeste (62%). No entanto, o fato destes não atingirem nem 50% do esgoto coletado, tampouco 25% do esgoto tratado, apontam que os valores altos de contaminação das águas por esgoto doméstico estão ocorrendo principalmente pela não conformidade das empresas responsáveis pela coleta e tratamento de esgoto.

Nos solos, tanto as fossas sépticas domiciliares quanto a excreção animal em áreas de criação são responsáveis pela sua contaminação por contaminantes emergentes, que poderá atingir o manancial superficial por escoamento ou os mananciais subterrâneos por infiltração (LOPES, 2007).

Revisão Bibliográfica

Os contaminantes provenientes destas atividades podem ser substâncias potencialmente tóxicas, tanto para o ambiente quanto para humanos (KUMMERER, 2011), podendo se acumular no solo, sedimento, água e seres vivos (ROCHA, 2012).

Alguns destes contaminantes são classificados como contaminantes emergentes, e dentre eles destacam-se aqueles com propriedades que podem provocar alterações no sistema endócrino de animais e humanos, chamados interferentes endócrinos (RAIMUNDO, 2007). Sinônimos para esses compostos são: disruptores endócrinos, perturbadores endócrinos, desreguladores endócrinos e agentes hormonalmente ativos (PÁDUA *et al.*, 2009).

Disruptores endócrinos (DE) são definidos como substâncias exógenas capazes de causar efeitos adversos à saúde, interferindo no sistema endócrino (VERBINNEN *et al.*, 2010), afetando o crescimento e reprodução dos seres humanos e animais (BILA e DEZOTTI, 2007). Constituem uma classe de substâncias não definidas pela sua natureza química, mas, pelo seu efeito biológico (RAIMUNDO, 2007) e devido à baixa ou relativa biodegradabilidade da sua maioria, os mesmos são muitas vezes recalcitrantes no ambiente (LIMA, 2013).

2.1.1 Disruptores endócrinos

Segundo o Programa Internacional de Segurança Química, um disruptor endócrino é toda substância ou mistura exógena capaz de alterar a função do sistema endócrino, causando efeitos adversos em um organismo saudável, ou em seus descendentes (DAMSTRA *et al.*, 2002).

Com o auxílio de técnicas analíticas mais sensíveis, capazes de determinar concentrações de até ng L^{-1} , muitos grupos de pesquisas e órgãos ambientais vêm estudando estes compostos (RAIMUNDO, 2007), tais como agrotóxicos, produtos farmacêuticos, nicotina, cafeína, filtros de raios ultravioleta, repelentes, detergentes, sabonetes, surfactantes, aditivos industriais como bisfenol e aditivos alimentares como antioxidantes, hormônios (estrógenos, andrógenos, e progesterona) e esteróis (ROCHA, 2012; CORDEIRO, 2009).

Segundo Raimundo (2007) o sistema endócrino, juntamente com o sistema nervoso, regula todas as funções fisiológicas do organismo da seguinte forma: enquanto o sistema nervoso se comunica ao longo de precisos circuitos nervosos e celulares por meio de impulsos elétricos, o sistema endócrino trabalha transportando informações de

Revisão Bibliográfica

um tecido para outro por meio da circulação de hormônios, os quais são produzidos e secretados pelas glândulas endócrinas diretamente para a corrente sanguínea, influenciando nas atividades funcionais. A ação dos desreguladores endócrinos influencia diretamente na produção dos hormônios naturais, proporcionando o bloqueio, minimização, estimulação, ou inibição do mesmo (NIEHS, 2010; E.HORMONE, 2012). A Figura 2.3 ilustra as nove glândulas endócrinas que estão presentes no corpo humano.

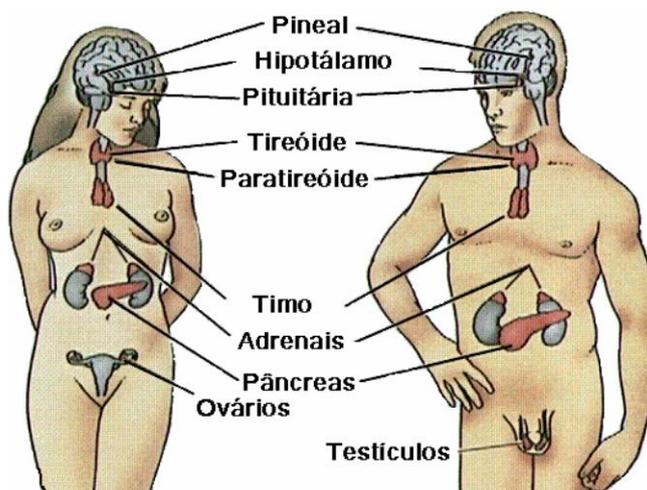


Figura 2.3 - Sistema endócrino humano (FFARABEE, 2001 adaptado por RAIMUNDO, 2007)

Os disruptores endócrinos podem alterar qualquer uma das nove glândulas que, segundo Von Brandis (1977), possuem as seguintes funções:

- Pineal, inibir a precocidade sexual;
- Hipotálamo, controlar a produção de hormônios de outras glândulas endócrinas;
- Pituitária, controlar a ação de outras glândulas;
- Tireóide, ajudar a controlar a produção de energia;
- Paratireoide, distribuir o cálcio entre o sangue e os ossos;
- Timo, produzir hormônios que estão relacionados com a defesa contra infecções, formação de anticorpos, formação do sistema linfático e auxiliar no controle do crescimento e maturação sexual;
- Glândulas adrenais, regular o nível do sal e da água e secretar estimulantes;
- Células do pâncreas, controlar o açúcar do sangue;
- Glândulas sexuais, governar a reprodução e as características sexuais secundárias.

Segundo Rocha (2012) o período em que os organismos estão mais propícios à disfunções hormonais ou endócrinas são nas fases de desenvolvimento, apresentando

Revisão Bibliográfica

consequências distinta de acordo com a fase. As modificações causadas pelos disruptores endócrinos podem ser observadas imediatamente no organismo, ou ao longo do tempo, e até mesmo em suas futuras gerações (LIU *et al.*, 2009).

A Organização Mundial da Saúde citado por Bergman *et al.* (2012) salienta que o sistema endócrino dos animais vertebrados, inclusive o humano, possuem semelhanças, ocorrendo desregulação endócrina independente da espécie envolvida.

Pouco se sabe sobre os riscos à saúde humana provocada pela exposição a essas substâncias (LIMA, 2013), contudo, diversos estudos que envolvem poluição ambiental de corpos d'água têm como objetivo analisar problemas relacionados ao sistema reprodutor em várias classes de animais como mamíferos, aves, répteis, anfíbios e peixes, entre outros (DAMSTRA *et al.*, 2002). De acordo com Lima (2013) os efeitos adversos observados em animais selvagens também podem ocorrer em humanos se expostos à concentração do composto que cause a desregulação endócrina, principalmente em períodos que a pessoa estiver mais vulnerável.

As substâncias estrogênicas causam mudanças permanentes no cérebro de animais, no epitélio vaginal em fêmeas e próstata de machos, portanto, há probabilidade que possam causar efeitos similares em seres humanos mesmo em níveis baixíssimos de concentração (CORDEIRO, 2009).

Segundo Bila e Dezotti (2007) e Ghiselli e Jardim (2007) dentre os efeitos adversos causados à saúde humana, são destacados os distúrbios reprodutivos, diferenciação sexual, disfunções de fertilidade, formação de cânceres de testículos, próstata e mama, diminuição na contagem de espermatozoides, endometriose, alterações nos níveis hormonais da tireóide, entre outros. Os autores Raimundo (2007) e Rocha (2012) apresentaram os disruptores endócrinos mais encontrados em fontes de poluição de água superficiais variadas (Tabela 1).

Tabela 2.1 – Disruptores endócrinos encontrados em poluidores de águas superficiais
(continua)

Fonte	Tipo de Fonte	Disruptores Endócrinos Encontrados
Efluente Industrial	Pontual	Hormônios naturais e sintéticos, alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína, pesticidas, bifenilas policloradas.
Efluente Sanitário	Pontual	Hormônios naturais e sintéticos, alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína.

(conclusão)

Fonte	Tipo de Fonte	Disruptores Endócrinos Encontrados
Deflúvio Pecuário	Difusa	Hormônios naturais e sintéticos, antibióticos, fármacos veterinários.
Natural	Difusa	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, estrogênios naturais e fitoestrogênios.

A Tabela 2.1 apresenta os hormônios naturais e sintéticos presentes em grande parte das fontes de poluição de água superficial, provenientes de fontes pontuais e difusas. Dentre os hormônios naturais são destacados os hormônios sexuais. Estes, de acordo com Solomons *et al.* (2000) e Gutendorf e Westendorf (2001), são classificados em três grupos principais:

(1) hormônios sexuais femininos, ou estrógenos: são responsáveis pelo desenvolvimento das características secundárias femininas e funções de reprodução, sendo classificados em quatro tipos de acordo com a sua origem:

- a) ocorrem naturalmente no organismo;
- b) sintetizados para serem ingeridos como medicamento;
- c) fitoestrogênios presentes em plantas alimentícias, muitos dos quais promovem importantes benefícios à saúde;
- d) os “xenoestrogênios” ou externos, sintetizados pelo homem e presentes em produtos de uso doméstico.

(2) hormônios sexuais masculinos, ou andrógenos: produzidos pelas glândulas adrenais e testículos, incluem o androsterona e testosterona, sendo responsáveis pelo desenvolvimento das características secundárias masculinas, tais como voz grave e barba.

(3) hormônios da gravidez, ou progestógenos: presentes em altas quantidades durante a gravidez e lactação.

2.1.1.1 Estrogênios naturais

Quimicamente, os hormônios são derivados de aminoácidos. Segundo Tapiero *et al.* (2002) os estrogênios naturais fazem parte de um grupo de hormônios esteróides lipofílicos, originários do colesterol ou acetil coenzima-A, e são produzidos principalmente nos ovários e nos testículos, em humanos e outros vertebrados.

Revisão Bibliográfica

A síntese desses hormônios ocorre também localmente em tecidos não-endócrinos tais como fígado, tecido adiposo e cérebro, por meio da conversão do hormônio masculino testosterona em 17β -estradiol sob ação da enzima conversora aromatase (RAIMUNDO, 2007).

Os estrógenos predominantes são estrona, 17β -estradiol e estriol (YING *et al.*, 2002), e são considerados como responsáveis pela maioria dos efeitos de desregulação endócrina nos organismos (VERBINNEN *et al.*, 2010). O 17β -estradiol é doze vezes mais ativo do que a estrona, e oitenta vezes mais ativo do que o estriol (LARK, 1999). A Figura 2.4 apresenta uma representação da biossíntese dos estrogênios.

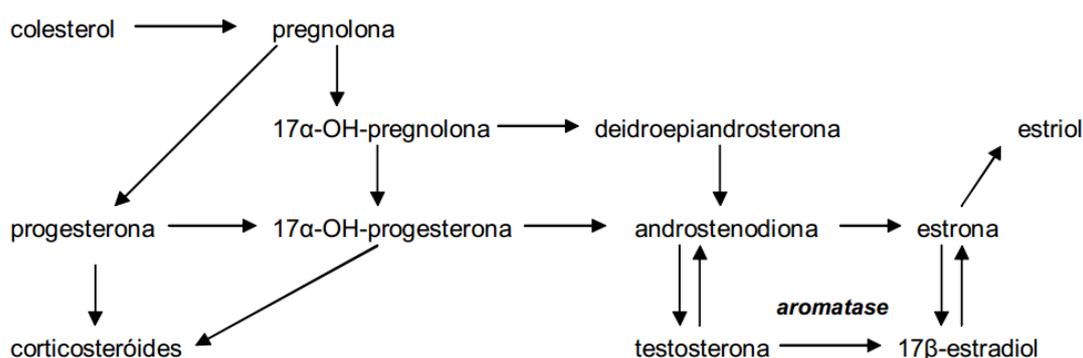


Figura 2.4 - Biossíntese dos hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol, a partir do colesterol (ÖSTERLUND e HURD, 2001)

Segundo Pereira (2011) grande parte do estrógeno ovariano 17β -estradiol (E2) é desidrogenado e biotransformado em estrona (E1) (Figura 2.4). Além disso, a estrona pode ser convertida, por hidratação a estriol (E3), mas está presente na urina de diversas fêmeas incluindo mulheres grávidas ($600\mu\text{g dia}^{-1}$) (FOTSIS *et al.*, 1980; JOHNSON *et al.*, 2000).

O 17β -estradiol é responsável por algumas características femininas, como crescimento das mamas e epitélios reprodutivos; maturação de ossos longos e desenvolvimento das características sexuais secundárias. Este hormônio é eliminado pela urina, no caso de mulheres grávidas em torno de $259\mu\text{g dia}^{-1}$, em parte é excretado pelas fezes (FOTSIS *et al.*, 1980; JOHNSON *et al.*, 2000).

O estriol é considerado um estrogênio biologicamente potente podendo ocorrer bioacumulação nos organismos vivos (FERREIRA, 2008), sendo eliminado na gravidez pela urina em quantidades de até $6000\mu\text{g dia}^{-1}$ (JOHNSON *et al.*, 2000).

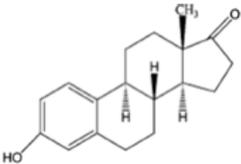
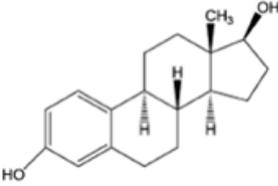
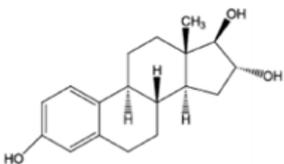
Estes hormônios, a estrona, o 17β -estradiol e o estriol, são utilizados como fármacos, mas também são indicados para mulheres na terapia de reposição hormonal

Revisão Bibliográfica

para combater sintomas de deficiência estrogênica nos períodos pré e pós-menopausa (GOODMAN e GILMAN, 2005). A estrona também é indicada para prevenir a osteoporose na pós-menopausa em mulheres para as quais não são apropriados outros medicamentos, o 17β -estradiol tem sido utilizado no tratamento de hipoestrogenismo e o estriol por mulheres com doenças urogenitais (TOXNET, 2012; GOODMAN e GILMAN, 2005). Essa grande quantidade de hormônio, tanto ingerida quanto produzida, são excretadas, e no final de todo um processo de tratamento são lançadas nos corpos hídricos. A contínua introdução de hormônios no ambiente confere-lhes um caráter de persistência (NOGUEIRA, 2003).

Dessa forma, é importante conhecer algumas características dos hormônios, tais como: 1) a constante de dissociação ácida (pK_a), que mede a força de uma substância ácida em meio aquoso; 2) o coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), usado para estimar sua lipofilicidade; 3) a constante de biodegradabilidade (K_{bio}), utilizada para verificar sua capacidade de biodegradação; 4) o coeficiente de distribuição sólido-líquido (K_d), utilizado para estimar a adsorção do poluente em fases sólidas (ex. lodo, sedimento).

A solubilidade em água e pressão de vapor são bastante relevantes para aplicação de técnicas de quantificação. A Tabela 2.2 apresenta a característica dos três hormônios naturais em questão.

Tabela 2.2 – Características dos estrogênios			(continua)
Hormônios	Estrona	17β -estradiol	Estriol
Sigla	E1	E2	E3
Estrutura			
Nome IUPAC	(8R,9S,13S,14S)-3-hydroxy-13-methyl-7,8,9,11,12,14,15,16-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthren-17-one	(8R,9S,13S,14S,17S)-13-methyl-6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-decahydrocyclopenta[a]phenanthrene-3,17-diol	(8R,9S,13S,16R,17R)-13-methyl-6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-decahydrocyclopenta[a]phenanthrene-3,16,17-triol

	(conclusão)		
Hormônios	Estrona	17 β -estradiol	Estriol
CAS (Chemical Abstract Service)	53-16-7	50-28-2	50-27-1
Fórmula	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₃
Massa Molar (g mol ⁻¹)	270,366	272,382	288,381
pK _a (Constante de acidez)	10,3	10,2	10,34
logK _{ow} (Coeficiente octanol.água)	2,95	4,01	2,45
K _{bio} (L g _{ss} ⁻¹ d ^{-1(d)}) Constante de Biodegradabilida- de	200-300	550-950	-
K _d (mL g ⁻¹) (Coeficiente de distribuição sólido-líquido)	67,7	115,8	8,6
Solubilidade em água (mg L ⁻¹ a 20 °C)	13	13	13
Pressão de vapor (mm Hg)	2,3.10 ⁻¹⁰	2,3.10 ⁻¹⁰	6,7.10 ⁻¹⁵

Fonte: Estrutura (Ying *et al.*, 2002); Solubilidade em água e Pressão de vapor (LAI *et al.*, 2000); Massa Molar, K_{bio}, K_d (IUPACThe PubChem Project, 2012); CAS, pK_a, logK_{OW}, K_{bio}, K_d (Toxnet, 2012)

As propriedades físicas e químicas dos hormônios são de grande relevância, uma vez que auxiliam em previsões de rotas no ambiente. A característica lipofílica dos estrogênios, verificadas pelos valores de log K_{ow} e também os valores de K_d (Tabela 2.2), indicam que uma possível interação com a matéria orgânica do solo é favorecida, tornando a infiltração ou a percolação limitadas (LOPES, 2007). Estes valores de log K_{ow} e de K_d sugerem também que uma pequena fração forma complexos com matéria orgânica presentes nos sedimentos (CAMPBELL *et al.*, 2006), apresentando tendência

Revisão Bibliográfica

de se adsorverem em material particulado (ex. solo, principalmente com elevado teor de matéria orgânica e gorduras) (LIMA, 2013). Contudo, existem várias formas destes hormônios chegarem até os corpos d'água, como por exemplo, por escoamento superficial, que pode levar ao assoreamento do corpo d'água, principalmente para hormônios presentes em biossólidos e excretas de animais no solo (LEE *et al.*, 2003).

Outra característica pertinente apresentada pelo K_{bio} , é que estes hormônios apresentam moderada biodegradabilidade (LIMA, 2013), sendo contaminantes ativos com prolongada ação nos corpos receptores. O pKa é importante na escolha do sistema de tratamento, como no caso da adsorção, que está relacionada com interações eletrostáticas e a tendência da substância de se dissociar no meio (RAIMUNDO, 2007). Esta característica se torna relevante demonstrando que os hormônios são ácidos fracos com pouca dissociação.

Segundo Barel-Cohen *et al.* (2006) a concentração mínima capaz de causar efeito biológico em organismos aquáticos é 10 ng L^{-1} . Sendo assim, de acordo com a Tabela 2.2, pode-se considerar que a solubilidade dos hormônios em água é bastante alta demonstrando forte efeito biológico. Ressalta-se ainda, que a solubilidade juntamente com a pressão de vapor são informações de grande relevância para estudos e técnicas de quantificação. De acordo com Lopes (2007) e Cordeiro (2009) as baixas pressões de vapor (Tabela 2.2) apontam para a dificuldade da análise por cromatografia gasosa diretamente, devido às substâncias serem pouco voláteis, fato que tem sido superado pela utilização de cromatografia líquida ou derivação para análise por cromatografia gasosa.

Outras características não apresentadas na Tabela 2.2, também são discutidas em estudos com hormônios. Fernandez *et al.* (2008) estudaram a influência da sazonalidade na redução da atividade estrogênica de amostras de esgoto em uma estação de tratamento no Norte do Canadá. O trabalho apontou que existe influência da temperatura na quantidade de estrógenos encontrados, sendo maior a quantidade de estrógenos livres em temperaturas elevadas.

Pesquisas realizadas por diversos autores quantificaram esses hormônios em águas brasileiras. Moreira *et al.* (2009) determinaram, em águas mineiras, em monitoramento dos principais mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte, a presença de 17β -estradiol em 15% das amostras em faixa de concentrações de $1,5$ a 54 ng L^{-1} . No Rio das Velhas, Moreira *et al.* (2011), em um período de oito meses, detectaram 17β -estradiol em concentrações de $5,6$ a $63,8 \text{ ng L}^{-1}$.

Revisão Bibliográfica

Esses valores não foram quantificados em saídas de estações de tratamento de efluentes, mas dispersos nos grandes volumes de água de rios utilizados para o abastecimento.

Em São Paulo, Ghiselli (2006) monitorou águas superficiais (rios) de Campinas (SP), e quantificou 17 β -estradiol nas concentrações de 1,8 a 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Também em águas superficiais do estado de São Paulo, em especial nos rios da bacia do Atibaia (fonte de abastecimento de Campinas), o pesquisador Raimundo (2007) quantificou, em seus estudos de monitoramento, a presença de 17 β -estradiol em concentrações entre 0,106 – 6,8 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Nas diversas pesquisas, não foi apenas detectada a presença do hormônio 17 β -estradiol. Ainda em águas superficiais no estado de São Paulo, Bergamasco *et al.* (2011) quantificaram 3,8 a 27,6 ng L^{-1} de estriol, e Ternes *et al.* (1999) detectaram de 27 a 40 ng L^{-1} de estrona. Em águas de abastecimento em São Paulo, Ghiselli (2006) quantificou 2,1 a 2,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 17 β -estradiol, e Sodré *et al.* (2010), quantidades inferiores a 250 ng L^{-1} de estrona.

Lewis (1991) salienta que no ambiente, estrogênios podem causar efeitos danosos à reprodução de organismos aquáticos, incluindo a inibição da implantação do óvulo, a supressão da espermatogênese e impotência. A importância da água como veículo para contaminação de organismos com estrogênios foi comprovada por meio de experimentos efetuados com peixes.

Nos mananciais brasileiros sabe-se que peixes curimatás (*Prochilodus lineatus*) do Rio Mogi Guaçu estão atingindo maturidade sexual em tamanho e idade inferior ao normal (LOPES, 2007). Routledge *et al.* (1998) estudaram a exposição de peixes das espécies *Oncorhynchus mykiss* e *Rutilus rutilus* que foram expostas por 21 dias a 17 β -estradiol e estrona, em concentrações de 1, 10, 100 ng L^{-1} . Seus resultados mostraram que os machos de ambas as espécies foram sensíveis aos dois hormônios em todas as concentrações utilizadas, bem como as fêmeas que apresentaram efeitos negativos como, diminuição do tamanho do ovo da espécie *Rutilus rutilus*.

Essas informações demonstram a importância dos hormônios estrogênicos como contaminantes ambientais, uma vez que as concentrações encontradas nos rios são as mesmas, ou até mesmo inferiores, às determinadas como potencialmente estrogênicas de forma significativa.

Como se pode observar nos estudos citados, os hormônios naturais estão presentes em águas de consumo, e o risco de sua contaminação, tanto para seres humanos quanto para os animais e o ambiente, é muito grande. Uma boa forma de se resolver o

Revisão Bibliográfica

problema, é buscar formas de tratamento para remoção dos poluentes na fonte, buscando tecnologias e aperfeiçoando estações de tratamento de esgoto, tanto de cidades como de indústrias.

Segundo Kolpin *et al.* (2002) grandes centros urbanos e regiões de intensa atividade agropecuária, apresentam contaminação de seus corpos d'água com substâncias químicas e componentes do grupo de desreguladores endócrinos. No caso dos hormônios, o escoamento de excretas de animais, principalmente quando criados em grande densidade são uma fonte poluidora muito significativa (ROCHA, 2012).

2.2 SUINOCULTURA: PRODUÇÃO E IMPORTÂNCIA NA ECONOMIA DO PAÍS

Até a década de 1970 a suinocultura era uma atividade de subsistência de pequenas propriedades rurais, mas com o passar do tempo se transformou em grandes empreendimentos, sendo a carne suína a principal fonte de proteína animal do mundo (BROETTO, 2012).

De acordo com o Ministério da Agricultura (2016-a) estudos e investimentos na suinocultura posicionaram o Brasil em quarto lugar no *ranking* de produção e exportação mundial de carne suína. Este mercado empregou, em 2012, 605 mil pessoas, possuindo 39,5 mil fornecedores de suínos, que garantiu uma produção de 3,48 mil toneladas de carne suína (ABIPECS, 2012a). Em 2015 a produção de carne suína brasileira subiu para 3,64 mil toneladas (ABPA, 2016).

A produção de suínos no país se destaca nos estados de Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul. A Figura 2.5 apresenta a distribuição do abate de suínos por estado.

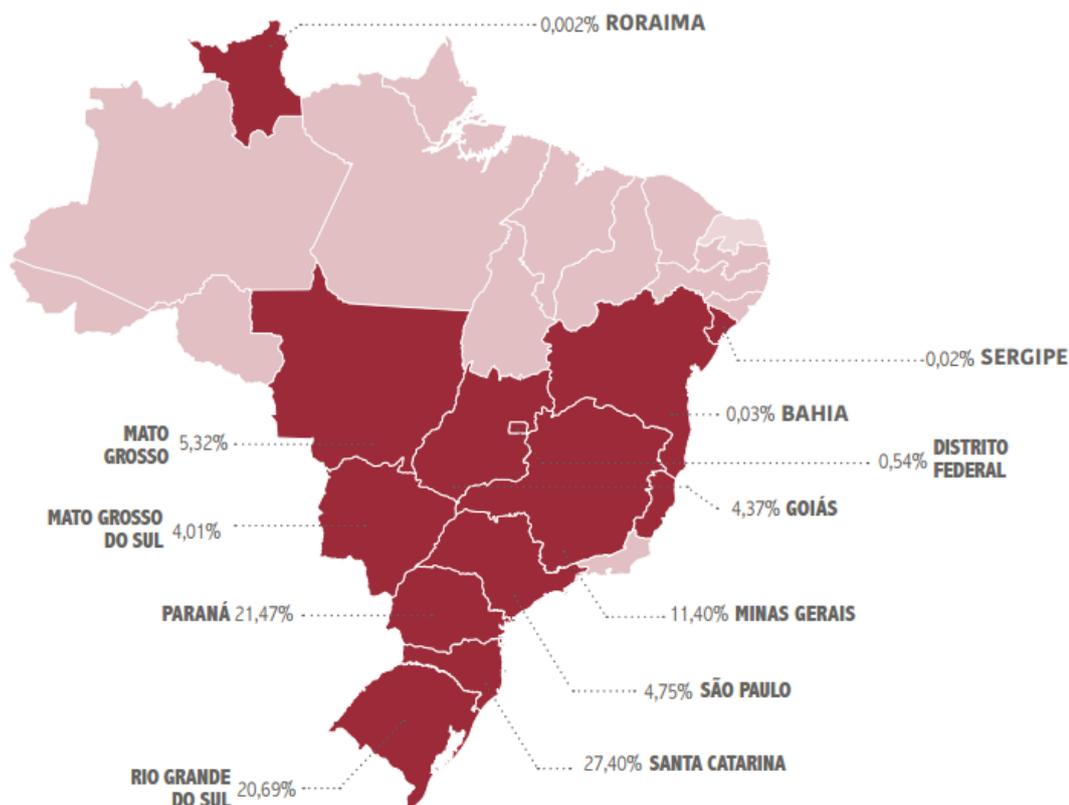


Figura 2.5 - Distribuição geográfica de abate de suínos no país (ABPA, 2016)

Pode-se observar a grande importância do Sul do país na produção de carne suína, sendo responsável por 69,56% (Figura 2.5), segundo relatórios de 2016 (ABPA, 2016). A produção pode ser mais bem exemplificada com os dados da Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Número de animais e quantidade de carne produzida de 2009 a 2012

Ano	2009	2010	2011	2012	2009	2010	2011	2012
Estado	Produção industrial (mil cabeças)				Produção industrial (mil toneladas)			
RS	7.059	6.895	7.000	7.050	585,9	586,1	602,0	620,4
SC	8.640	8.580	8.989	9.153	751,7	737,9	782,1	805,5
PR	5.673	5.710	5.923	6.020	487,9	491,1	529,7	529,7
SP	1.915	1.902	1.876	1.845	147,4	156,0	155,7	151,3
MG	4.747	4.784	5.095	5.419	375,0	397,1	428,0	455,2
MS	959	1.215	1.204	1.269	80,5	102,1	102,3	109,1
MT	1.835	2.084	2.226	2.556	152,3	175,0	187,0	214,7
GO	1.668	1.758	1.820	1.877	137,6	147,7	156,5	161,4
Outros estados	2.192	2.173	2.336	2.444	154,4	164,2	176,5	185,7
Total industrial	34.687	35.101	36.469	37.631	2.872,7	2.957,0	3.119,8	3.233,0
Subsistência	4.694	4.152	3.789	3.696	317,3	280,5	278,0	250,0
Brasil	39.381	39.254	40.257	41.327	3.190,0	3.237,5	3.397,8	3.483,0

Fonte: ABIPECS, 2012b

Revisão Bibliográfica

Com 22,223 milhões de cabeças, a produção industrial dos estados do Sul (Paraná, Santa Catarina e Rio grande do Sul) atingiu 1,96 milhões toneladas de carne suína em 2012. Outro estado de grande influência é Minas Gerais, com 13,7% da produção. O Brasil chegou a lucrar mais de US\$ 1,495 milhões em 2012, mas este valor reduziu em 2015 para US\$1,279 milhões (ABPA, 2016).

Estima-se que as exportações quanto à representatividade do mercado brasileiro de carne suína saltará de 10,1%, em 2008, para 21% em 2018/2019 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2016-a). Dessa forma, destaca-se o grande crescimento previsto na produção de carne suína e, conseqüentemente, dos resíduos gerados.

Segundo Oliveira (2009) toda essa produção, no entanto, tem potencial de provocar danos irreparáveis ao ambiente, uma vez que a elevada quantidade de animais confinados concentra uma grande carga de dejetos em uma pequena área. Este grande volume de dejetos tende a ser lançado em uma mesma região, dificultando o poder de absorção desses resíduos, aumentando os riscos de impacto ambiental sobre a água e o solo. Spires (2003) destaca também que estes resíduos são grande fonte de emissão de metano, amônia, óxido nitroso e carbono, contribuindo para o aquecimento global, redução da camada de ozônio e chuva ácida.

2.2.1. Efluentes de suínos na contaminação das águas

De acordo com Bonfante (2010), as dimensões do setor e a perspectiva de crescimento chamam atenção para a necessidade de práticas sustentáveis na cadeia produtiva. Na suinocultura e demais atividades agropecuárias, o cumprimento da legislação florestal e ambiental, são fatores que definem o correto sistema de tratamento e destinação de resíduos, bem como o aumento da eficácia energética (BARTHOLOMEU, 2007), pois o lançamento de dejetos sem tratamento prévio tem como consequência a poluição hídrica acarretando em alta carga orgânica e presença de coliformes fecais (OLIVEIRA, 2009).

De acordo com a Resolução SEMA n° 031 (1998) e a Resolução CONAMA n° 357/2005 complementada pela Resolução CONAMA n° 430/2011, para lançamento em corpos hídricos os efluentes devem apresentar as seguintes características: pH de 5 a 9; temperatura inferior a 40 °C, sendo que a elevação no corpo receptor não poderá exceder 3 °C; materiais sedimentáveis visivelmente ausentes, com até 1 mL L⁻¹ em teste de 1 hora em cone Imhoff; lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão

Revisão Bibliográfica

média do empreendimento; óleos e graxas até 50 mg L⁻¹; ausência de materiais flutuantes; DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) até 50 mg L⁻¹; (Demanda Química de Oxigênio) até 125 mg L⁻¹; cobre 1 mg L⁻¹; zinco 5 mg L⁻¹; nitratos de 10 mg L⁻¹, fosfato total de 0,025 mg L⁻¹, coliformes fecais não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento.

O processo de fiscalização e a legislação ambiental têm-se tornado mais severos em relação aos procedimentos para se obter uma atividade devidamente adequada, sendo essencial apresentar uma autorização (licenciamento), e esclarecer previamente qual o sistema de tratamento e destinação final de resíduos que será adotado.

Segundo Broetto (2012), dentre as tecnologias atualmente empregadas no tratamento de dejetos líquidos e sólidos, destacam-se aquelas baseadas na fermentação anaeróbia da matéria orgânica: a) as esterqueiras; b) sistemas compostos por várias lagoas anaeróbias dispostas em série.

O tratamento anaeróbio do resíduo animal resulta na produção do biogás, o qual é constituído por metano (70%) e dióxido de carbono (30%). A geração de gás metano em biodigestores é uma fonte de energia com a vantagem de ser renovável (OLIVEIRA & HIGARASHI, 2006).

Contudo, são questionadas também as formas de destinação destes dejetos. Por muitos anos acreditou-se que o uso de dejetos como biofertilizantes resolveria o problema de poluição dos corpos hídricos, pois este deixaria de ser lançado no mesmo, mas diversos trabalhos têm questionado essa teoria (BONFANTE, 2010).

De acordo com Oliveira (2009) o uso puro e simples deste tipo de fertilizante natural não garante a qualidade da adubação, nem livra o ambiente da degradação. É possível estimar a sua composição em nutrientes e calcular a dose adequada a ser aplicada para uma determinada cultura (OLIVEIRA, 2009). Contudo, a grande quantidade de dejetos gera aplicações em excesso em solos, principalmente nas regiões com grande produção de suínos. Essa saturação dos solos com biofertilizantes representa um grande risco de poluição de águas.

A poluição ocorre, pois as plantas consomem proporções diferentes de minerais daquelas que estão contidas nos dejetos (SEGANFREDO, 1999). O uso contínuo ou excessivo traz consequências negativas, como a saturação da capacidade de absorção dos nutrientes no solo (MUELLER, 2007). Segundo Milne (2005) com essa prática pode ocorrer também a eutrofização dos corpos d'água.

Revisão Bibliográfica

A saturação dos solos com biofertilizantes não acontece apenas na aplicação de dejetos de suínos em plantações, mas também com a destinação da vinhaça (subproduto da fabricação do álcool e açúcar) como biofertilizantes em lavouras de cana-de-açúcar (PIRES & FERREIRA, 2008).

Bonfante (2010) afirma que esses nutrientes em excesso, bem como outros contaminantes, chegam aos corpos hídricos por meio da erosão, lixiviação e escoamento superficial nas terras que utilizam dejetos como biofertilizantes. Pouco se sabe sobre a infiltração destes compostos no solo, e contaminação de águas subterrâneas.

Contudo, a quantidade de produção de dejetos é conhecida. A Resolução SEMA nº 031 (1998) classifica os empreendimentos de suinocultura e apresenta todos os critérios necessários para licenciamento. Dentre as classificações a resolução apresenta a geração média de dejetos em diferentes fases da criação dos suínos de acordo com a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Geração de dejetos por categoria

Categorias	Esterco* (kg/animal/dia)	Esterco+Urina (kg/animal/dia)	Dejetos Líquidos (L/animal/dia)
Suínos de 25-100 kg	2,30	4,90	7,00
Porcas em gestação	3,60	11,00	16,00
Porcas em lactação	6,40	18,00	27,00
Machos	3,00	6,00	9,00
Leitões desmamados	0,35	0,95	1,40
Média	2,35	5,80	8,60

*Considerando esterco com cerca de 40% de matéria seca. (Resolução SEMA Nº 031, 1998).

A Tabela 2.4 apresenta, dentre as categorias de suínos, as porcas em gestação e em lactação como maiores geradoras de dejetos. Sendo assim, suinoculturas cuja finalidade é produção (matrizeiras), em vez de engorda, merecem atenção redobrada na determinação de sistemas de tratamento de dejetos.

Além dos dejetos gerados, são encaminhadas para o sistema de tratamento as águas utilizadas no ciclo de produção. Os valores do consumo diário de água por suíno de acordo com o apresentado pela Resolução SEMA nº 031 (1998), são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Consumo diário de água por suíno em função da fase reprodutiva

CATEGORIA DO SUÍNO	LITROS DE ÁGUA/SUÍNO/DIA
Leitão em amamentação	0,1 a 0,5
Leitão (7 a 25 kg)	1,0 a 5,0
Suíno (25 a 50 kg)	4,0 a 7,0
Suíno (50 a 100 kg)	5,0 a 10,0
Porcas na maternidade	20,0 a 35,0
Reprodutor	10,0 a 15,0

Fonte: Resolução SEMA N^o 031 (1998).

As porcas em maternidade exigem de 20 a 35 litros de água por dia (Tabela 2.5), sendo novamente as que mais contribuem com efluente nos sistemas de tratamento. De acordo com Oliveira (2009) os dejetos de suínos apresentam uma composição extremamente variada, pois essa composição depende das condições de produção, armazenamento, alimentação, fase de crescimento, e manejo da água. A composição pode ser ainda mais variada quando se trata de hormônios naturais, os quais variam de quantidade de acordo com o ciclo das porcas prenhas e em amamentação.

2.2.2 Hormônios em matrizeiras

Segundo estudos realizados por Nishi *et al.* (2000) no período peri-parto, as porcas são higienizadas e acondicionadas em instalações individuais com piso ripado suspenso, onde permanecem com sua respectiva leitegada até o desmame (três semanas de vida). Logo após o desmame, os leitões são reunidos em grupos de acordo com a idade e mantidos em instalações com piso ripado e suspenso, e com aproximadamente dez semanas de vida, são distribuídos em instalações de crescimento e engorda (OLIVEIRA, 2009).

Observa-se que o fato dos suínos desmamados e prontos para a engorda serem separados das matrizeiras gestantes ou em período de lactação, colaboram com a implantação de sistemas de tratamento para os efluentes que possuem maior carga de hormônios (período da gravidez e lactação).

Na espécie suína a progesterona é o hormônio responsável pela prevenção das contrações uterinas e manutenção da gestação a termo (BERNARDI, 2007). O pico da produção de progesterona é atingido por volta do dia 12^o dia de gestação, com concentração que excede 30 ng mL⁻¹ e declínio para cerca de 20 ng mL⁻¹ no 24^o dia

Revisão Bibliográfica

(SMITH, 1982 citado por BERNARDI, 2007), mantendo posteriormente concentração relativamente constante em 20-25 ng mL⁻¹ (ANDERSON, 1993). Há uma queda acentuada da progesterona nos dois dias que precedem o parto (FIRST, 1982 citado por BERNARDI, 2007).

Os níveis plasmáticos de estrógeno aumentam na última semana de gestação, próximo do 108º dia (CRAIG, 1982 citado por BERNARDI, 2007), mas, apresentam queda acentuada no final do parto, uma vez que a expulsão dos leitões esteja completa (OSTERLUNDH *et al.*, 1998). A unidade feto-placentária é a maior fonte de produção de estrógeno (ANDERSON, 1993). O cortisol fetal, responsável por promover a síntese de enzimas que convertem progesterona em 17β-estradiol na placenta, é detectado do 70º dia até o parto, em associação com a maturação fetal (SMITH, 1982, citado por BERNARDI, 2007). A elevação do 17β-estradiol resulta em atividade secretora do trato reprodutivo em geral, particularmente com aumento da secreção de muco (BERNARDI, 2007).

De acordo com Guimarães (2008) o 17β-estradiol possui meia-vida de 2 a 3 dias, o estriol, produto metabólico e de excreção de 17β-estradiol e estrona, possui meia-vida de 3 a 4 dias, sendo que seu efeito estrogênico é fraco. A estrona é formada no organismo animal junto com o 17β-estradiol, e possui meia-vida de 2 a 3 dias. Apesar de estes hormônios possuírem meia-vida relativamente curta quando comparados com compostos orgânicos, como alguns pesticidas, os estrógenos presentes nos resíduos de matrizes suínas são continuamente introduzidos no ambiente, o que lhes confere um caráter de persistência (GUIMARÃES, 2008).

Segundo Wise *et al.* (2011) matrizeiras chegam a excretar pela urina entre 700 a 17.000 µg por dia de estrogênios, enquanto porcos normalmente excretam 82 µg por dia. Segundo os autores, os estrogênios também são excretados nas fezes das matrizeiras e dos porcos, sendo de 61 µg e 21 µg por dia, respectivamente.

A quantidade de hormônio eliminada pelas matrizeiras se torna mais expressiva nos efluentes devido ao grande número de porcas prenhas depositando seus dejetos em um mesmo local. A Tabela 2.6 apresenta a quantidade de matrizeiras no Brasil, por estado, de 2007 até 2012.

Tabela 2.6 – Matriseiras no Brasil

Ano	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Estado						
Matrizes Industriais (cabeças)						
RS	269.757	296.103	309.603	314.827	313.900	314.730
SC	388.783	391.720	392.720	390.000	396.000	405.000
PR	236.479	234.833	255.528	257.228	263.245	265.190
SP	110.356	95.432	92.055	88.055	86.055	85.406
MG	193.033	210.272	217.758	222.508	229.508	243.000
MS	42.300	43.240	45.220	56.514	56.000	58.200
MT	62.954	74.954	80.466	92.204	98.506	112.600
GO	63.999	67.905	73.155	78.155	80.155	82.305
Outros estados	106.152	111.990	111.990	113.406	115.816	118.350
Total industrial	1475813	1.526.449	1.578.495	1.612.897	1.639.185	1.684.781
Subsistência	886.561	895.249	869.886	802.567	762.754	732.791
Brasil	2.362.374	2.421.698	2.448.381	2.415.464	2.401.939	2.417.572

Fonte: ALBIPECS 2012b

Como esperado, os estados apresentados anteriormente como mais produtivos, são aqueles que apresentam o maior número de matrizeiras. A região sul do país aloja um grande número de porcas prenhas, eliminando estes hormônios naturais. Além disso, este mercado apresenta crescimento gradativo e forte importância econômica. Portanto, novas técnicas de tratamento necessitam ser implantadas para a redução da contaminação desses dejetos aplicados como biofertilizantes.

Em suma, tendo em vista os efeitos comprovados em animais em relação às funções endócrinas, que acarretam em efeitos desastrosos aos organismos, é destacada a necessidade de estudos a respeito desses microcontaminantes. O conhecimento sobre essa nova classe de poluentes pode levar à criação de diretrizes e implantação de um sistema de tratamento adequado que previna a poluição ambiental.

2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE HORMÔNIOS

Os métodos mais utilizados para tratamento de microcontaminantes são aqueles que empregam processos de adsorção e processos oxidativos avançados (FERNANDES *et al.*, 2011). Estudos realizados no Brasil envolvendo águas naturais e laboratoriais, verificaram diferentes técnicas de tratamento de águas contaminadas com 17 β -estradiol e estrona.

Revisão Bibliográfica

A estrona foi estudada por Gerolin (2008) por oxidação com cloro em águas de abastecimento, obtendo 99% de remoção do hormônio. Pereira (2011) verificou a remoção da estrona por oxidação com ozônio em águas de abastecimento e obteve 98% de remoção em 30 min (estrona 100 ng L^{-1} e O_3 $3,8 \text{ mg L}^{-1}$) e 97,5 % em 24 h (estrona 500 ng L^{-1} e Cl_2 $1,5 \text{ mg L}^{-1}$). Contudo, Westerhoff *et al.* (2005) afirmam que a cloração, embora remova aproximadamente 90% do composto alvo, não necessariamente remove a estrogenicidade da água, uma vez que pode levar à formação de organoclorados de maior toxicidade.

Também no Brasil, Ferreira (2008), em seus estudos para remoção de 17β -estradiol ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) de águas superficiais pelo método de ozonização e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ambos com O_3 de 1 a $7,5 \text{ mg L}^{-1}$) obteve, com as duas técnicas, remoções superiores a 97%. Peres (2011) utilizou a adsorção em carvão ativado em pó, obtendo 90,9% de remoção de 17β -estradiol de águas superficiais, após 4 h de tratamento.

Lopes (2007) em seus estudos de avaliação da biodegradabilidade dos estrogênios, observou que, em um dia, cerca de 88% do 17β -estradiol foi removido por meio da biodegradação aeróbia e, em cinco dias, 50% dele foi removido por meio da biodegradação anaeróbia. No entanto, a biodegradação do 17β -estradiol foi acompanhada do aumento da concentração de estrona e de outros produtos que também apresentam potencial estrogênico (LEE e LIU, 2002).

Utilizando fotocatalise e fotólise, Coleman *et al.* (2000) obtiveram 98% de remoção em 3,5 h com TiO_2 como catalisador, imobilizado em Ti-6Al-4V ($1,5 \text{ mg cm}^{-2}$), na remoção do 17β -estradiol ($0,05$ a $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em solução aquosa, contra 44% nos experimentos realizados sem o catalisador.

Snyder *et al.* (2007), aplicando o processo de adsorção, reportam que o carvão ativado em pó e granular foram capazes de remover estrona com eficiência superior a 85% (Concentração inicial de aproximadamente 3 mg L^{-1}), com um tempo de contato superior a 1 h. Westerhoff *et al.* (2005) alcançaram 97% de remoção de 17β -estradiol, com carvão ativado, em várias concentrações iniciais e com tempo de 4 h.

Para Quinlivan *et al.* (2005) dentre as técnicas, a adsorção se destaca pois não resulta em subprodutos. Segundo Bailey *et al.* (1999) a técnica de adsorção torna-se ainda mais atrativa quando se utiliza como adsorvente materiais que apresentam pouco processamento ou que estão disponíveis como subproduto ou como resíduo industrial ou agrícola.

2.4 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação no qual componentes de uma fase fluida, líquida ou gasosa, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente, (MCCABE *et al.*, 2001). Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (GOMIDE, 1983).

Gomide (1983) apresenta o processo de adsorção na purificação de rejeitos líquidos para o controle da poluição das águas. O processo de adsorção demonstra ser superior à outras técnicas de tratamento de água em termos de custo inicial, flexibilidade, simplicidade de *design*, facilidade de operação, insensibilidade aos poluentes tóxicos e também não resulta na formação de substâncias nocivas (CRINI, 2006).

A adsorção consiste no contato entre o soluto (adsorvato) e a superfície do adsorvente, ocorrendo em etapas: i) deslocamento por difusão do soluto no interior da fase fluida até a superfície do adsorvente devido à diferença da concentração (transferência de massa) ii) na superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente, iii) adsorção pelos sítios ativos (McCABE *et al.*, 2001; FOGLER, 2002).

Devido às diferentes forças de interação envolvidas no fenômeno de adsorção, a retenção do adsorvato pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: adsorção física (fisissorção) e a adsorção química (quimissorção) (FOUST *et al.*, 1982).

A fisissorção ou adsorção de van der Waals é um fenômeno reversível, com possibilidade de regeneração do adsorvente (RUTHVEN, 1984). Este processo é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra na estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, não sofrendo nenhuma alteração em sua natureza química, permanecendo inteiramente sobre a superfície. A fisissorção pode acontecer em camadas múltiplas, sendo exotérmica (FOUST *et al.*, 1982).

A partir da termodinâmica pode-se compreender melhor como ocorre esta liberação de calor. Segundo Ruthven (1984) para que adsorção significativa e espontânea aconteça, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) deve ser negativa.

Contudo, como as moléculas do soluto só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente ocorre uma redução do número de graus de liberdade do sistema, assim, a variação de entropia (ΔS^0) do sistema se apresenta menor do que zero. Logo, para a

Revisão Bibliográfica

relação $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T(\Delta S^{\circ})$, tem-se que o processo é exotérmico, e variação de entalpia (ΔH°) negativa (RUTHVEN, 1984).

A quimissorção é um processo frequentemente irreversível e somente acontece em uma única camada (monocamada) (FOUST *et al.*, 1982). As forças de interação adsorvato-adsorvente neste processo são relativamente superiores quando comparadas às envolvidas no processo de fisissorção devido à interação química entre o sólido e a substância adsorvida, pois se tem o compartilhamento de elétrons e a formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). A quimissorção é um processo normalmente endotérmico, pois a variação de entalpia (ΔH°) é positiva, e neste caso o aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF *et al.*, 2004).

No processo de adsorção alguns parâmetros afetam o sistema, pois estão intimamente ligados à tensão superficial da solução com o adsorvente. A intensidade da tensão superficial depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida, da natureza e estado de agregação do adsorvente e do fluido em contato com o adsorvente (GOMIDE, 1983). Assim, fatores como a solubilidade do soluto, o pH do meio, o tempo de contato, a agitação (FOUST *et al.*, 1982), os tipos de estruturas dos poros, as propriedades do adsorvente e os grupos funcionais do adsorvente são fatores a serem levados cuidadosamente em conta neste processo (TSHANG *et al.*, 2007). Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção, sendo que compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido aumentando a capacidade de adsorção (VASQUES, 2008).

2.4.1 Adsorção em sistema batelada: cinética de adsorção

O processo de adsorção em batelada não requer instrumentos sofisticados para ser realizada, sendo uma técnica prática, e facilmente aplicável para coleta de dados experimentais (MITTAL *et al.*, 2006).

No processo de adsorção, a cinética e o tempo de equilíbrio são elementos essenciais na avaliação da técnica, pois representam respectivamente, a velocidade com que o soluto será adsorvido pelo adsorvente, e o tempo de contato necessário para ocorrer a completa adsorção (HO, 2004a).

Assim, por meio da cinética pode-se determinar a quantidade de soluto que é retirado de uma solução em relação ao tempo, o que é de grande importância quando se

Revisão Bibliográfica

deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção. Este estudo, quando aplicado ao tratamento de efluentes industriais, pode fornecer indicações valiosas quanto às reações e aos mecanismos envolvidos e velocidade da reação de adsorção (SUN *et al.*, 1997).

Modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a velocidade de adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. A literatura apresenta em estudos de tratamentos de águas residuais por adsorção, comumente, o emprego dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.4.1.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

Lagergren (1898), baseado na capacidade de adsorção do sólido, descreve a cinética de adsorção utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem de acordo com a Equação (2.1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (2.1)$$

Em que k_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_{eq} e $q(t)$ representam a quantidade adsorvida de adsorvato (mg g^{-1}) no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente.

Utilizando condições de contorno e integrando em $t=0$ até $t=t$ e $q=0$ até $q_t=q_t$ pode-se rearranjar obtendo a Equação (2.2).

$$q(t) = q_{eq}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

Este modelo pressupõe que a etapa limitante do processo está no número de sítios disponíveis para a adsorção (MIMURA *et al.*, 2010).

2.4.1.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

Estudos de Ho e Mckay (1998), posteriormente ampliados por Ho (2006), descreveram o modelo de pseudo-segunda ordem apresentado pela Equação (2.3)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{eq} a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}) e $q(t)$ a

Revisão Bibliográfica

quantidade adsorvida no instante t.

Utilizando condições de contorno e integrando em $t=0$ até $t=t$ e $q=0$ até $q_t=q_t$ obtêm-se a Equação (2.4).

$$q(t) = q_{eq} \frac{q_{eq} k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1} \quad (2.4)$$

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que as interações físico-químicas entre o adsorvato e o adsorvente são a etapa limitante no processo de adsorção (MIMURA *et al.*, 2010).

2.4.2 Adsorção em sistema batelada: isoterma de adsorção

Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes em adsorver um determinado adsorvato.

Para um adsorvente que está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo em uma dada temperatura. Para tanto, são coletadas as informações da quantidade do adsorvato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorvato no equilíbrio.

O estudo do equilíbrio de adsorção em variadas temperaturas fornece dados de como o adsorvente efetivamente irá reter o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida. Fornece também uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e, ainda, informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (ALLEONI *et al.*, 1998).

As isotermas podem ser observadas de forma a ter uma adsorção favorável, linear e não-favorável. Giles *et al.* (1960) observaram em seus estudos isotermas do tipo favorável e linear e classificaram as isotermas de adsorção baseados nos seus graus de inclinação e curvaturas. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo sigmóide “Spherical” (S), Langmuir (L), alta afinidade “High affinity” (H) e separação constante “Constant partition” (C) apresentadas na Figura 2.6.

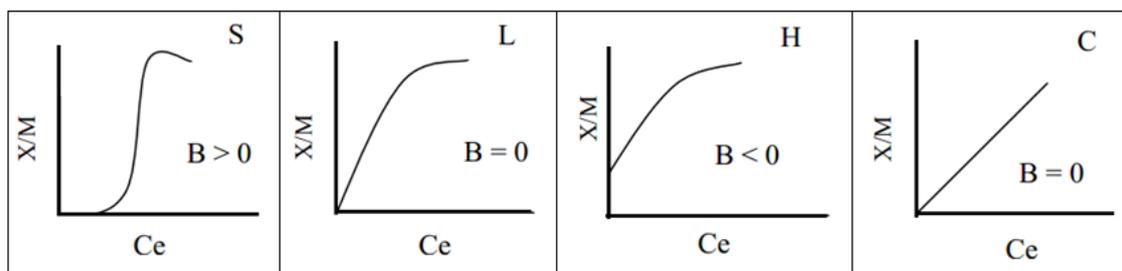


Figura 2.6-Classificação de isothermas de adsorção (GILES *et al.*, 1960)

De acordo com Giles *et al.* (1960), para X/M sendo a massa de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente, C_e a concentração final do adsorvato em solução e B a intersecção com o eixo x , o comportamento de cada curva apresentada na Figura 2.6 tem o seguinte significado:

1) A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas, forças atrativas soluto-soluto na superfície, chamada de adsorção cooperativa. Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa, e pode ser descrita pela equação de Freundlich com um maior poder do que pela equação modificada de Langmuir.

2) Na isoterma do tipo L, quando a concentração da solução aumenta ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção. Esta isoterma possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa.

3) A isoterma do tipo H é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Trata-se de um caso especial de curva do tipo L. Os exemplos deste tipo de isoterma envolvem funções que podem ser derivadas pela contínua distribuição de afinidade de sítios, sendo o caso dos modelos descritos pelas equações de Freundlich e Langmuir-Freundlich.

4) A isoterma do tipo C é favorecida quando os substratos são porosos flexíveis e o soluto apresenta regiões de diferentes graus de solubilidade. Esta isoterma corresponde a uma separação constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. Muitas substâncias orgânicas seguem este tipo de isoterma. As isothermas do tipo C e L são frequentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

Segundo Gimbert *et al.* (2008) em estudos de adsorção os autores utilizam usualmente métodos lineares, a qual apresenta resultados diferentes de métodos não-lineares, usando funções de erro diferentes. Contudo, métodos lineares são limitados na

Revisão Bibliográfica

medição da diferença entre os dados experimentais e dados teóricos, sendo recomendável a utilização de regressão não –lineares.

A literatura apresenta as isotermas de Langmuir e de Freundlich como as mais frequentemente aplicadas em sistemas sólido/líquido para descrever dados experimentais em equilíbrio. Contudo, um ponto a considerar é que os modelos empíricos não fornecem um entendimento quanto ao mecanismo envolvido na adsorção (CHEN e YIACOUMI, 1997).

2.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir (1918) desenvolveu um modelo baseado na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Este modelo de isoterma de equilíbrio considera a formação de uma monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos de adsorção, sendo representado pela Equação 2.5:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.5)$$

Em que, C_{eq} é a concentração de adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}); q_{eq} e q_{max} são as quantidades adsorvidas de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1}) e máxima de adsorvato no adsorvente (mg g^{-1}), respectivamente; K_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}).

2.4.2.2 Isoterma de Freundlich

Herbert Max Finley Freundlich propôs em 1906 uma isoterma empírica para um sistema não ideal, supondo uma superfície heterogênea e sítios de ligação não equivalentes, bem como uma adsorção em multicamadas. É um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do material adsorvente (FREUNDLICH, 1906), segundo Equação 2.6:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (2.6)$$

Em que, C_{eq} é a concentração de adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1}); q_{eq} é a quantidade adsorvida de adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1}); $1/n$ em que n é o parâmetro empírico de Freundlich (adimensional); K_F é o parâmetro empírico de Freundlich (L g^{-1}).

2.4.2.3 Parâmetros termodinâmicos

A termodinâmica de adsorção é uma ciência que estuda as interações de energia, sendo muito importante não apenas para a determinação de suas grandezas, tais como os calores de adsorção, mas também para descrever o seu comportamento em relação às variações de temperatura. Além disso, é possível determinar a espontaneidade do processo e a heterogeneidade da superfície do sólido (ZOLGHARNEIN *et al.*, 2011). Este estudo pode representar o comportamento de um conjunto de condições experimentais específicas com precisão, contudo não necessariamente representará interiramente sob outro conjunto de condições experimentais (ALLEN *et al.*, 2004).

A termodinâmica permite verificar a direção nas quais vários processos físicos e químicos irão ocorrer. A energia livre de Gibbs (ΔG°), a entalpia (ΔH°), e a entropia (ΔS°) são determinadas para avaliar o efeito da temperatura em relação à remoção do contaminante pelo adsorvente. A variação da energia de Gibbs (ΔG°), a que indica se o processo de adsorção ocorre de forma espontânea, foi calculada utilizando a contante de equilíbrio termodinâmico (K_a), estabelecida pela Equação 2.7.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (2.7)$$

Em que R é a contante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); K_a é constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional) e T é a temperatura absoluta do sistema (K).

Segundo Liu (2009) a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a) pode ser relacionada com a constante de Langmuir (K_L). No entanto, sabe-se que a contante de equilíbrio termodinâmico não possui unidades ao passo que a contante de Langmuir possui unidade (L mol^{-1}). Assim, estas constantes (K_a e K_L) podem ser relacionandas pela expressão $K_a = \left[\frac{K_L}{\gamma_e} \cdot (1 \text{ mol L}^{-1}) \right]$, sendo γ_e o coeficiente de atividade no equilíbrio da adsorção. Quando o adsorvato possui carga neutra ou são fracamente carregados, como ocorre para os hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol, por apresentarem pKa entre 10.2 e 10.3 (Toxnet,2012) o que os caracteriza como ácidos fracos com pouca dissociação, o γ_e é igual a unidade e a constante de equilíbrio termodinâmico se aproxima de forma razoável a constante de Langmuir (K_L) e a Equação 2.7 pode ser reescrita (LIU, 2009):

$$\Delta G^\circ \cong -RT \ln \left[K_L \cdot (1 \text{ mol L}^{-1}) \right] = -RT \ln K_L \quad (2.8)$$

Quando são conhecidos os valores da constante de equilíbrio de adsorção em diferentes temperaturas pode-se construir o gráfico ΔG° versus T, e, dessa forma,

Revisão Bibliográfica

determinar os valores de ΔH^0 e ΔS^0 , pela interseção e pela inclinação da reta com o eixo das ordenadas de acordo com a Equação 2.9 (HAN *et al.*, 2005):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.9)$$

Os parâmetros termodinâmicos auxiliam na determinação do tipo de adsorção sendo para $\Delta H^0 > 0$, um processo endotérmico descrito pela quimissorção e para $\Delta H^0 < 0$, um processo exotérmico sendo uma fisissorção (RUTHVEN, 1984). Outro parâmetro é a variação negativa da energia de Gibbs (ΔG^0), o que indica adsorção termodinamicamente favorável de forma espontânea.

2.4.2.4 Modelos multicomponentes

Em muitos casos, os efluentes possuem vários contaminantes combinados. No caso do tratamento de hormônios em efluentes, de modo geral, são observados os hormônios naturais estrona, 17 β -estradiol e estriol.

No estudo de equilíbrio multicomponente destes hormônios é necessário a utilização de modelos isotérmicos ternários, por exemplo, Langmuir e Langmuir-Freundlich.

A isoterma de Langmuir (1918) multicomponente (Equação 2.10) possui hipóteses semelhantes à monocomponente (item 2.4.2.1), com adsorção em monocamada, em que todos os sítios são equivalentes e possuem características de adsorção uniforme. O modelo Langmuir-Freundlich (Equação 2.11), possui apenas constantes adimensionais diferente do modelo de Langmuir. Ambos os modelos são baseados na competição pela ocupação do sítio entre espécies químicas (M_1 , M_2 e M_3).

$$q_i^* = \frac{q_m b_i C_i^*}{1 + b_i C_i^* + b_j C_j^* + b_k C_k^*} \quad (2.10 \text{ a})$$

$$q_j^* = \frac{q_m b_j C_j^*}{1 + b_i C_i^* + b_j C_j^* + b_k C_k^*} \quad (2.10 \text{ b})$$

$$q_k^* = \frac{q_m b_k C_k^*}{1 + b_i C_i^* + b_j C_j^* + b_k C_k^*} \quad (2.10 \text{ c})$$

Em que q_i^* , q_j^* e q_k^* são as capacidades de adsorção do soluto i, j e k, respectivamente, no equilíbrio (mg g^{-1}); C_i^* , C_j^* e C_k^* as concentrações do soluto i, j e k, respectivamente, no equilíbrio (mg L^{-1}); q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).

¹⁾ e b_i , b_j e b_k são as constantes de equilíbrio de adsorção do soluto i, j e k, respectivamente, (L mg⁻¹).

$$q_i^* = \frac{q_m b_i (C_i^*)^{k_i}}{1 + b_i (C_i^*)^{k_i} + b_j (C_j^*)^{k_j} + b_k (C_k^*)^{k_k}} \quad (2.11 \text{ a})$$

$$q_j^* = \frac{q_m b_j (C_j^*)^{k_j}}{1 + b_i (C_i^*)^{k_i} + b_j (C_j^*)^{k_j} + b_k (C_k^*)^{k_k}} \quad (2.11 \text{ b})$$

$$q_k^* = \frac{q_m b_k (C_k^*)^{k_k}}{1 + b_i (C_i^*)^{k_i} + b_j (C_j^*)^{k_j} + b_k (C_k^*)^{k_k}} \quad (2.11 \text{ c})$$

Em que k_i , k_j e k_k são as constantes adimensionais do modelo de Langmuir-Freundlich.

2.4.3 Adsorventes

O carvão ativado é o adsorvente mais extensamente utilizado no tratamento de efluentes (VASQUES *et al.*, 2011). Este adsorvente apresenta uma alta capacidade de adsorção e elevada eficiência de remoção devido, principalmente, à sua característica estrutural e à estrutura dos poros com uma grande área superficial.

Snyder *et al.* (2007) verificaram em seus estudos que o carvão ativado em pó e granular removeram a estrona com eficiência superior a 85% em um tempo superior a 1 h. Westerhoff *et al.* (2005), utilizando carvão ativado, obtiveram 97% de remoção de 17β-estradiol em um tempo de 4 h.

Contudo, quando se trata de tratamento de efluentes em larga escala, adsorventes alternativos vêm sendo desenvolvidos para facilitar aplicação da adsorção em sistemas de tratamento (BHATNAGAR e SILLANPÄÄ, 2010).

Estudos de remoção de hormônios são pouco frequentes na literatura. Clara *et al.* (2004) estudaram a remoção do 17β-estradiol com lodo de esgoto ativado e não ativado em 24 horas, sem que a saturação fosse atingida.

Fernandes *et al.* (2011) em seus estudos obtiveram remoção do hormônio 17β-estradiol entre 0,086-0,200 mg g⁻¹ empregando como material adsorvente a turfa decomposta.

Zhang e Zhou (2005) estudaram vários materiais adsorventes para a remoção de estrona e estradiol e obtiveram maior remoção com o adsorvente carbonáceo preparado a partir da lama residual de uma fábrica de fertilizantes da Índia (JAIN *et al.*, 2003),

Revisão Bibliográfica

alcançando 6,2 e 7,0 $\mu\text{g g}^{-1}$, seguida do carvão ativado (0,4 e 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$), resina de troca iônica (0,48 $\mu\text{g g}^{-1}$ de estrona), quitina (0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$ de estrona) e quitosana (0,035 $\mu\text{g g}^{-1}$ de estrona).

Há estudos em que a atenção tem sido focada na utilização de casca de soja (LASZLO & DINTZIS, 1994; MARSHALL *et al.*, 1999; GNANASAMBANDAM & PROCTOR, 1997) e de arroz (MIMURA *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2008) como material adsorvente com o intuito de agregar valor a este subproduto na remoção de íons metálicos, e corantes têxteis. Esses materiais são subprodutos de grande volume na região sul do país, onde a produção da soja e arroz se destaca economicamente.

Dessa forma, a busca por materiais adsorventes alternativos, como os subprodutos regionais, torna-se bastante atrativa para aplicação na remoção de microcontaminantes.

2.5 IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DA CASCA DE ARROZ E DA CASCA DE SOJA

2.5.1 Casca de arroz

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento, a área destinada para produção de arroz corresponde a 5,43% da área de grãos plantada no Brasil, obtendo-se, na safra de 2014/2015, 12,44 milhões de toneladas de grãos de arroz (CONAB, 2016).

A região sul do Brasil, de acordo com o Ministério da Agricultura (2016-c), é responsável por 54% da produção nacional utilizando o cultivo de arroz irrigado, estando em primeiro lugar o estado do Rio grande do Sul e em segundo lugar Santa Catarina, que utiliza sistema pré-germinado por cultivo irrigado. A área de plantio com arroz sequeiro é predominante em terras altas, que estão localizadas na região Centro-Oeste (Mato Grosso e Goiás), Nordeste (Piauí e Maranhão) e Norte (Pará e Rondônia) (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2016-c). A distribuição geográfica da produção do arroz no Brasil é apresentada na Figura 2.7.

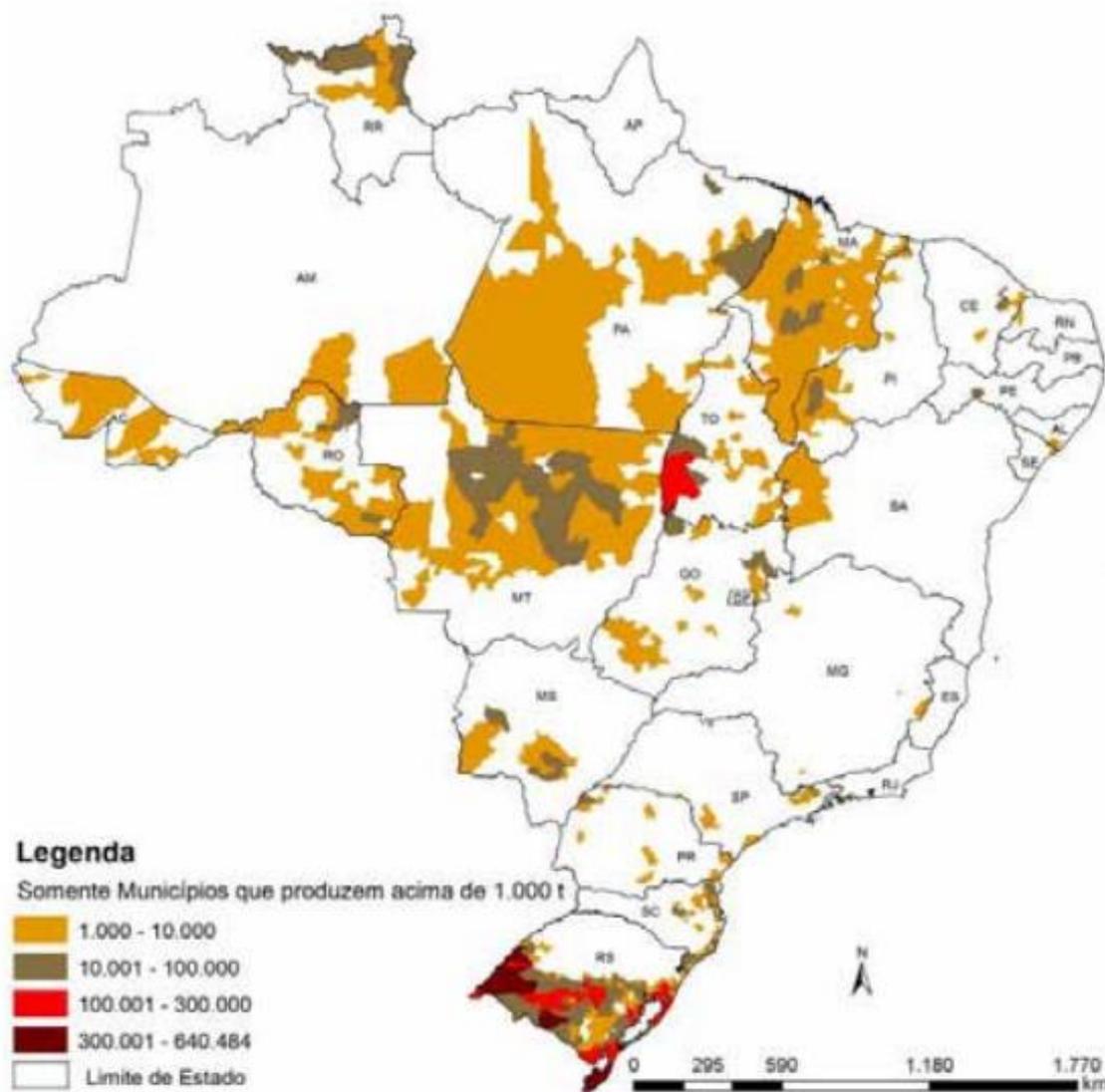


Figura 2.7 – Mapa de produção de arroz no Brasil em toneladas (CONAB, 2016).

O arroz é um dos cereais mais consumidos do mundo e integrante do principal prato brasileiro (arroz com feijão). Além do consumo direto do grão, o arroz também é utilizado na produção de cereais matinais, flocos de arroz, biscoitos, saquês, dentre outros (A FEIRA, 2016). O Brasil tornou-se autossuficiente na produção a partir da safra de 2003/2004 (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2016-c).

A principal utilização da casca de arroz baseia-se no seu poder calorífico, 30 % superior ao da madeira, sendo assim um subproduto com boas características para combustível em fornos, fornalhas e caldeiras (A FEIRA, 2016). Outra característica da casca de arroz é o seu teor elevado de sílica e baixas propriedades nutritivas, sendo imprópria para a fabricação como ração animal (ALMEIDA, 2010).

Revisão Bibliográfica

Como a casca de arroz é gerada em grande quantidade no país e não possui uma aplicação que lhe conceda um alto valor agregado, estudos para aplicação deste subproduto como material adsorvente vêm sendo realizados, por exemplo para a aplicação em tratamentos de efluentes. Foi observado na literatura o uso da casca de arroz na remoção fosfato (MOR *et al.*, 2016; SELIEM, *et al.*, 2016; YADAV *et al.*, 2015), nitrato (KATAL *et al.*, 2012), metais (GEORGIEVA *et al.*, 2015; MASOUMI *et al.*, 2016; TAVLIEVA *et al.*, 2015; SRIVASTAVA *et al.*, 2009), corantes (MASOUMI *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2013; CHAKRABORTY *et al.*, 2011), herbicidas (ABIGAIL M. & CHIDAMBARAM, 2016), composto de enxofre (CALVACANTI *et al.*, 2015), dentre outros. Esta diversificação de efluentes tratados pelo uso da casca de arroz ressalta a importância da continuidade de estudos deste material com potencial adsorvente.

2.5.2 Casca de soja

A casca de soja é um subproduto gerado em grande quantidade no Brasil. Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2016) o país é o segundo maior produtor de grãos de soja, com 95,1 milhões de toneladas na safra 2014/2015, estando atrás apenas dos Estados Unidos, com produção de 108 milhões de toneladas.

De acordo com o Ministério da Agricultura (2016-b) a soja corresponde a 49% da área plantada em grãos do país, sendo a cultura agrícola brasileira que mais cresceu nas últimas 3 décadas. O estado do Mato Grosso é o maior produtor, com 28 milhões de toneladas, seguido pelo estado do Paraná, com 17,1 milhões de toneladas, e em terceiro o Rio Grande do Sul, com 14,88 milhões de toneladas na safra 2014/2015 (CONAB, 2016; EMBRAPA, 2016). A Figura 2.8 apresenta o mapa de produção agrícola de soja.

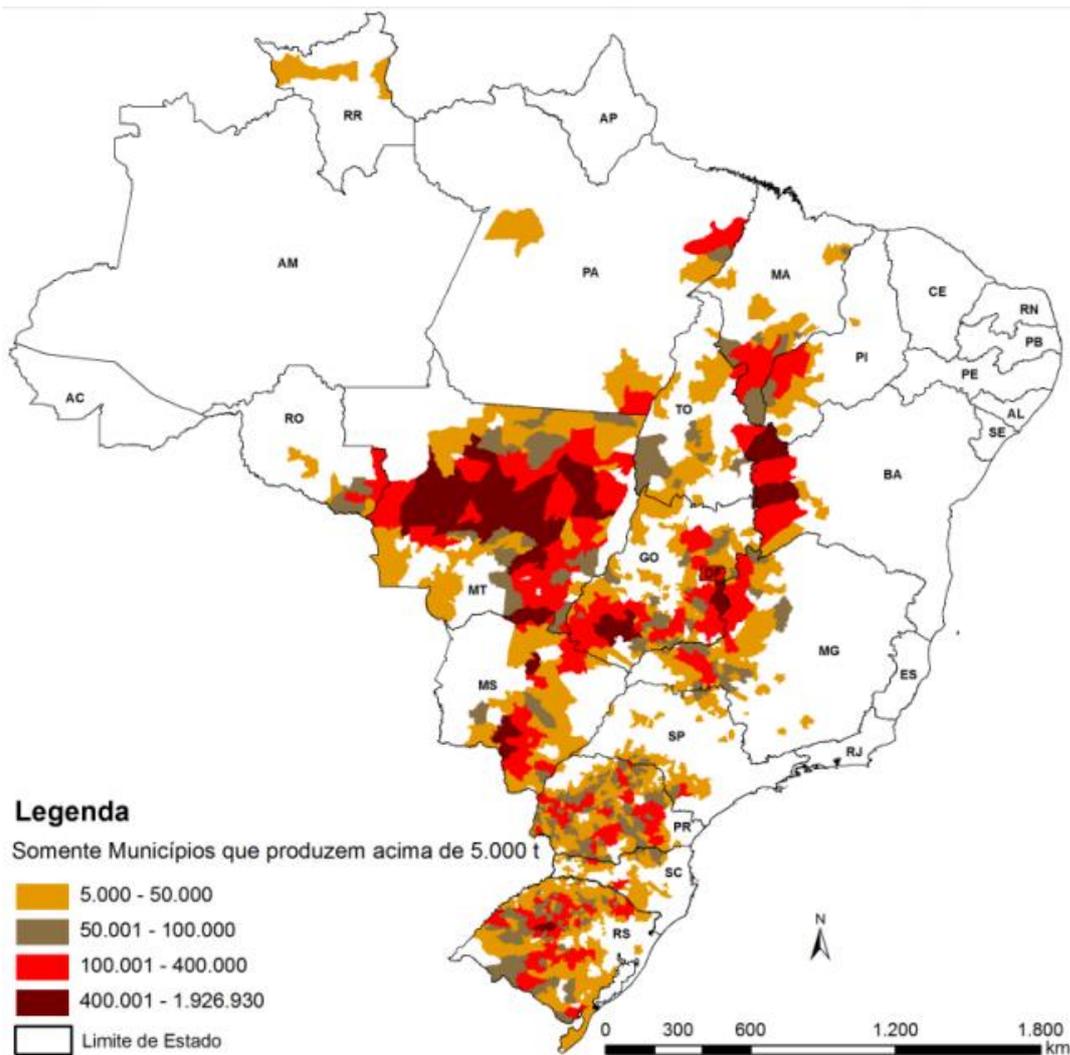


Figura 2.8 – Mapa de produção de soja no Brasil em toneladas (CONAB, 2016).

A aplicação do grão da soja é diversificada, sendo utilizada desde produtos para alimentação como óleos, temperos, margarina, leite e sucos, bem como matéria-prima para produção de biodiesel e indústrias de cosméticos, farmacêutica, veterinária, de vernizes e tintas, plásticos, dentre outros (APROSOJA, 2016).

O Brasil é um grande exportador de grãos de soja, contudo cerca de 39,94 milhões de toneladas de soja por ano são processados no país (EMBRAPA, 2016). Como subproduto é obtido a casca de soja, que corresponde a aproximadamente 8-10% da massa total do grão (JIA *et al.*, 2011), sendo normalmente destinada à alimentação animal (MARSHALL *et al.*, 1999).

Estudos vêm sendo realizados para aplicação deste subproduto como material adsorvente em sistemas de tratamentos de diversos tipos de efluentes. O subproduto apresentou potencial na remoção de diversos tipos de corantes (GONG *et al.*, 2008;

Revisão Bibliográfica

GIRGIS *et al.*, 2011; ARAMI *et al.*, 2006; HONORIO *et al.*, 2015; HONORIO, 2013) e metais (JIA *et al.*, 2011; MARSHALL & WARTELLE, 2006; MARSHALL *et al.*, 1999; WARTELLE & MARSHALL, 2000; MARSHALL & JOHNS, 1996).

Dessa forma, tendo em vista a grande disponibilidade do material e seu potencial como adsorvente no tratamento de diversos efluentes, a casca de soja se apresenta como um subproduto promissor e com interessantes características para outros estudos na aplicação na remoção de micropoluentes.

2.6 QUANTIFICAÇÃO DE HORMÔNIOS

Segundo Lopes (2007) e Cordeiro (2009), os hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol são substâncias pouco voláteis para quantificação por cromatografia gasosa, mas que podem ser analisadas pela utilização de cromatografia líquida ou derivação para análise por cromatografia gasosa. De fato, estudos realizados por autores que quantificam hormônios em água, ou que estudam formas de tratamento, normalmente utilizam cromatografia líquida seguida por detecção UV (CLARA *et al.*, 2004; FERNANDES *et al.*, 2011; McCALLUM *et al.*, 2008; VERBINNEN *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2010).

2.6.1 Validação da técnica

A validação de um método é o conjunto de todos os procedimentos necessários para demonstrar que um determinado método é suficiente para originar resultados com elevado grau de confiança, ao quantificar um analito em uma dada matriz biológica (ANVISA, 2003).

No Brasil há duas agências credenciadoras responsáveis por verificar a competência dos laboratórios de ensaio. As diretrizes mais relevantes que levam em conta a cromatografia líquida de alta eficiência são a Resolução - RE 899, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2003), na qual estão apresentados os parâmetros de validação para a determinação de fármacos e outras substâncias, e o DOQ-CGCRE-008, do Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO, 2003), o qual sugere uma conduta de validação, sendo aberta a interpretação e adaptação do analista de acordo com o método a ser usado.

Revisão Bibliográfica

A validação engloba a seletividade do método, a determinação dos limites de detecção e quantificação, intervalo de análise, linearidade, sensibilidade, precisão quanto à repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação, bem como a exatidão do método. Cumpridas todas as etapas do processo de validação, é importante documentar os procedimentos de forma que o método possa ser implementado de maneira clara e sem ambiguidades (INMETRO, 2003). Todos os equipamentos e materiais devem apresentar-se devidamente calibrados e os analistas devem ser qualificados e adequadamente treinados (ANVISA, 2003).

2.6.1.1 Seletividade

Está relacionada ao evento da detecção e pode ser definida como a capacidade que um método apresenta de medir exatamente os compostos de interesse em presença de outros componentes, tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz (ANVISA, 2003).

Vários testes e suas estatísticas correspondentes podem ser utilizados para o estudo da seletividade. Se a matriz da amostra sem analito ou um grupo satisfatório de amostras de referência estão disponíveis, podem ser aplicados os testes F (*Snedecor*) de homogeneidade de variâncias.

Normalmente, parte-se da hipótese de que a matriz não afeta o sinal do analito, em níveis elevados de concentração ou acima da faixa. Para provar isto, dois grupos de amostras de teste devem ser analisados, um com a matriz e o outro sem, ambos os grupos com a concentração do analito idêntica, com número de amostras paralelas maior ou igual a sete, para permitir o uso adequado dos modelos estatísticos. O teste F é realizado para verificar se as variâncias das amostras podem ser consideradas iguais, calculando-se $F_{\text{calculado}}$ como apresentado na Equação 2.12.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (2.12)$$

Em que s_1^2 e s_2^2 são as variâncias de cada amostra, com a maior variância no numerador.

O valor de F_{tabelado} pode ser determinado de acordo com o Anexo I, com (n_1-1) graus de liberdade no numerador e (n_2-1) graus de liberdade no denominador, em um nível de confiança de 95%.

Ao serem comparados podem apresentar dois casos:

Revisão Bibliográfica

(I) Se o teste $F_{calculado}$ for menor que o $F_{tabelado}$, a matriz não tem um efeito importante sobre a precisão do método na faixa de concentração em estudo.

(II) Se o teste $F_{calculado}$ for maior que o $F_{tabelado}$, sendo significativo, a matriz tem um efeito importante sobre a precisão do método na faixa de concentração em estudo.

2.6.1.2 Limite de Detecção (LD)

O limite de detecção é o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método, porém não necessariamente quantificado. Este limite pode ser estabelecido por meio da análise de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito, até o menor nível detectável (ANVISA, 2003).

De acordo com INMETRO (2003) para a validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, normalmente representada pelo sinal ruído com diferença inferior a 3 da linha de base.

A estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de 3 vezes o ruído da linha de base, sendo determinada pela Equação 2.13 (ANVISA, 2003):

$$LD = \frac{3 \cdot DP_a}{IC} \quad (2.13)$$

Em que, IC é a inclinação da curva de calibração (sensibilidade) de, no mínimo, três curvas de calibração construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação; DP_a é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y (desvio padrão do branco).

2.6.1.3 Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão de 20% e exatidão de 80 - 120 %, por meio da análise de, no mínimo, 5 (cinco) amostras de padrões, sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, 2003). Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco) (INMETRO, 2003). Pode ser expresso pela Equação 2.14(ANVISA, 2003)

$$LQ = \frac{10 \cdot DP_a}{IC} \quad (2.14)$$

2.6.1.4. Intervalo

Para qualquer método quantitativo existe uma faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade, no qual o método pode ser aplicado. Normalmente é derivado do estudo de linearidade e depende da aplicação pretendida do método, pois a faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado (INMETRO, 2003).

O intervalo é estabelecido pela confirmação de que o método apresenta exatidão, precisão e linearidade adequados quando aplicados às amostras contendo quantidades de substâncias dentro do intervalo especificado, os quais devem estar contidos no intervalo de linearidade de 80% a 120% da concentração teórica do teste (ANVISA, 2003).

2.6.1.5 Linearidade

Linearidade em uma dada faixa de concentração é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras (INMETRO, 2003), correspondendo à curva de calibração.

A linearidade é formulada como expressão matemática de acordo com a Equação 2.15, que descreve o comportamento da reta.

$$y = ax + b \quad (2.15)$$

Em que y é a resposta medida (absorbância, altura ou área do pico etc.); x é a concentração do analito; b é a interseção com o eixo y quando $x=0$ e, a é a inclinação da curva de calibração, também conhecida como sensibilidade.

Segundo Anvisa (2003) o coeficiente de correlação linear deve ser igual ou superior a 0,99, e em ensaios de dissolução o desvio menor ou igual a 20% para o LQ e o desvio menor ou igual a 15% em relação as outras concentrações da curva de calibração.

Revisão Bibliográfica

2.6.1.5.1 Sensibilidade

A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas, sendo um parâmetro que demonstra a variação da resposta obtida na leitura de amostras em função da concentração do analito. Sob o ponto de vista prático, a sensibilidade constitui o coeficiente angular expressa pela inclinação da curva de regressão linear de calibração, de acordo com a Equação 2.15 e pode ser determinada simultaneamente aos testes de linearidade (INMETRO, 2003).

2.6.1.6 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. Esta é considerada em três níveis: repetibilidade, reprodutibilidade e recuperação.

De acordo com Anvisa (2003), a repetibilidade verifica a proximidade dos dados na mesma corrida e em dias diferentes, mas em mesmo laboratório. A reprodutibilidade é determinada quando a análise é validada em laboratórios diferentes, e a recuperação é determinada quando as amostras passam por um tratamento prévio (exemplo: extração com solvente orgânico) antes de serem sujeitas aos métodos instrumentais de análise (INMETRO, 2003; ANVISA, 2003).

A precisão de um método analítico pode ser expressa como desvio padrão relativo (DPR). Ambas, repetitividade e reprodutibilidade, são geralmente dependentes da concentração do analito e, desse modo, devem ser determinadas para um diferente número de concentrações (INMETRO, 2003). A Equação 2.16 apresenta o cálculo do desvio padrão relativo:

$$DPR = 100 \cdot \frac{DP_a}{CMD} \quad (2.16)$$

Em que, DP_a é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

2.6.1.6.1 Repetibilidade

De acordo com a Anvisa (2003) a repetibilidade deve ser determinada em intracorridas e em intercorridas, que são a concordância entre os resultados dentro de um curto período de tempo com o mesmo analista e mesma instrumentação, mesmo local e mesmo procedimento de medição, e a concordância entre os resultados do mesmo laboratório, mas obtidos em dias diferentes, respectivamente.

Para tanto, sete ou mais repetições devem ser realizadas para o cálculo do desvio padrão em cada concentração (INMETRO, 2003), não se admitindo valores superiores a 15%, exceto para o limite inferior de quantificação, para o qual se admite valores menores ou iguais a 20%, segundo a equação do desvio padrão relativo (ANVISA, 2003).

2.6.1.6.2 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade é também conhecida como a precisão inter-laboratorial, também definida como a concordância entre os resultados obtidos em laboratórios diferentes como em estudos colaborativos, geralmente aplicados à padronização de metodologia analítica, sendo exigido apenas em metodologias oficiais (INMETRO, 2003). Os procedimentos para validação quanto a reprodutibilidade seguem a mesma sequência da validação quanto a repetibilidade, no entanto, são realizados em laboratórios diferentes e comparados para garantia da precisão.

2.6.1.6.3 Recuperação

O procedimento de extração em um método analítico é validado por sua eficiência na recuperação do analito, os quais são almejadas porcentagens próximas a 100%. No entanto, valores menores também são admitidos, desde que a recuperação seja precisa e exata (ANVISA, 2003).

Este teste deve ser realizado comparando-se os resultados analíticos de amostras extraídas a partir de três concentrações (baixa, média e alta), contemplando a faixa de linearidade do método, com os resultados obtidos com soluções padrão não extraídas, que representam 100% de recuperação, sendo calculada a recuperação em função da relação de área do padrão extraído e não extraído (ANVISA, 2003).

2.6.1.7 Exatidão

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados e um valor aceito como referência (INMETRO, 2003). Segundo a Anvisa (2003), a exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade e do intervalo e da seletividade do mesmo, fazendo uso de no mínimo três concentrações (baixa, média e alta) com cinco determinações por concentração, contemplando a faixa de variação do procedimento. Ambos os órgãos regulamentadores apresentam a exatidão expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, como apresentado na Equação 2.17:

$$\text{Exatidão} = 100 \cdot \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \quad (2.17)$$

A Equação 2.17 apresenta a exatidão do método por meio do erro relativo expresso em porcentagem. A exatidão deve ser determinada em uma mesma corrida analítica (exatidão intracorrída) e em corridas diferentes (exatidão intercorridas) e o desvio não deve exceder 15%, exceto para o limite de quantificação, para o qual se admite desvios menores ou iguais a 20% (ANVISA, 2003). Segundo INMETRO (2003), a exatidão do método também pode ser obtida por um teste de hipótese, cálculo do índice Z e erro normalizado.

A presente revisão da literatura auxiliou na compreensão das técnicas de quantificação e de remoção por adsorção dos hormônios presentes na suinocultura. Pode-se observar que estudos envolvendo disruptores endócrinos vêm ganhando espaço à medida que são provados seus impactos no ambiente e principalmente o seu impacto à saúde humana. Nessa revisão também se pode observar quão grande é a problemática da geração de efluentes em matrizeira no sul do Brasil, sobretudo diante da vasta produção de carne de suínos, suínos nessa região.

É relevante ressaltar a importância do presente estudo no controle e preservação da qualidade da água.

Foi verificado o grande potencial produtivo da casca de soja e a casca de arroz no Brasil. Estudos utilizando esses biossorbentes vêm sendo realizados devido ao potencial de adsorção observado frente a certas espécies de poluentes.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, reagentes e instrumentos de análise utilizados no presente trabalho. São apresentados o desenvolvimento e validação do método cromatográfico (HPLC) empregado, bem como as análises efetuadas para a caracterização dos adsorventes. Para o tratamento proposto, são apresentadas as etapas do estudo, contemplando a determinação das melhores condições de operação da adsorção, seguida do estudo em sistema monocomponente e multicomponente, com a aplicação de modelos estudados na revisão bibliográfica. Por fim, são apresentadas as análises de caracterização do efluente real de uma suinocultura local, bem como o estudo realizado da adsorção utilizando este efluente.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a realização do trabalho foram utilizados os hormônios estriol (Teor: 97%), 17 β -estradiol (Teor: 98%) e estrona (Teor: 99%) da Sigma Aldrich, bem como acetonitrila (Teor: 99,9%), álcool metílico (Teor: 99,8%) e isopropanol, todos com grau HPLC.

Os materiais adsorventes utilizados, casca de arroz e de soja *in natura*, foram gentilmente fornecidos por agroindústrias da região sudoeste do Paraná.

A coluna utilizada no cromatógrafo para análise de hormônios foi a coluna HPLC HyperCloneTM ODS (C18) 5 μ m, 120 Å, taxa de carbono 10%, faixa de pH 2,0-7,5, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de espessura, e pressão máxima de 3500 psi (Phenomenex). Essa coluna se manteve acoplada a um Holder Security Guard Universal utilizando cartucho pré-coluna C18 de 4 mm por 3 mm.

A filtração das amostras era realizada em membranas de éster de celulose 0,45 μ m de diâmetro de poro.

Balanças e pipetas utilizadas eram devidamente calibradas antes de serem utilizadas, e sua verificação era realizada rotineiramente, por meio de conferências com pesos de calibração e pesagens de volumes variados obtidos com a micropipeta.

3.2 LAVAGEM DE VIDRARIAS E MATERIAIS

Todo material utilizado nos experimentos foi mantido separado e submetido a lavagens com uma solução de peróxido de hidrogênio (10%) e detergente Extran (10%) em água (80%) por 24 horas, enxaguadas em água corrente abundantemente, e na sequência enxaguadas em água deionizada e em água ultrapura (Milli-Q).

Materiais pequenos como ponteiros, micro tubos *ependorfs* e vials eram submetidos à ultrassom por 30 minutos em água ultrapura (Milli-Q) no final da lavagem.

3.3 SOLUÇÕES E EFLUENTE

Para a realização dos ensaios de validação foram preparadas as soluções de branco (matriz da casca de arroz e da casca de soja sem os analitos). No preparo do branco das cascas, foram pesados 0,3 g de biomassa *in natura*, granulometria mista, colocados em contato com 25 mL de água ultrapura (Milli-Q) em frascos tampados, os quais foram mantidos em incubadora de agitação orbital a 200 rpm (Marconi – MA 420), por 24 horas em temperatura ambiente (25-35 °C) e a solução obtida filtrada em membranas de éster de celulose 0,45 µm. Estas condições foram determinadas tendo por base a maior rotação, massa de adsorvente por volume de solução e tempo de contato dos ensaios de adsorção, representando a maior quantidade de interferente da biomassa.

As soluções padrões de hormônios foram preparadas na concentração de 1000 mg L⁻¹, separadamente, sendo pesados 0,01 g de analito e dissolvido em 10 mL de álcool metílico grau HPLC, e posteriormente armazenadas no *freezer* em frascos âmbar por no máximo 10 dias, de acordo com o estabelecido por Cordeiro (2009).

As fases móveis utilizadas no HPLC para separação e quantificação de hormônios foram previamente preparadas, sendo a água ultrapura (Milli-Q) aquecida até ponto de fervura e a acetonitrila e o isopropanol submetidos a banho em ultrassom por 90 minutos. Estes procedimentos foram realizados para minimizar a formação de bolhas.

Soluções de controle de qualidade eram utilizadas em todas as etapas de quantificação dos hormônios após a técnica validada. As soluções foram preparadas nas concentrações de 1, 4 e 8 mg L⁻¹, a partir da mistura da solução padrão em água

Materiais e Métodos

ultrapura (Milli-Q), contendo os três hormônios, para leitura periódica e verificação da precisão e exatidão na quantificação dos analitos nas amostras.

O efluente para ensaios de adsorção foi coletado em um sistema de tratamento completo, em uma granja de matrizeiras situada na região sudoeste do Paraná, sendo armazenado em frasco âmbar e analisado em 2 dias.

3.4 METODOLOGIA

O desenvolvimento dos experimentos foi conduzido pelas etapas representadas no fluxograma da Figura 3.1.

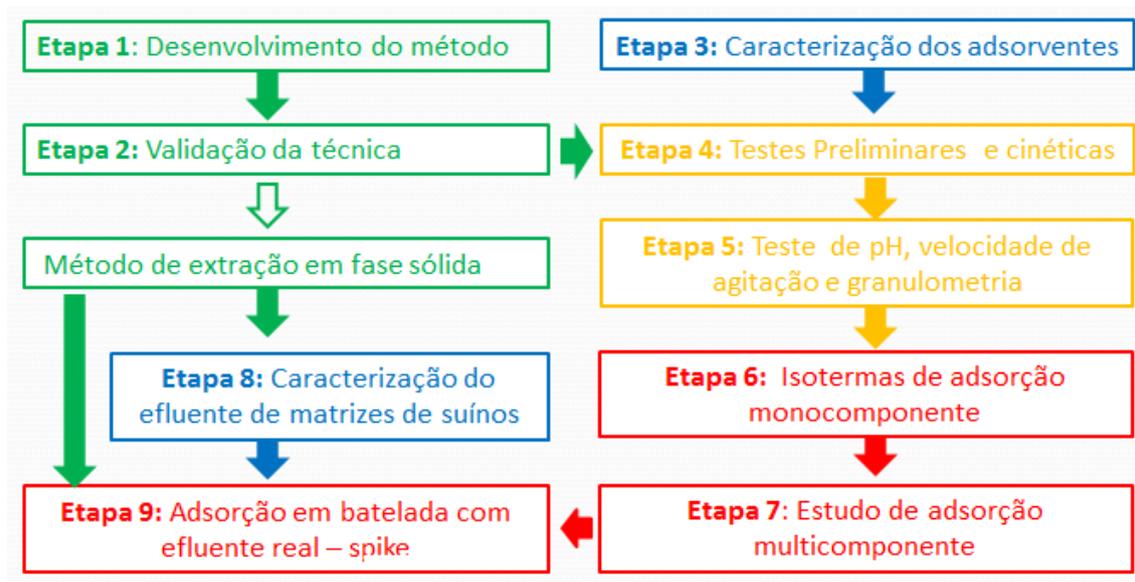


Figura 3.1 – Fluxograma de atividades

3.4.1 Etapa 1: Desenvolvimento do Método

A quantificação dos hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol foi realizada utilizando a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV (Varian 920- LC) equipado com um amostrador automático, uma bomba de gradiente quaternário e com o *software* de cromatografia GalaxieTM. As análises foram feitas após a injeção de um volume de amostra de 20 μL , sob vazão de 0,7 mL min^{-1} (FERNANDES *et al.*, 2011).

Na literatura, normalmente os autores reportam estudos destes hormônios em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}), o que requer que todas as amostras aquosas sejam extraídas em fase sólida e eluídas em solventes (VERBINNEN *et al.*, 2010) para

Materiais e Métodos

a quantificação em HPLC. A fim de reduzir os custos com a utilização de cartuchos para extração em fase sólida, o presente estudo empregou em seus experimentos altas concentrações de hormônios (mg L^{-1}) com o intuito de determinar as melhores condições do adsorvente na remoção dos mesmos. Nos experimentos para altas concentrações de hormônios (mg L^{-1}), as amostras eram preparadas em água ultrapura (Milli-Q) e quantificadas diretamente por HPLC, análogo ao realizado por Patel *et al.*, (2015).

Para determinação de hormônios em concentrações altas (mg L^{-1}), as fases móveis utilizadas foram acetonitrila:água (65:35, 55:45, 50:50, 45:55, 40:60, 35:65 v/v), de acordo com o trabalho de Verbinnen *et al.* (2010), sobre potencial para eluir os hormônios.

Para a escolha da fase móvel foi preparada uma solução, a partir das soluções padrão e água ultrapura (Milli-Q), contendo os três hormônios na concentração de 3 mg L^{-1} . As fases móveis foram variadas e a identificação do pico, seletividade, altura de pico e tempo de retenção foram analisados simultaneamente para a determinação da fase móvel em eluição isocrática.

O equipamento (HPLC) utilizado permite a análise de todas as amostras em dois comprimentos de onda. A literatura apresenta os comprimentos de onda 280 nm (FENG *et al.*, 2010; FERNANDES *et al.*, 2011; McCALLUM *et al.*, 2008) e 225 nm (CLARA *et al.*, 2004), utilizados na detecção dos hormônios estudados. Foram obtidos os máximos de absorção utilizados pelos autores por meio de um espectro de absorção molecular na faixa espectral de 200 a 400 nm, para cada hormônio na concentração de 3 mg L^{-1} , por espectrofotometria no visível, usando cubetas de quartzo em um espectrofotômetro Shimadzu SS-550. O máximo de absorção foi verificado para todas as proporções de fase móvel, bem como somente em água ultrapura (Milli-Q). Foi comparada também, a intensidade dos picos de uma solução contendo os três hormônios, nos comprimentos de onda apresentados na literatura na concentração de 10 mg L^{-1} para cada hormônio, em fase móvel 45% de acetonitrila.

De acordo com Collins *et al.* (2006), deve-se usar como solvente da amostra, a fase de eluição do método utilizado. Dessa forma, na preparação das amostras foram utilizadas as mesmas porcentagens da fase móvel para quantificação, sendo mantidas as proporções de acetonitrila:água conforme testado na fase móvel. Este procedimento se manteve para a leitura de todas as amostras e também em todas as etapas de estudo.

3.4.2 Etapa 2: Validação da Técnica

A validação do método seguiu as recomendações descritas na Resolução RE899 da ANVISA (2003), e no DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (2003), de acordo com a revisão bibliográfica apresentada.

Os testes de separação e quantificação dos hormônios foram realizados em HPLC-UV em coluna C₁₈, comprimento de onda 225 nm, com fase móvel de 45% acetonitrila grau HPLC e 55% água purificada (Milli-Q), em análises com duração de 16 minutos, de acordo com o determinado nos experimentos realizados na etapa 1 no desenvolvimento do método (Figura 3.2).

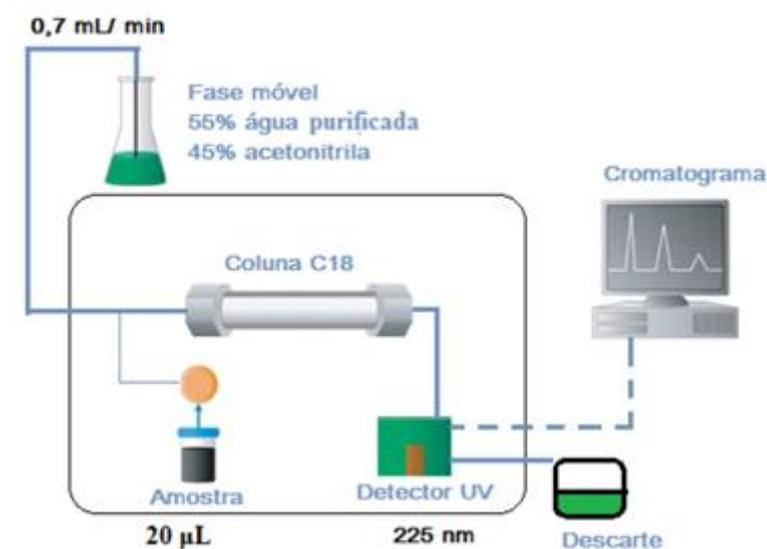


Figura 3.2 – Fluxograma do procedimento de quantificação dos hormônios em HPLC

3.4.2.1 Seletividade

Sete amostras de analitos contendo os três hormônios (estrona, 17 β -estradiol e estríol) foram preparadas em micro tubos *ependorfs* partindo da solução padrão e utilizando o branco, tanto para a casca de soja como para a casca de arroz, em concentrações baixa, média e alta (3, 6 e 9 mg L⁻¹). As amostras foram quantificadas e comparadas com sete amostras preparadas em micro tubos *ependorf* a partir da solução padrão e água ultrapura (Milli-Q), na mesma concentração e quantificadas analogamente. Para a comparação foi utilizado o teste *F* (*Snedecor*), Equação 2.12, para as três concentrações.

Materiais e Métodos

3.4.2.2 Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

Em um primeiro momento foram determinados os picos de absorção visualmente, a partir de cinco soluções padrões distintas em 14 níveis de concentrações dos analitos ($0,05$ a $1,3 \text{ mg L}^{-1}$), preparadas em micro tubos *ependorfs* com água ultrapura (Milli-Q), a partir da solução padrão de 1000 mg L^{-1} de álcool metílico. Para cada hormônio (estrona, 17β -estradiol e estriol) foram determinadas as absorbâncias e verificado o LD e LQ, sendo três vezes e dez vezes superiores às absorbâncias medidas na linha de base nas regiões que antecedem e sucedem os picos dos hormônios, respectivamente. Para confirmar a observação visual, de acordo com o cálculo de estimativa de LD e LQ apresentado pela ANVISA (2003), os desvios padrões das absorbâncias de 7 brancos (soja e arroz) foram determinados, para cada faixa de leitura (região de picos dos hormônios), e juntamente com a sensibilidade obtida da curva de calibração foram determinados o LD e LQ, de acordo com o descrito pelas Equações 2.13 e 2.14, respectivamente. Para o LQ, foi calculada a precisão de modo a garantir 20%, e exatidão na faixa desejada entre 80 - 120 %.

3.4.2.3 Intervalo

O intervalo foi expresso pelo limite de quantificação até o maior valor de concentração em que os hormônios possuem solubilidade em água (13 mg L^{-1} de acordo com LAI *et al.*, 2000), apresentando linearidade. A exatidão do intervalo foi verificada preparando soluções de hormônios com concentrações de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ a 13 mg L^{-1} , partindo da solução padrão de 1000 mg L^{-1} de álcool metílico e água ultrapura (Milli-Q), quantificadas com no mínimo 3 amostras para cada nível de concentração, e atendendo à faixa de 80% a 120%, e precisão de 15%.

3.4.2.4 Linearidade (curva de calibração) e Sensibilidade

A linearidade e a sensibilidade foram determinadas utilizando 10 níveis de concentrações variadas, com no mínimo três amostras para cada nível de concentração. Em micro tubos *ependorfs*, foram preparadas concentrações de hormônios de 1 a 10 mg L^{-1} , partindo da solução padrão de 1000 mg L^{-1} e água ultrapura (Milli-Q), sendo estas amostras na sequência quantificadas no cromatógrafo líquido. A média pontual

Materiais e Métodos

das curvas foi representada em gráfico e a equação da curva de calibração foi determinada de acordo com a Equação 2.15, pelo *software* de cromatografia Galaxie™. O coeficiente de correlação linear e os desvios foram mantidos nos parâmetros exigidos pela norma, 0,99 e 15%, respectivamente. A sensibilidade é dada pela inclinação da curva, diretamente obtida da equação da curva de calibração.

3.4.2.5 Precisão

3.4.2.5.1 Repetibilidade

A repetibilidade do método foi determinada a partir da análise de sete determinações distintas em cada concentração da linearidade (1 a 10 mg L⁻¹). Análogo ao preparo dos pontos da curva de calibração, as amostras foram quantificadas e o desvio padrão bem como a concentração média em cada nível foram determinados e aplicados na Equação 2.16. A precisão foi mantida com valores inferiores a 15%, exceto para o nível no limite inferior de quantificação que foram admitidos valores menores ou iguais a 20%.

3.4.2.5.2 Recuperação

Foi avaliada a eficiência na recuperação do analito nos experimentos de concentração de amostras por extração em fase sólida. As amostras extraídas a partir de três concentrações (baixa, média e alta) foram analisadas em duplicata, contemplando a faixa de linearidade do método. A recuperação foi calculada em função da relação de área do padrão extraído e não extraído (ANVISA, 2003).

3.4.2.5.2.1 Método de extração em fase sólida – SPE

A extração em fase sólida foi realizada utilizando um cartucho contendo um solvente apropriado para reter o analito que era então eluído com o solvente específico. A SPE envolveu basicamente quatro etapas: (1) condicionamento do cartucho: uso de solvente adequado, para tornar os sítios ativos disponíveis e para ajustar as forças dos

Materiais e Métodos

solventes de eluição com o solvente da amostra; (2) extração dos analitos da amostra; (3) lavagem do cartucho, para eliminar possíveis interferentes e (4) eluição dos analitos de interesse para posterior análise.

Foi utilizado o cartucho C18 (Supelclean™ ENVI™ 18- Supelco Analytical) em sistema Manifold, de acordo com o procedimento descrito por Verbinnen *et al.* (2010). Os autores estudaram vários cartuchos e condições de extração, e determinaram a melhor forma de SPE para os hormônios.

Como proposto por Verbinnen *et al.* (2010), o condicionamento do cartucho foi realizado com 5 mL de álcool metílico, 7 mL de acetonitrila e 5 mL de água ultrapura (Milli-Q). Posteriormente, foi eluído 200 mL de amostra com o analito. A lavagem foi realizada com 5 mL de água ultrapura (Milli-Q) e os analitos foram eluídos em 6 mL de acetonitrila para análise.

Leituras em HPLC-UV de acordo com a metodologia validada, foram realizadas para verificar se o analito se encontrava na faixa de concentração aceitável. A SPE pelo cartucho e metodologia proposta foi aceita por atingir os percentuais de recuperação aceitáveis para métodos cromatográficos, situada entre 70 e 120% (BARCELÓ *et al.*, 2001).

3.4.2.6 Exatidão

Foram preparados, em micro tubos *ependorfs*, soluções em dez níveis de concentração (1 a 10 mg L⁻¹) com cinco determinações distintas em cada nível, as quais foram obtidas a partir de cinco soluções padrão e água ultrapura (Milli-Q). As amostras foram quantificadas, e as concentrações determinadas para utilização na Equação 2.17, a qual expressa a exatidão do método por meio do erro relativo em porcentagem. A exatidão foi mantida nos limites inferior e superior com máxima de 20% de desvio, e 15% para as concentrações intermediárias analisadas. Esta etapa foi realizada duas vezes em dias diferentes para garantir a exatidão intra-corridas e inter-corridas.

3.4.2.7 Teste de filtragem

Para verificar a influência na filtragem das amostras, em duplicata, foram preparadas amostras com concentração de 5 mg L⁻¹. Parte das amostras foi submetida a filtragem em membrana de éster de celulose 0,45 µm e parte não passou por nenhum

Materiais e Métodos

processo. Foram realizadas leituras em HPLC das amostras filtradas e não filtradas para verificar se haveria interferência na quantificação de hormônio.

3.4.2.8 Teste de degradação

De acordo com o apresentado na revisão bibliográfica, os hormônios estrona, 17β -estradiol possuem tempo de meia-vida de 2 a 3 dias, e o estriol, 3 a 4 dias (GUIMARÃES, 2008). Dessa forma, foi avaliada a degradação dos hormônios nas condições do sistema de adsorção em batelada em 24 h, tempo máximo utilizado nos experimentos para adsorção, seguida de sua leitura. Amostras monocomponente e multicomponente dos hormônios (25 mL), em duplicata, foram preparadas em concentrações baixa, média e alta (2, 6 e 10 mg L⁻¹), mantidas em incubadora com agitação orbital a 150 rpm e temperatura ambiente (30 °C), sem ajuste de pH da solução, e em seguida quantificadas em HPLC.

3.4.3 Etapa 3: Caracterização dos adsorventes

Para a caracterização das biomassas foram determinadas análises de: umidade, tamanho de partícula, ponto de carga zero, morfologia, características texturais, grupos cristalinos e natureza química.

A caracterização dos materiais adsorventes casca de arroz e casca de soja foi realizada com a biomassa *in natura* e após prévia lavagem. A biomassa lavada passou pelo processo de três enxágues em água ultrapura (Milli-Q) e secagem em estufa com circulação de ar na temperatura de 50 °C até peso constante.

3.4.3.1 Umidade – perda por dessecação

O processo mais usual para a determinação da umidade é o aquecimento direto da amostra. Para o teste de umidade são normalmente empregados os métodos para análise de alimentos apresentados pelo Instituto Adolfo Lutz (LUTZ, 2008).

Em uma placa de petri, foram pesados separadamente 3 gramas de casca de arroz e de casca de soja, *in natura* e lavadas, em duplicata, colocadas em estufa a 105 °C até peso constante. Após secagem, a biomassa foi colocada no dessecador para resfriar e posteriormente repesada. A umidade foi determinada de acordo com a Equação (3.1):

$$Umidade = \frac{100 * N_u}{P_u} \quad (3.1)$$

Em que N_u é o número de gramas de umidade e P_u é a massa da amostra úmida, ambos em gramas.

3.4.3.2 Distribuição granulométrica

Para a determinação da distribuição granulométrica o material foi passado por malhas progressivamente menores até que o tamanho da partícula estivesse compreendido entre a medida da malha em que o material ficou retido e a da malha imediatamente anterior. O tamanho de partícula retida em cada peneira foi obtido pela média aritmética das aberturas destas malhas (GOMIDE, 1983).

Foram caracterizadas as cascas de arroz e casca de soja, *in natura* e após prévia lavagem. Para cada biomassa, 200 g foram colocados no topo de um conjunto de peneiras (12, 14, 16, 20, 28, 32, 35, 42, 48, 80, 100, 200, 270 e 325 mesh, marca Bertel) sobre o equipamento vibrador, sobrepondo-as em ordem crescente de abertura das malhas e tampadas, para 15 min de peneiramento (GOMIDE, 1983).

Para cada peneira a massa foi pesada e a fração retida obtida empregando a Equação (3.2) (GOMIDE, 1983):

$$PR_i = (P_{i2} - P_{i1}) \quad (3.2)$$

Em que PR_i é a massa retida na peneira i , P_{i2} é a massa da peneira i mais a fração retida, e P_{i1} é a massa da peneira i , todos em gramas.

A porcentagem do adsorvente retido em cada peneira foi calculada utilizando a Equação (3.3).

$$\%R = (PR_i \times 100) / P_t \quad (3.3)$$

Em que $\%R$ é a porcentagem retida em cada peneira e P_t é a massa da amostra em gramas.

A determinação das frações das cascas em cada peneira, fornecia duas caracterizações, quanto ao tipo do sólido particulado (GOMIDE, 1983) e o diâmetro de Sauter (MASSARANI, 1984).

Segundo Gomide (1983) os sólidos particulados podem ser classificados em cinco tipos, sendo chamado pós, as partículas de 1 μm até 0,5 mm, sólidos granulares de 0,5 a

Materiais e Métodos

10 mm e blocos acima de 1 cm. São blocos pequenos sólidos de 1 a 5 cm, blocos médios de 5 a 15 cm, e blocos grandes acima de 15 cm.

De acordo com Massarani (1984) o diâmetro médio de Sauter (\overline{D}_{st}) pode ser determinado de acordo com as Equações 3.4, 3.5 e 3.6.

$$\overline{D}_{st} = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{\Delta X_i}{D_i} \right)} \quad (3.4)$$

$$\overline{D}_i = \frac{D_i - D_{i-1}}{2} \quad (3.5)$$

$$\Delta X_i = \frac{m_i}{M} \quad (3.6)$$

Em que (\overline{D}_{st}) é o diâmetro médio de Sauter, (ΔX_i) é a fração retida na peneira i , (\overline{D}_i) é o diâmetro médio entre as peneiras i e $i-1$, (D_i) é o diâmetro da peneira i , (D_{i-1}) é o diâmetro da peneira de abertura maior superior a peneira i , (m_i) é a massa da amostra retida sobre a peneira i (g) e (M) é a massa total da amostra (g).

3.4.3.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O procedimento utilizado para determinação do ponto de carga zero foi descrito por Regalbuto e Robles (2004), o qual determina o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. Os autores propuseram uma metodologia que consiste em colocar água em diferentes pH, em contato com o adsorvente, e comparar o pH inicial de cada solução com o pH após um determinado tempo em contato.

Para tanto, utilizaram-se 50 mg de adsorvente, granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), *in natura* e lavado, com 50 mL de água ultrapura Milli-Q, sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L⁻¹, à temperatura ambiente (25 – 30 °C), com agitação de 180 rpm em incubadora com agitação mecânica orbital, por 24 h (GUILARDUCI *et al.*, 2006; MIMURA *et al.*, 2010). O pH final de cada solução foi determinado, em duplicata.

Materiais e Métodos

O PCZ corresponde à média dos pontos nos quais o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, portanto, faixa onde a superfície se comporta como um tampão.

3.4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho determina as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes nas biomassas na faixa de 400-4000 cm^{-1} . Esta técnica é utilizada para identificar grupos funcionais de uma amostra, partindo do princípio que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, chamados de níveis vibracionais. Para cada amostra dos adsorventes, casca de arroz e casca de soja, *in natura* e lavada, foram pesadas 0,02 g de biomassa e 0,2 g de KBr, sendo macerados e prensados a 10 toneladas para formação da pastilha. Esta pastilha foi colocada no espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca BRUKER, modelo VERTEX 70V, que determina as frequências de vibrações dos grupos funcionais em transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} , por meio de 128 varreduras com velocidade de Scan de 10 KHz e abertura de 6 mm.

3.4.3.5 Difração de raios X

As análises de difração de raios X da casca de arroz e casca de soja, *in natura* e lavada, foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, no equipamento difratômetro Bruker D8 Advance. Utilizou-se uma fonte de radiação de emissão de cobre ($\text{CuK}\alpha 1,5406\text{\AA}$, 40 kV e 30 mA) e varredura de 2θ variando na faixa 5-60°.

3.4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) se produz imagem de alta resolução da superfície da amostra desejada. A casca de arroz e a casca de soja, *in natura*, foram observadas e fotografadas para visualização da superfície destas biomassas. As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM. As cascas foram colocadas sob fita adesiva dupla face de carbono em um disco, metalizado com ouro (metalizador BAL-TEC SCD 050) e posteriormente

Materiais e Métodos

acoplado no microscópio Superscan (SHIMAZDU SS-550) como fonte de elétrons, filamento de tungstênio com uma tensão de aceleração de 15 kV, de onde foram capturadas imagens dos adsorventes com magnitudes de 150 e 800 vezes.

3.4.3.7 Caracterização textural

Para a caracterização textural dos adsorventes, as amostras de casca de arroz e casca de soja, *in natura* e lavadas, foram secas por 5 horas a 80 °C e então submetidas a uma corrente de N₂ a 77 K para medições de adsorção/dessorção de N₂ em equipamento medidor de área superficial ANOVA 1200, da Quantachrome localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM. Foram determinados 41 pontos isotérmicos, sendo 20 pontos de adsorção e 21 pontos de dessorção na faixa de P/P₀=0,02-0,99. A partir dos dados obtidos das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram determinados pelo *software* do equipamento: área superficial específica pelo método BET (Brunauer – Emmett – Teller); volume de mesoporos pelos dados de dessorção com o método BJH (Barret, Joyner e Halenda); volume de microporos pelo método DR; volume total de poros e diâmetro médio de poros pelo método t-plot.

3.4.4 Etapa 4: Testes preliminares e cinéticas de adsorção

Os testes preliminares visaram a determinar se as cascas de arroz e de soja necessitavam passar por tratamento superficial antes de serem aplicadas como material adsorvente, bem como determinar a dosagem de biomassa/solução capaz de ser quantificada pelo método validado. O tempo de contato foi determinado para os três hormônios em sistema monocomponente.

Foi verificada a influência da lavagem da biomassa na quantidade adsorvida para avaliação da necessidade deste processo, pois a lavagem acrescenta um maior custo para a utilização do material adsorvente.

A determinação da dosagem das cascas de arroz e casca de soja, em testes preliminares, teve como objetivo determinar a quantidade de adsorvente a ser utilizada no sistema proposto, batelada, que permitisse quantificar as soluções inicial e remanescentes do processo de adsorção, sem necessidade de diluições ou métodos de concentração, respectivamente.

Materiais e Métodos

As cinéticas foram realizadas para determinação do tempo de contato entre as biomassas e as soluções nas bateladas de adsorção, e os modelos descritos na literatura foram aplicados para auxiliar na avaliação do comportamento do sistema.

3.4.4.1. Efeito do processo de lavagem da biomassa na adsorção

Para o estudo do efeito da biomassa previamente lavada e *in natura* na adsorção dos hormônios, uma quantidade de casca de arroz e casca de soja foi submetida a um processo de lavagem, separadamente, com três enxágues em água ultrapura (Milli-Q) e secagem em estufa com circulação de ar na temperatura de 50 °C até peso constante. Uma massa de 0,1 g de casca de arroz e de soja, *in natura* e previamente lavada, granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), foi pesada em frasco com tampa, separadamente, e colocada em contato com 25 mL de solução sem ajuste de pH, contendo hormônio (estrone, 17β-estradiol ou estriol) com aproximadamente 9 mg L⁻¹ de concentração, sistema monocomponente. Os frascos foram mantidos sob agitação orbital de 100 rpm, temperatura ambiente (25-35 °C) por 12 h, em duplicatas. Posteriormente, as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose 0,45 μm, e quantificadas de acordo com a metodologia definida em HPLC-UV, em coluna C₁₈, comprimento de onda 225 nm, com fase móvel de 45% acetonitrila grau HPLC e 55% água ultrapura (Milli-Q) em leituras com duração de 16 minutos.

A quantidade de cada hormônio removido pelo adsorvente e a % de remoção foram calculados, respectivamente, empregando as Equações 3.7 e 3.8.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C) * V}{m} \quad (3.7)$$

$$\%_{remoção} = \frac{(C_o - C) * 100}{C_o} \quad (3.8)$$

Em que C₀ é a concentração inicial de analito (mg L⁻¹); C é a concentração remanescente do analito (mg L⁻¹); q_{eq} é a quantidade adsorvida de analito no equilíbrio (mg g⁻¹); m é a massa de adsorvente (g) em base seca, e V é o volume da solução de analito em contato com o adsorvente (L).

Materiais e Métodos

3.4.4.2 Dosagem

De forma análoga ao teste de efeito da biomassa *in natura* ou lavada na adsorção (item 3.4.4.1), massas da casca de arroz e de soja na forma *in natura* (0,1 g, 0,2 g e 0,3 g), granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), foram pesadas e colocadas em contato com 25 mL de solução monocomponente dos hormônios (estrona, 17 β -estradiol e estriol) a aproximadamente 7 mg L⁻¹, sem ajuste de pH, sob agitação de 100 rpm, temperatura de 25-35 °C por 12 h, em duplicatas. Após o término do tempo de contato as amostras foram filtradas, quantificadas e calculada a quantidade adsorvida de analito no equilíbrio (q_{eq}) de acordo com a Equação 3.7.

3.4.4.3. Tempo de contato

O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio da adsorção foi avaliado retirando amostras em intervalos de tempo até 4 horas de adsorção, sob agitação de 100 rpm e temperatura de 25-35 °C. Foi utilizado 0,3 g da biomassa *in natura* para a adsorção monocomponente do estriol e do 17 β -estradiol, e 0,1g de biomassa para a adsorção monocomponente da estrona. As biomassas de granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), foram colocadas em contato com 25 mL de solução de hormônio estrona, 17 β -estradiol e estriol na concentração de 10,5, 11,3 e 8 mg L⁻¹, respectivamente, e sem ajuste de pH. As amostras, em duplicatas, foram retiradas ao longo do experimento e filtradas e quantificadas, de acordo com o descrito no item 3.4.4.1. A quantidade de analito removida pelo adsorvente foi calculada empregando a Equação 3.9.

$$q(t) = \frac{(C_0 - C(t)) * V}{m} \quad (3.9)$$

Em que, C_0 é a concentração inicial de analito (mg L⁻¹), $C(t)$ é a concentração remanescente de analito no tempo (t) (mg L⁻¹), $q(t)$ é a quantidade adsorvida de analito no tempo (t) (mg g⁻¹), m é a massa de adsorvente (g) em base seca, e V é o volume da solução de analito em contato com o adsorvente (L).

Aos dados cinéticos experimentais foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 2.2) e pseudo-segunda ordem (Equação 2.4), disponíveis na literatura. Os parâmetros dos modelos foram obtidos a partir do uso do *software*

Materiais e Métodos

Statística para Windows®, versão 7.0, método não-linear Simplex e função objetivo, soma do quadrado do erro (observado-predito)².

3.4.5 Etapa 5: Teste de pH, velocidade de agitação e granulometria

A determinação da influência dos parâmetros pH, velocidade de agitação e granulometria do adsorvente são de grande relevância para obtenção das melhores condições de operação do sistema de adsorção em batelada. No presente estudo foi analisado a adsorção dos hormônios de duas formas: em sistema monocomponente (etapa 6) e posteriormente sistema multicomponente (etapa 7). Como estes hormônios são encontrados em efluente normalmente combinados, o estudo multicomponente foi necessário. Contudo, na revisão bibliográfica, verificou-se que o 17 β -estradiol é doze vezes mais ativo do que a estrona e oitenta vezes mais do que o estriol (LARK, 1999 citado por RAIMUNDO, 2007). Assim, foram determinados estes parâmetros (pH, velocidade de agitação e granulometria) para o hormônio 17 β -estradiol, por ser o poluente mais ativo no sistema multicomponente proposto.

O pH da solução de hormônio foi estudado baseado nos resultados de pH_{PCZ} de cada material adsorvente, de modo a garantir a compreensão do comportamento da biomassa em meio ácido, neutro e básico.

A velocidade de agitação foi avaliada com o intuito de determinar a menor rotação capaz de garantir a minimização dos efeitos da camada limite no sistema adsorvato/adsorvente.

O estudo da granulometria do material adsorvente visou verificar a necessidade de se obter uma granulometria específica da biomassa para garantir a melhor capacidade de adsorção do sistema proposto.

3.4.5.1 Influência do pH

A influência do pH da solução na adsorção do 17 β -estradiol pela casca de arroz e casca de soja foi avaliada em bateladas de 4 horas, em duplicata, sob agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C. Foi utilizado 0,3 g da biomassa *in natura* com granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), para a adsorção monocomponente do 17 β -estradiol em

Materiais e Métodos

25 mL de solução de hormônio na concentração de 11 mg L^{-1} , ajustadas com adição de HCl e NaOH, em pHs variando de 2 a 12. As amostras retiradas ao final do experimento foram filtradas e quantificadas de acordo com descrito no item 3.4.4.1.

3.4.5.2 Efeito da velocidade de agitação

Para a determinação da influência velocidade de agitação, amostras, em duplicata, com 0,3 g de biomassa (casca de arroz ou casca de soja) *in natura* em granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), foram colocadas em contato com 25 mL de 17β -estradiol na concentração de 9 mg L^{-1} , sem ajuste de pH, sob agitação de 50, 100, 150 e 200 rpm e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo, até 4 horas de adsorção, filtradas e quantificadas e aplicados os dados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, de acordo com o descrito no item 3.4.4.3.

3.4.5.3 Efeito da granulometria

De forma análoga ao item 3.4.5.1, foi avaliado o efeito da granulometria com amostras em duplicata contendo 0,3 g da biomassa (casca de arroz ou casca de soja) *in natura* de diâmetro diferentes (de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), colocadas em contato com 25 mL de solução do 17β -estradiol na concentração 11 mg L^{-1} , sem ajuste de pH. Os sistemas foram mantidos sob agitação de 100 rpm e temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, em bateladas de 4 horas, sendo as amostras do sobrenadante filtradas e quantificadas de acordo com o descrito no item 3.4.4.1.

3.4.6 Etapa 6: Isotermas de adsorção monocomponente e parâmetros termodinâmicos

O estudo das isotermas juntamente com a determinação dos parâmetros termodinâmicos permitiu determinar a capacidade de adsorção do material, pela estimativa da quantidade máxima de soluto adsorvida no adsorvente. Auxiliou também

Materiais e Métodos

na identificação dos mecanismos de adsorção, esclarecendo as interações que estão ocorrendo na interface adsorvente/adsorvato (GIMBERT *et al.*, 2008). Este estudo permitiu ainda verificar a influência da temperatura no sistema de adsorção dos hormônios.

3.4.6.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas, em duplicata, nas melhores condições obtidas na etapa 4 e 5, variando a concentração inicial de hormônios de 2 a 13 mg L⁻¹. Amostras de biomassa (casca de arroz e casca de soja) *in natura* com 0,1 g em granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), foram postas em contato com 25 mL de solução monocomponente do hormônio (estrone, 17 β -estradiol e estriol), sem ajuste de pH, sob agitação de 100 rpm por 4 h nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Atingido o equilíbrio, as amostras foram retiradas, filtradas, quantificadas e calculadas as quantidades adsorvidas em equilíbrio, de acordo com o apresentado no item 3.4.4.1. Os dados de equilíbrio experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 2.5) e Freundlich (Equação 2.6), disponíveis na literatura. Os parâmetros dos modelos foram obtidos a partir do uso do *software* Estatística para Windows®, método não-linear Simplex e função objetivo, soma do quadrado do erro (observado-predito)².

3.4.6.2 Parâmetros termodinâmicos

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos possibilitou verificar se a adsorção é física ou química, se possui característica favorável e se o processo é exotérmico ou endotérmico. Para tanto, os parâmetros foram calculados para as isotermas obtidas no item 3.4.6.1 em diferentes temperaturas, de acordo com as equações 2.8 e 2.9 apresentadas na literatura em 2.4.2.3.

3.4.7 Etapa 7: Estudo de adsorção multicomponente

A realização da adsorção dos três analitos em conjunto (multicomponente) teve o intuito de verificar as quantidades adsorvidas de cada analito na presença dos demais.

Materiais e Métodos

Primeiramente foi realizado ensaio para a determinação das cinéticas, a fim de verificar possíveis mudanças no tempo de equilíbrio de cada hormônio. Posteriormente, foi determinado o equilíbrio multicomponente, em três temperaturas, e realizado o estudo de modelos ternários aos dados experimentais.

3.4.7.1 Cinéticas multicomponentes

Para a avaliação das cinéticas multicomponentes amostras, em duplicata, com 0,1 g de cada biomassa (casca de arroz ou casca de soja) *in natura* com granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja), foram colocadas em contato com 25 mL dos hormônios estrona, 17 β -estradiol e estriol (juntos) nas concentrações individuais de 7 mg L⁻¹ sem ajuste de pH, sob agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo até 4 horas de adsorção, filtradas e quantificadas de acordo com o descrito no item 3.4.4.3. Aos dados cinéticos experimentais foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 2.2) e pseudo-segunda ordem (Equação 2.4), disponíveis na literatura. Os parâmetros dos modelos foram obtidos a partir do uso do *software* Estatística para Windows®, versão 7.0, método não-linear Simplex e função objetivo, soma do quadrado do erro (observado-predito)².

3.4.7.2 Isotermas multicomponentes

As isotermas de adsorção foram realizadas de forma análoga à etapa 6, mantendo-se as condições: biomassa (casca de arroz ou casca de soja) *in natura* (0,1 g), tempo de contato (4 h), pH (sem ajuste), velocidade de agitação (100 rpm) e granulometria mista (diâmetro de 1,18 a 0,045 mm para a casca de arroz e de 1,4 a 0,053 mm para a casca de soja). As amostras foram colocadas em contato com 25 mL de solução multicomponente dos hormônios estrona, 17 β -estradiol e estriol nas concentrações individuais variando de 2 a 13 mg L⁻¹, e temperaturas de 25, 35 e 45 °C. As concentrações remanescentes foram quantificadas e a quantidade adsorvida em equilíbrio calculada de acordo com o descrito no item 3.4.4.1.

Materiais e Métodos

3.4.7.3 Modelos ternários

Os resultados obtidos no item 3.4.7.2 foram ajustados aos modelos ternários de Langmuir (Equação 2.10) e Langmuir-Freundlich (Equação 2.11), disponíveis na literatura, e os parâmetros dos modelos obtidos a partir do uso do *software* Maple 15, com função objetivo ponderada.

3.4.7.4 Modelos monocomponentes

Os dados obtidos no item 3.4.7.2 foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 2.5) e Freundlich (Equação 2.6), análogo ao aplicado em sistema monocomponente, e os parâmetros dos modelos obtidos a partir do uso do *software* Estatística para Windows®, método não-linear Simplex e função objetivo, soma do quadrado do erro (observado-predito)².

3.4.7.5 Parâmetros termodinâmicos

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção multicomponente foi realizado e os resultados comparados com aqueles obtidos em sistema monocomponente. Para tanto, os parâmetros foram calculados para as isotermas obtidas de acordo com o item 3.4.7.2 em diferentes temperaturas, pelas equações 2.8 e 2.9 apresentadas em 2.4.2.3.

3.4.8 Etapa 8: Caracterização do efluente de matrizes de suínos

O efluente da suinocultura é considerado um adubo de boa qualidade, e devido às suas características a legislação vigente permite sua aplicação direta ao solo, desde que atendam à Resolução SEMA nº 031 (1998). Contudo, em casos em que o esterco não é aplicado como adubo, o efluente deve ser tratado de forma a atingir os parâmetros de lançamento exigidos pela legislação (Resolução SEMA nº 031, 1998; Resolução nº 357/2005 complementada pela Resolução nº 430, 2011).

Materiais e Métodos

O efluente de matrizes de suínos foi coletado em vários estágios dos processos de tratamentos sequenciais em uma granja com 3500 matrizes, conforme fluxograma apresentado na Figura 3.3.

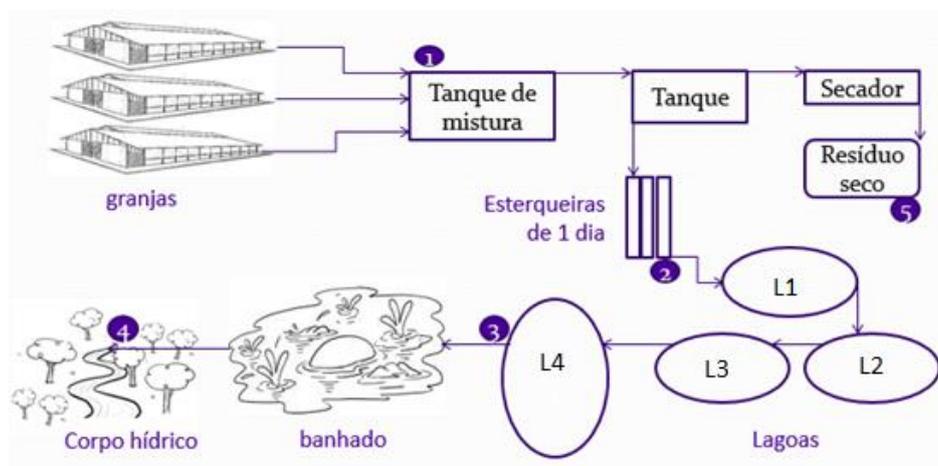


Figura 3.3 – Fluxograma do sistema de tratamento de efluente de matrizes de suínos.

A granja, na qual foi realizada a coleta, possui o sistema de tratamento que contempla: tanque de mistura (1); tanque com uma peneira que coleta o material mais grosso e encaminha para um secador; esterqueira com capacidade para um dia de efluente(2); sequência de quatro lagoas (3) e banhado. O resíduo seco da granja coletado no ponto 5 é utilizado como adubo.

Os pontos demarcados de 1 a 4 são os locais nos quais foram realizadas as coletas do efluente de matrizes de suínos. No ponto 4, em que ocorre lançamento em corpo hídrico, foi feito o acompanhamento da coleta regular de controle e monitoramento realizada pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP). Na amostra coletada foram realizadas análises de DBO (Diluição), DQO (Refluxo fechado/ampola) e pH (Eletrométrico) no laboratório do IAP. Como o empreendimento já está licenciado pelo órgão regulamentador, não são realizadas análises periódicas de todos os parâmetros contidos na legislação.

Uma amostra extra foi também coletada pela empresa responsável pela matrizeira e encaminhada ao laboratório A3Q análise de qualidade, para determinação dos seguintes parâmetros físico-químicos para controle interno: DBO, DQO, pH e sólidos sedimentáveis.

A caracterização em relação à quantidade de estrona, 17β -estradiol e estriol, foi realizada na Universidade Estadual de Maringá, laboratório LGCPA, de acordo com a metodologia validada no presente trabalho na etapa 2, utilizando SPE para concentração e HPLC-UV na quantificação dos hormônios nos pontos 1 a 4, em duplicata.

Materiais e Métodos

Para aplicação do esterco em solo, foi realizada a caracterização quanto ao pH, matéria orgânica total, nitrogênio total, P₂O₅ total, carbono total, K₂O, sendo estes parâmetros utilizados para fins de taxa de aplicação (m³/ha) de acordo com a recomendação para a cultura utilizada. Zinco e cobre também são determinados sendo admitido 2500 e 1000 mg por kg de material seco (Resolução SEMA nº 031, 1998).

O resíduo seco coletado no ponto 5 foi caracterizado no Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente na Universidade Estadual de Maringá. O resíduo seco também foi misturado ao efluente da esterqueira (ponto 2) para simulação dos sistemas convencionais de aplicação em solo. Com este efluente foi realizado processo de adsorção utilizando uma mistura com casca de arroz e outra com casca de soja, nas condições definidas de adsorção: dosagem (12 g de biomassa por litro de efluente), temperatura (25°C), velocidade de agitação (100 rpm), granulometria mista, tempo de contato de 4h. O resíduo sólido com adsorvente foi seco em estufa a 50°C e caracterizado analogamente ao resíduo seco *in natura*, com a finalidade de verificar alterações nas características do material fertilizante após processo de adsorção.

3.4.9 Etapa 9: Adsorção em batelada no efluente real - spike

Na etapa 8, após quantificação dos hormônios presentes no efluente de matrizes de suínos, foi necessário aplicar solução spike (fortificação da amostra) para verificar o comportamento da adsorção no efluente real.

A solução spike foi preparada com efluente bruto presente no tanque de mistura (ponto 1) sendo fortificada na concentração de 7 mg L⁻¹ para o estriol e 17β-estradiol, e 4 mg L⁻¹ para a estrona. Foi também preparada solução spike com efluente da esterqueira (ponto 2), para simular uma adsorção com efluente tratado para aplicação em solo. As concentrações dos hormônios utilizada para fortificar o efluente de esterqueira foram 6,5 mg L⁻¹ para o estriol e 17β-estradiol, e 3,5 mg L⁻¹ para a estrona.

As adsorções foram realizadas, em duplicata, com 0,1g de biomassa *in natura* em contato com 25 mL de solução multicomponente, sem ajuste de pH. As amostras permaneceram em incubadora com agitação orbital a 100 rpm, temperatura 25 °C, por 4 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas, e sem o procedimento de extração, foram quantificadas, e a quantidade de cada analito adsorvida em equilíbrio calculada de acordo com o descrito no item 3.4.4.1.

CAPÍTULO 4

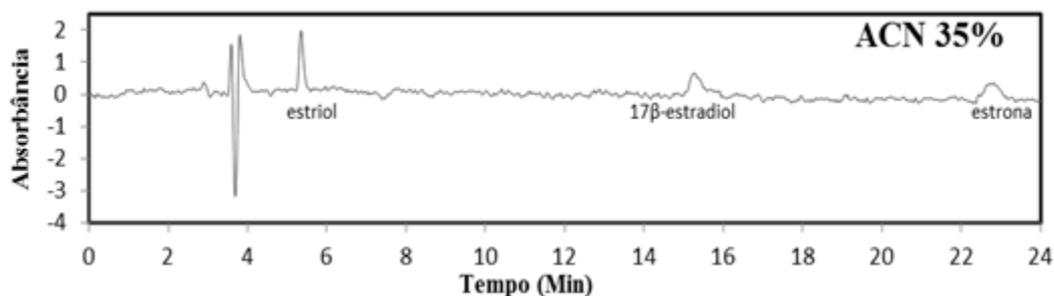
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados o desenvolvimento e validação do método cromatográfico (HPLC), bem como os resultados dos estudos de adsorção monocomponente e multicomponente do tratamento dos micropoluentes em adsorventes alternativos. São também apresentados os resultados das caracterizações dos adsorventes utilizados, bem como do efluente real utilizado para aplicação do processo de adsorção proposto.

4.1 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DOS HORMÔNIOS

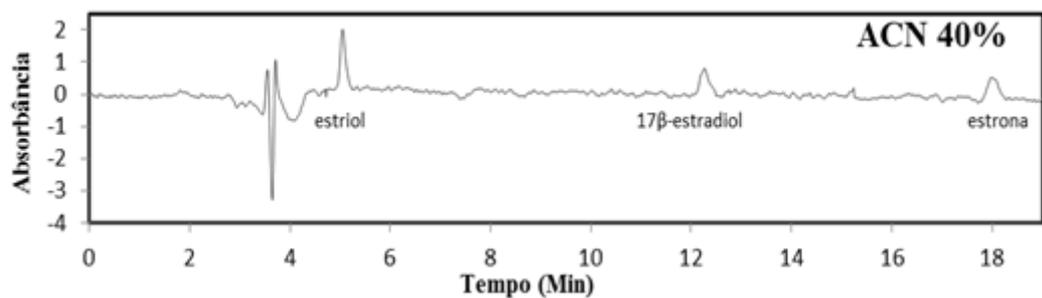
O desenvolvimento do método de quantificação dos hormônios se baseou nos estudos de Verbinnen *et al.* (2010), que afirmaram que a separação dos compostos desejados era favorecida quando empregada uma fase móvel apropriada.

No presente estudo a fase móvel acetonitrila(ACN):água foi avaliada em diferentes proporções para a quantificação dos hormônios por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV e eluição isocrática, e os cromatogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.1.

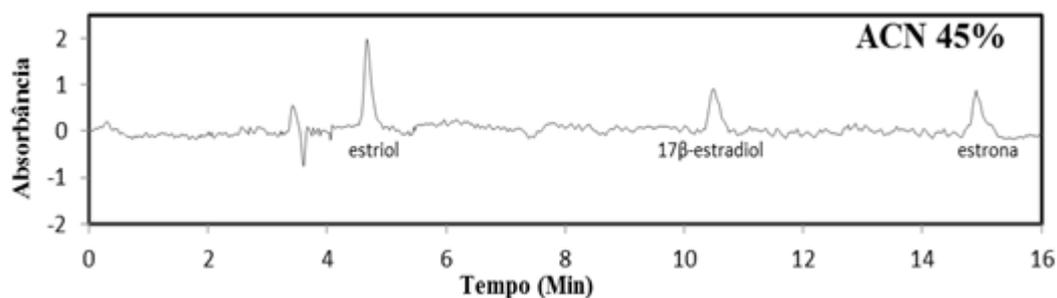


(a)

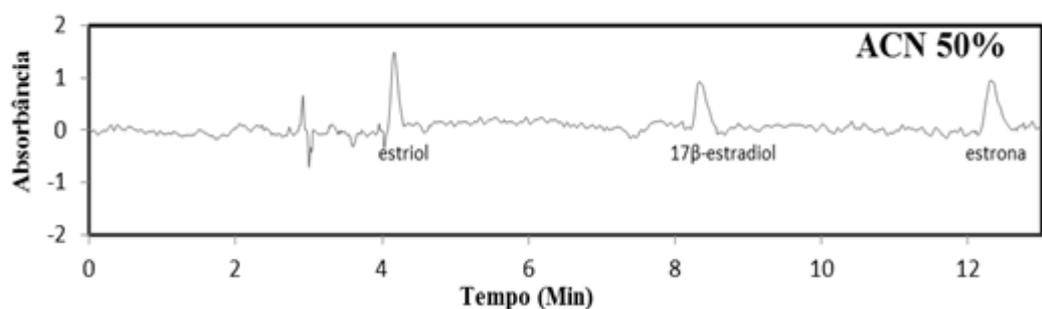
Resultados e Discussão



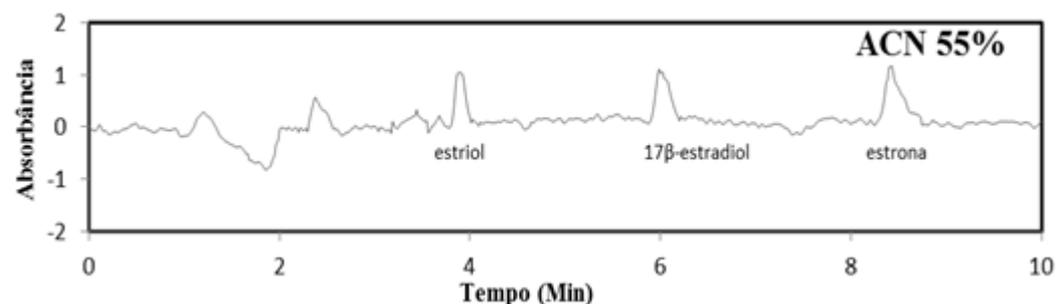
(b)



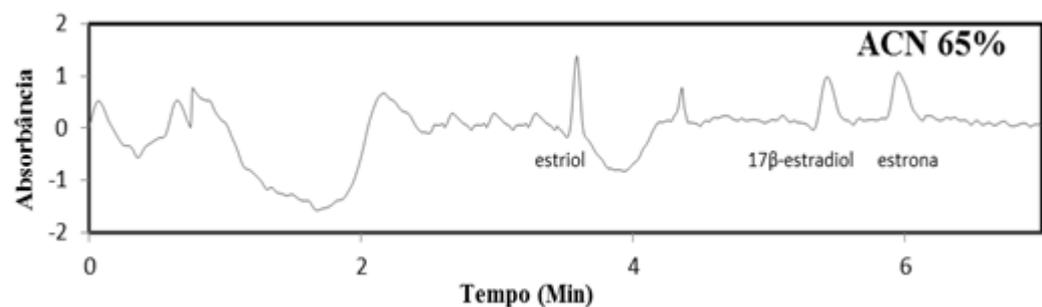
(c)



(d)



(e)



(f)

Figuras 4.1 – Cromatogramas para diferentes concentrações da fase móvel acetonitrila(ACN):água na quantificação dos hormônios (225 nm, 20 μ L de injeção, fluxo 0,7 mL min⁻¹, hormônios com 3 mg L⁻¹)

Resultados e Discussão

Nas Figuras 4.1 a-f pode-se observar que em todas as proporções de fase móvel houve separação dos hormônios estudados, sendo o pico do estriol favorecido pela água e o pico da estrona pela acetonitrila. Esta afinidade do estriol com a água e da estrona com a acetonitrila também foi observada por Verbinnen *et al.* (2010) nos estudos de quantificação destes hormônios com extração neste mesmos solventes (baixas concentrações).

As variações do tempo de análise (Figuras 4.1 a-f) também foram influenciadas pela proporção de fase móvel, de modo que quanto maior a quantidade de acetonitrila na fase móvel mais curto foi o tempo de retenção.

Para a proporção de 35% de acetonitrila na fase móvel, os picos de 17β -estradiol e estrona são largos e de pouca intensidade (0,65 e 0,37 de absorbância, respectivamente) demandando longos tempo de retenção, 15,3 e 22,8 minutos, respectivamente. Contudo, o pico do estriol apresentou boa intensidade (próxima de 2 de absorbância) com tempo de retenção de 5,3 minutos. Com o aumento de 5% de acetonitrila na fase móvel (Figura 4.1-b) o tempo de retenção do estriol reduziu para 5 minutos mantendo a intensidade próxima de 2 de absorbância. Este aumento de acetonitrila também reduziu o tempo do 17β -estradiol para 12,2 minutos e a estrona para 18 minutos, bem como favoreceu suas intensidades (0,80 e 0,52 de absorbância U, respectivamente).

Na proporção 45% de acetonitrila (Figura 4.1-c) o estriol manteve boa intensidade de pico (1,98 de absorbância) e proporcionou um aumento da intensidade dos picos dos hormônios 17β -estradiol e estrona (0,92 e 0,89 de absorbância, respectivamente). Salienta-se também boas características de linha de base e a redução do tempo de retenção dos hormônios estriol, 17β -estradiol e estrona para 4,5, 10,5 e 14,9 minutos, respectivamente.

Nas proporções 50%, 55% e 65% de acetonitrila, verificaram-se cromatogramas com linha de base instáveis, principalmente nas proximidades do pico do estriol. Nota-se também, uma grande redução da intensidade do pico do estriol (aproximadamente 50%), decrescendo de aproximadamente 2 de absorbância nas proporções 35%, 40% e 45% de acetonitrila (Figura 4.1-a,b,c) para próximo de 1 de absorbância nas proporções 55% e 65% de acetonitrila (Figura 4.1-e,f). Na Figura 4.1d observa-se uma redução de intensidade menor (aproximadamente 25%) para o estriol, equivalente a 1,48 de absorbância. Os picos de estrona e 17β -estradiol se apresentaram em torno de de absorbância nas proporções 50%, 55% e 65% de acetonitrila, sendo acrescido apenas de 0,1 de absorbância para proporção 45% de acetonitrila (Figura 4.1-c).

Resultados e Discussão

Dessa forma, destaca-se a proporção 45% de acetonitrila como a mais adequada para a quantificação dos hormônios em virtude das menores interferências na linha de base na obtenção dos picos. Esta proporção (45:55v/v) de acetonitrila e água ultrapura (Milli-Q) foi utilizada para quantificação do hormônio 17β -estradiol em mg L^{-1} nos experimentos de Patel *et al.*, (2015) que utilizou equipamento HPLC-UV, contudo o autor não apresentou a validação do método.

Para a determinação dos máximos de absorção dos hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol, baseou-se nos estudos de Feng *et al.* (2010), Fernandes *et al.* (2011), McCallum *et al.* (2008), os quais quantificaram os hormônios em 280 nm, e Clara *et al.* (2004) que realizaram seus estudos com comprimento de onda de 225 nm.

A Figura 4.2 apresenta os espectros para determinação dos máximos de absorção dos hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol.

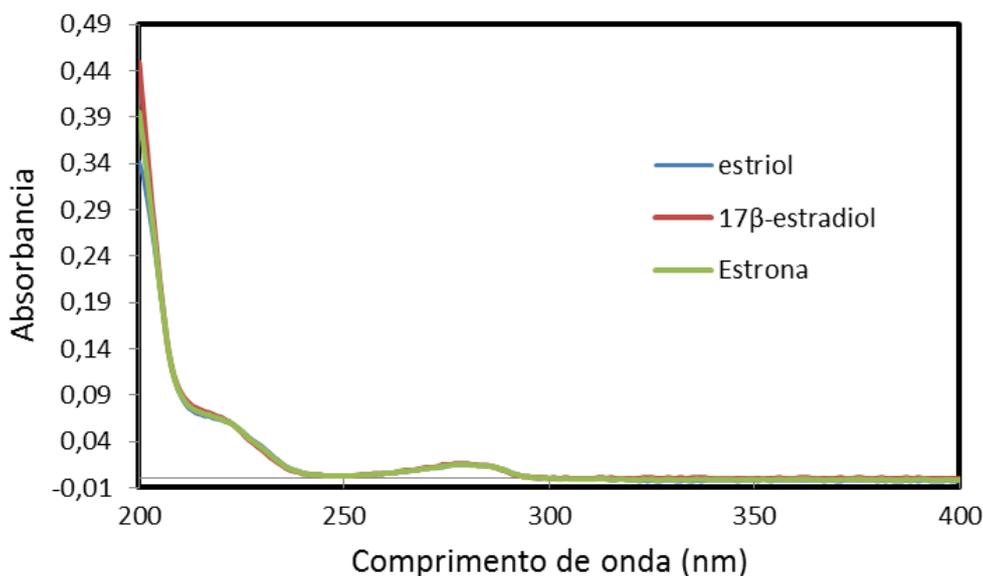


Figura 4.2 – Espectro de absorção molecular no ultravioleta dos hormônios em água (3 mg L^{-1})

Verifica-se na Figura 4.2 que a absorbância é mais alta no comprimento de onda de 225 nm do que em 280 nm. Como consequência, as absorvidades molares em 225 nm são superiores que em 280 nm, uma vez que as massas molares dos hormônios são muito próximas. Assim, a estrona apresentou absorvidade molar de $4.596,25 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 225 nm e $1.396,90 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 280 nm, o 17β -estradiol obteve $4.539,72 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 225 nm e $1.452,71 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 280 nm e o estriol $4.998,61 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 225 nm e $1.441,91 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 280 nm. Logo, as absorvidades molares são três vezes superiores no comprimento de onda 225 nm.

Resultados e Discussão

Outro ponto importante é a sobreposição dos espectros, que ocorre com o hormônio em água (Figura 4.2), e em todas as proporções estudadas de fase móvel acetonitrila:água (dados não apresentados), para as quais não se verificou influência no comprimento de onda de máximas absorções.

Os cromatogramas dos hormônios em estudo são apresentados na Figura 4.3 e mostram a diferença na intensidade dos picos nos dois comprimentos de onda propostos.

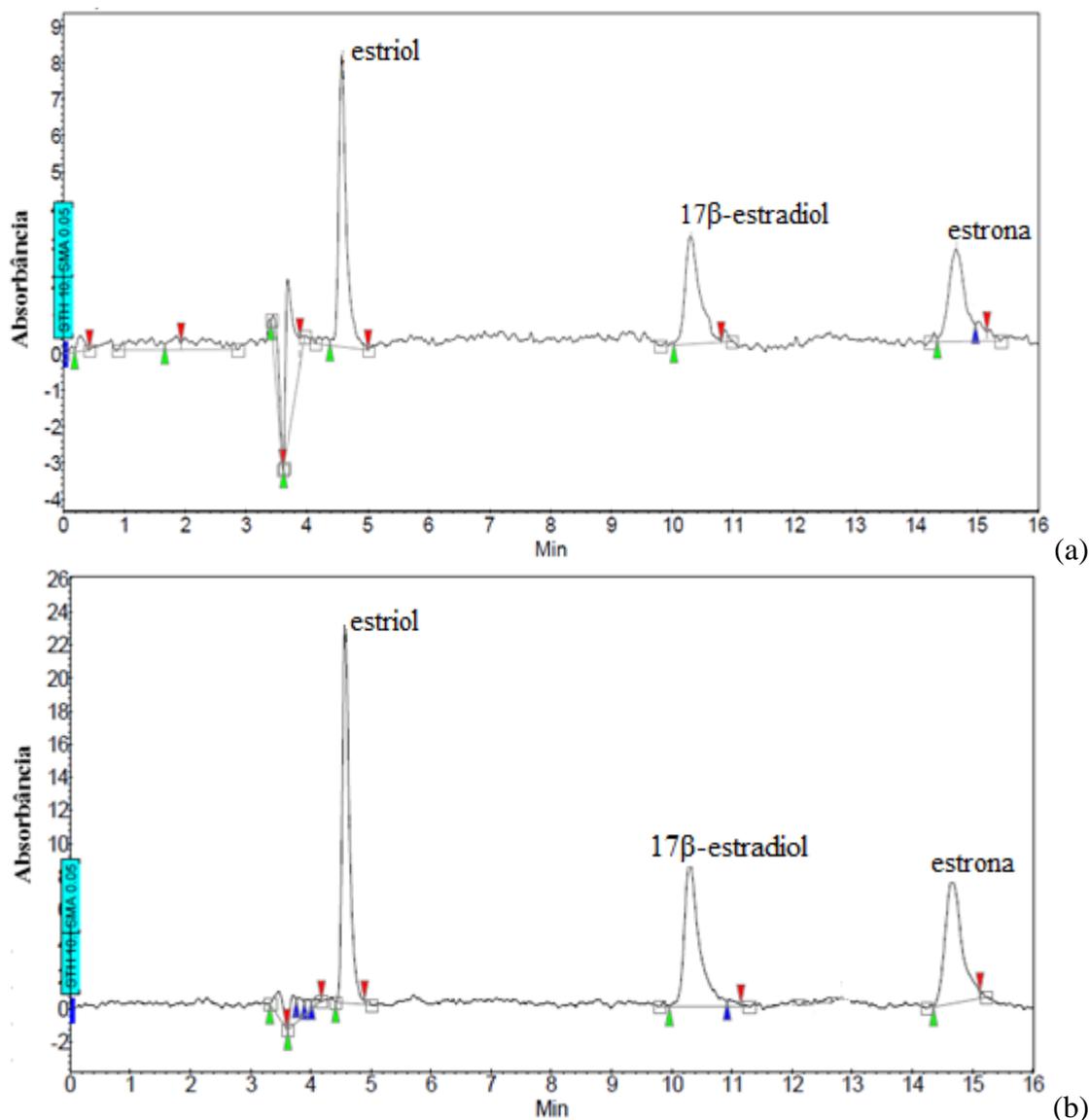


Figura 4.3 – Cromatograma dos hormônios nos dois comprimentos de onda propostos pela literatura (20 μL de injeção, fluxo $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, hormônios com 10 mg L^{-1} , fase móvel 45% ACN): (a) 280 nm (b) 225 nm

Os picos de intensidade nos dois comprimentos de onda em estudo, de acordo com a Figura 4.3-a,b, apresentam uma grande diferença na intensidade obtida, portanto também de área, para os três hormônios. O pico do estriol atingiu aproximadamente 8,5

Resultados e Discussão

de absorvância em 280 nm (área=1,2 Abs.Min) e 24 de absorvância em 225 nm (área=3,2 Abs.Min). A estrona e o 17 β -estradiol apresentaram valores de absorvância em torno de 3 (área=0,8 Abs.Min) e 9 de absorvância (área=2,4 Abs.Min) em 280 nm e 225 nm, respectivamente. Dessa forma, nota-se que os picos e as áreas em 225 nm possuem uma intensidade três vezes maior comparado com o comprimento de onda de 280 nm, resultados que estão de acordo com aqueles apresentados na Figura 4.2 e suas absorvidades molares. Esta diferença de intensidade é relevante, pois picos de soluções em baixas concentrações são visualizados quando se trabalha nos máximos de absorção, no caso de 225 nm, o que não ocorre em 280 nm.

4.2 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação do método foi realizada a partir dos resultados obtidos no desenvolvimento do método (item 4.1). O comprimento de onda utilizado foi 225 nm, com fase móvel de 45% acetonitrila e 55% água ultrapura (Milli-Q), em leituras com duração de 16 minutos para a quantificação dos hormônios.

Para a determinação da capacidade do método em detectar os compostos de interesse (seletividade), foi verificado se a casca de arroz e a casca de soja liberam interferentes na quantificação dos hormônios, utilizando o branco da casca de arroz e o branco da casca de soja.

O teste F foi realizado para a determinação da seletividade comparando F_{tabelado} com o $F_{\text{calculado}}$. A Tabela 4.1 apresenta o resultado do teste $F_{\text{calculado}}$ para um conjunto de sete amostras analisadas, com grau de liberdade 6, e o F_{tabelado} (Anexo I) correspondente é 4,28 em um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.1 Seletividade do método pelo teste F

Concentração (mg L ⁻¹)	Estrona		17 β -estradiol		Estriol	
	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}$
	branco arroz	branco soja	branco arroz	branco soja	branco arroz	branco soja
3	1,38	2,95	2,81	2,18	1,25	1,63
6	1,95	3,12	3,41	1,12	1,95	1,35
9	3,61	2,45	3,87	1,26	1,08	3,09

Resultados e Discussão

De acordo com o INMETRO (2003) no estudo do teste F, a matriz (branco) não tem um efeito importante sobre a precisão do método na faixa de concentração dos hormônios em estudo (1 a 10 mg L^{-1}), pois todos os valores de $F_{\text{calculado}}$ apresentados na Tabela 4.1 foram menores que o F_{tabelado} (4,28). A Figura 4.4 a,b apresenta os cromatogramas com os brancos da casca de arroz e de soja.

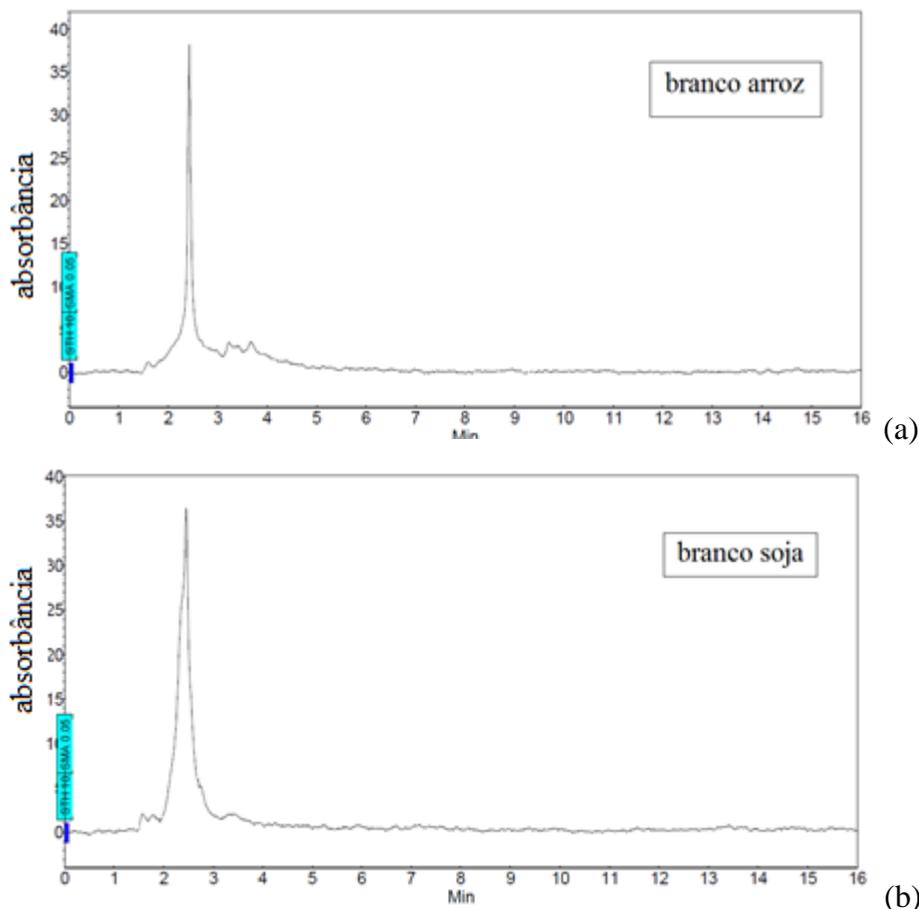


Figura 4.4 – Cromatograma dos brancos (20 μL de injeção, fluxo $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, fase móvel 45% ACN 55% água, 225 nm): (a) branco arroz (b) branco soja

As Figuras 4.4-a,b mostram boas características da linha de base para os tempos de retenção dos hormônios estriol, 17β -estradiol e estrona (4,5, 10,5 e 14,9 minutos, respectivamente), o que indica, juntamente com o teste F apresentado na Tabela 4.1, que o branco das cascas não influenciou na quantificação dos hormônios.

Para determinação das concentrações mínimas de detecção e quantificação dos hormônios pelo método, foram estabelecidos seus limites em um primeiro momento, por análise visual de soluções de concentrações conhecidas entre $0,05$ e $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ da estrona, 17β - estradiol e estriol em água ultrapura (Milli-Q).

Em concentrações de hormônios inferiores a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ não foi possível a visualização de picos nos cromatogramas. Para a concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi

Resultados e Discussão

verificado que os picos apresentavam uma proporção visual de três vezes a linha de base (Figura 4.5-a). Com o aumento da concentração dos hormônios, observou-se visualmente uma maior intensidade dos picos, atingindo na concentração de 1 mg L^{-1} , picos dez vezes maiores que a linha de base (Figura 4.5-b).

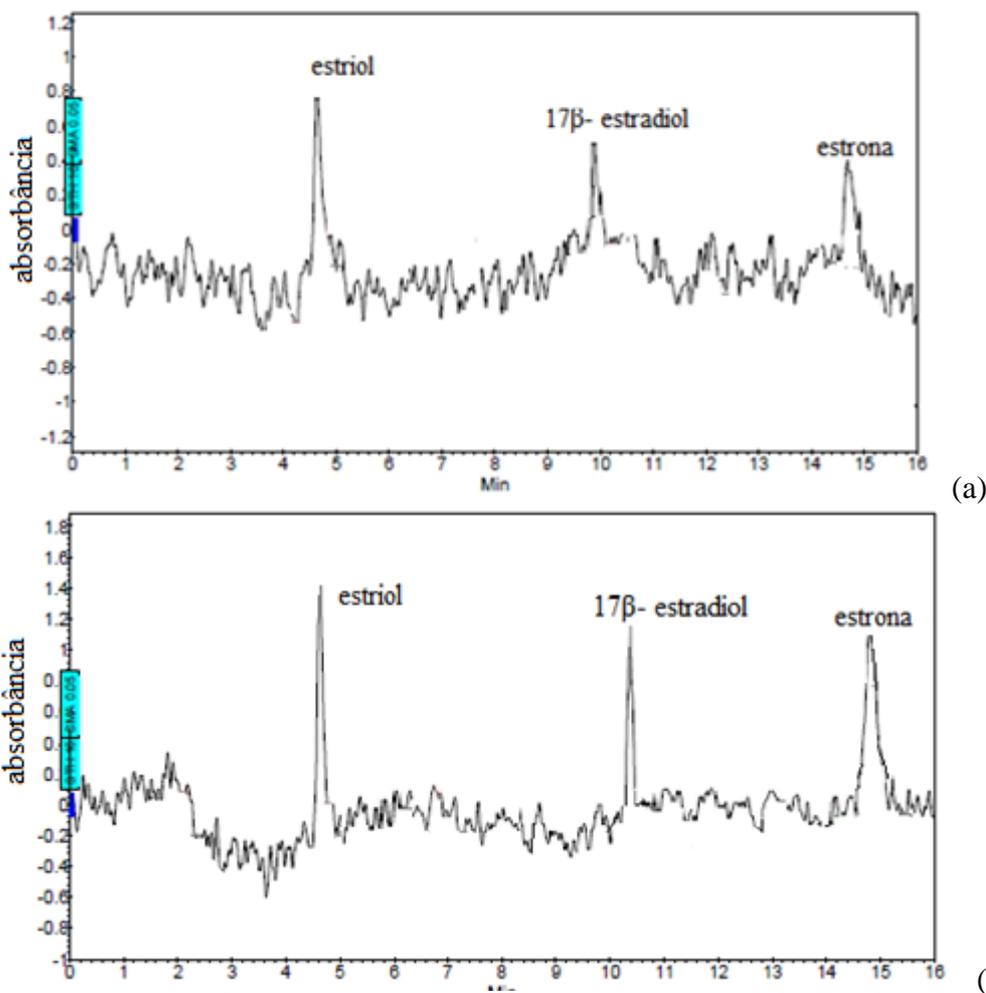


Figura 4.5 – Cromatograma dos hormônios em água ultrapura (Milli-Q) ($20 \mu\text{L}$ de injeção, fluxo $0,7 \text{ mL min}^{-1}$, fase móvel 45% ACN, 225 nm): (a) $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (b) 1 mg L^{-1}

Para a concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de hormônio visualiza-se na Figura 4.5-a um limite de detecção, e para a concentração de 1 mg L^{-1} , um limite de quantificação, (Figura 4.5-b) para a estrona, 17β -estradiol e estriol. O cálculo que determina o limite de detecção e estima o limite de quantificação necessita de uma curva de calibração, a qual foi realizada entre 1 e 10 mg L^{-1} para os três hormônios estudados, de acordo com as Figuras 4.6-a,b,c. Com a curva de calibração determina-se também a sensibilidade do método a partir do coeficiente angular, de relação entre a área dos picos (eixo Y) e a concentração do hormônio analisado (eixo x).

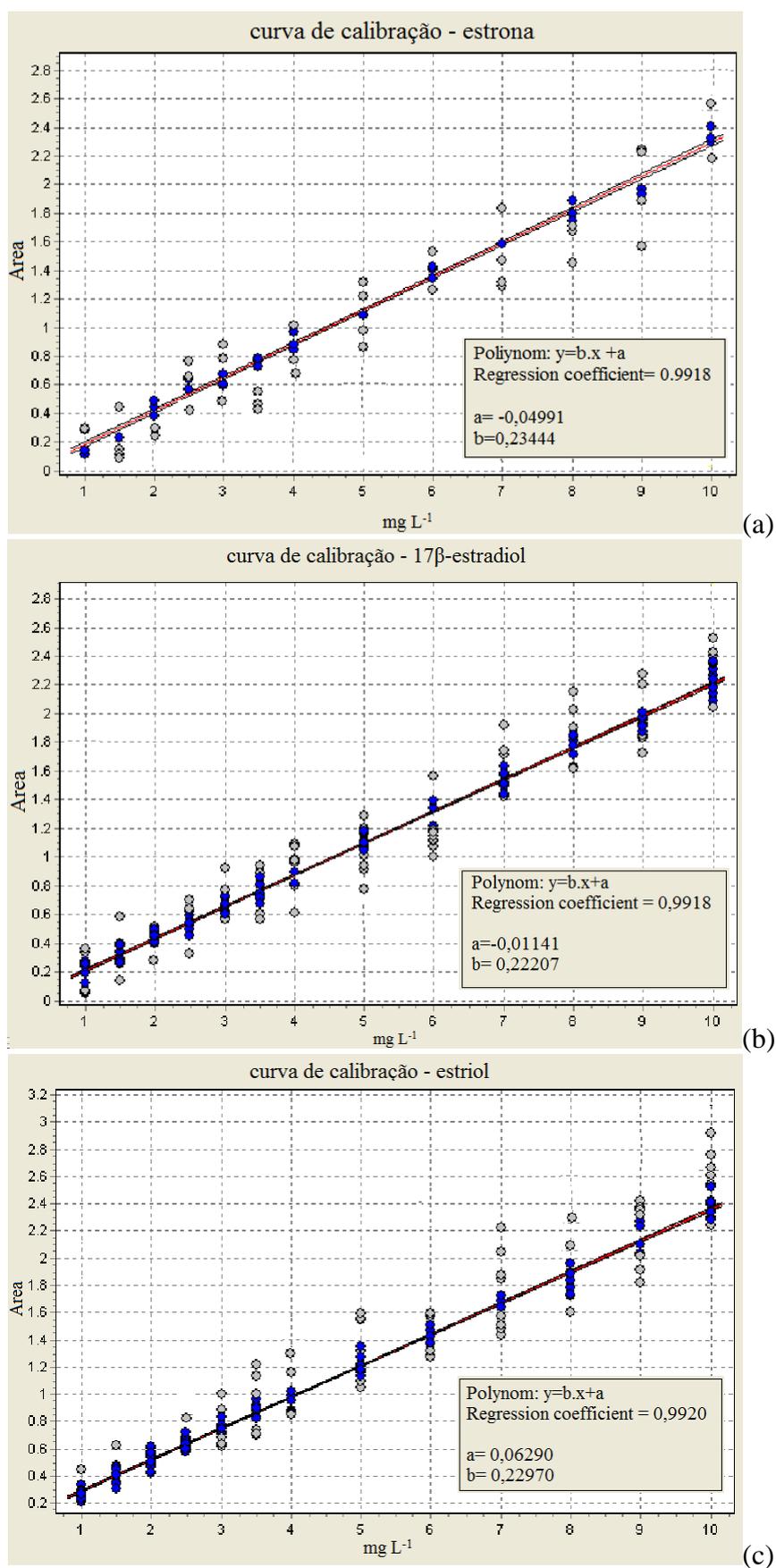


Figura 4.6 – Curvas de calibração (20 μ L de injeção, fluxo 0,7 mL min⁻¹, fase móvel 45% ACN, 225 nm): (a) estrona, (b) 17 β -estradiol, (c) estriol.

Resultados e Discussão

As curvas de calibração dos hormônios estrona, 17 β -estradiol e estriol apresentadas nas Figuras 4,6-a,b,c mostram coeficientes de correlação linear superiores a 0,99, podendo ser considerado um bom ajuste, segundo Anvisa (2003). Os pontos em azul foram considerados para a obtenção da curva e os pontos em cinza foram descartados. A sensibilidade do método calculada foi de 0,23 para a estrona e o estriol e 0,22 para o 17 β -estradiol.

Determinada a sensibilidade do método, pode-se calcular o limite de detecção (Equação 2.13) e estimar o limite de quantificação (Equação 2.14) da estrona, 17 β -estradiol e estriol, resultados apresentados na Tabela 4.2, confirmando o visualizado nas Figuras 4.5-a,b.

Tabela 4.2 – Sensibilidade, limite de detecção e estimativa do limite de quantificação

	branco	desvio padrão branco	sensibilidade	limite de detecção (mg L ⁻¹)	estimativa do limite de quantificação (mg L ⁻¹)
Estrona			0,234		
	Arroz	0,023		0,295	0,983
	Soja	0,024		0,308	1,026
17β-estradiol			0,222		
	Arroz	0,021		0,270	0,901
	Soja	0,020		0,284	0,946
Estriol			0,230		
	Arroz	0,020		0,261	0,870
	Soja	0,021		0,274	0,913

Na Tabela 4.2 verificam-se, para o limite de detecção, valores aproximados de concentração 0,3 mg L⁻¹, para os três hormônios estudados (estrona, 17 β -estradiol e estriol), nos brancos de casca de arroz e de soja, apresentando-se abaixo do valor de 0,5 mg L⁻¹ estimado visualmente em água ultrapura (Milli-Q) (Figura 4.5-a). Pode-se observar que os limites de detecção e as estimativas dos limites de quantificação calculadas para os hormônios presentes no branco da casca de soja, foram levemente superiores comparados aos obtidos para o branco de casca de arroz.

Resultados e Discussão

Os valores para os limites de quantificação dos hormônios estimados (Tabela 4.2) apresentaram-se muito próximos aos visualizados (Figura 4.5-b), necessitando, para validar este limite, a determinação de sua precisão e exatidão.

A precisão e exatidão também foram calculadas para determinar o intervalo de trabalho estudado, entre 0,5 mg L⁻¹ e 13 mg L⁻¹ (maior valor de concentração que os hormônios apresentam solubilidade em água, de acordo com LAI *et al.*, 2000), mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Precisão e exatidão no intervalo do método

C _{teórica} (mg L ⁻¹)	Estrona			17β-estradiol			Estriol		
	C _{det} (mgL ⁻¹)	exatidão %	precisão %	C _{det} (mgL ⁻¹)	exatidão %	precisão %	C _{det} (mgL ⁻¹)	exatidão %	precisão %
0,5	0,61	122,27	42,14	0,51	101,84	21,02	0,52	103,41	18,23
1	1,03	103,08	14,54	0,99	98,95	14,37	0,99	98,87	3,08
2	2,09	104,50	14,51	1,99	99,76	7,67	2,07	103,49	4,30
3	3,01	100,47	10,67	2,96	98,53	6,99	2,94	97,97	5,28
4	4,01	100,24	9,587	4,10	102,60	11,91	4,04	101,08	9,93
5	5,07	101,38	12,13	4,98	99,65	4,43	4,99	99,73	6,14
6	6,04	100,71	6,22	6,05	100,80	3,84	5,92	98,71	6,14
7	7,04	100,54	3,163	7,01	100,01	3,52	7,11	101,57	4,54
8	8,01	100,15	5,22	8,07	100,84	4,71	7,95	99,32	2,35
9	9,05	100,55	6,41	9,00	99,97	1,38	9,04	100,47	5,86
10	9,97	99,74	2,70	10,06	100,63	3,28	10,17	101,67	3,21
11	11,16	101,47	3,99	11,14	101,31	4,47	11,36	103,31	2,13
12	12,21	101,78	9,37	12,36	102,99	10,98	12,66	105,47	3,55
13	13,46	103,57	12,60	13,88	106,73	11,24	13,83	106,40	8,31

*C_{teórica} : concentração estabelecida para preparo; C_{det} : concentração inicial quantificada.

Na Tabela 4.3 verifica-se que todos os pontos entre 1 e 13 mg L⁻¹ apresentam precisão com valores inferiores a 15%, e exatidão entre 80 - 120 %. Segundo a Anvisa (2003) não é necessário o limite de detecção (0,3 mg L⁻¹) apresentar exatidão e precisão. O limite de quantificação, bem como todos os pontos da curva de calibração (1 a 10 mg L⁻¹) apresentaram exatidão e precisão necessária para validar a técnica, e o intervalo do método foi definido entre 1 e 13 mg L⁻¹ para os três hormônios.

Resultados e Discussão

Para garantir a exatidão e precisão quanto à repetibilidade do método intra-corridas e inter-corridas, a curva de calibração foi analisada novamente em dia diferente, de acordo com o apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Precisão e exatidão intra-corridas do método

C _{teórica} (mg L ⁻¹)	Estrona			17β-estradiol			Estriol		
	C _{det} (mgL ⁻¹)	exatidão %	precisão %	C _{det} (mgL ⁻¹)	exatidão %	precisão %	C _{det} (mgL ⁻¹)	exatidão %	precisão %
1	1,09	109,48	12,18	1,00	99,70	14,23	0,99	98,87	12,43
2	2,05	102,37	8,385	2,02	100,89	10,33	1,92	95,87	9,39
3	2,97	99,05	12,40	3,10	103,28	8,40	2,98	99,23	11,55
4	3,98	99,53	10,21	4,09	102,23	6,34	3,99	99,81	10,36
5	5,01	100,10	6,807	5,05	101,001	6,31	5,11	102,2	7,51
6	5,97	99,53	4,44	6,04	100,67	5,26	6,02	100,40	10,35
7	7,07	100,94	9,24	7,02	100,23	3,32	6,98	99,74	24,86
8	7,98	99,71	7,92	8,01	100,09	5,58	8,03	100,34	2,98
9	9,06	100,63	5,02	9,01	100,14	4,79	9,04	100,47	2,60
10	10,11	101,09	6,69	10,01	100,18	4,83	9,96	99,57	5,43

*C_{teórica} : concentração estabelecida para preparo; C_{det} : concentração inicial quantificada.

Analogamente aos resultados obtidos e apresentados na Tabela 4.3, a exatidão e a precisão dos resultados apresentados na Tabela 4.4 atenderam aos limites de 80-120% e 15%, respectivamente. Os resultados apresentados nestas tabelas demonstram que a técnica possui repetibilidade, validando os parâmetros exigidos.

A análise recuperação das amostras em baixas concentrações foi realizada pela extração em fase sólida, segundo metodologia descrita por Verbinnen *et al.* (2010), de acordo com a Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Duplicatas de recuperação por extração em fase sólida (continua)

Hormônio	C _o A	C _o B	C _{ext.} A	C _{ext.} B	% recuperação	
					A	B
Concentração baixa						
Estriol	2,14	1,64	1,89	1,84	88,3	112,2
17β-estradiol	1,81	2,15	1,54	1,92	85,1	89,3
Estrona	1,63	1,86	1,87	2,21	114,7	118,8

(conclusão)

Hormônio	C _o a	C _o b	C _{ext.} A	C _{ext.} b	% recuperação	
					A	B
Concentração média						
Estriol	5,3	5,37	5,08	5,45	95,9	101,5
17β-estradiol	4,87	5,24	5,11	5,05	104,9	96,4
Estrona	4,6	5,09	5,06	5,68	110	111,6
Concentração alta						
Estriol	7,8	8,17	7,89	7,67	101,2	93,9
17β-estradiol	8,65	7,5	7,61	7,28	88	97,1
Estrona	7,32	7,62	7,85	8,21	107,3	107,7

*C_o: concentração inicial; C_{ext.}: concentração extraída.

Verificou-se por meio do estudo de recuperação que a extração foi válida, pois recuperou as duplicatas entre 70-120% dos hormônios, sendo possível utilizá-la na concentração das amostras a serem analisadas.

O teste de filtragem de amostras foi satisfatório, pois as amostras não apresentaram diferenças nas concentrações determinadas por HPLC, antes e após a filtração em membrana de éster de celulose 0,45 μm de diâmetro de poro. O estudo de degradação em 24 horas demonstrou que as concentrações avaliadas não se alteraram, sendo aplicáveis as leituras dentro deste período.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

A caracterização dos materiais adsorventes casca de arroz e casca de soja quanto à umidade, granulometria, ponto de carga zero, identificação de grupos funcionais, identificação dos grupos cristalinos e caracterização textural, foram realizadas com a biomassa *in natura* e após prévia lavagem em água ultrapura (Milli-Q). A caracterização morfológica foi realizada para as biomassas casca de arroz e casca de soja *in natura*.

4.3.1 Umidade – perda por dessecação

Os adsorventes foram submetidos a teste de umidade na forma *in natura* e lavada para serem aplicados na análise do preparo da biomassa e também para o cálculo das quantidades de massa em base seca, utilizada nos processos de adsorção.

Foi verificado que a casca de arroz *in natura* apresentou umidade de 8,12% e após lavagem também reduziu como o ocorrido com a casca de soja para 5,95%.

A biomassa casca de soja *in natura* apresentou umidade de 11,09% e após sua lavagem, seguida de secagem direta, essa umidade passou a ser 8,07%. Nota-se que a casca de soja após a lavagem e secagem direta apresentou uma umidade menor, sendo estes resultados condizentes com o obtido nos experimentos de Honório (2013).

Em seus estudos Honório *et al.* (2015) verificaram que a biomassa casca de soja *in natura* apresentou umidade de 9,11%, a qual, segundo Honório (2013), foi reduzida após lavagem e secagem direta para 6,63%.

4.3.2 Distribuição granulométrica

A distribuição por tamanho da partícula casca de arroz e casca de soja moída, *in natura* e lavada, foi avaliada sendo apresentada na Tabela 4.6 as porcentagens de cascas retidas nas peneiras.

Tabela 4.6 – Porcentagem de biomassa retida nas peneiras (continua)

Mesh	mm	% retida de casca de arroz		% retida de casca de soja	
		<i>in natura</i>	Lavada	<i>in natura</i>	Lavada
>12	>1,4	0	0,49	1,28	16,71
12-14	1,4-1,18	0	0,18	3,17	7,19
14-16	1,18-1	0,33	0,81	21,12	27,84
16-20	1-0,85	8,05	13,39	16,73	15,95
20-28	0,85-0,6	33,70	37,41	20,39	15,65
28-32	0,6-0,5	26,50	25,21	16,53	8,95
32-35	0,50,425	0,24	0,56	0,17	0,25
35-42	0,425-0,355	2,88	2,08	2,98	2,40

Mesh	mm	(conclusão)			
		% retida de casca de arroz		% retida de casca de soja	
		<i>in natura</i>	Lavada	<i>in natura</i>	Lavada
42-48	0,355-0,3	7,03	5,54	3,76	1,11
48-80	0,3-0,18	12,15	10,47	8,07	3,10
80-100	0,18-0,15	0,93	0,89	1,59	0,32
100-200	0,15-0,075	3,31	1,86	3,98	0,51
200-270	0,075-0,053	1,12	0,44	0,22	0,03
270-325	0,053-0,045	0,85	0,25	0	0
>325	<0,045	2,91	0,43	0	0

De acordo com a Tabela 4.6 se pode verificar que a casca de arroz *in natura* tem partículas mais finas que a casca de soja *in natura*. Verifica-se que 30,4% e 20,8% da casca de arroz e casca de soja *in natura*, respectivamente, estão na forma de pó, de acordo com a classificação de GOMIDE (1983) e apresentada na literatura para sólidos particulados, descrita na metodologia (item 3.4.3.2). Esta porcentagem de pó foi reduzida para 22,5% e 7,7% para a casca de arroz e casca de soja, respectivamente, quando realizada uma prévia lavagem e secagem da biomassa, muito provavelmente porque durante a lavagem foram eliminadas impurezas que contribuíram para maior porcentagem de pó dos materiais *in natura*.

O Diâmetro de Sauter caracteriza o diâmetro médio da casca empregada, sendo para a casca de arroz *in natura* 0,39 mm e lavada de 0,47 mm, classificados como pó, e para a casca de soja *in natura* de 0,500 mm e lavada de 0,86 mm, classificado como sólidos granulares.

Determinadas as porcentagens retidas em diversos tamanhos de partículas, a influência da granulometria do material foi avaliada como um parâmetro fundamental na determinação do sistema de tratamento por adsorção proposto (item 4.5.3).

4.3.3 Ponto de carga zero (PCZ)

O resultado obtido para o PCZ da casca de arroz e da casca de soja são apresentados nas Figuras 4.7-a,b. O valor do pH_{PCZ} foi de 5 a 10 para a casca de arroz e 4 a 10 para a casca de soja, faixa no qual os pH finais se mantiveram constantes independente do pH inicial.

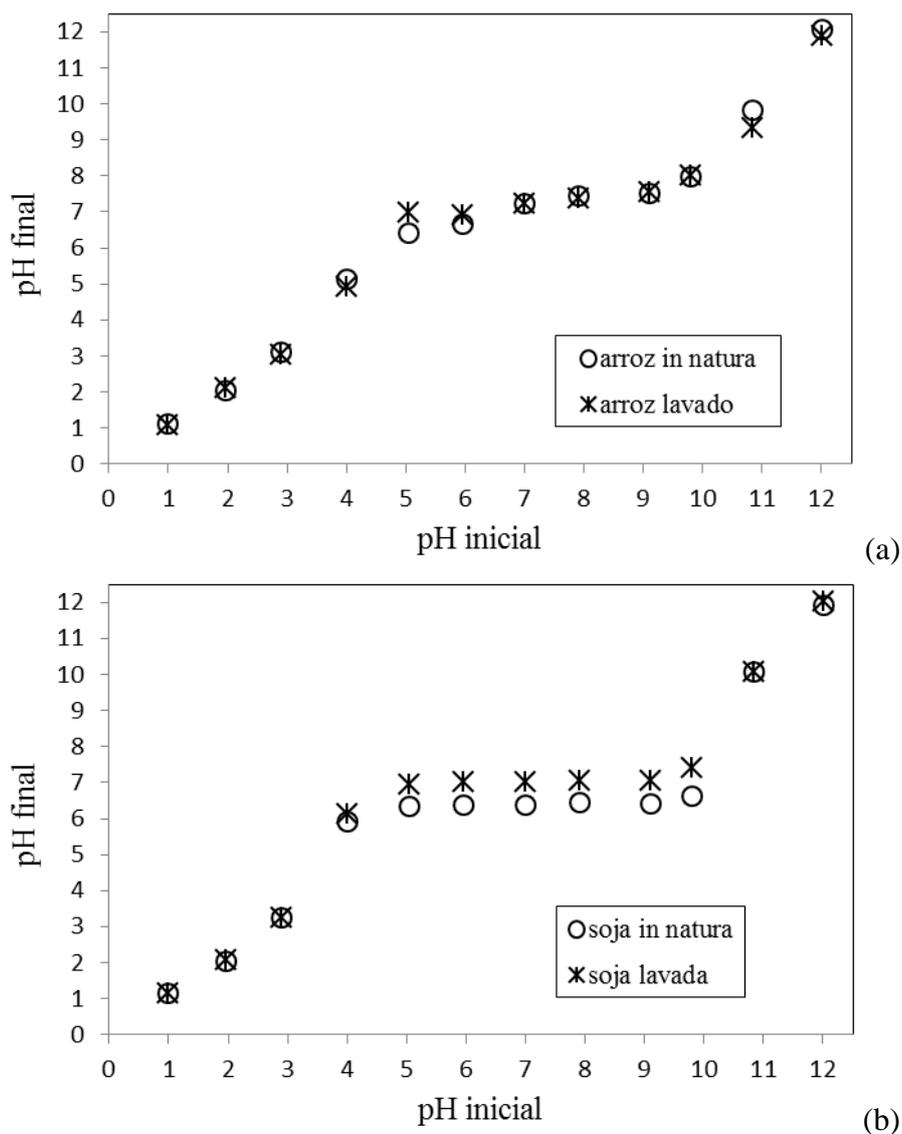


Figura 4.7 – Ponto de carga zero dos adsorventes *in natura* e lavado (50 mL; 0,05g de biomassa; 180 rpm, T: 25-30 °C, granulometria mista, 24h): (a) casca de arroz, (b) casca de soja.

As Figuras 4.7- a,b mostram que houve uma pequena diferença na faixa em que o pH se manteve constante para a biomassa *in natura* ou submetida à lavagem, tanto para a casca de arroz como para a de soja. A faixa em que o pH final permaneceu constante ficou em um valor ligeiramente superior para a casca de soja lavada, em relação àquela da casca de soja *in natura*, apresentando uma leve diferença entre os pontos experimentais em pH de 5 a 10 (Figura 4.7-b).

O cálculo do PCZ foi realizado pela média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, pois nesta faixa o adsorvente apresenta comportamento tampão em solução aquosa (REGALBUTO & ROBLES, 2004). A casca de arroz não apresentou variação considerável do pH_{PCZ} , sendo 7,2 para a casca de arroz *in*

Resultados e Discussão

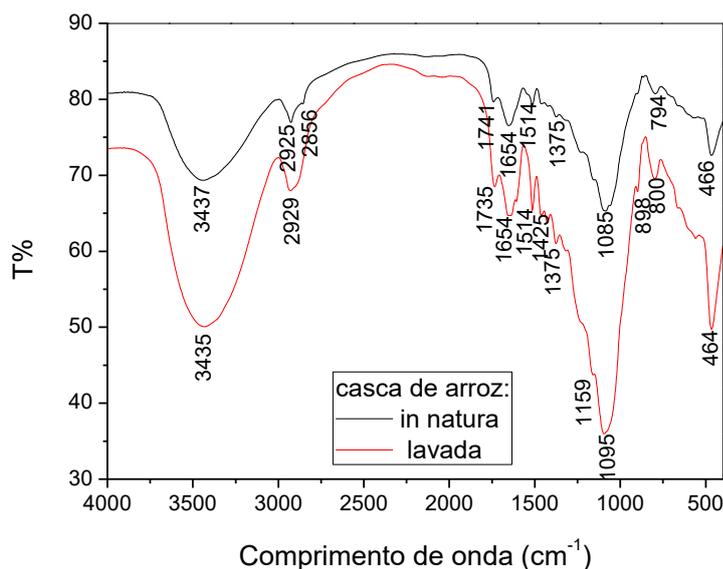
natura e 7,3 para a casca de arroz lavada. Estes resultados aproximam-se do obtido por Mimura *et al.* (2010), que obtiveram em seus estudos de adsorção de metais com casca de arroz tratada, pH_{PCZ} de 7.

O valor obtido para o pH_{PCZ} da casca de soja foi de 6,4 *in natura*, e 7,0 lavada. Honorio *et al.* (2015), em seus estudos de adsorção de corante reativo em casca de soja, biossorvente fornecido pelo mesmo local de coleta do biossorvente do presente estudo, obtiveram pH_{PCZ} de 6,8 para biomassa *in natura*, resultados estes semelhantes ao encontrado neste estudo. Blanes *et al.* (2016), em seus estudos de adsorção no tratamento de cromo (VI), utilizando o biossorvente casca de soja, obtida em Rosário, província de Santa Fé-Argentina, verificaram que o pH_{PCZ} da casca de soja utilizada foi de 5,7. Nota-se que as biomassas apresentam características diferenciadas de acordo com a região em que são produzida.

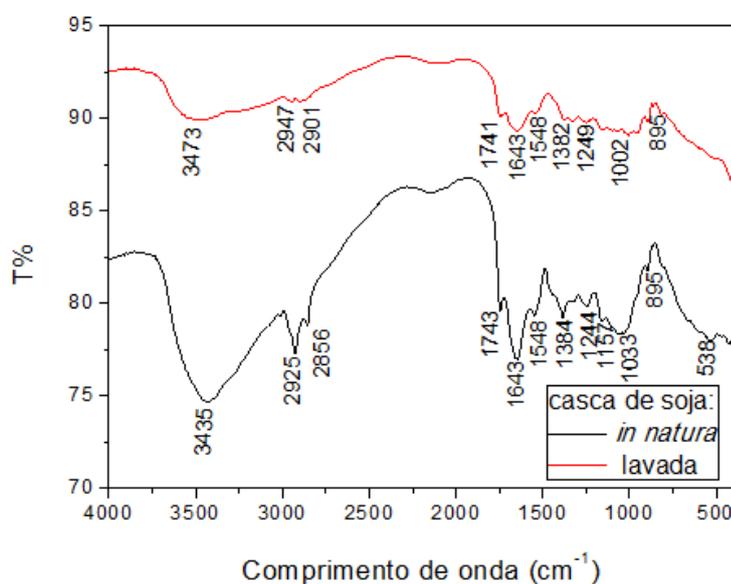
A influência do pH na adsorção (item 3.4.5.1) foi avaliada com base no teste de PCZ, sendo escolhidos dois pHs finais ácidos, dois pHs finais básicos, e 3 pHs dentro da faixa neutra, para serem avaliados na adsorção dos hormônios. Com isso foi possível verificar se o hormônio teria afinidade pelos adsorventes em meio ácido, básico, ou neutro, resultados que serão apresentados no item 4.5.3.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Por meio da análise de FTIR, cujos resultados encontram-se nas Figuras-4.8-a,b, foi possível identificar os grupos funcionais da casca de arroz e casca de soja, *in natura* e após lavagem.



(a)



(b)

Figura 4.8 – Espectro do FTIR dos adsorventes *in natura* e após lavagem (a) casca de arroz (b) casca de soja

A Figura 4.8-a mostra que os espectros da casca de arroz *in natura* e lavada são semelhantes. O espectro da casca de arroz lavada apresenta com mais clareza as bandas mesmo com intensidades menores. Autores que utilizaram a casca de arroz de diferentes formas também caracterizaram o material quanto aos grupos funcionais (ADEL *et al.*, 2011; MOR *et al.*, 2016; ABIGAIL & CHIDAMBARAM, 2016; MASOUMI *et al.*, 2016; TAVLIEVA *et al.*, 2015; SOMASUNDARAM *et al.*, 2013), e observaram que esta é composta principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e proteína (WARTELLE & MARSHALL, 2000).

Resultados e Discussão

Segundo esses autores a banda em 3437 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo Si-O-H e a banda em 1085 cm^{-1} ao estiramento vibracional Si-O-Si. As bandas 2925 cm^{-1} e 2856 cm^{-1} referem-se à estiramentos C-H assimétricos e simétricos alifáticos (SOMASUNDARAM *et al.*, 2013) dos grupos CH_2 e CH_3 (TAVLIEVA *et al.*, 2015). Estes grupos (CH_2 e CH_3) também são observados nas bandas 1514 cm^{-1} , 1421 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} (ADEL *et al.*, 2011; ABIGAIL & CHIDAMBARAM, 2016).

A banda em 1654 cm^{-1} foi atribuída às vibrações do grupo O-H (TAVLIEVA *et al.*, 2015) devido às moléculas de água (ADEL *et al.*, 2011), bem como a presença de estiramentos C=O do grupo carbonila (ADEL *et al.*, 2011; MASOUMI *et al.*, 2016). Segundo Abigail & Chidambaram (2016) o ombro em 1741 cm^{-1} , também caracteriza a presença de grupos carbonila. O estiramento Si-H foi observado tanto em 794 cm^{-1} (MOR *et al.*, 2016; MASOUMI *et al.*, 2016; SOMASUNDARAM *et al.*, 2013), como em 467 cm^{-1} (MASOUMI *et al.*, 2016).

Nos espectros da casca de soja *in natura* e lavada (Figura 4.8-b) verificou-se que a casca de soja *in natura* apresenta bandas mais definidas que a casca de soja lavada, contudo em porcentagens de transmitância menores, mas não houve mudança entre as biomassas quanto aos grupos funcionais observados.

A casca de soja é composta por celulose, hemicelulose, lignina, proteína, água e sais minerais (KARUPPUCHAMY & MUTHUKUMARAPPAN, 2009). O espectro da casca de soja foi semelhante ao obtido por autores que também caracterizaram a biomassa (BLANES *et al.*, 2016; ARAMI *et al.*, 2006; HONORIO *et al.*, 2015; MERCI *et al.*, 2015).

Verifica-se na Figura 4.8-b que a casca de soja apresenta, assim como em todos os estudos observados na literatura, uma banda forte na região do comprimento de onda 3435 cm^{-1} que indica estiramento do grupo O-H e a banda em 1033 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C-O. A banda 2925 cm^{-1} está relacionada às vibrações C-H dos compostos alifáticos (BLANES *et al.*, 2016).

Segundo Mercier *et al.* (2015), a banda em 2856 cm^{-1} é uma característica forte de $-\text{OCH}_3$ presente na casca de soja, o qual desaparece após tratamento básico ou ácido da biomassa, devido à despolimerização da lignina, como observado por Adel *et al.* (2010).

A banda em 1743 cm^{-1} corresponde às vibrações do estiramento de grupos carboxílicos, como observado por Honorio *et al.* (2015). Para Arami *et al.* (2006), a banda em 1643 cm^{-1} reflete o estiramento do grupo carbonila. No entanto, Blanes *et al.* (2016) e Gnanasambandam & Proctor (1999) afirmam que bandas como aquelas em

Resultados e Discussão

1743 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} referem-se aos grupos carboxílicos livres e esterificados, respectivamente.

As bandas de menor intensidade em 1548 cm^{-1} representam o estiramento entre carbonos aromáticos presentes na lignina e em 1384 cm^{-1} deformações assimétricas C-H (Alemdar & Sain, 2008). Bandas como 1244 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} e 895 cm^{-1} são típicas de celulose de acordo com Merci *et al.* (2015), e são característicos das vibrações do alongamento C-O, afirmam Honorio *et al.* (2015).

Blanes *et al.*(2016), propuseram que a superfície da casca de soja seja composta pelos grupos funcionais de acordo com a Figura 4.9.

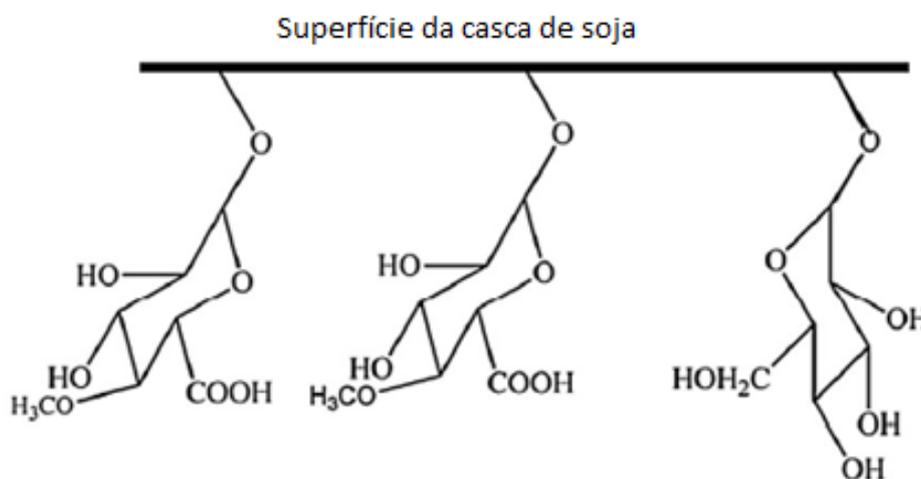


Figura 4.9- Superfície da casca de soja segundo Blanes *et al.*(2016)

A Figura 4.9 mostra a presença dos grupos O-H, C-O, C-H, OCH₃ e grupos carboxílicos, observados no espectro pelas bandas 3435 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} e 1743 cm^{-1} , respectivamente (Figura 4,8-b). A presença de ligações entre carbonos, C-H, referentes às bandas 1548 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} , e de C-O do conjunto de bandas 1244 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} e 895 cm^{-1} , também estão condizentes com a superfície proposta para a casca de soja, apresentada na Figura 4.9. Contudo, não foi verificada a presença de grupo carbonila, como observou Arami *et al.* (2006), sendo provavelmente a banda de 1643 cm^{-1} também característica de ácido carboxílico como afirmado por Gnanasambandam & Proctor (1999).

Resultados e Discussão

Comparando os dois materiais adsorventes *in natura* utilizados no presente estudo, várias bandas principais se encontram em comprimentos de onda próximos, como pode ser observado na Tabela 4.7.

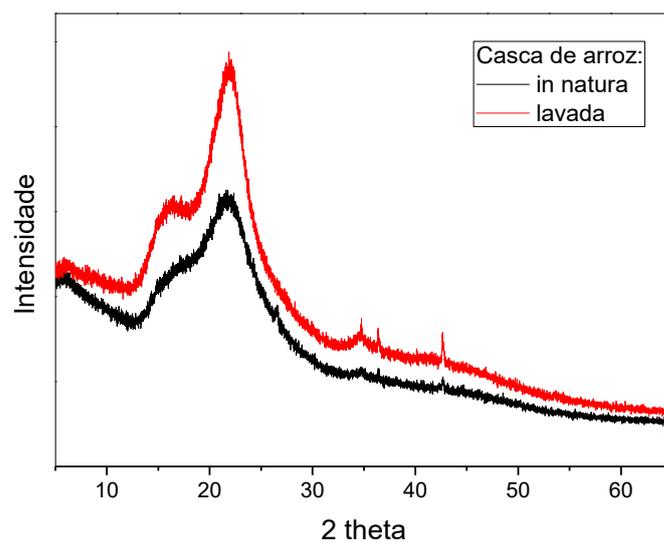
Tabela 4.7 – Comparação entre os grupos funcionais dos adsorventes

Grupo funcional atribuído para a casca de soja	Comprimento de onda da banda observada		Grupo funcional atribuído para a casca de arroz
	casca de soja (cm ⁻¹)	casca de arroz (cm ⁻¹)	
O-H	3435	3437	Si-OH
C-H	2925	2925	C-H (CH ₂ e CH ₃)
OCH ₃	2856	2856	C-H (CH ₂ e CH ₃)
COOH	1743	1741	C=O
COOH /C=O	1643	1654	OH (H ₂ O) /C=O
C-C aromático	1548	1514	C-H (CH ₂ e CH ₃)
C-H	1384	1375	C-H (CH ₂ e CH ₃)
C-O	1033	1085	Si-O-Si

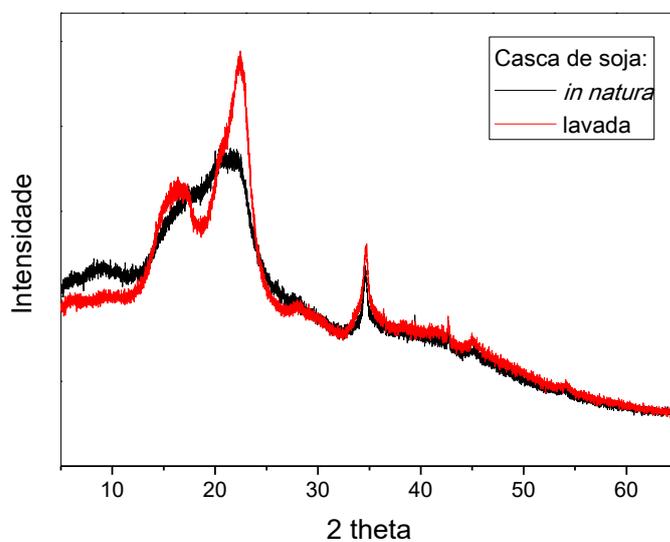
Pode-se observar na Tabela 4.7, que as características quanto aos grupos funcionais atribuídos em cada banda semelhante, não são idênticas, contudo são muito parecidas, por se tratarem, ambos, casca de arroz e de soja, materiais compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina.

4.3.5 Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas de raio X dos adsorventes, casca de arroz e casca de soja, estão apresentados na Figura 4.10.



(a)



(b)

Figura 4.10- Difratoformas de raios X (a) Casca de arroz (b) Casca de soja

Os difratogramas de raios X mostram que ambas as cascas, tanto *in natura* como lavada, apresentam características de material amorfo, comuns em materiais lignocelulósicos. Em todos os perfis dos difratogramas (Figura 4.10-a,b), há uma predominância de tipo I de celulose, verificados pela presença de picos a $2\theta = 15^\circ$ (plano 101), $2\theta = 17^\circ$ (plano $10\bar{1}$), $2\theta = 21^\circ$ (plano 021), $2\theta = 23^\circ$ (plano 002) e $2\theta = 34^\circ$ (plano 004), como observado por Neto *et al.* (2013) e também por outros autores que utilizaram casca de soja (MERCIE *et al.*, 2015) e casca de arroz (SELIEM *et al.*, 2016).

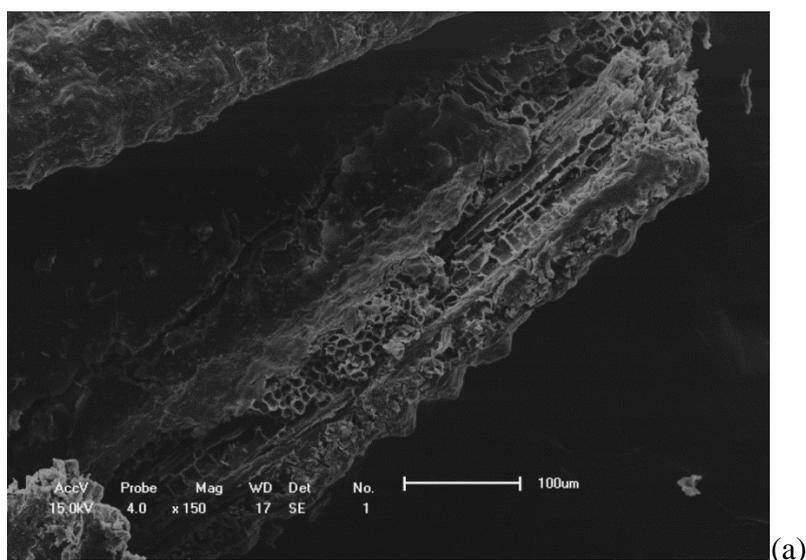
Resultados e Discussão

Liou (2004) e Seliem *et al.* (2016), em seus estudos de caracterização da casca de arroz também observaram predominância amorfa no material biológico, semelhante ao obtido no presente trabalho e apresentado na Figura 4.10-a. O pico centrado em $2\theta = 23^\circ$ observado na casca de arroz é devido a característica de sílica amorfa, afirmam Seliem *et al.* (2016).

Alemdar e Sain (2008) obtiveram difratograma de casca de soja semelhante ao obtido no presente trabalho (Figura 4.10-b), e afirmaram que materiais que apresentam picos mais nítidos em difratogramas, após algum tipo de tratamento, como no caso da biomassa casca de soja lavada, em comparação ao obtido com a biomassa *in natura* em $2\theta = 23^\circ$, apresentam características de aumento da cristalinidade do material.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

MEV é uma análise muito utilizada para caracterização morfológica da superfície de materiais, pois demonstra além da forma da partícula, a porosidade do material. As biomassas casca de arroz e casca de soja *in natura* foram fotografadas por MEV e essas micrografias são apresentadas na Figura 4.11 e Figura 4.12, respectivamente.



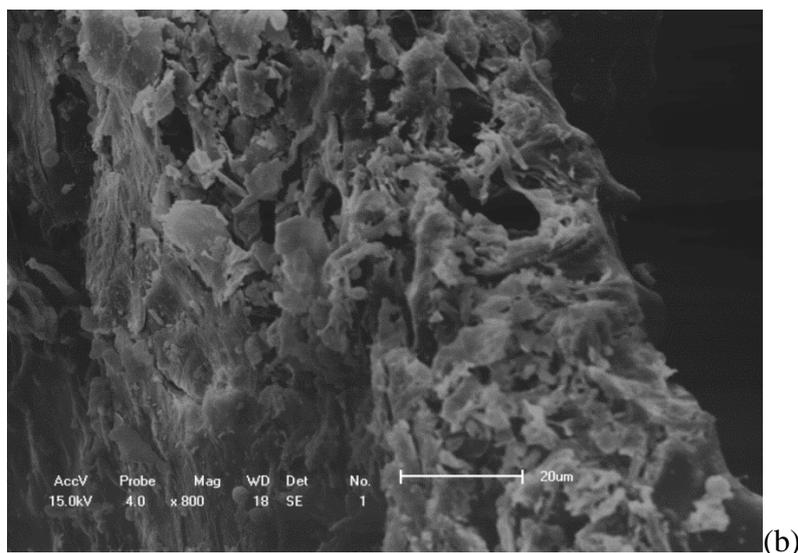


Figura 4.11- Micrografia da casca de arroz *in natura* com magnitude de: (a) 150 (b) 800

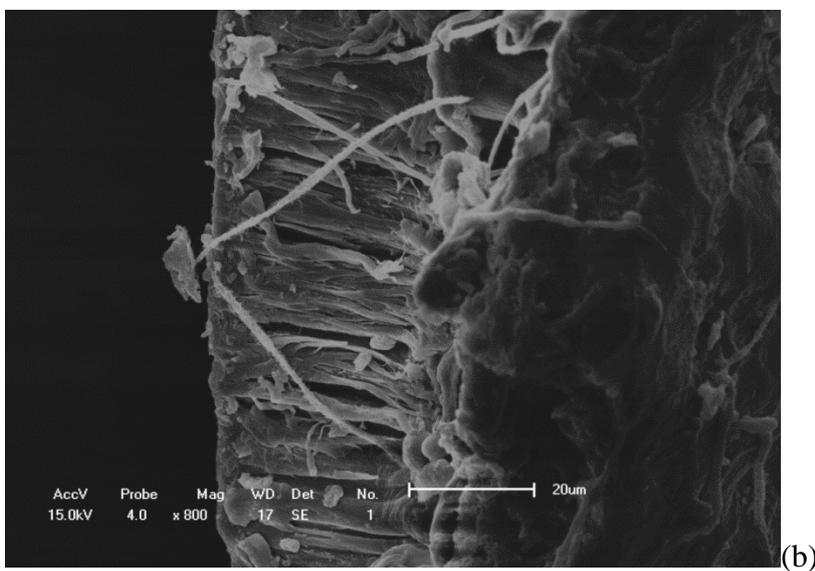
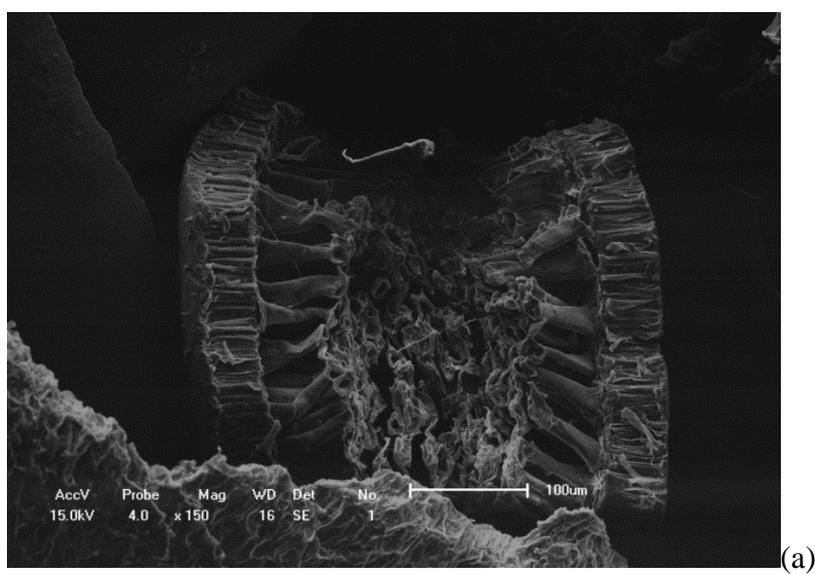


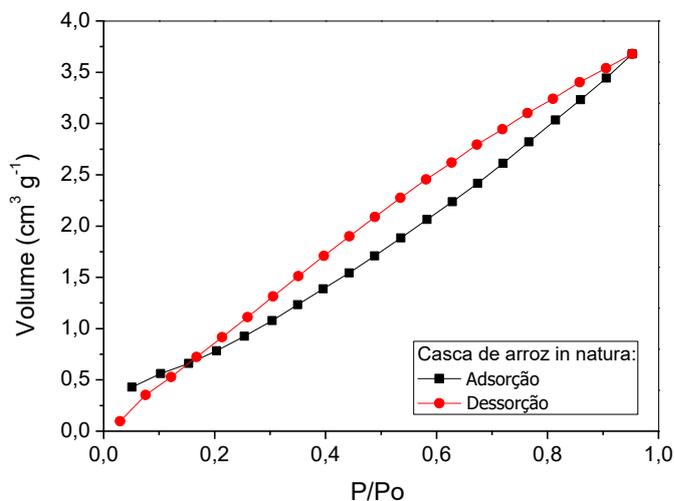
Figura 4.12- Micrografia da casca de soja *in natura* com magnitude de: (a) 150 (b) 800

Resultados e Discussão

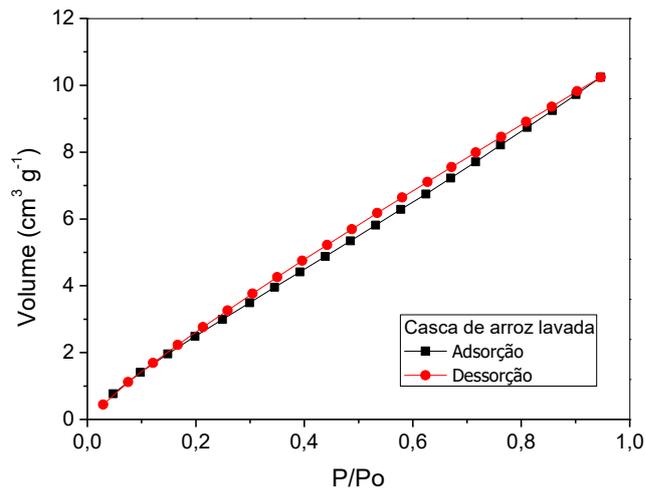
Pode-se verificar nas Figuras 4.11 e 4.12 que as biomassas de casca de arroz e casca de soja *in natura*, respectivamente, apresentam deformações na superfície vegetal, contendo espaços livres, representando grande porosidade. Como observado nos demais experimentos de caracterização (FTIR e DRX), por serem constituídas por celulose e lignina, as biomassas possuem características bastante fibrosas. Merci *et al.* (2015), apresentaram em seus estudos com casca de soja uma microscopia muito semelhante à obtida no presente estudo e concluíram ser característica de materiais lignocelulósicos. Arami *et al.* (2006) afirmaram que a casca de soja apresenta um considerável número de poros disponíveis para adsorção. Em estudos de microscopia de varredura em casca de arroz, Masoumi *et al.* (2016) verificaram que a morfologia da casca de arroz, antes de tratamentos químicos, é característica de estrutura mais regular que após tratamento.

4.3.7 Caracterização Textural (BET)

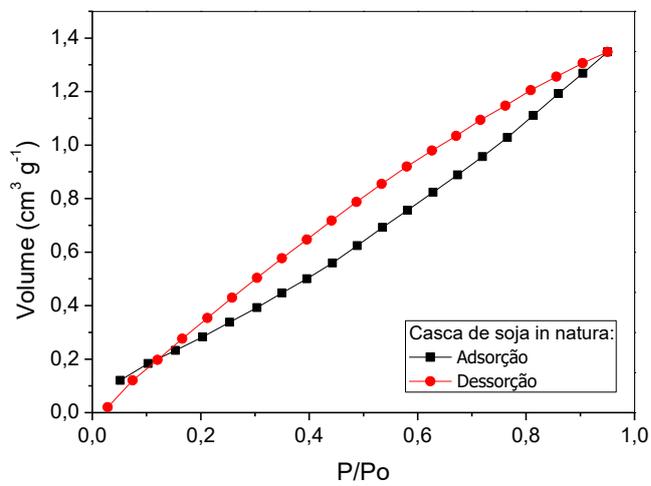
A avaliação das características adsorptivas da casca de arroz e da casca de soja, *in natura* e lavada, foi realizada por meio das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, representadas nas Figuras 4.13-a,b,c,d.



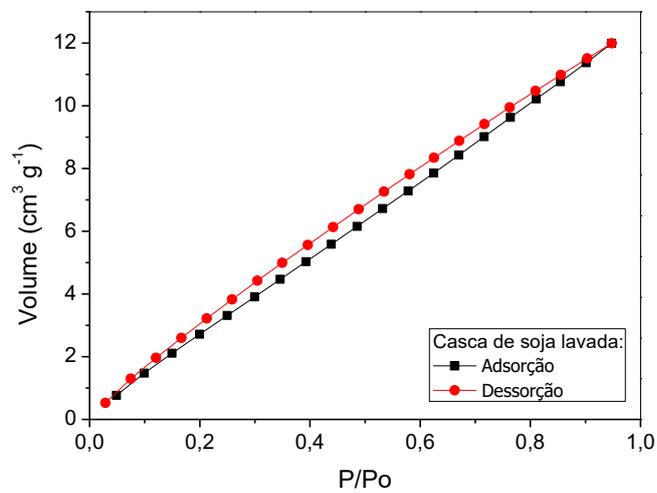
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.13- Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) casca de arroz *in natura* (b) casca de arroz lavada (c) casca de soja *in natura* (d) casca de soja lavada

Resultados e Discussão

As isotermas das Figuras 4.13-a,b,c,d foram classificadas de acordo com BRUNAUER *et al.* (1940), conhecida como classificação BET de isotermas de adsorção (Anexo II). Nota-se que as curvas (Figuras 4.13-a,b,c,d) possuem características de isotermas tipo IV, de materiais com baixa porosidade e predominância de mesoporos, com histereses entre 0,1 e 0,2 P/Po. As características da isoterma tipo IV são mais acentuadas nas biomassas *in natura*, com inclinações mais visíveis.

Georgieva *et al.* (2015) e Srivastava *et al.* (2009) caracterizaram a biomassa de cinzas de casca de arroz e verificaram que as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio apresentaram característica de isotermas tipo IV, com histereses característicos de materiais predominantemente com mesoporos, semelhantes aos resultados obtidos no presente estudo. As propriedades texturais dos adsorventes obtidas a partir das isotermas são apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Propriedades texturais das cascas de arroz e de soja

Propriedades Texturais	Casca de arroz		Casca de soja	
	<i>in natura</i>	Lavada	<i>in natura</i>	Lavada
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	3,667	15,456	1,480	19,095
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,0057	0,0158	0,0021	0,019
Diâmetro médio de poro (Å)	62,00	41,00	56,43	38,84
Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)	0,0005	0,002	0,0005	0,004
Volume de mesoporos (cm ³ g ⁻¹)	0,0052	0,014	0,0017	0,015

Verifica-se na Tabela 4.8 que houve mudanças texturais nos materiais adsorventes após processo de lavagem e secagem. Ambos os adsorventes apresentaram um grande aumento da área específica, bem como no volume de poros. Contudo, foi observada a redução do diâmetro médio de poro.

A casca de arroz também foi analisada por outros autores. Segundo Georgieva *et al.* (2015), em seus estudos de adsorção de íons cromo (VI) em cinza de casca de arroz, coletada na área suburbana de Thrace (Pazardjik, Bulgária), a casca de arroz *in natura* apresentou área superficial <1 m² g⁻¹, e após pirólise a área superficial aumentou para 241 m² g⁻¹. Srivastava *et al.* (2009) estudaram a adsorção de metais em cinza de casca de arroz, obtida de um moinho de papel (Barnala Paper Mill, Índia) e observaram na caracterização da biomassa, uma área superficial de 36,44 m² g⁻¹ e o diâmetro médio de poro de 42,603 Å. Foi verificado que a casca de arroz *in natura* utilizada no presente

Resultados e Discussão

estudo apresenta maior área superficial, sendo possível aumentar a área com pré-tratamentos.

Arami *et al.* (2006) aplicaram casca de soja como adsorvente na remoção de corantes e verificaram que a área superficial específica da casca de soja obtida em Behshahr-Iran foi de $0,7623 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, inferior à observada no presente estudo. Girgis *et al.* (2011) em seus estudos de ativação de biomassa, verificaram que a casca de soja carbonizada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou área superficial específica de $121 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto a biomassa ativada após gasificação a vapor a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou área superficial específica de $208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Observou-se nos estudos um aumento das áreas superficiais dos materiais após tratamentos prévios. Contudo, a utilização de adsorventes *in natura*, principalmente em regiões em que estes materiais estão em abundância, são convenientes para tratamento de efluentes por não requererem gastos adicionais com preparo da biomassa.

4.4 TESTES PRELIMINARES E CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Nos ensaios preliminares de adsorção foi avaliada a necessidade ou não de lavagem do adsorvente para verificar a melhora na remoção dos hormônios, bem como determinar as dosagens de biomassa por litro de solução que possibilitasse a leitura direta sem preparos de pré-concentração ou diluição de amostras. A cinética de adsorção permitiu determinar o tempo de contato para que o sistema adsorvente-hormônio atingisse o equilíbrio.

4.4.1. Efeito do processo de lavagem da biomassa na adsorção

O comportamento da biomassa submetida a uma lavagem em relação à biomassa *in natura* foi avaliado por meio do processo de adsorção na remoção dos hormônios estrona, 17β -estradiol e estriol, em casca de arroz e casca de soja, e os resultados estão apresentados nas Figuras 4.14-a,b, respectivamente. Esses ensaios permitiram verificar se haveria a necessidade da lavagem da biomassa (gastos adicionais) para aumentar a quantidade adsorvida dos hormônios no processo.

Resultados e Discussão

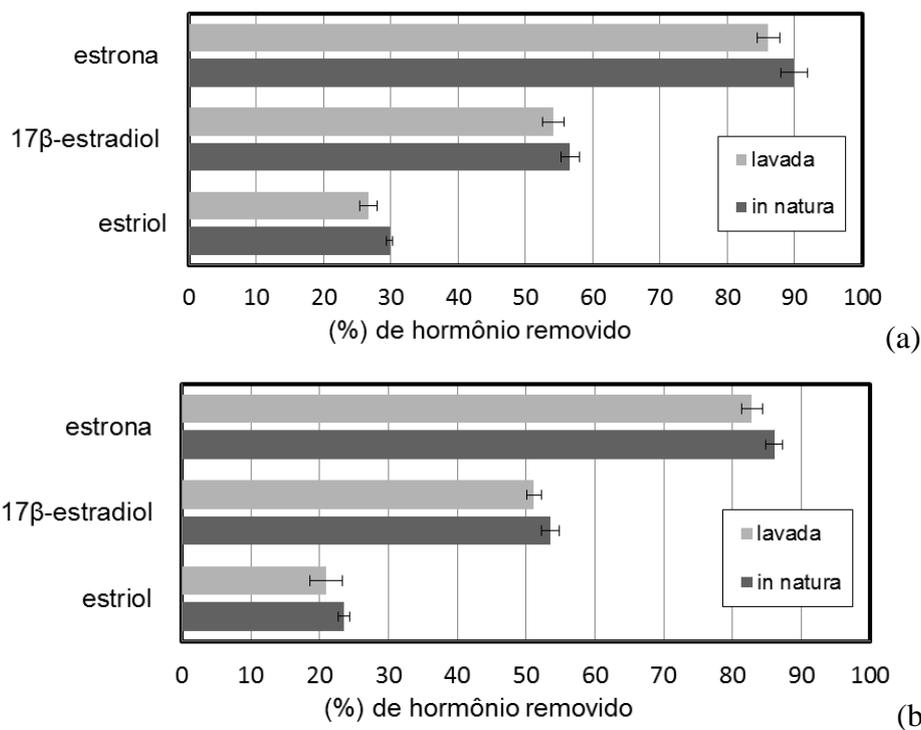


Figura 4.14 – Efeito da lavagem da biomassa na adsorção de hormônios: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (25 mL; 0,1g de biomassa; 100 rpm, C_0 : 9 mg L⁻¹, T: 25-35 °C, pH neutro e granulometria mista, 12h)

Verifica-se na Figura 4.14 que, para ambas as biomassas lavadas, houve uma menor quantidade adsorvida em equilíbrio dos três hormônios. Para a casca de arroz observou-se remoção de 3,8%, 2,5% e 3,1% dos hormônios estrona, 17β-estradiol e estriol *in natura*, respectivamente, maior que aquelas obtidas com a biomassa lavada (Figura 4.14-a). Comportamento semelhante também foi observado para a casca de soja *in natura* que alcançou remoções 3,2%, 2,5% e 2,5% superiores às alcançadas com a biomassa lavada, para os hormônios estrona, 17β-estradiol e estriol, respectivamente (Figura 4.14-b).

De fato, Honorio (2013) em seus estudos de adsorção de corantes reativos em casca de soja realizou diversas formas de preparo da biomassa por lavagens e concluiu que o preparo prévio da biomassa não melhorou a capacidade adsortiva, sendo recomendável a aplicação direta da casca *in natura*.

Dessa forma, este estudo comprova que tanto a casca de arroz como a casca de soja não apresentam materiais interferentes no processo de adsorção dos hormônios, não justificando gastos com lavagem das biomassas. Assim, as cinéticas de adsorção foram realizadas utilizando biomassa *in natura*.

4.4.2 Dosagem de adsorvente

A escolha da melhor configuração do sistema biossorvente:solução se deu pela análise das concentrações remanescentes de hormônios, após o processo de adsorção. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.9.

O objetivo deste teste foi encontrar dosagens de biomassa que permitissem a quantificação dos hormônios remanescentes da adsorção no intervalo da técnica validada, sem necessitar de métodos de concentração de amostras. A unidade da dosagem, para cada configuração, é dada em grama de adsorvente por litro de solução.

Tabela 4.9 – Teste de dosagem de adsorvente (25 mL, 100 rpm, 25-35 °C, pH neutro, granulometria mista, 12h)

	Estrona		17 β -estradiol		Estriol	
C _o (mg L ⁻¹)	6,76		6,3		6,9	
Dosagem (g L ⁻¹)	C _{rem} (mg L ⁻¹)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	C _{rem} (mg L ⁻¹)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	C _{rem} (mg L ⁻¹)	q _{eq} (mg g ⁻¹)
Arroz						
4	0,50±0,11	1,56±0,03	2,62±0,05	0,92±0,01	5,07±0,22	0,46±0,06
8	-	-	1,29±0,05	0,63±0,01	4,34±0,16	0,32±0,02
12	-	-	1,29±0,06	0,42±0,01	4,77±0,14	0,18±0,01
Soja						
4	0,57±0,06	1,54±0,02	3,18±0,04	0,77±0,01	5,04±0,23	0,46±0,06
8	-	-	1,58±0,08	0,59±0,01	3,89±0,09	0,38±0,01
12	-	-	1,40±0,05	0,41±0,01	3,89±0,06	0,25±0,01

*C_o: concentração inicial de hormônios; C_{rem}: Concentração remanescente de hormônios após adsorção.

De acordo com o apresentado na Tabela 4.9, os hormônios 17 β -estradiol e estriol podem ser quantificados nas três dosagens estudadas, pois apresentaram concentração remanescente em solução acima do limite de quantificação (1 mg L⁻¹). A estrona apresentou leitura de concentração remanescente dentro do limite de detecção (0,3 mg L⁻¹) apenas para a menor dosagem, uma vez que a remoção da estrona em ambas as cascas foi superior à remoção dos demais hormônios em estudo. Contudo, se for trabalhada a adsorção em uma concentração inicial de estrona superior à utilizada no teste de dosagem (6,76 mg L⁻¹), poder-se-á obter uma concentração remanescente mais

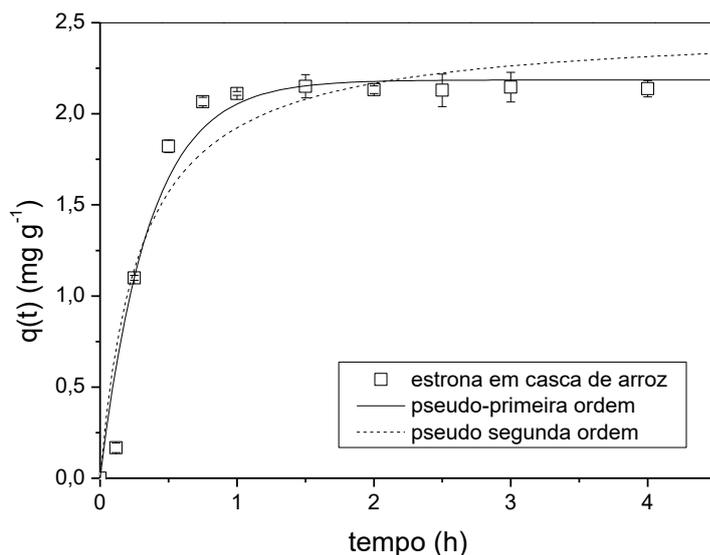
Resultados e Discussão

elevada, atingindo o LQ da metodologia validada, possibilitando determinar o tempo de contato entre o biossorvente e o poluente. Para os ensaios cinéticos de adsorção foram utilizadas dosagens de 12 g L^{-1} para os hormônios 17β -estradiol e estriol e 4 g L^{-1} para a estrona.

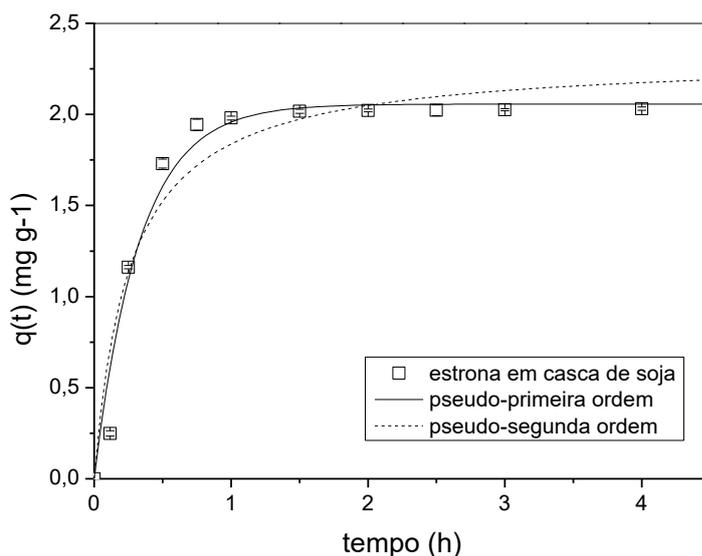
Foi observado ainda, que tanto a casca de arroz como a casca de soja, apresentaram maiores valores de quantidade adsorvida em equilíbrio de estrona, seguida do 17β -estradiol e estriol.

4.4.3. Tempo de contato

O tempo de contato necessário para um sistema atingir o equilíbrio é um dos principais parâmetros a ser determinado no estudo de adsorção. O tempo de equilíbrio obtido na adsorção dos três hormônios (estrona, 17β -estradiol e estriol) em casca de arroz e casca de soja *in natura* são apresentados nas Figuras 4.15,16,17-a,b. Os parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais estão apresentados nas Tabelas 4.10,11,12.



(a)



(b)

Figura 4.15 - Cinética de adsorção da estrona pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa= 4 g L⁻¹, C₀= 10,5 mg L⁻¹, 100 rpm, 25-35 °C, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Tabela 4.10- Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais de adsorção do hormônio estrona

	Casca de arroz		Casca de soja	
	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem
k	0,050±0,011 (min ⁻¹)	0,025±0,010 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,055±0,011 (min ⁻¹)	0,030±0,011 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
p-valor (k)	7,24.10 ⁻⁴	2,70.10 ⁻²	4,40.10 ⁻⁴	1,90.10 ⁻²
q_{eq} calculado (mg g⁻¹)	2,06 ±0,09	2,38 ±0,17	1,94 ±0,08	2,22 ±0,14
p-valor	1,92.10 ⁻¹⁰	2,64.10 ⁻⁸	5,97.10 ⁻¹¹	7,61.10 ⁻⁹
q_{eq} exp. (mg g⁻¹)	2,13	2,13	2,02	2,02
R²	0,950	0,937	0,955	0,944

Nas Figuras 4.15-a,b, observa-se uma rápida cinética de adsorção do hormônio estrona, para ambos os adsorventes estudados. O equilíbrio de adsorção da estrona pela casca de arroz e pela casca de soja foi estabelecido em 60 minutos, atingindo nesse tempo um q(t)= 2,13 mg g⁻¹ e q(t)= 2,02 mg g⁻¹, respectivamente. Na Figura 4.15-a, a cinética de remoção da estrona pela casca de arroz nos primeiros 15 minutos de contato foi de 52% (1,10 mg g⁻¹), alcançando em 30 minutos 86,3% (1,82 mg g⁻¹) de remoção

Resultados e Discussão

do hormônio. Semelhantemente observa-se na Figura 4.15-b, que a adsorção do hormônio estrona pela casca de soja alcançou 57% ($1,16 \text{ mg g}^{-1}$) de remoção em 15 minutos, passando para 85% ($1,73 \text{ mg g}^{-1}$) em 30 minutos, sendo atingido, na sequência, o equilíbrio no sistema.

Quanto aos modelos cinéticos, observa-se nas Figuras 4.15-a,b e na Tabela 4.10 que os dados experimentais foram melhor representados pelo modelo de pseudo-primeira ordem, tanto para a casca de soja, como para a casca de arroz.

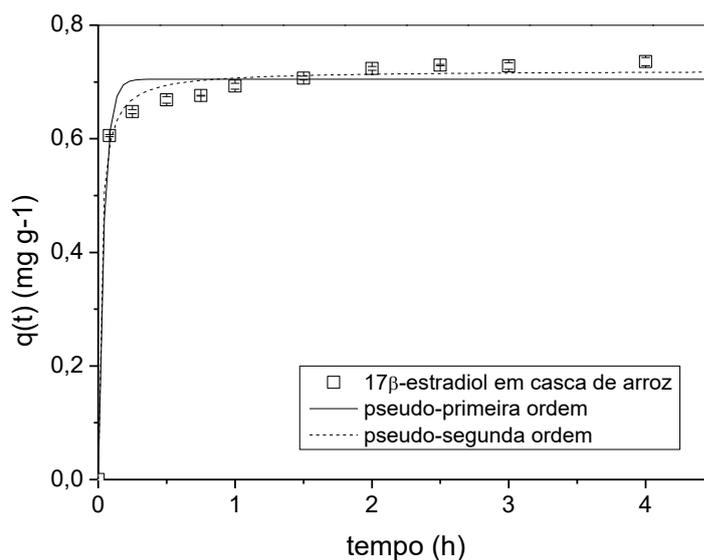
Verifica-se na Tabela 4.10 que a quantidade adsorvida de estrona em equilíbrio (q_{eq}), calculada pelo modelo de pseudo-primeira ordem ($2,06 \text{ mg g}^{-1}$ casca de arroz; $1,94 \text{ mg g}^{-1}$ casca de soja), se aproximou mais ao valor obtido experimentalmente ($2,13 \text{ mg g}^{-1}$ casca de arroz; $2,02 \text{ mg g}^{-1}$ casca de soja), comparado ao valor (q_{eq}) calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem ($2,38 \text{ mg g}^{-1}$ casca de arroz; $2,22 \text{ mg g}^{-1}$ casca de soja). Todos os parâmetros ajustados pelos modelos cinéticos apresentaram pequenos desvios padrão e um p-valor menor que 0,05 (Tabela 4.10).

O coeficiente de determinação do modelo de pseudo-primeira ordem também foi superior ao obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem, sendo 0,950 e 0,955 para a casca de arroz e casca de soja, respectivamente. Segundo MIMURA *et al.* (2010), o modelo de pseudo-primeira ordem pressupõe que o número de sítios disponíveis para a adsorção é o fator limitante no processo.

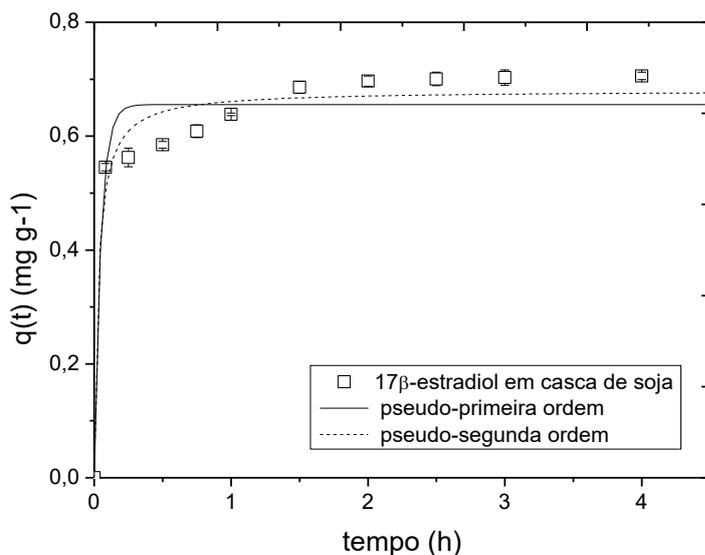
Zhang e Zhou (2005) estudaram vários materiais adsorventes para a remoção de estrona na concentração inicial de $17,8 \mu\text{g L}^{-1}$ e obtiveram maior remoção com o adsorvente carbonáceo ($6,2 \mu\text{g g}^{-1}$) em 2 horas, seguida do carvão ativado ($0,4 \mu\text{g g}^{-1}$) em 25 horas, resina de troca iônica ($0,48 \mu\text{g g}^{-1}$) em 71 horas, quitina ($0,07 \mu\text{g g}^{-1}$) em 24 horas e quitosana ($0,035 \mu\text{g g}^{-1}$) em 48 horas.

Os resultados obtidos no presente estudo, tanto para o adsorvente casca de arroz como o adsorvente casca de soja, mostraram menores tempos de equilíbrio, em torno de 60 minutos na remoção do hormônio estrona, quando comparados aos diferentes materiais estudados por Zhang e Zhou (2005).

As Figuras 4.16-a,b apresentam os dados experimentais e ajustados de adsorção do hormônio 17β -estradiol pelas cascas de arroz e de soja, e a Tabela 4.11 os parâmetros cinéticos ajustados pelos modelos.



(a)



(b)

Figura 4.16 - Cinética de adsorção da 17 β -estradiol pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=12 g L⁻¹, C₀= 11,3mg L⁻¹, 100 rpm, 25-35 °C, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Tabela 4.11 - Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do 17 β -estradiol (continua)

	Casca de arroz		Casca de soja	
	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem
k	0,385±0,063 (min ⁻¹)	1,221±0,251 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,342±0,111 (min ⁻¹)	0,836±0,298 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
p-valor (k)	1,10.10 ⁻⁴	6,50.10 ⁻⁴	1,31.10 ⁻²	2,06.10 ⁻²

	Casca de arroz		Casca de soja	
	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem
q_{eq} calculado (mg g⁻¹)	0,71±0,009	0,72±0,007	0,66±0,018	0,68±0,017
p-valor	4,57.10 ⁻¹⁵	2,56.10 ⁻¹⁶	4,53.10 ⁻¹¹	1,44.10 ⁻¹¹
q_{eq} exp. (mg g⁻¹)	0,73	0,73	0,70	0,70
R²	0,991	0,996	0,969	0,983

O hormônio 17β-estradiol adsorvido em casca de arroz e de soja também apresentaram cinéticas rápidas (Figuras 4.16-a,b) alcançando o equilíbrio do sistema em 120 minutos. Para a casca de arroz, a etapa rápida ocorreu nos primeiros minutos de contato com o hormônio, apresentando remoção de 83,0% (0,61 mg g⁻¹) em 5 minutos e de 88,8% (0,65 mg g⁻¹) em 15 minutos (Figura 4.16-a). A etapa lenta apresentou remoção de 91,6% (0,67 mg g⁻¹) de 17β-estradiol em 30 minutos e de 94,9% (0,69 mg g⁻¹) em 60 minutos, atingindo o equilíbrio em 120 minutos (0,73 mg g⁻¹) de contato adsorvente/hormônio.

Para a casca de soja (Figura 4.16-b) na etapa rápida observou-se remoção de 77,0% (0,55 mg g⁻¹) do 17β-estradiol em 5 minutos e de 80,3% (0,56 mg g⁻¹) em 15 minutos. A etapa lenta apresentou 83,5% (0,59 mg g⁻¹) em 30 minutos e 91,1% (0,64 mg g⁻¹) em 60 minutos alcançando a quantidade adsorvida em equilíbrio de 0,70 mg g⁻¹ em 120 minutos.

O modelo que melhor representou os dados experimentais de adsorção do hormônio 17β-estradiol para ambos os adsorventes foi o modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 4.11). Fernandes *et al.* (2011) em seus estudos de remoção do hormônio 17β-estradiol, usando como adsorvente turfa decomposta, também observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi aquele que melhor representou os dados cinéticos experimentais.

A quantidade adsorvida do hormônio em equilíbrio (q_{eq}) calculada empregando o modelo de pseudo-primeira ordem (0,71 mg g⁻¹ casca de arroz; 0,66 mg g⁻¹ casca de soja), ao contrário do obtido para a estrona, se aproximou menos ao valor obtido experimentalmente (0,73 mg g⁻¹ casca de arroz; 0,70 mg g⁻¹ casca de soja). Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a quantidade de hormônio adsorvida (q_{eq}) calculada

Resultados e Discussão

foi de $0,72 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,68 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca de arroz e de soja, respectivamente. Na Tabela 4.11 observa-se que os parâmetros apresentaram pequenos desvios padrão e o p-valor mostrou-se menor que 0,05 para as variáveis calculadas pelos modelos cinéticos.

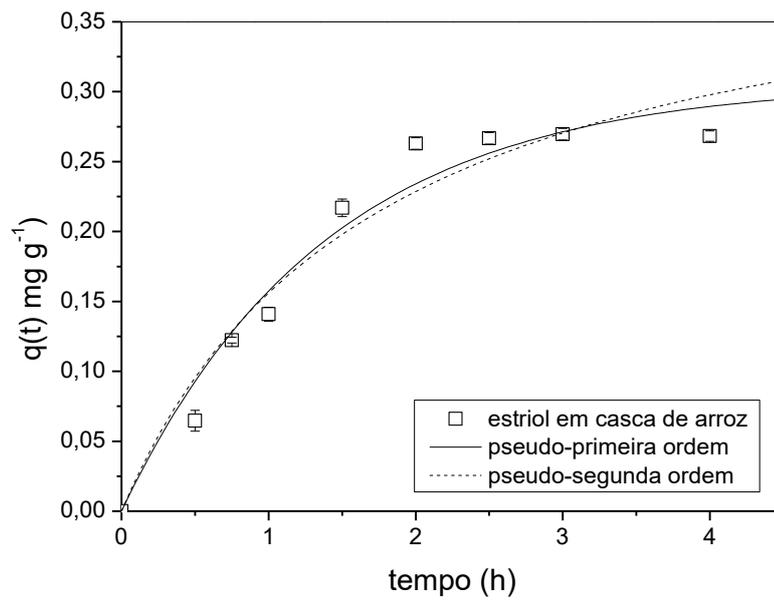
O coeficiente de determinação do modelo de pseudo-segunda ordem mostrou ser superior em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem para a casca de arroz ($R^2=0,996$) e casca de soja ($R^2=0,983$). Este modelo pressupõe que as interações físico-químicas entre o adsorvato e o grupo da superfície do adsorvente são a etapa determinante da velocidade de reação, como afirmam Mimura *et al.* (2010).

Patel *et al.* (2015) estudaram a remoção do 17β -estradiol em carvão de osso animal pré-tratado com acetona e pirolizado, e verificaram que a cinética foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Os autores observaram que o tempo de contato de 6,5 h foi a etapa rápida do processo atingindo o equilíbrio em 24 horas (q_{eq} de 1 mg g^{-1} ; pH 5, Co: 5 mg L^{-1} , dosagem: $2,5 \text{ g L}^{-1}$, 150 rpm, $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

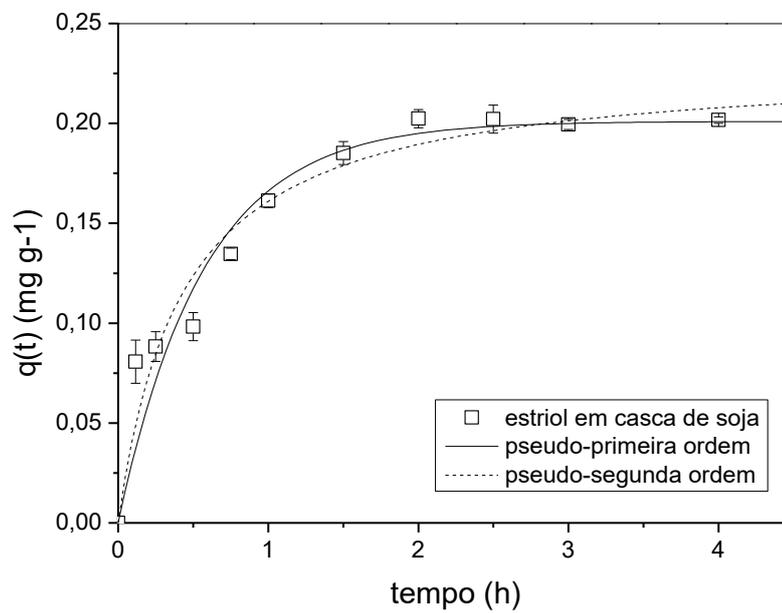
No presente estudo utilizando casca de arroz e casca de soja a quantidade adsorvida foi um pouco inferior ao obtido pelo carvão de osso animal. Contudo, a viabilidade econômica das cascas em relação ao carvão de osso animal é muito superior, por não ter necessitado de gastos com pré-tratamentos, menor tempo de contato e pela grande disponibilidade destes subprodutos.

Nos estudos de Zhang e Zhou (2005) para a remoção de 17β -estradiol com concentração inicial de $24,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ foi observado maior remoção utilizando o adsorvente carbonáceo ($7,0 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) em 7 horas, seguido do carvão ativado ($0,5 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) em 125 horas de contato. Clara *et al.* (2004) estudaram a remoção do 17β -estradiol com lodo de esgoto ativado e não ativado e obtiveram boa remoção em 24 horas, porém não atingiram a saturação em seus estudos. Fernandes *et al.* (2011) obtiveram remoção do hormônio 17β -estradiol empregando como material adsorvente a turfa decomposta, alcançando remoções entre $0,086$ - $0,200 \text{ mg g}^{-1}$ de acordo com a massa utilizada, apresentando tempos de equilíbrio de 7 a 30 h. Sendo assim, verifica-se que no presente estudo tanto a casca de arroz como a casca de soja apresentaram excelentes tempos de equilíbrio, quando comparado com os demais adsorventes avaliados pelos autores acima citados.

Os resultados da cinética de adsorção do hormônio estríol e seus parâmetros ajustados são apresentados nas Figuras 4.17-a e b e na Tabela 4.12.



(a)



(b)

Figura 4.17 - Cinética de adsorção do estriol pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=12 g L⁻¹, C₀= 8 mg L⁻¹, 100 rpm, 25-35 °C, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Resultados e Discussão

Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais do hormônio estriol

	Casca de arroz		Casca de soja	
	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem
k	0,010±0,002 (min ⁻¹)	0,018±0,010 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,027±0,008 (min ⁻¹)	0,168±0,070 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
p-valor (k)	8,30.10 ⁻⁴	1,27.10 ⁻²	3,97.10 ⁻³	3,60.10 ⁻²
q_{eq} calculado (mg g⁻¹)	0,32±0,035	0,45±0,092	0,19±0,014	0,22±0,019
p-valor	2,0.10 ⁻⁶	4,9.10 ⁻⁴	2,27.10 ⁻⁸	1,37.10 ⁻⁷
q_{eq} exp. (mg g⁻¹)	0,27	0,27	0,20	0,20
R²	0,964	0,961	0,935	0,953

O hormônio estriol adsorvido em casca de arroz e casca de soja atingiu o equilíbrio em 120 minutos (Figuras 4.17-a,b), comportamento idêntico foi observado quando se trabalhou com o hormônio 17β-estradiol, porém em menor quantidade. Para a casca de arroz (Figura 4.17-a) foi verificado que em 30 minutos apenas 24,6% (0,07mg g⁻¹) do hormônio havia sido removido, porcentagem muito menor, comparada aos hormônios estrona (86,3%) e 17β-estradiol (91,6%), para o mesmo tempo. Em 60 minutos a remoção de estriol, pela casca de arroz, foi de 53,6% (0,14 mg g⁻¹) e em 90 minutos 82,5% (0,22 mg g⁻¹), entrando em equilíbrio aos 120 minutos com 0,27 mg g⁻¹ de hormônio adsorvido.

A casca de soja (Figura 4.17-b) apresentou uma porcentagem maior de remoção de estriol nos primeiros 30 minutos (48,5%; 0,10 mg g⁻¹), comparada à casca de arroz (24,6%). No entanto, a adsorção do estriol em casca de soja comparado aos demais hormônios analisados (estrona com 85% e 17β-estradiol com 83,5%), também apresentou característica de etapa lenta, pois nos primeiros 30 minutos apresentou porcentagens de remoção bem inferior aos demais hormônios estudados. O estriol em casca de soja em 60 minutos apresentou 79,7% (0,16 mg g⁻¹) de remoção do hormônio, e 91,5% (0,19 mg g⁻¹) em 90 minutos, estabelecendo o equilíbrio com 0,20 mg g⁻¹ em 120 minutos.

Verifica-se na Figura 4.17-a,b, que o adsorvente casca de arroz apresentou melhores resultados de remoção do estriol, quando comparado à casca de soja.

Resultados e Discussão

Para a casca de arroz (Figura 4.17-a) o melhor modelo ajustável foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,964$) com uma quantidade de hormônio adsorvida em equilíbrio (q_{eq}) calculada em $0,32 \text{ mg g}^{-1}$, próximo do valor experimental de $0,27 \text{ mg g}^{-1}$. Este modelo de pseudo-primeira ordem também foi o melhor para o ajuste dos dados da estrona removida por ambos os adsorventes.

Kumar *et al.* (2009) verificaram em seus estudos de adsorção de estriol em carvão ativado (produzido na Índia com área superficial de $99,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), que em 180 minutos 90% da capacidade adsortiva foi atingida, chegando ao equilíbrio em 300 minutos, tempo este superior ao observado no presente estudo (2 h). O autor observou que o sistema obteve bom ajuste pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Ambos os modelos cinéticos representaram bem os dados experimentais para a casca de soja na remoção de estriol, sendo o q_{eq} calculado em $0,19 \text{ mg g}^{-1}$ (pseudo-primeira ordem) e $0,22 \text{ mg g}^{-1}$ (pseudo-segunda ordem), valores próximos à quantidade de hormônio adsorvida experimentalmente ($0,20 \text{ mg g}^{-1}$). Os parâmetros calculados apresentaram pequenos desvios padrão e o p-valor menor que 0,05 (Tabela 4.12).

Sendo assim, a adsorção do estriol em casca de soja envolve o proposto pelos dois modelos, as interações físico-químicas entre o adsorvato e o adsorvente (modelo pseudo-segunda ordem), e o número de sítios disponíveis para a adsorção (modelo pseudo-primeira ordem), como afirmou Mimura *et al.* (2010). Esses modelos além de serem comumente utilizados, mostraram-se adequados neste estudo para descrever os dados cinéticos experimentais de adsorção dos três hormônios avaliados.

Comparando as quantidades dos hormônios adsorvidas no equilíbrio, apresentadas nas Figuras 4.15,16,17-a,b, observa-se que o comportamento apresentado nos ensaios de lavagem e dosagem do adsorvente se manteve, sendo a estrona o hormônio que foi melhor removido para ambas as cascas, seguido do 17β -estradiol e estriol.

4.5 TESTE DE pH, VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E GRANULOMETRIA

Parâmetros como pH da solução, velocidade de agitação no sistema batelada e granulometria do material adsorvente são de grande relevância para determinar as melhores condições para se obter as maiores quantidades adsorvidas em processos de adsorção.

Resultados e Discussão

Como verificado na revisão bibliográfica, o hormônio 17 β -estradiol é doze vezes mais ativo que a estrona e oitenta vezes mais ativo que o estriol (LARK, 1999 citado por RAIMUNDO, 2007), por esta razão este hormônio foi escolhido para seguir com a avaliação dos melhores parâmetros de processo para a adsorção.

4.5.1 Influência do pH

O efeito do pH foi estudado baseado nos resultados de pH_{PCZ} de cada material adsorvente, sendo observado o comportamento da biomassa em meio ácido, neutro e básico, de acordo com o apresentado nas Figuras 4.18- a e b, para a casca de arroz e casca de soja, respectivamente.

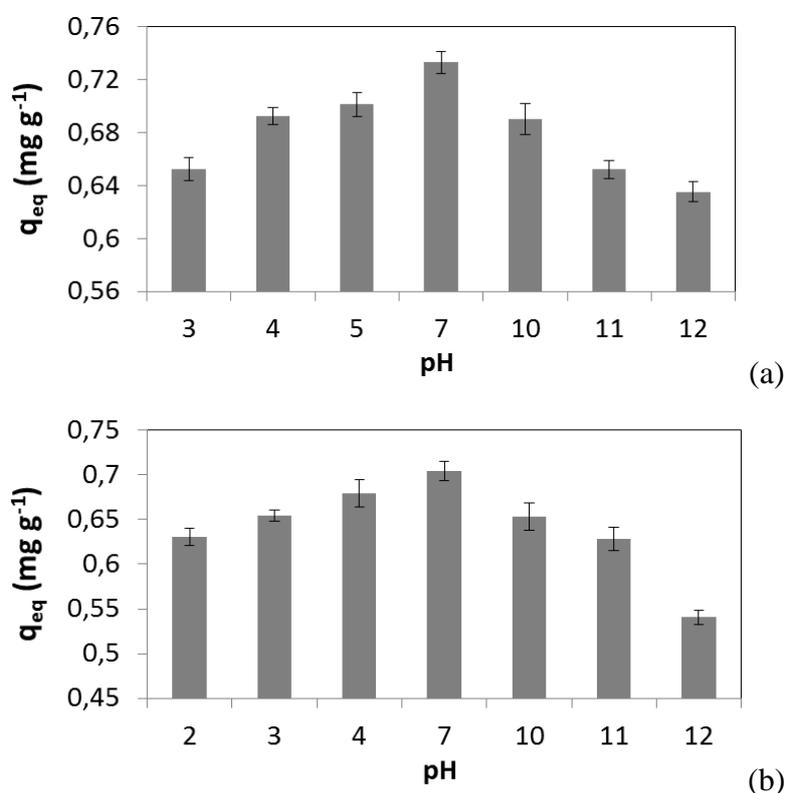


Figura 4.18- Influência do pH na adsorção do 17 β -estradiol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=12 g L⁻¹, C₀= 11 mg L⁻¹, 100 rpm, 25 °C, 4 horas e granulometria mista)

As Figuras 4.18-a e b mostram que, para ambas as cascas o pH neutro favoreceu a remoção do hormônio 17 β -estradiol. Como verificado na revisão bibliográfica, o pKa do 17 β -estradiol é 10,2 (TOXNET, 2012), sendo este hormônio um ácido fraco com pouca dissociação. Assim, analisando as informações do 17 β -estradiol, que se apresenta

Resultados e Discussão

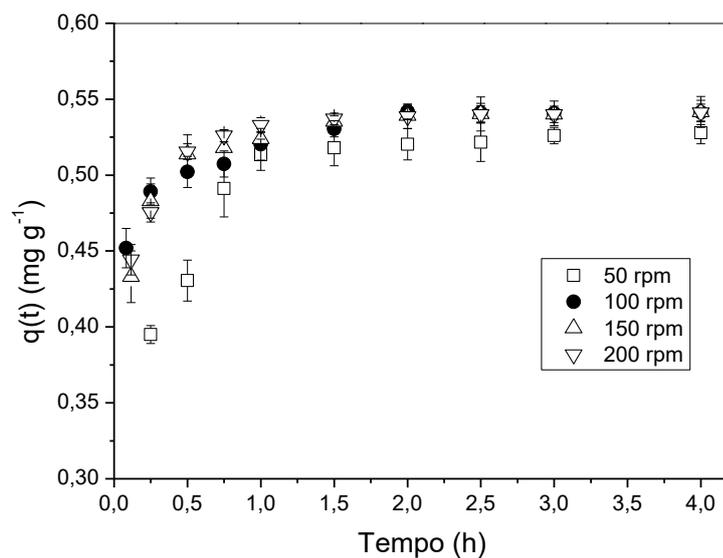
como um ácido fraco, juntamente com as informações de pH_{PCZ} de 7,2 para a casca de arroz *in natura* e 6,4 para a casca de soja *in natura*, verifica-se que os melhores resultados de adsorção para ambos os adsorventes é em pH neutro, seguido do meio levemente ácido.

Segundo Zhang e Zhou (2005) o valor de pH influencia a carga nas superfícies das partículas adsorventes, bem como o potencial de ionização de produtos químicos. Estes autores verificaram que a adsorção de 17β -estradiol em carvão ativado granular não se alterou significativamente no intervalo de pH estudado (4 a 10), mas diminuiu levemente em pH acima de 8. Este resultado foi análogo ao obtido no presente estudo, para ambos os adsorventes, pois estas não apresentaram grandes variações na faixa de pH de 4 a 10, e verificou-se que em pH neutro, ou levemente ácido, foram obtidos melhores resultados que em pHs básicos.

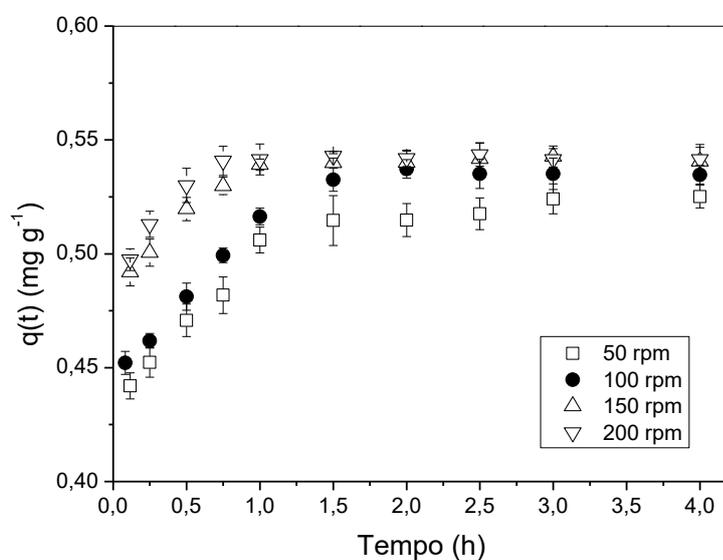
Kumar *et al.* (2009), estudando a adsorção de estriol em carvão ativado, ao analisarem a influência do pH no processo, observaram que o pH 7 favoreceu de forma relevante a adsorção, em relação aos meios ácidos e básicos. Os autores atribuíram a redução da adsorção em meio básico ao aumento do íon hidroxila que conduz à formação de complexos aquosos retardando a adsorção. Foi também observado por Kumar *et al.* (2009) que os meios básicos desfavorecem ainda mais o processo, em comparação aos meios ácidos, resultado este análogo ao observado no presente estudo.

4.5.2 Efeito da velocidade de agitação

O teste para determinação da melhor velocidade de agitação teve o intuito de determinar a menor rotação capaz de garantir a minimização dos efeitos da camada limite formada por um filme de fluido estagnado (solução do hormônio) ao redor do adsorvente, o qual atua como uma resistência à transferência de massa externa no fluido. As Figuras 4.19–a,b apresentam a cinética de adsorção do hormônio 17β -estradiol pela casca de arroz e casca de soja em diferentes velocidades de agitação, em sistema batelada.



(a)



(b)

Figura 4.19 - Influência da velocidade de agitação na adsorção do 17 β -estradiol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=12 g L⁻¹, C₀= 9 mg L⁻¹, 25 °C, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Observa-se nas Figuras 4.19–a e b que a velocidade de agitação influencia o tempo que o sistema precisa para atingir a quantidade adsorvida no equilíbrio do hormônio 17 β -estradiol, pelas cascas de arroz e de soja. Verificou-se que em rotação maior ou igual a 100 rpm, para ambos os adsorventes, a resistência a transferência de massa que ocorre na camada limite é minimizada.

As cinéticas de adsorção para a casca de arroz e de soja, em sistema com agitação de 50 rpm (Figuras 4.19-a,b) mostraram que a quantidade adsorvida do 17 β -

Resultados e Discussão

estradiol em qualquer tempo, é menor em relação aos sistemas agitados a 100, 150 e 200 rpm. Isso ocorre devido à influência do filme estagnado ao redor do adsorvente, o qual interfere no tempo que o sistema atinge o equilíbrio.

A cinética de adsorção para a casca de arroz em 100 rpm ficou muito próxima à obtida a 150 e 200 rpm (Figura 4.19-a), cujos sistemas atingiram o equilíbrio em 90 minutos, com 97,9% da quantidade adsorvida do hormônio 17β -estradiol no mesmo tempo. Para a velocidade de 100 rpm o equilíbrio foi estabelecido em um tempo de 120 minutos. De forma semelhante o sistema com a casca de soja (Figura 4.19-b) também atingiu o equilíbrio nas rotações de 150 e 200 rpm em 90 minutos, e para a velocidade de 100 rpm em 120 minutos.

Destaca-se que para os demais ensaios foi utilizado a velocidade de agitação do sistema a 100 rpm, pois a diferença obtida em 90 minutos para 100 e 150 rpm não foi significativa (inferior a 3% para a casca de arroz e 1% para a casca de soja), sendo justificada a velocidade de 100 rpm no processo de adsorção para ambos os adsorventes, por requererem menos energia no sistema de operação e ser menos dispendioso.

Nos estudos de Honório *et al.* (2015) na adsorção do corante reativo azul BF-5G, em casca de soja *in natura*, foi observado que a velocidade de agitação não apresentou grandes alterações no tempo de obtenção do equilíbrio, em rotações superiores a 100 rpm.

Para Kyzas *et al.* (2012) a agitação é um parâmetro importante nos fenômenos de adsorção, sendo necessário determiná-la para que a distribuição do adsorvente na solução esteja livre da película de contorno externo (filme estagnado da solução), o qual prejudica o processo de adsorção. Foi observado que se a agitação for reduzida, a resistência na camada limite para a transferência de massa aumenta.

Os parâmetros cinéticos ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem no processo de adsorção do hormônio 17β -estradiol pelos adsorventes casca de arroz e casca de soja, nas diferentes velocidades de agitação, são apresentados nos Apêndices A e B, respectivamente.

Verifica-se nos Apêndices A e B, que os valores do parâmetro k , tanto para o modelo de pseudo-primeira ordem como de pseudo-segunda ordem, aumentaram de acordo com a maior velocidade de agitação, indicando que a cinética de adsorção do hormônio 17β -estradiol se torna mais rápida. A diferença entre os valores do parâmetro k de cada modelo para as velocidades de 100, 150 e 200 rpm não foi tão expressiva quanto o aumento

Resultados e Discussão

de k da velocidade de 50 rpm para 100 rpm. Ambos os modelos cinéticos (pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem) ajustaram-se aos dados experimentais, para os dois materiais adsorventes, nas diferentes velocidades de agitação, apresentando coeficientes de determinação maiores que 0,987 e quantidades do hormônio 17β -estradiol adsorvido calculados pelo modelo (q_{eq} de 0,50 a 0,55 mg g^{-1}), próximos aos valores experimentais (q_{eq} de 0,52 a 0,54 mg g^{-1}). Contudo, o modelo de pseudo-segunda ordem representou os dados um pouco melhor, com coeficientes de determinação e quantidades adsorvidas no equilíbrio calculada mais próximas das obtidas experimentalmente, análogas ao observado nas cinéticas do hormônio 17β -estradiol (item 4.4.3). Os parâmetros estimados (Apêndices A e B) para a adsorção do hormônio 17β -estradiol apresentaram pequenos valores para os desvios padrão e p-valor, menor que 0,05, indicando o ajuste adequado dos dados experimentais.

4.5.3 Efeito da granulometria

O estudo da granulometria da biomassa apresentado nas Figuras 4.20-a e b determinou como o comportamento da adsorção do 17β -estradiol foi influenciado pelo tamanho de partícula do material adsorvente.

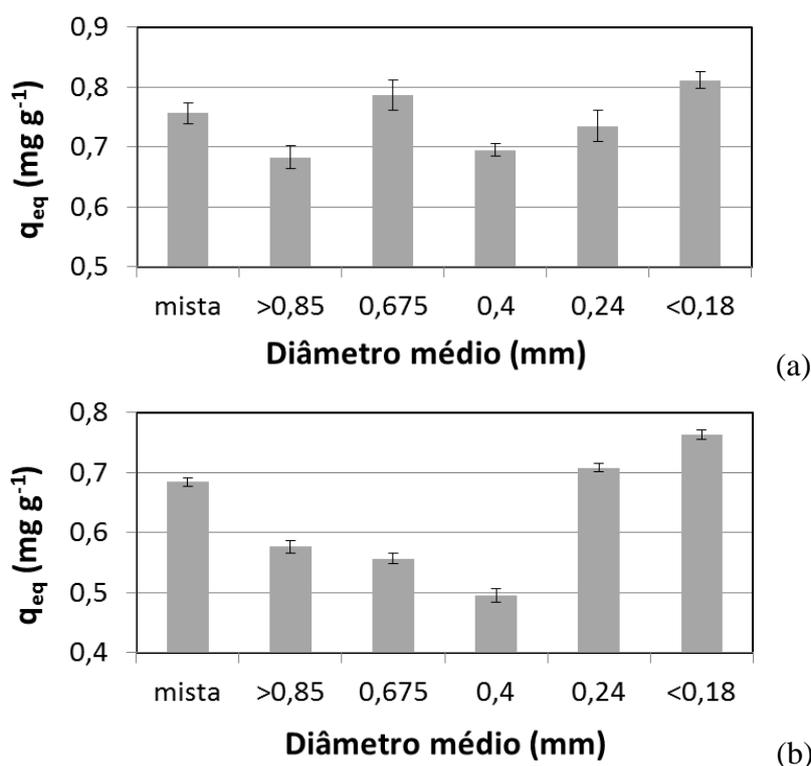


Figura 4.20- Efeito da granulometria (dosagem biomassa=12 g L^{-1} , $C_0=11 \text{ mg L}^{-1}$, 25 °C, 100 rpm, 4 horas, pH neutro): (a) casca de arroz, (b) casca de soja.

Resultados e Discussão

As Figuras 4.20 –a e b mostram que a adsorção é favorecida quando o diâmetro de partícula é menor que 0,18 mm, para ambos os adsorventes, apresentando uma quantidade adsorvida de 0,81 mg g⁻¹ para a casca de arroz e 0,76 mg g⁻¹ para a casca de soja. Contudo, no item 4.3.1, no estudo das porcentagens de biomassa retidas em cada peneira verificou-se que, apenas 9,12% da casca de arroz e 5,8% da casca de soja apresentavam diâmetro de partícula menor que 0,18 mm (< 80 mesh), correspondendo a porcentagens muito baixas de biomassa.

Para a granulometria mista da casca de arroz (Figura 4.20-a), a quantidade de hormônio 17β-estradiol adsorvida foi de 0,76 mg g⁻¹, valor este 6,8% menor que o obtido para o diâmetro médio menor que 0,18 mm (0,81 mg g⁻¹). Este alto valor obtido pela granulometria mista ocorre pelo fato da maior porcentagem granulométrica da casca de arroz (60,2%) estar na faixa entre 20-32 mesh (item 4.3.1), a qual apresentou um elevado valor de q_{eq} (0,77 mg g⁻¹), como observado na Figura 4.20 no diâmetro médio de 0,675 mm. Este diâmetro médio (0,675 mm). corresponde a 97% da quantidade adsorvida com biomassa no diâmetro médio de 0,18 mm.

Para os demais diâmetros médios de partícula da casca de arroz observados na Figura 4.20-a (>0,85, 0,4, e 0,24 mm), verificou-se baixa porcentagem de biomassa retida nestas peneiras, 8,38% (>20 mesh), 10,15% (32-48 mesh) e 12,15% (48-80 mesh) como apresentado no item 4.3.1, respectivamente. Estas porcentagens correspondem a quantidade adsorvida observada em relação ao diâmetro médio 0,18 mm de 84,2%, 85,7% e 90,6%, respectivamente. Estes valores correspondem a mais de 30% da biomassa mista, e apresentando bons resultados.

Sendo assim, como a adsorção em partículas com granulometria mista da casca de arroz apresentou pouca diferença em relação a quantidade de hormônio adsorvida comparada ao processo desenvolvido com material que apresentava diâmetro de partícula menor que 0,18 mm (<6,8%, 0,06 mg g⁻¹), se estabeleceu a granulometria mista para a utilização em estudos subsequentes, pois não vem acrescentar gastos ao processo de adsorção, com a separação granulométrica ou moagem.

Para a casca de soja (Figura 4.20-b), o processo desenvolvido com material com granulometria mista também apresentou o terceiro melhor resultado para a quantidade de hormônio adsorvida, equivalente a 89,7% (0,69 mg g⁻¹) do valor adsorvido utilizando o diâmetro de partícula menor que 0,18 mm. Contudo, análogo ao processo com a casca de arroz, este diâmetro médio de menor que 0,18 mm corresponde a uma fração muito baixa da biomassa mista (5,8%).

Resultados e Discussão

No processo com a casca de soja, diferentemente daquele com a casca de arroz, foi obtido melhor valor de quantidade adsorvida na granulometria mista ($0,76 \text{ mg g}^{-1}$), do que com o material em diâmetros com maior quantidade de massa retida, observado no item 4.3.1 ($>0,85 \text{ mm}$ e $0,675 \text{ mm}$). Com o material com diâmetro médio maior que $0,85 \text{ mm}$ ($>12\text{-}20 \text{ mesh}$), correspondente a $42,3\%$ da biomassa (item 4.3.1), a quantidade adsorvida foi de $0,58 \text{ mg g}^{-1}$, e com material no diâmetro médio de $0,675 \text{ mm}$ ($20\text{-}32 \text{ mesh}$), com $36,91\%$ da biomassa, a quantidade adsorvida foi de $0,56 \text{ mg g}^{-1}$. Os resultados indicam a utilização tanto da casca de soja como da casca do arroz na granulometria mista, nos experimentos seguintes de adsorção.

4.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE E PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Isotermas de adsorção foram determinadas para verificar o comportamento individual de remoção do hormônio (estrona, 17β -estradiol e estriol) pelos adsorventes casca de arroz e de soja, a fim de comparar com a adsorção multicomponente. Para tanto, foi utilizada a dosagem de biomassa por litro de solução de 4 g L^{-1} , dosagem esta que permitiu quantificar os três hormônios em estudo.

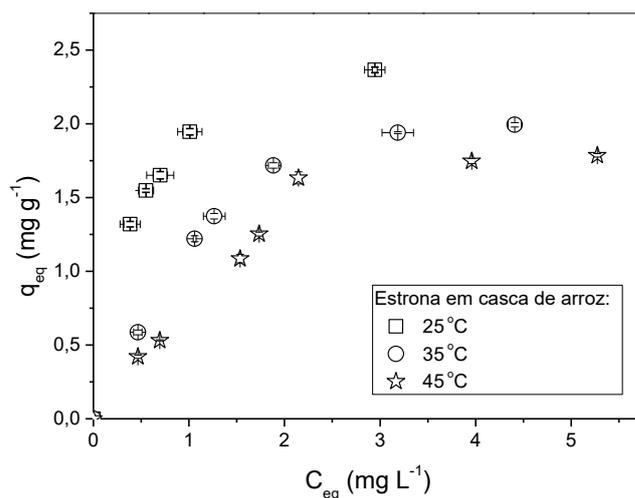
A termodinâmica de adsorção do processo foi avaliada pela análise das isotermas monocomponentes, em temperaturas distintas, sendo obtidas as variações de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia dos sistemas.

4.6.1 Isotermas de adsorção

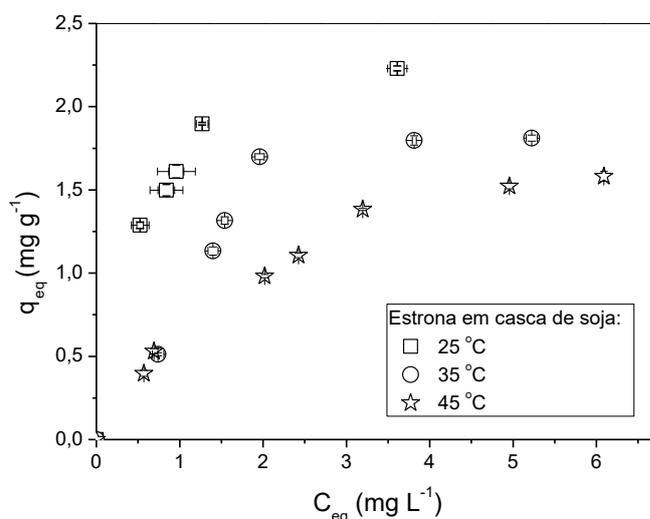
As isotermas de adsorção expressam uma relação termodinâmica entre a quantidade de hormônio removido da fase líquida por unidade de massa do adsorvente, em temperaturas distintas, possibilitando a avaliação quantitativa do processo de adsorção.

4.6.1.1 Isotermas do hormônio estrona

As Figuras 4.21 – a e b apresentam o comportamento da adsorção da estrona em casca de arroz e casca de soja, respectivamente, nas temperaturas de 25 , 35 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

Figura 4.21 - Isotermas de adsorção da estrona pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

As isotermas de adsorção (Figuras 4.21-a e b) mostram que o aumento da temperatura causou uma redução na capacidade de adsorção da estrona para ambos os adsorventes.

Uma das principais vantagens deste comportamento no processo de adsorção do hormônio é de não ser necessário gastos com energia para adequar a temperatura de modo a atingir a melhor eficiência do sistema. Dessa forma, a adsorção de estrona sendo favorecida em temperaturas menores é um aspecto vantajoso para a região sul do país, particularmente no Paraná, em que a temperatura média anual é de 18 °C, com médias máximas no mês de janeiro de 25,2 °C e médias mínimas em julho de 11,9 °C, como observado em CLIMATE (2016).

Resultados e Discussão

Os parâmetros de equilíbrio ajustados pelos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich (Equações 2.5 e 2.6, respectivamente) para a estrona, nas diferentes temperaturas avaliadas, estão apresentados na Tabela 4.13 para os dois adsorventes em estudo.

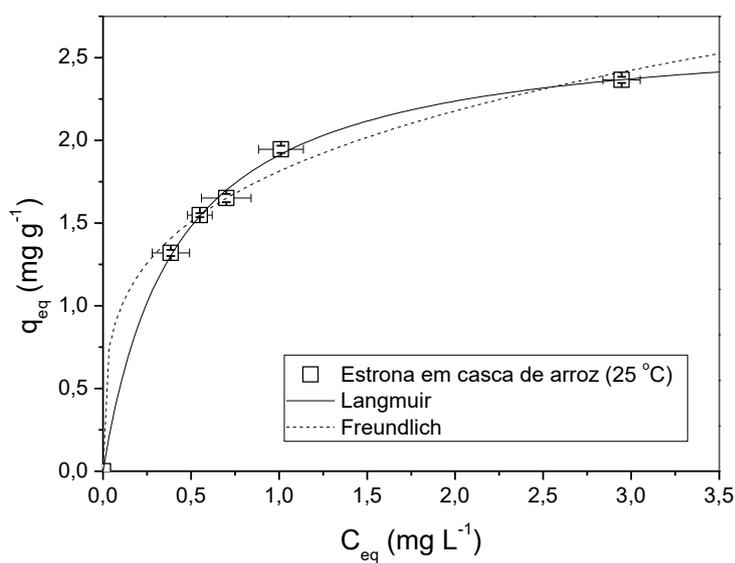
Tabela 4.13 - Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção da estrona com adsorvente casca de arroz e casca de soja

		Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n	R^2
Casca de arroz							
25 °C							
Valor do		2,698±0,047	2,427±0,132	0,999	1,813±0,037	3,782±0,376	0,996
Parâmetro							
p-valor		5,57.10 ⁻⁷	5,00.10 ⁻⁵		1,05.10 ⁻⁶	5,50.10 ⁻⁴	
35 °C							
Valor do		2,677±0,177	0,791±0,137	0,994	1,163±0,088	2,404±0,404	0,977
Parâmetro							
p-valor		2,00.10 ⁻⁵	2,16.10 ⁻³		0,40.10 ⁻⁴	2,00.10 ⁻³	
45 °C							
Valor do		2,606±0,319	0,509±0,142	0,981	0,876±0,097	2,045±0,368	0,959
Parâmetro							
p-valor		1,80.10 ⁻⁴	1,17.10 ⁻²		1,01.10 ⁻⁴	1,43.10 ⁻³	
Casca de soja							
25 °C							
Valor do		2,590±0,104	1,813±0,227	0,998	1,622±0,047	3,759±0,514	0,993
Parâmetro							
p-valor		2,00.10 ⁻⁵	6,33.10 ⁻³		4,34.10 ⁻⁴	1,86.10 ⁻³	
35 °C							
Valor do		2,546±0,405	0,617±0,243	0,965	1,004±0,138	2,413±0,667	0,942
Parâmetro							
p-valor		1,50.10 ⁻³	5,20.10 ⁻²		7,88.10 ⁻⁴	0,15.10 ⁻³	
45 °C							
Valor do		2,259±0,130	0,413±0,056	0,997	0,681±0,050	1,993±0,207	0,988
Parâmetro							
p-valor		2,34.10 ⁻⁶	3,30.10 ⁻⁴		1,00.10 ⁻⁵	7,20.10 ⁻⁵	

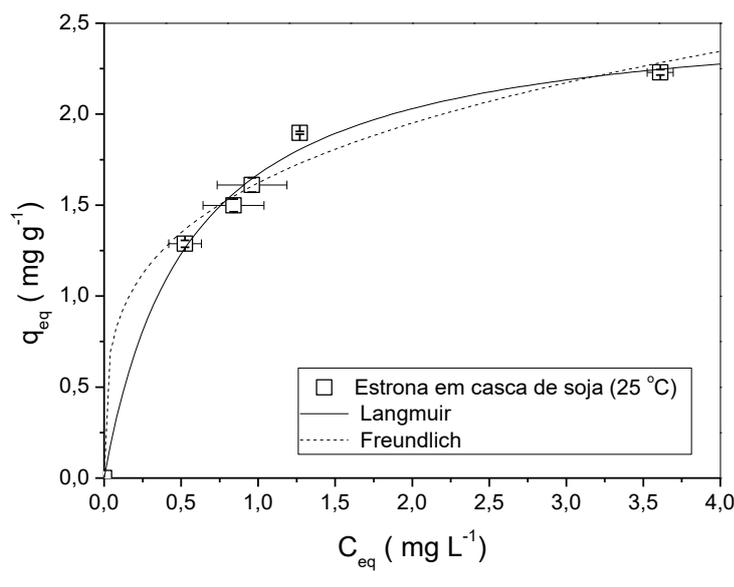
Resultados e Discussão

De acordo com os coeficientes de determinação (R^2) verifica-se que os dados de equilíbrio para a estrona foram mais bem ajustados pelo modelo de Langmuir para os dois adsorventes. A quantidade máxima adsorvida foi de $2,698 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,590 \text{ mg g}^{-1}$ para as cascas de arroz e de soja, respectivamente, na temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, com nível de significância menor que 0,05. Na temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ houve uma pequena redução na quantidade máxima adsorvida determinada pelo modelo de Langmuir, sendo observado $2,677 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,546 \text{ mg g}^{-1}$ (98,85% e 98,30% do obtido em 25°C) para os adsorventes, cascas de arroz e de soja, respectivamente. Uma redução na adsorção também ocorreu na temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, apresentando $2,606 \text{ mg g}^{-1}$ (casca de arroz) e $2,259 \text{ mg g}^{-1}$ (casca de soja), correspondendo a 96,6% e 87,2% do valor máximo adsorvido em 25°C .

A casca de arroz apresentou maiores quantidades máximas adsorvidas em equilíbrio em todas as temperaturas estudadas em relação à casca de soja. As Figuras 4.22 – a e b representam o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio da isoterma de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para a estrona.



(a)



(b)

Figura 4.22 - Modelos isotérmicos de adsorção de estrona: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 25 °C, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Nas Figuras 4.22 – a e b observa-se que o modelo de Langmuir além de apresentar o melhor coeficiente de determinação (Tabela 4.13), também apresenta a maior aproximação da curva aos dados experimentais em relação ao modelo de Freundlich.

Assim, as isotermas representadas pelo modelo de Langmuir sugerem que quando a concentração da solução aumenta ocorre uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção, como observado por Giles *et al.* (1960).

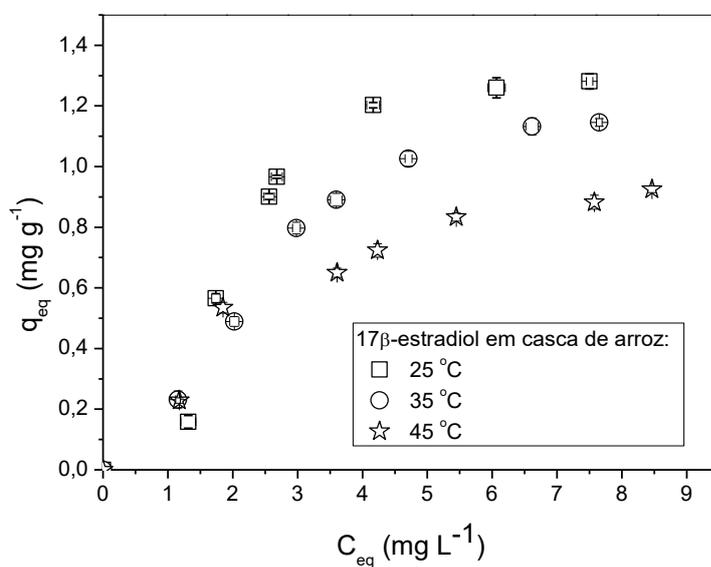
Zhang *et al.* (2013) em seus estudos de tratamento de estrona em solução por adsorção em sedimentos marinhos, obtidos em Jiaozhou (Bay – China), pré-tratados com HCl, observaram que o equilíbrio foi atingido em 22h, sendo a isoterma bem representada pelo modelo de Freundlich. Contudo, os autores não apresentaram aplicação de outros modelos aos dados experimentais. Salienta-se que tanto o adsorvente casca de arroz como o adsorvente casca de soja, também apresentaram bom ajuste aos dados experimentais pelo modelo de Freundlich. No entanto, quando comparado ao Langmuir foi verificado que este representou melhor os dados experimentais.

Foi verificado também pelos autores Zhang *et al.* (2013) que a capacidade de adsorção reduziu com o aumento da temperatura, análogo ao observado no presente estudo.

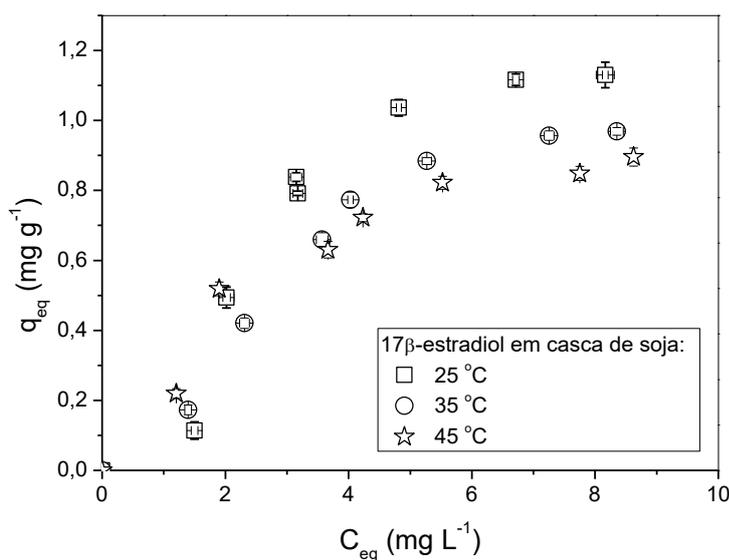
Resultados e Discussão

4.6.1.2 Isotermas do hormônio 17 β -estradiol

O estudo das isotermas de adsorção do hormônio 17 β -estradiol em ambos os adsorventes casca de arroz e casca de soja são apresentadas nas Figuras 4.23 – a e b, para as três temperaturas avaliadas.



(a)



(b)

Figura 4.23- Isoterma de adsorção do 17 β -estradiol pela biomassa: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

As Figuras 4.23 – a e b mostram que o comportamento das isotermas de adsorção do 17 β -estradiol, em relação a temperatura, foi análogo ao obtido com a

Resultados e Discussão

estrona, sendo a quantidade adsorvida em equilíbrio reduzida com o aumento da temperatura para os dois adsorventes, casca de arroz e casca de soja.

O fato desse comportamento também ter ocorrido para 17 β -estradiol é de grande relevância, pois dos três hormônios em estudo este é o que possui maior atividade, sendo o maior contaminante em corpos hídricos.

Devido seu potencial contaminante, os parâmetros do processo de adsorção foram estabelecidos levando em conta principalmente o comportamento do hormônio 17 β -estradiol. Assim, tanto para remoção da estrona como para a remoção do 17 β -estradiol, devido ao processo não necessitar de gastos com energia para promover o aumento da temperatura, este fato se torna bastante atrativo para aplicação no tratamento por adsorção.

A Tabela 4.14 apresenta os parâmetros de equilíbrio ajustados pelos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o 17 β -estradiol, nas diferentes temperaturas avaliadas.

Tabela 4.14 - Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção do 17 β -estradiol com adsorvente casca de arroz e de soja (continua)

	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n	R^2
Casca de arroz						
25 °C						
Valor do Parâmetro	2,268±0,671	0,211±0,119	0,948	0,443±0,105	1,717±0,436	0,929
p-valor	1,49.10 ⁻²	1,26.10 ⁻²		5,61.10 ⁻³	7,64.10 ⁻³	
35 °C						
Valor do Parâmetro	2,108±0,392	0,177±0,061	0,985	0,359±0,061	1,633±0,272	0,972
p-valor	1,70.10 ⁻³	2,70.10 ⁻²		1,09.10 ⁻³	9,64.10 ⁻⁴	
45 °C						
Valor do Parâmetro	1,335±0,148	0,276±0,073	0,988	0,336±0,047	2,027±0,325	0,979
p-valor	1,04.10 ⁻⁴	0,91.10 ⁻²		3,61.10 ⁻⁴	7,90.10 ⁻⁴	

(conclusão)

	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n	R^2
Casca de soja						
25 °C						
Valor do Parâmetro	2,245±0,785	0,147±0,090	0,952	0,326±0,088	1,553±0,377	0,937
p-valor	2,90.10 ⁻²	1,52.10 ⁻²		9,77.10 ⁻³	6,22.10 ⁻³	
35 °C						
Valor do Parâmetro	1,978±0,518	0,132±0,059	0,979	0,265±0,056	1,529±0,280	0,968
p-valor	8,79.10 ⁻³	6,80.10 ⁻³		3,30.10 ⁻³	1,59.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do Parâmetro	1,290±0,149	0,277±0,076	0,986	0,328±0,049	2,053±0,358	0,975
p-valor	1,28.10 ⁻⁴	1,10.10 ⁻²		5,51.10 ⁻⁴	1,21.10 ⁻³	

Os resultados obtidos (Tabela 4.14) mostram que o modelo de Langmuir melhor representou os dados experimentais na adsorção do 17 β -estradiol, para os dois adsorventes avaliados, semelhante ao que foi obtido nos experimentos com o hormônio estrona. No entanto, se observa que os ajustes da estrona aos modelos por ambos os adsorventes apresentaram coeficientes de determinação ($R^2 > 0,965$) melhores em relação aos ajustes do 17 β -estradiol ($R^2 > 0,948$).

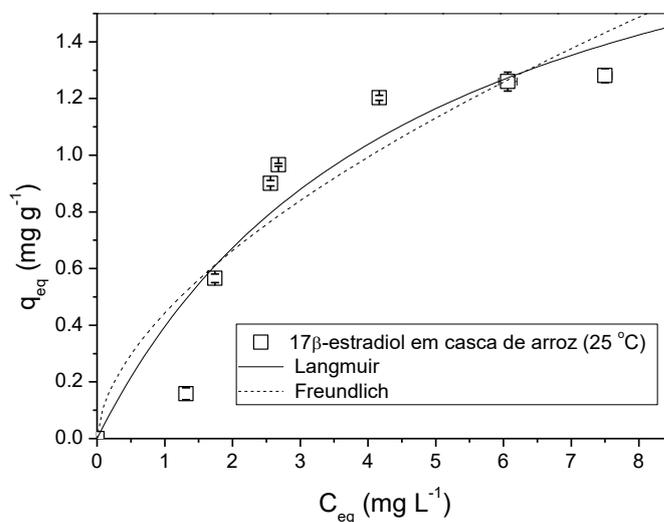
De acordo com a Tabela 4.14, a temperatura de 25 °C foi aquela que apresentou a máxima quantidade de 17 β -estradiol adsorvida (2,268 mg g⁻¹ casca de arroz; 2,245 mg g⁻¹ casca de soja), sendo essa capacidade reduzida para 2,108 mg g⁻¹ e 1,978 mg g⁻¹ (92,95% e 88,11% do obtido em 25 °C) para os adsorventes, cascas de arroz e de soja, respectivamente, na temperatura de 35 °C. Na temperatura de 45 °C, a quantidade máxima adsorvida ($q_{\text{máx}}$) atingiu 1,335 mg g⁻¹ para o adsorvente casca de arroz e 1,290 mg g⁻¹ para o adsorvente casca de soja (58,86% e 57,46% do obtido em 25 °C), com nível de significância menor que 0,05.

A redução na quantidade máxima adsorvida obtida pelo modelo de Langmuir, nas temperaturas de 35 e 45 °C, em relação à temperatura de 25 °C, foram muito maiores para o hormônio 17 β -estradiol do que os valores obtidos para a estrona. Dessa

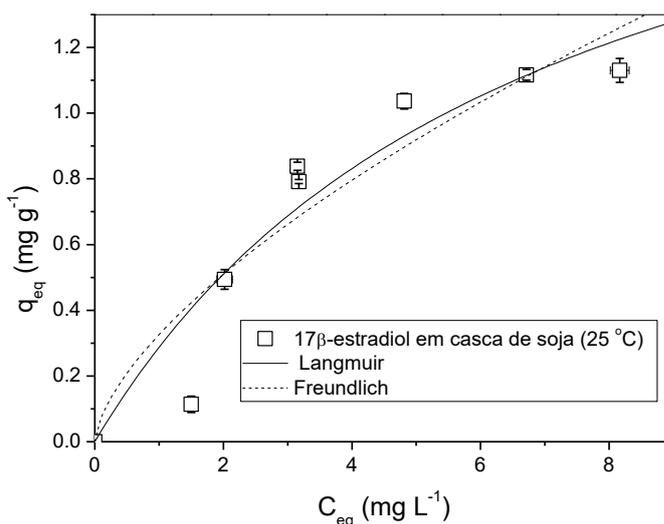
Resultados e Discussão

forma, nota-se que o 17β -estradiol é mais sensível à perda na capacidade de remoção com o aumento da temperatura em comparação à estrona.

As Figuras 4.24 – a e b apresentam os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção do 17β -estradiol para a temperatura de 25 °C.



(a)



(b)

Figura 4.24 – Modelos isotérmicos de adsorção do 17β -estradiol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C_0 = 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

São ilustradas nas Figuras 4.24-a e b os modelos isotérmicos, sendo observado que a curva do modelo de Langmuir representa melhor os dados experimentais. Contudo, deve-se salientar que os valores do coeficiente de determinação do modelo de Freundlich também foram bons, análogo ao ocorrido com a estrona adsorvida nas casca de arroz e de soja (item 4.6.1.1).

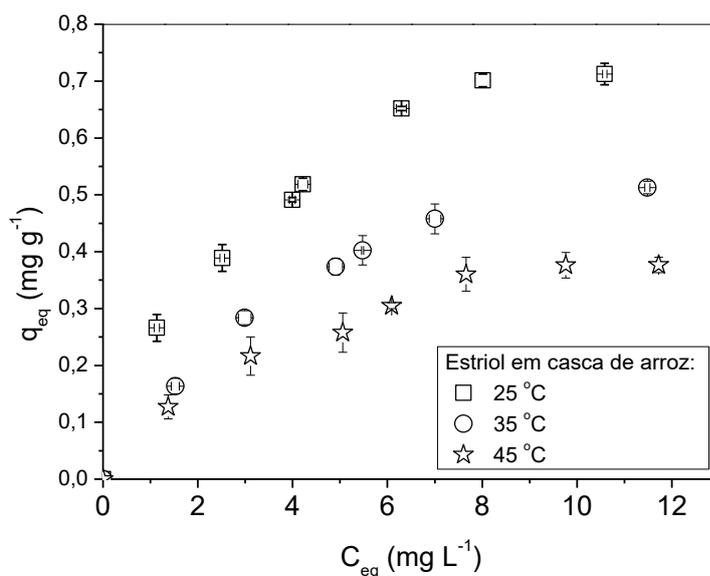
Resultados e Discussão

Fernandes *et al.* (2011) em seus estudos de adsorção do hormônio 17β -estradiol em turfa decomposta, obtiveram bons ajustes das isothermas pelo modelo de Freundlich indicando adsorção em multicamadas. Patel *et al.* (2015) verificaram que a adsorção do hormônio 17β -estradiol em carvão de osso animal pré-tratado foi bem descrita por ambos os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich e atribuíram este resultado ao fato da distribuição dos sítios de adsorção, com características homogêneas e heterogêneas na superfície do carvão de osso animal pré-tratado.

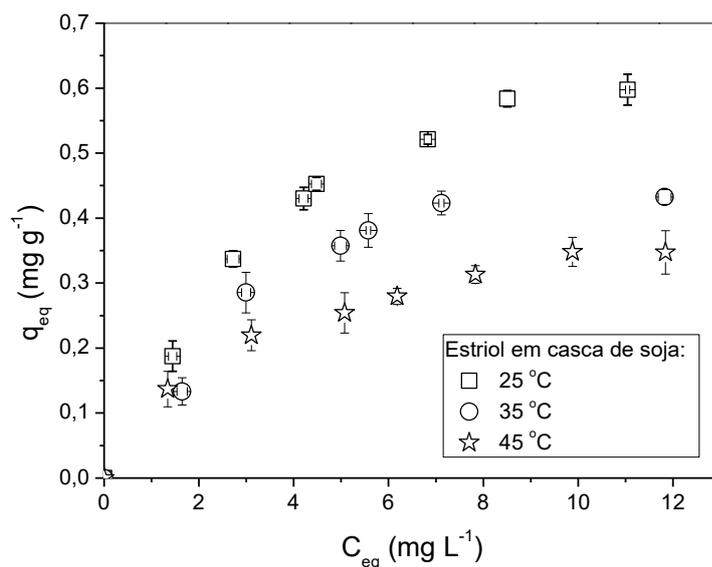
As isothermas de adsorção para o hormônio 17β -estradiol mostraram quantidades máximas adsorvidas menores que para a estrona, resultados que corroboram com o observado nos experimentos de cinética (item 4.4.3).

4.6.1.3 Isothermas do hormônio estriol

As isothermas de adsorção para o hormônio estriol nas temperaturas 25, 35 e 45 °C são apresentadas nas Figuras 4.25 –a e b para os adsorventes casca de arroz e casca de soja, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.25 - Isoterma de adsorção do estriol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Nas Figuras 4.25 – a e b verifica-se que o hormônio estriol apresentou comportamento idêntico ao obtido para a estrona e para o 17 β -estradiol, quanto à influência da temperatura, pois também apresentou um desfavorecimento na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura, para os dois adsorventes, casca de arroz e casca de soja.

Este comportamento sendo válido para os três hormônios em estudo, é de grande relevância para aplicação em tratamento de efluentes, pois normalmente estes contaminantes encontram-se combinados. Dessa forma, por apresentarem o mesmo comportamento em relação à temperatura, para o tratamento de todos os hormônios por processo de adsorção, não são necessários ajustes na temperatura, evitando gastos com energia.

O ajuste dos dados experimentais foi realizado utilizando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do estriol nas três temperaturas avaliadas para ambos os adsorventes.

Resultados e Discussão

Tabela 4.15 - Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção do estriol com adsorvente casca de arroz e casca de soja

	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n	R^2
Casca de arroz						
25 °C						
Valor do Parâmetro	0,979±0,059	0,280±0,043	0,996	0,270±0,021	2,277±0,022	0,993
p-valor	3,00.10 ⁻⁶	6,09.10 ⁻⁴		1,00.10 ⁻⁵	4,00.10 ⁻⁵	
35 °C						
Valor do Parâmetro	0,753±0,044	0,202±0,026	0,998	0,167±0,020	2,059±0,259	0,989
p-valor	1,00.10 ⁻⁵	6,09.10 ⁻⁴		3,78.10 ⁻⁴	5,10.10 ⁻⁴	
45 °C						
Valor do Parâmetro	0,554±0,054	0,203±0,048	0,995	0,124±0,014	2,083±0,240	0,991
p-valor	5,00.10 ⁻⁵	5,47.10 ⁻³		1,16.10 ⁻⁴	1,30.10 ⁻⁴	
Casca de soja						
25 °C						
Valor do Parâmetro	0,856±0,043	0,233±0,028	0,997	0,207±0,023	2,133±0,261	0,988
p-valor	1,04.10 ⁻⁶	1,59.10 ⁻⁴		1,03.10 ⁻⁴	1,82.10 ⁻⁴	
35 °C						
Valor do Parâmetro	0,618±0,074	0,257±0,075	0,985	0,167±0,033	2,331±0,554	0,965
p-valor	3,81.10 ⁻⁴	1,90.10 ⁻²		3,83.10 ⁻³	8,41.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do Parâmetro	0,448±0,021	0,297±0,042	0,997	0,132±0,008	2,439±0,177	0,997
p-valor	7,72.10 ⁻⁷	3,81.10 ⁻⁴		3,09.10 ⁻⁶	1,00.10 ⁻⁵	

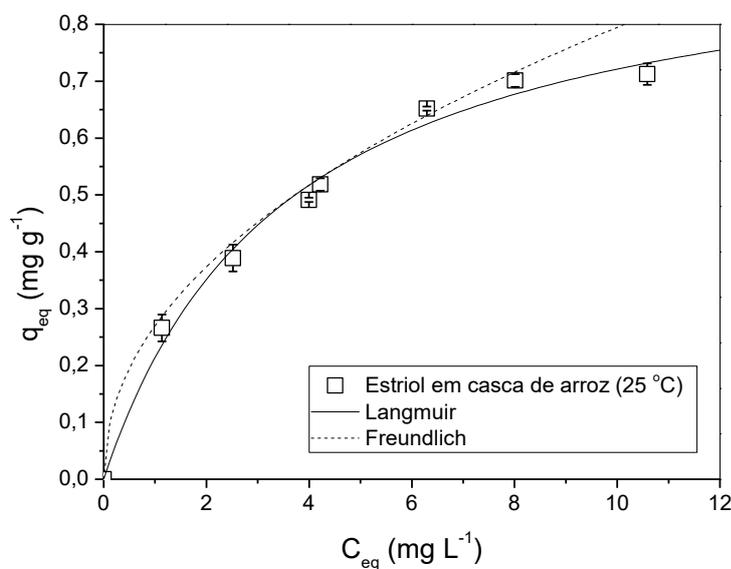
Para o hormônio estriol (Tabela 4.15), assim como para a estrona (Tabela 4.13) e para o 17 β -estradiol (Tabela 4.14), os modelos de isotermas apresentaram semelhantes coeficientes de determinação (R^2), tanto para o adsorvente casca de arroz, como para o adsorvente casca de soja. O modelo de Langmuir também foi o que melhor representou os dados experimentais de adsorção do estriol, com $R^2 > 0,985$.

Resultados e Discussão

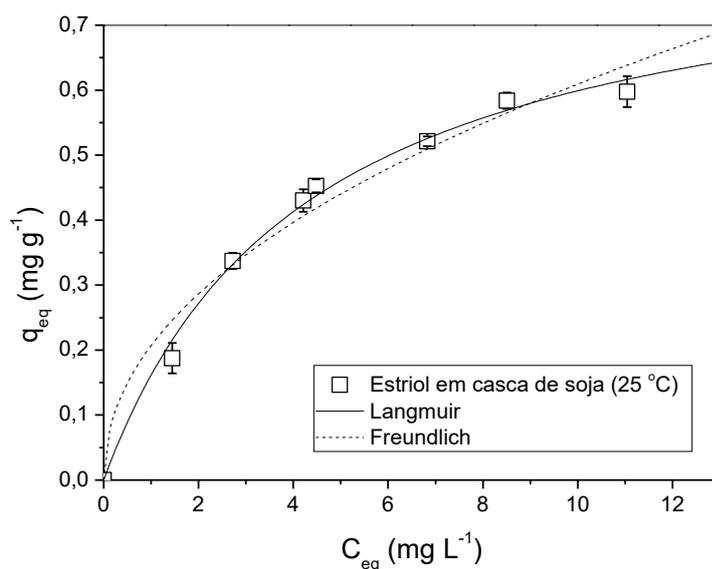
A quantidade máxima adsorvida pelo modelo de Langmuir (Tabela 4.15) na temperatura de 25 °C foi de 0,979 mg g⁻¹ e 0,856 mg g⁻¹ para os adsorventes casca de arroz e de soja, respectivamente. Essa quantidade ($q_{máx}$) removida de hormônio decresceu com o aumento da temperatura (35 °C), atingindo valores de 0,753 mg g⁻¹ (casca de arroz) e 0,618mg g⁻¹ (casca de soja) (76,92% e 72,2% do obtido em 25 °C). Quando a temperatura foi de 45 °C, ocorreu uma redução mais expressiva do $q_{máx}$ alcançando 0,554 mg g⁻¹ e 0,448mg g⁻¹ (56,59% e 52,34% do obtido em 25 °C) para os adsorventes casca de arroz e de soja, respectivamente, todos com nível de significância menor de 0,05.

Observa-se que a redução na quantidade máxima adsorvida do hormônio estriol nestas duas temperaturas (35 e 45 °C) foi maior quando comparada com os valores obtidos nas mesmas temperaturas para o 17 β -estradiol e a estrona. Dessa forma, nota-se que o estriol é mais sensível à perda na capacidade de remoção com o aumento da temperatura, do que o 17 β -estradiol, e muito mais sensível do que a estrona.

Os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais do estriol para as duas cascas, na melhor temperatura (25 °C) são apresentados nas Figuras 4.26 – a e b.



(a)



(b)

Figura 4.26- Modelos isotérmicos de adsorção do estriol: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista):

De acordo com o observado também para os hormônios estrona e 17β-estradiol, as Figuras 4.26 – a e b mostram que novamente a curva do modelo de Langmuir se aproximou melhor aos dados experimentais.

Kumar *et al.* (2009) em seus experimentos de adsorção do estriol em carvão ativado, observaram que o modelo de Langmuir teve boa conformação aos dados experimentais ($R^2=0,9789$), indicando formação de monocamada do estriol na superfície do adsorvente, apresentando capacidade máxima adsortiva ($q_{máx}$), determinada pelo modelo de 3,34 μg g⁻¹(condições experimentais: 200 rpm, 30 °C, pH 7, 300 min, dosagem 250 mg L⁻¹, Co=5-25 μg L⁻¹).

A partir das isotermas de adsorção, foi verificado que a quantidade máxima adsorvida pelo estriol é menor em relação aos três hormônios em estudo. Este comportamento também se apresentou ao observar as quantidades adsorvidas no equilíbrio nos experimentos de cinética (item 4.4.3). Portanto, pode-se concluir que a maior afinidade dos hormônios com os materiais adsorventes casca de arroz e casca de soja é dada pela sequência, estrona > 17β-estradiol > estriol.

4.6.2 Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, associados ao processo de adsorção dos hormônios estrona, 17 β -estradiol e estriol, em sistema monocomponente, utilizando os adsorventes casca de arroz e casca de soja, são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16- Parâmetros termodinâmicos da adsorção dos hormônios em sistema monocomponente

Temp. (°C)	Casca de arroz			Casca de soja		
	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Estrona						
25	-33,202			-32,479		
35	-31,443	-61,322	-0,095	-30,807	-58,063	-0,087
45	-31,297			-30,745		
17β-estradiol						
25	-27,166			-26,270		
35	-27,627	10,858	0,127	-26,875	25,355	0,174
45	-27,698			-29,708		
Estriol						
25	-28,008			-27,552		
35	-28,111	-12,544	0,051	-28,728	9,593	0,125
45	-29,037			-30,043		

Na Tabela 4.16, para todos os hormônios, em ambos os adsorventes estudados, o processo de adsorção foi espontâneo e favorável termodinamicamente, apresentando energias livre de Gibbs negativas, e que variam pouco com a temperatura.

Os processos espontâneos que apresentam uma diminuição da entropia (ΔS^o negativo) são sempre exotérmicos (Brown *et al.*, 2007), como se pode observar para a estrona, tanto no adsorvente casca de arroz como no adsorvente casca de soja. A estrona apresentou características de uma fisissorção pois como relatado por Ruthven (1984), este fenômeno ocorre em uma reação espontânea (ΔG^o negativo), com uma redução do grau de liberdade (ΔS^o negativo) e um processo exotérmico (ΔH^o negativo).

Resultados e Discussão

Segundo Bradl and Colloid (2004), quanto maior o ΔS° , maior será a desordem do sistema e menor será a espontaneidade (ΔG°). Esta relação é observada no sistema para cada adsorvente contendo o hormônio 17 β -estradiol e estriol, com o aumento da temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 4.16, para os hormônios 17 β -estradiol e estriol, em ambos os adsorventes casca de arroz e casca de soja, mostram uma adsorção favorável e espontânea (ΔG° negativo), com um aumento no grau de liberdade do sistema (ΔS° positivo), e uma entalpia do processo de adsorção com valor absoluto inferior a 42 KJ mol⁻¹. Segundo Foust *et al* (1982), estas características são de um processo de fisissorção.

Kumar *et al*, (2009) obtiveram em seus estudos de adsorção do hormônio estriol em carvão ativado valores negativos de entalpia (-9.189 kJ mol⁻¹) e positivos de entropia (0.492 J mol⁻¹ K⁻¹) e sugeriram a natureza exotérmica do processo de adsorção. Os autores afirmaram que o processo foi físico ao observarem que a capacidade de adsorção reduziu com o aumento da temperatura, análogo ao observado no presente estudo.

4.7 ESTUDO DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE

Cinéticas, isotermas e parâmetros termodinâmicos de adsorção multicomponente foram estudados com o propósito de avaliar a competição entre os hormônios no processo de adsorção, bem como comparar seus resultados com aqueles obtidos em sistema individual.

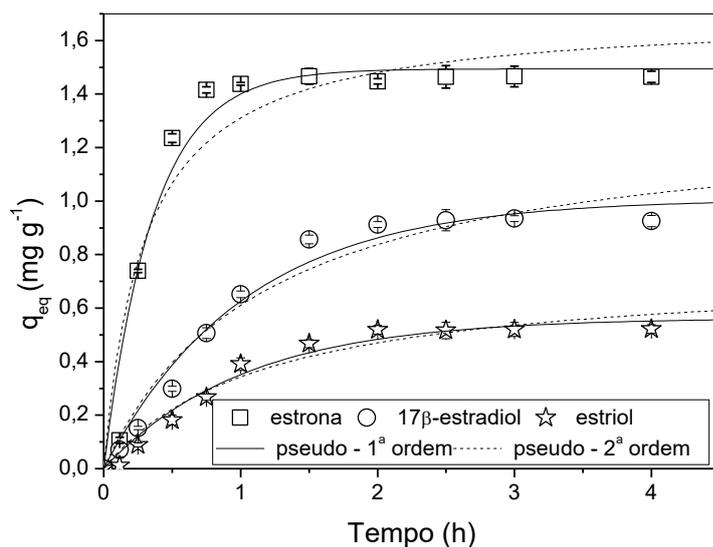
4.7.1 Cinética multicomponente

No ensaio cinético monocomponente dos hormônios estriol e 17 β -estradiol foi utilizado a dosagem de biomassa por litro de adsorvato de 12 g L⁻¹, diferentes da dosagem empregada em sistema multicomponente (4 g L⁻¹). Para a estrona foi utilizado uma dosagem de adsorvente de 4 g L⁻¹, pelo fato de manter a concentração de estrona em uma faixa possível de ser quantificada pelo método validado. Assim, em ambos os experimentos, mono e multicomponente, para a estrona foi utilizada a dosagem de 4 g L⁻¹. No entanto, comparações quanto à quantidade adsorvida entre os sistemas mono e

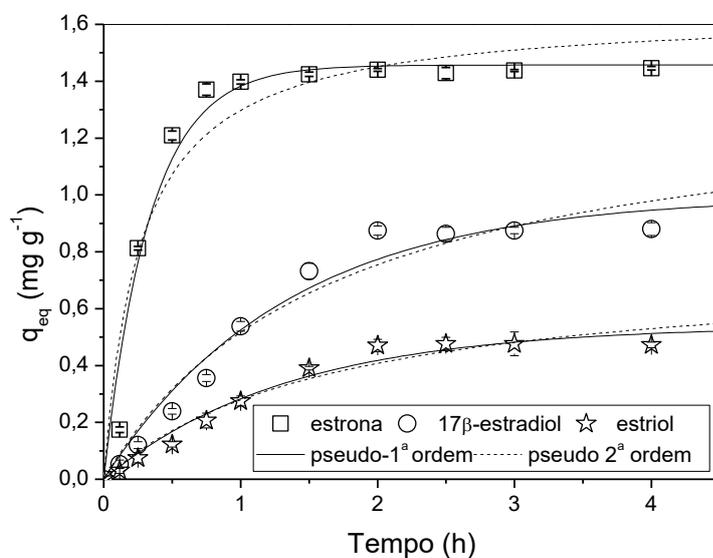
Resultados e Discussão

multicomponente não foram realizadas no teste cinético, mesmo para o ensaio com a estrona, para o qual se manteve a dosagem, devido à diferença da concentração inicial utilizada nos experimentos mono e multicomponente.

Contudo, comparações quanto ao tempo de contato são válidas. Assim, a análise do tempo de equilíbrio foi realizada de acordo com o ilustrado nas Figuras 4.27 – a e b, que apresentam os dados cinéticos de cada hormônio em estudo, bem como as curvas de ajustes para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem em cada hormônio.



(a)



(b)

Figura 4.27 – Cinética de adsorção dos três hormônios combinados: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 7 mg L⁻¹, 25 °C, 4 horas, 100 rpm, pH neutro e granulometria mista)

Resultados e Discussão

As cinéticas de adsorção dos hormônios na solução multicomponente em 100 rpm (Figuras 4.27 –a e b) mostraram curvas de equilíbrio com curto tempo de contato, análogo ao obtido em sistema monocomponente em 100 rpm (item 4.4.3), apresentando os mesmos tempos de equilíbrio de 60 minutos para a estrona e 120 minutos para o 17β -estradiol e o estriol, tanto para o adsorvente casca de arroz como para o adsorvente casca de soja.

Também foi observado que as quantidades adsorvidas no equilíbrio apresentaram valores superiores para a estrona, seguida pelo 17β -estradiol e posteriormente pelo estriol, comportamento semelhante ao ocorrido nos experimentos monocomponente.

Não foram verificadas características de competição entre os hormônios pois todos apresentaram comportamento semelhante, tanto em sistema mono como em sistema multicomponente. Observou-se que não houve o aumento da capacidade de adsorção de um hormônio e redução de outro em nenhum momento da cinética, o que indicaria a competição entre os hormônios. Também não houve aumento do tempo de contato, considerando que estavam três hormônios sendo adsorvidos ao mesmo tempo, o que poderia ser um indicativo de disputa pelos sítios livres.

Dessa forma, pressupondo que não houve competição entre os hormônios, foi aplicado os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, análogo ao realizado em sistema monocomponente, utilizando as Equações 2.2 e 2.4, respectivamente, as quais representam o comportamento de cada hormônio sem considerar interações entre eles.

As Figuras 4.27 –a e b mostram que os dados experimentais das cinéticas de adsorção foram mais bem representados pelo modelo de pseudo-primeira ordem, para os três hormônios em estudo, em ambos os adsorventes, casca de arroz e casca de soja. Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos são apresentados na Tabela 4.17.

Resultados e Discussão

Tabela 4.17- Modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais dos hormônios sob agitação em sistema batelada de 100 rpm

	Casca de arroz		Casca de soja	
	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo-segunda Ordem
Estrona				
k	0,046±0,006 (min ⁻¹)	0,033±0,011 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,050±0,006 (min ⁻¹)	0,038±0,011 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
p-valor (k)	4,5.10 ⁻⁵	1,39.10 ⁻²	1,3.10 ⁻⁵	7,13.10 ⁻³
q_{eq} calculado (mg g⁻¹)	1,49±0,051	1,70±0,110	1,46±0,040	1,64±0,090
p-valor	2,95.10 ⁻¹⁰	8,48.10 ⁻⁸	4,47.10 ⁻¹¹	1,92.10 ⁻⁸
q_{eq} exp. (mg g⁻¹)	1,46	1,46	1,44	1,44
R²	0,980	0,960	0,986	0,969
17β-estradiol				
k	0,016±0,002 (min ⁻¹)	0,011±0,004 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,013±0,002 (min ⁻¹)	0,008±0,003 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
p-valor (k)	1,10.10 ⁻⁵	1,25.10 ⁻²	7,90.10 ⁻⁵	3,36.10 ⁻²
q_{eq} calculado (mg g⁻¹)	1,01±0,044	1,32±0,122	0,99±0,062	1,37±0,171
p-valor	2,59.10 ⁻⁹	1,78.10 ⁻⁶	7,09.10 ⁻⁸	2,20.10 ⁻⁵
q_{eq} exp. (mg g⁻¹)	0,93	0,93	0,87	0,87
R²	0,990	0,982	0,987	0,981
Estriol				
k	0,016±0,002 (min ⁻¹)	0,019±0,006 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,013±0,002 (min ⁻¹)	0,013±0,005 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
p-valor (k)	2,20.10 ⁻⁵	1,50.10 ⁻²	5,60.10 ⁻⁵	2,86.10 ⁻²
q_{eq} calculado (mg g⁻¹)	0,56±0,026	0,74±0,071	0,54±0,033	0,75±0,090
p-valor	5,23.10 ⁻⁹	2,53.10 ⁻⁶	4,92.10 ⁻⁸	1,69.10 ⁻⁵
q_{eq} exp. (mg g⁻¹)	0,52	0,52	0,47	0,47
R²	0,989	0,981	0,988	0,982

Na Tabela 4.17 para ambos os adsorventes e para os três hormônios em estudo a quantidade adsorvida em equilíbrio (q_{eq}) calculada pelo modelo de pseudo-primeira ordem se aproximou mais ao valor obtido experimentalmente. Observa-se ainda, que os

Resultados e Discussão

parâmetros apresentaram pequenos desvios padrão e o p-valor mostrou-se menor que 0,05, para as variáveis calculadas pelos modelos cinéticos.

Contudo, comparando os modelos ajustados em sistema monocomponente (item 4.4.3) e multicomponente, verifica-se que houve diferenças entre os sistemas como pode ser observado na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Melhor modelo cinético aplicado aos dados experimentais para cada sistema

	Monocomponente		Multicomponente	
	Casca de arroz	Casca de soja	Casca de Arroz	Casca de soja
Estrona	Pseudo –primeira ordem	Pseudo –primeira ordem	Pseudo –primeira ordem	Pseudo –primeira ordem
17β-estradiol	Pseudo –segunda ordem	Pseudo –segunda ordem	Pseudo –primeira ordem	Pseudo –primeira ordem
Estriol	Pseudo –primeira ordem	Pseudo –primeira e Pseudo –segunda ordem	Pseudo –primeira ordem	Pseudo –primeira ordem

Comparando os sistemas, verifica-se na Tabela 4.18, que para a adsorção da estrona em ambos os adsorventes, casca de soja e casca de arroz, e para a adsorção do estriol no adsorvente casca de arroz, o modelo de pseudo-primeira ordem se manteve com o melhor ajuste. Este modelo indica que o fator limitante do processo está no número de sítios disponíveis para a adsorção, como observado por Mimura *et al.* (2010).

A adsorção do 17 β -estradiol em ambos os adsorventes, apresentou mudanças entre o sistema monocomponente o qual foi verificado ajustes pelo modelo de pseudo-segunda ordem, em relação ao sistema multicomponente que obteve as cinéticas bem representadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, as interações físico-químicas apresentadas como sendo a etapa limitante do processo em sistema monocomponente foram agora substituídas pelo número de sítios disponíveis (MIMURA *et al.*, 2010).

A adsorção do estriol em casca de soja em sistema monocomponente apresentou bom ajuste de dados para ambos os modelos. No entanto, quando esse hormônio estava em solução com os outros hormônios estudados, sistema multicomponente, sua adsorção foi mais bem representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Resultados e Discussão

Este comportamento observado no sistema multicomponente, de todas as cinéticas apresentarem melhor ajuste pelo modelo de pseudo-primeira ordem é coerente, pois neste sistema, o soluto, se tratando da combinação de três hormônios com características semelhantes, apresenta uma concentração muito maior no sistema, e com isso a falta de sítios disponíveis para a adsorção se torna o fator limitante do processo de adsorção.

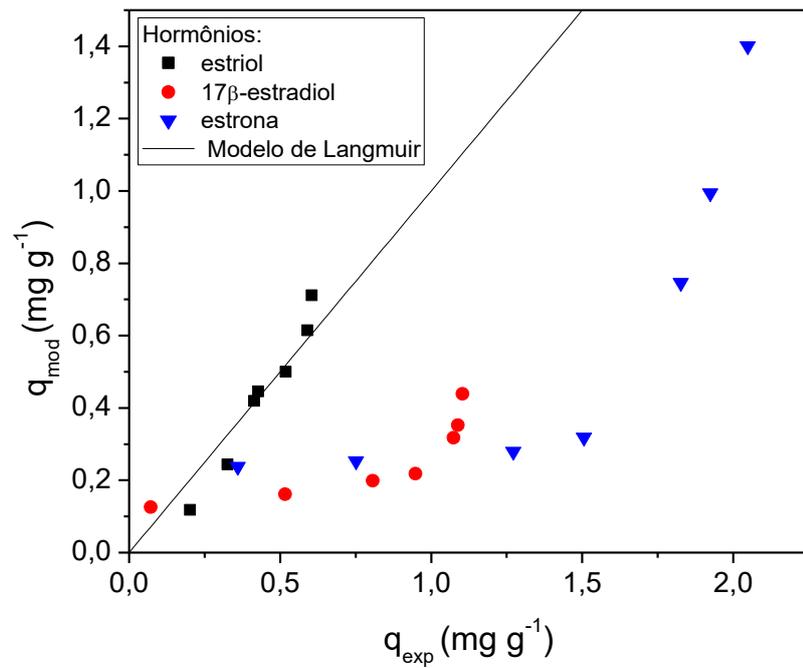
4.7.2 Isotermas multicomponentes

Para as isotermas multicomponentes foi verificado que o comportamento em relação à temperatura se apresentou semelhante ao obtido nas isotermas monocomponente, observando-se uma redução na capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura para os três hormônios estudados (Apêndice C). Este comportamento em relação à temperatura evidencia que as aplicações destes adsorventes em sistemas de tratamento são viáveis, por não necessitarem de gastos com aquecimento para manter o sistema nas melhores condições de operação.

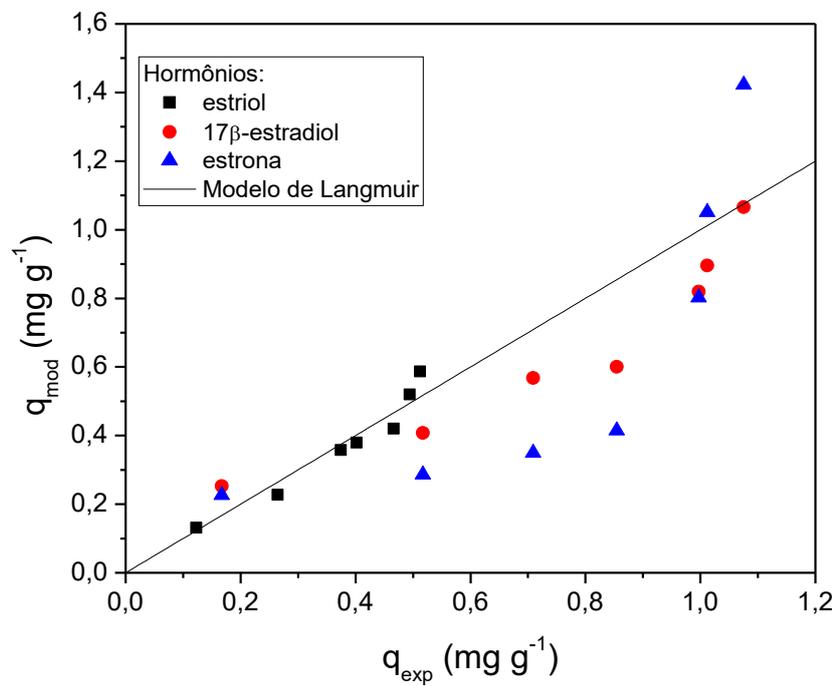
O estudo de modelos isotérmicos foi realizado utilizando modelos multicomponentes, a fim de verificar as interações entre os hormônios.

4.7.2.1 Modelos ternários

Os modelos ternários de Langmuir e Langmuir-Freundlich foram aplicados aos dados experimentais multicomponente, nas três temperaturas avaliadas. A Figura - 4.28 e a Figura - 4.29 apresentam a relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas pelos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich, respectivamente, para a temperatura de 25 °C, sendo esta a melhor observada nos experimentos.

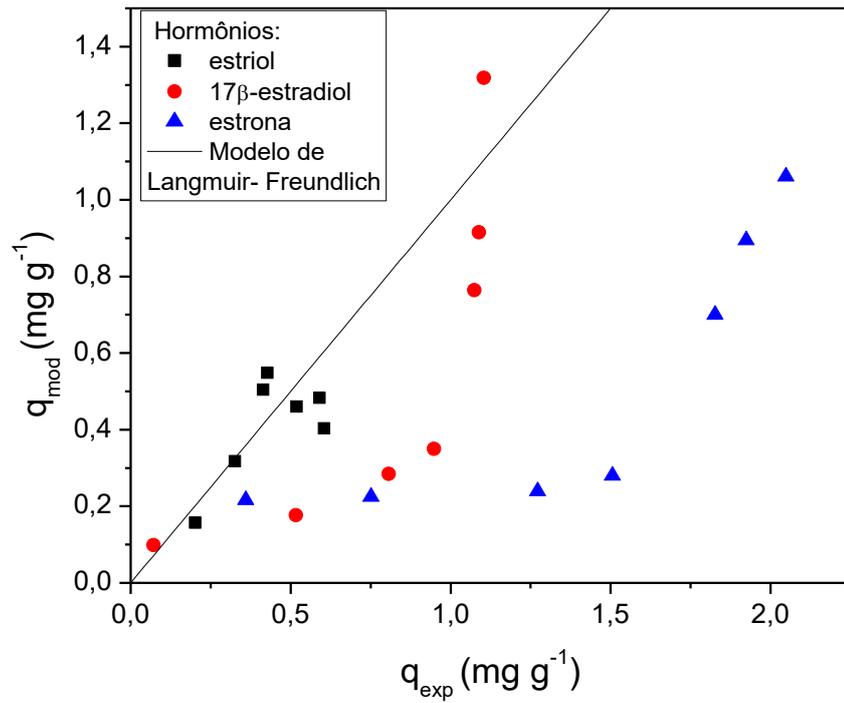


(a)

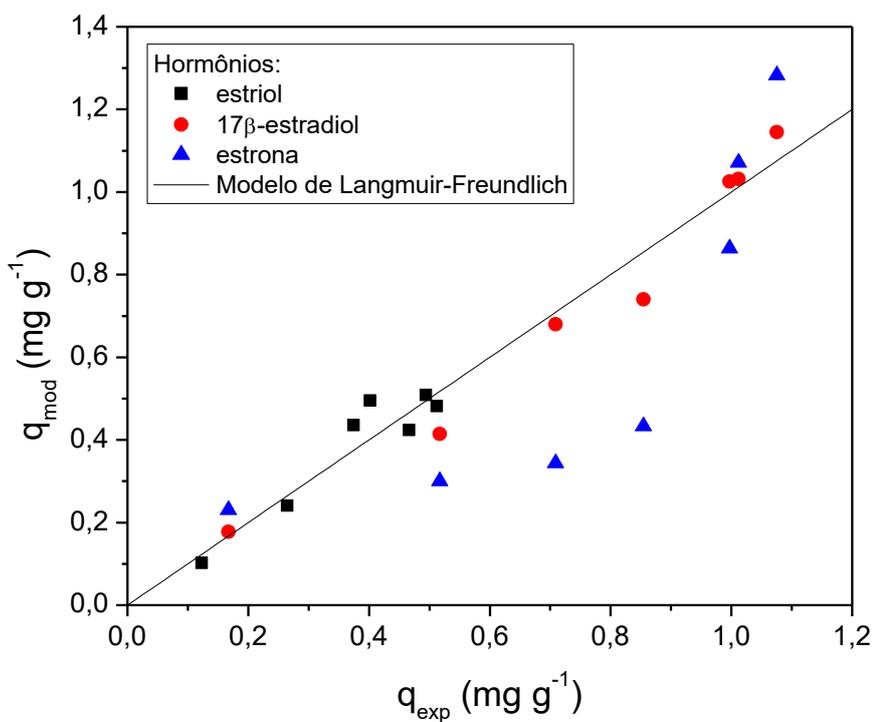


(b)

Figura 4.28 - Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de Langmuir na temperatura de 25 °C (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista) (a) Casca de arroz (b) Casca de soja



(a)



(b)

Figura 4.29 - Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de Langmuir-Freundlich na temperatura de 25 °C (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista) (a) Casca de arroz (b) Casca de soja

Resultados e Discussão

Nas Figuras – 4.28 e 4.29 os dados experimentais da adsorção dos hormônios estriol, 17 β -estradiol e estrona não se aproximam simultaneamente do modelo de Langmuir, tampouco do modelo de Langmuir-Freundlich, respectivamente, em ambos os adsorventes cascas de arroz e de soja. Verifica-se ainda, com este comportamento, que não há competição entre os hormônios na adsorção multicomponente, resultado este de acordo com o observado nas cinéticas (item 4.7.1), indicando que estes modelos não representam o comportamento do equilíbrio multicomponente da reação.

Nas demais temperaturas estudadas (35 °C e 45 °C), apresentadas no Apêndice D, foi verificado que as isotermas ternárias também não apresentaram bom ajuste aos dados experimentais. Os parâmetros estimados de cada modelo ternário são apresentados na Tabela 4.19 e foram calculados de acordo com o apresentado no Apêndice E.

Tabela 4.19 – Parâmetros obtidos dos modelos ternários isotérmicos

	Casca de arroz			Casca de soja		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Modelo de Langmuir						
q_m (mg g⁻¹)	7,2980	7,3044	4,8964	7,4983	6,3834	4,9154
b_{estrona} (L mg⁻¹)	0,0635	0,0479	0,0709	0,0645	0,0425	0,0635
b_{17β-estradiol} (L mg⁻¹)	0,0108	0,0196	0,0297	0,0277	0,0248	0,0385
b_{estriol} (L mg⁻¹)	0,0163	0,0091	0,0110	0,0139	0,0097	0,0094
R²	0,1730	0,3738	0,3211	0,6656	0,3129	0,6018
Modelo de Langmuir-Freundlich						
q_m (mg g⁻¹)	3,6327	2,6831	2,9790	3,3876	2,8418	2,2682
b_{estrona} (L mg⁻¹)	0,1546	0,1802	0,2353	0,2261	0,1036	0,1805
b_{17β-estradiol} (L mg⁻¹)	0,0084	0,0282	0,0342	0,0356	0,0386	0,0731
b_{estriol} (L mg⁻¹)	0,466	0,0186	0,0165	0,0206	0,0156	0,0134
k_{estrona}	1,3592	1,4707	1,5148	1,5389	1,6231	1,5192
k_{17β-estradiol}	2,4261	1,9846	1,9781	1,9458	1,6463	1,6148
k_{estriol}	1,0463	1,6050	1,6562	1,7241	1,5866	1,7528
R²	0,1877	0,2755	0,3524	0,7740	0,3725	0,5885

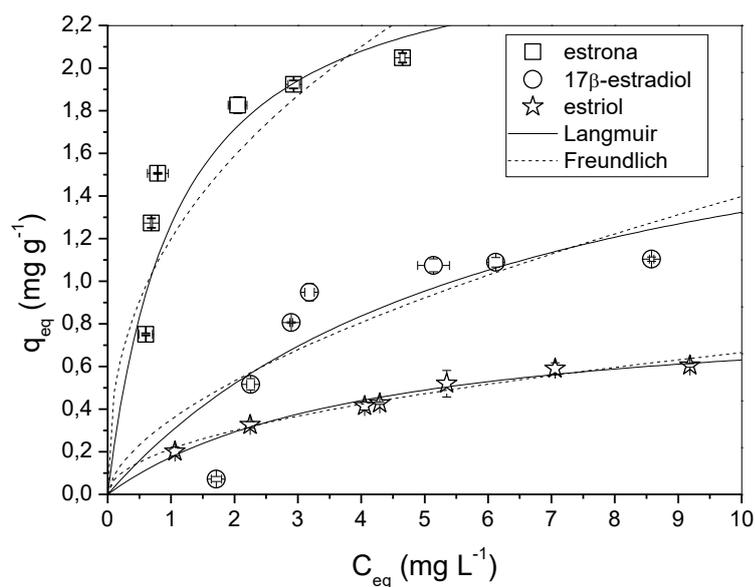
Na Tabela 4.19 os modelos ternários não apresentaram bons ajustes, como se pode verificar pelos baixos coeficientes de determinação, observados nas isotermas em todas as temperaturas estudadas, em ambos os adsorventes, casca de arroz e casca de soja.

Resultados e Discussão

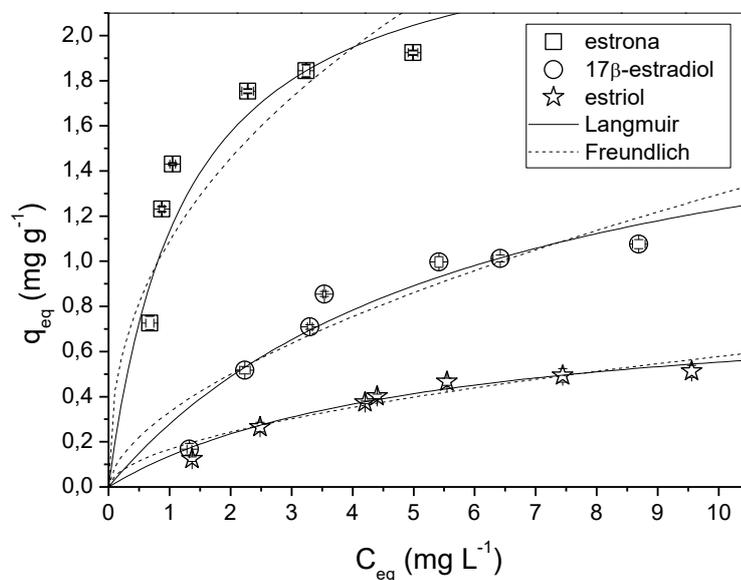
Assim, tendo em vista que os hormônios não apresentaram características de um sistema competitivo, foram aplicados a estes dados experimentais isotérmicos, modelos de adsorção análogos ao aplicado em sistema monocomponente.

4.7.2.2 Modelos monocomponentes

A Figura - 4.30 ilustra os ajustes dos dados de equilíbrio realizados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich para cada hormônio no sistema multicomponente em ambos os adsorventes para a melhor temperatura (25 °C).



(a)



(b)

Figura 4.30 – Modelos isotérmicos aplicados à adsorção multicomponente na temperatura de 25 °C: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

Resultados e Discussão

Observa-se nas Figuras 4.30 – a e b, bem como pela análise dos coeficientes de determinação, que os dados experimentais de equilíbrio obtidos para os hormônios combinados (multicomponente) foram mais bem ajustados pelo modelo de Langmuir, para ambos os adsorventes, casca de arroz (Apêndice F) e casca de soja (Apêndice G). Este comportamento se manteve nas diferentes temperaturas de 35 e 45 °C (Apêndice H), semelhantemente ao ocorrido nas isotermas monocomponentes.

Foi verificado ainda, que o ajuste pelo modelo de Freundlich, apesar de um ajuste inferior ao de Langmuir, também representou os dados experimentais para os três hormônios estudados em ambos os adsorventes, cascas de arroz (Apêndice F) e casca de soja (Apêndice G), resultado este análogo ao observado nos modelos monocomponente (item 4.6.1). Patel *et al.* (2015) atribuíram os resultados obtidos em seus experimentos quando ambos os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich que adsorção é devido à distribuição dos sítios de adsorção, sendo o adsorvente de características homogêneas e heterogêneas na superfície.

A Tabela 4.20 apresenta as quantidades máximas de remoção de hormônio obtidas para os adsorventes, utilizando o modelo de isoterma de Langmuir para os sistemas monocomponente e multicomponente.

Tabela 4.20 - Quantidades máximas de hormônios adsorvidas obtidas pelo modelo de Langmuir para a os adsorventes casca de arroz e casca de soja

Hormônio	Adsorção	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)		
		25 (°C)	35 (°C)	45 (°C)
Casca de arroz				
Estrona	Mono	2,698±0,047	2,677±0,177	2,606±0,319
	Multi	2,644±0,461	2,444±0,343	2,197±0,241
17 β –estradiol	Mono	2,268±0,671	2,108±0,392	1,335±0,148
	Multi	2,161±0,936	2,032±0,798	1,292±0,355
Estriol	Mono	0,979±0,059	0,753±0,044	0,554±0,054
	Multi	0,887±0,075	0,709±0,125	0,532±0,100
Casca de soja				
Estrona	Mono	2,590±0,104	2,546±0,405	2,259±0,130
	Multi	2,560±0,353	2,485±0,520	2,102±0,289
17 β –estradiol	Mono	2,245±0,785	1,978±0,518	1,290±0,149
	Multi	1,978±0,474	1,670±0,428	1,275±0,221
Estriol	Mono	0,856±0,043	0,618±0,074	0,448±0,021
	Multi	0,835±0,110	0,566±0,115	0,438±0,093

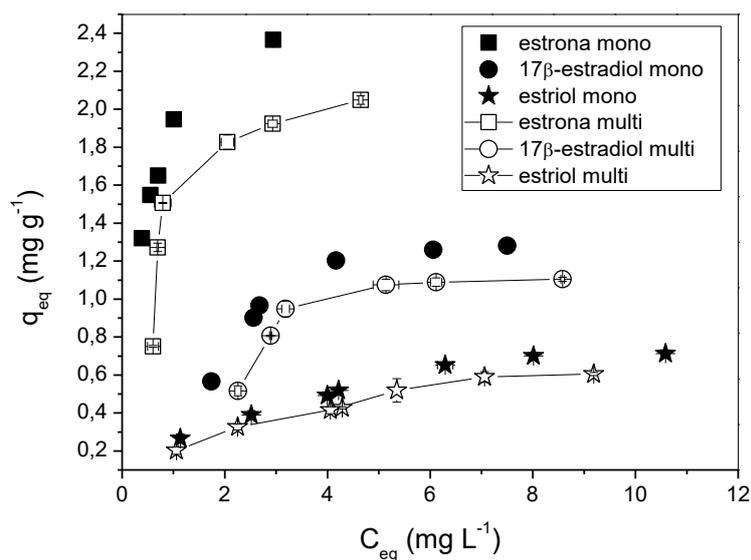
Resultados e Discussão

Na Tabela 4.20 observa-se que tanto para o sistema monocomponente como para o sistema multicomponente, a quantidade máxima adsorvida dos hormônios aumenta com a redução da temperatura.

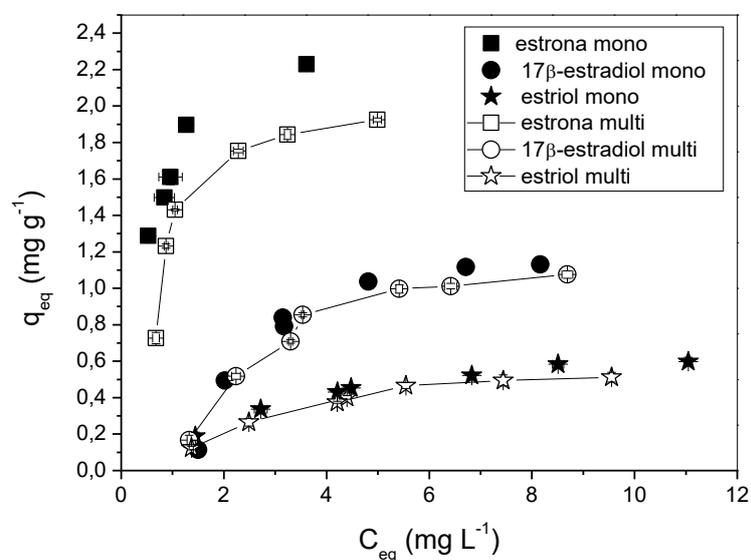
Analisando pontualmente cada hormônio na Tabela 4.20, verifica-se que no processo de adsorção da estrona houve reduções superiores na capacidade máxima adsorptiva com o efeito da temperatura no sistema multicomponente em relação ao observado em sistema monocomponente, com ambos os adsorventes. Para a adsorção do hormônio 17β -estradiol foram observadas semelhantes reduções entre os sistemas mono e multicomponente, com o aumento da temperatura, com os dois adsorventes estudados. Na adsorção do estriol no adsorvente casca de arroz verificaram-se reduções inferiores da capacidade máxima de adsorção em sistema multicomponente em relação ao observado em sistema monocomponente, e para a adsorção em casca de soja, a capacidade máxima adsorptiva não apresentou comportamento diferente entre os sistemas mono e multicomponente.

Assim, verifica-se que a estrona foi mais sensível à mudança de temperatura em sistema multicomponente e o estriol adsorvido em casca de arroz foi menos sensível à mudança de temperatura em sistema multicomponente.

De uma forma geral, os dados apresentados na Tabela 4.20 também mostram que, para todos os hormônios, em todas as temperaturas e em ambos os adsorventes, uma pequena redução na capacidade máxima adsorptiva no sistema multicomponente, em relação ao sistema monocomponente. Este resultado indica que os hormônios não competem pelos sítios ativos de adsorção. Esta pequena redução na adsorção foi observada não apenas na quantidade máxima adsorvida obtida pelo modelo de Langmuir, mas também no comportamento das isotermas de acordo com o apresentado nas Figuras 4.31 a e b.



(a)



(b)

Figura 4.31 – Comparação entre isotermas de adsorção monocomponente com multicomponente na temperatura de 25 °C: (a) casca de arroz, (b) casca de soja. (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

As Figuras 4.31 – a e b mostram que para os três hormônios estudados em ambos os adsorventes, houve uma pequena redução nas curvas de isotermas multicomponente em comparação com a isoterma monocomponente na temperatura de 25 °C. Contudo as isotermas apresentaram comportamentos bastante semelhantes. Este comportamento também se manteve para as demais temperaturas (Apêndice I). Também verifica-se que os materiais adsorventes apresentaram capacidades de adsorção superiores para a

Resultados e Discussão

estrona, seguida do 17 β -estradiol e estriol, análogo ao observado nos experimentos anteriores em ambos os sistemas, mono e multicomponente.

O fato dos hormônios não sofrerem grandes reduções em suas capacidades adsorptivas, quando em sistemas multicomponentes, demonstram que os materiais adsorventes, casca de arroz e casca de soja, apresentam características promissoras para aplicação em sistemas de tratamento de efluentes contendo excretas de mamíferos, os quais possuem estes hormônios naturais de forma combinada.,

4.7.3 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção dos hormônios combinados estrona, 17 β -estradiol e estriol, com o uso dos adsorventes casca de arroz e casca de soja, são apresentados na Tabela 4.21.

Tabela 4.21- Parâmetros termodinâmicos da adsorção dos hormônios multicomponente

Temp. (°C)	Casca de arroz			Casca de soja		
	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Estrona						
25	-30,797			-30,435		
35	-30,782	-14,433	0,054	-29,741	-29,602	0,002
45	-31,883			-30,475		
17β-estradiol						
25	-26,449			-26,541		
35	-26,454	7,226	0,112	-26,894	10,603	0,124
45	-28,683			-29,013		
Estriol						
25	-27,688			-27,124		
35	-27,041	-22,524	0,016	-27,830	-4,909	0,075
45	-28,016			-28,614		

Na análise de parâmetros termodinâmicos do sistema multicomponente (Tabela 4.21), grande parte das energias apresentaram comportamento semelhante ao obtido em sistema monocomponente (Tabela 4.16). A energia livre de Gibbs se manteve negativa

Resultados e Discussão

na adsorção de todos os hormônios em ambos os adsorventes estudados, indicando que o processo de adsorção foi espontâneo e favorável.

Houve mudanças na entropia da reação para o processo de adsorção com a estrona, a qual em sistema monocomponente foi negativa e passou para entropia positiva em sistema multicomponente, assim representando um aumento no grau de liberdade (ΔS° positivo), indicando uma maior desordem no sistema. O processo se manteve exotérmico (ΔH° negativo) em ambos os sistemas.

No processo de adsorção do hormônio 17 β -estradiol, todas as energias apresentaram mesmo comportamento, em sistema mono e multicomponente, sendo a reação espontânea (ΔG° negativo), com um aumento no grau de liberdade do sistema (ΔS° positivo) e endotérmica (ΔH° positivo).

Na adsorção do estriol, foi observada diferença apenas na entalpia, quando se utilizou como adsorvente a casca de soja, a qual era endotérmica em sistema monocomponente e passou a ter característica exotérmica (ΔH° negativo) em sistema multicomponente. Os demais parâmetros apresentaram mesmo comportamento, com valores negativos de ΔG° (reação favorável), ΔS° positivos (um aumento no grau de liberdade) e ΔH° negativo (reação exotérmica), para ambos os adsorventes.

4.8 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE MATRIZES DE SUÍNOS

A caracterização do efluente foi realizada em variados pontos. No ponto 4, onde ocorre o lançamento em corpo hídrico foram coletadas três amostras, sendo a primeira destinada ao controle e monitoramento do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), a segunda ao controle interno do empreendimento (encaminhado ao laboratório da A3Q) e a terceira ao laboratório de controle e poluição ambiental (LCPA). A Tabela 4.22 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos, básicos, analisados pelo IAP e pela A3Q.

Tabela 4.22 – Parâmetros físico-químicos do efluente de lançamento

	IAP	A3Q	Resolução SEMA n° 031 (1998)
DBO (mg L⁻¹)	3,8	5,76	50
DQO (mg L⁻¹)	29	17	150
Materiais sedimentáveis (ml L⁻¹)	-	<0,10	1
pH	5,5	6,8	5 a 9

Resultados e Discussão

Na Tabela 4.22 as diferenças entre os valores medidos nos dois laboratórios podem ter ocorrido pelo fato dos laboratórios possivelmente utilizarem metodologias de análises diferentes. Contudo, o resultado de ambos os laboratórios demonstraram que os parâmetros físico-químicos analisados estão de acordo com os limites estabelecido pela Resolução SEMA nº 031, para lançamento em corpos hídricos.

A caracterização em relação à quantidade de estrona, 17 β -estradiol e estriol, foram realizados nos pontos 1 a 4, em duplicata (Tabela 4.23), que contemplam o efluente bruto, efluente após a esterqueira, efluente após as lagoas e efluente de lançamento.

Tabela 4.23 - Caracterização do efluente em relação aos hormônios.

Efluentes	Estriol		17 β -estradiol		Estrona	
	A	B	A	B	A	B
Bruto	Interferentes		Interferentes		0,6 mg L ⁻¹	0,5 mg L ⁻¹
Esterqueira	Interferentes		Interferentes		-	-
Lagoas	Interferentes		Interferentes		-	-
Lançamento	Interferentes		Interferentes		-	-

A Tabela 4.23 mostra que apenas a estrona no efluente bruto foi possível ser quantificada na metodologia validada, aplicando a extração em fase sólida na amostra. As concentrações observadas são muito elevadas e condizentes com o apresentado por Wise *et al.* (2011), que demonstraram que as matrizeiras chegam a excretar pela urina entre 0,7 a 17 mg por dia de estrogênios.

A Resolução SEMA N° 031, (1998), apresenta que porcas em gestação e lactação (matrizeiras) excretam até 16 e 27 litros de dejetos por animal/dia, nos períodos de gestação e lactação, respectivamente, além de serem utilizadas cerca de 20 a 35 litros de água no ciclo de produção. Assim, o efluente analisado (Tabela 4.23), possui alta concentração do hormônio estrona, levando em consideração a diluição dos dejetos na água utilizada no ciclo de produção.

Foi verificado por Lewis (1991), que os estrogênios podem causar efeitos danosos à reprodução de organismos aquáticos, sendo comprovado nos estudos de Routledge *et al.* (1998) que peixes da espécie *Prochilodus lineatus*, em contato com os hormônios 17 β -estradiol e estrona, durante 21 dias, em concentrações de 1, 10, 100 ng L⁻¹, apresentaram efeitos negativos nas características sexuais.

Contudo, como observado no efluente bruto, mesmo sendo uma concentração alta para um efluente, a estrona já estava muito próximo do limite de detecção (0,3 mg L⁻¹)

Resultados e Discussão

do método proposto no presente estudo. Assim, ao sofrer qualquer redução, não foi possível ser detectada na esterqueira, no final das lagoas e antes do lançamento em corpo hídrico. Para os hormônios estriol e 17 β -estradiol foi verificado picos altos de interferentes nas regiões de quantificação, após a extração em fase sólida da amostra. Entretanto, mesmo não sendo detectados todos os hormônios devido à presença de interferentes, ou por estar abaixo do limite de detecção do método utilizado, o efluente apresenta características de concentrações muito superiores que ng L⁻¹, o qual foi observada por Routledge *et al.* (1998), capaz de causar alterações em peixes.

Foi verificado que o estado do Paraná possui poucas matrizeiras que tratam o efluente para recebimento em corpo hídrico. Como a legislação vigente permite aplicação do resíduo da esterqueira em solo (SEMA n° 031/1998), a grande maioria das granjas aplicam seu efluente da esterqueira como fertilizante em plantações.

Dessa forma, o efluente da esterqueira foi analisado quanto aos parâmetros de aplicação em solo (pH, matéria orgânica total, nitrogênio total, P₂O₅ total, carbono total, K₂O, zinco e cobre), de acordo com a Resolução SEMA n° 031/1998, bem como manganês e ferro, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.24. O resíduo seco (ponto 5, Figura-3.3) foi misturado ao efluente da esterqueira para simulação dos sistemas convencionais de aplicação em solo. A esta mistura foi adicionado, em amostras separadas, casca de arroz e casca de soja (dosagem 12 g L⁻¹), a fim de verificar alterações nas características do material fertilizante, após processo de adsorção na esterqueira, essas misturas com os adsorventes foram analisados quanto aos parâmetros de aplicação em solo (Tabela 4.24).

Tabela 4.24 – Análise dos parâmetros para aplicação do efluente em solo (continua)

	Efluente <i>in natura</i>	Efluente com casca de arroz	Efluente com casca de soja	Resolução SEMA n°031
MACRONUTRIENTES				
pH	5,26	5,57	5,55	-quantificados e utilizados para fins de taxa de aplicação (m ³ /ha); -recomendação para a cultura utilizada
Matéria Orgânica total (%)	78,39	80,03	78,16	
Nitrogênio total (%)	2,51	1,25	1,68	
P₂O₅ total (%)	0,72	0,88	2,87	
Carbono total (%)	43,07	44,00	42,96	
K₂O (%)	1,72	1,51	1,77	

Tabela 4.24 – Análise dos parâmetros para aplicação do efluente em solo (conclusão)

	Efluente <i>in natura</i>	Efluente com casca de arroz	Efluente com casca de soja	Resolução SEMA n°031
MICRONUTRIENTES E METAIS (mg kg⁻¹)				
Ferro	4.284,41	4.431,31	4.199,19	-
Cobre	786,47	745,70	789,60	1000
Manganês	895,29	911,12	852,40	-
Zinco	832,19	846,13	801,48	2500

Foi verificado que os macronutrientes como pH, matéria orgânica total, carbono total e K₂O, apresentaram poucas alterações entre o efluente *in natura* e na presença das cascas de arroz e de soja. Contudo, houve uma redução na quantidade de nitrogênio total e aumento de P₂O₅ total. Segundo a Instrução Normativa IAP/Diram 105-006 (2009), a qual fala sobre a aplicação de dejetos de suínos no solo para fins agrícolas, é recomendado à adubação de solos com a finalidade de suprir nitrogênio ou fósforo, e a quantidade depositada deve ser calculada de acordo com a cultura desejada.

Observou-se que em ambos os adsorventes os micropoluentes também variaram pouco, permanecendo o zinco e o cobre dentro dos limites apresentados pela resolução SEMA n° 031/1998.

4.9 ADSORÇÃO EM BATELADA DO EFLUENTE REAL - SPIKE

Foi verificado na caracterização do efluente de suínos (item 4.8) que a concentração de hormônios ficou muito próximo do limite de detecção para a estrona, na faixa em que o método foi validado no presente estudo, mesmo utilizando extração em fase sólida (SPE). Também foi observado que após a SPE picos interferentes surgiram na região dos picos de leitura dos hormônios estriol e 17β-estradiol (picos com tempo de retenção mais curto).

Assim, para a realização do estudo da adsorção com efluente real foi preparado uma solução fortificada com hormônio (spike), a qual utilizou-se o efluente da esterqueira e efluente bruto com adição de hormônios com concentrações em mg L⁻¹, de acordo com o apresentado na Tabela 4.25, possibilitando assim a quantificação dos

Resultados e Discussão

mesmos pelo método validado no presente estudo. A Tabela 4.25 apresenta a redução da concentração dos hormônios e as quantidades adsorvidas em equilíbrio.

Tabela 4.25 – Adsorção em efluente real com adição de hormônios

Efluente	Estriol	C do 17β- estradiol (mg L⁻¹)	C da estrona (mg L⁻¹)	q_{eq} 17β-estradiol (mg g⁻¹)	q_{eq} estrona (mg g⁻¹)
Efluente bruto					
Coletado	Interferentes	-	-		
Fortificado	Interferentes	7,01	4,03		
Adsorvido em casca de arroz	Interferentes	3,14	-	0,95	-
Adsorvido em casca de soja	Interferentes	3,85	0,41	0,78	0,89
Efluente esterqueira					
Coletado	Interferentes	-	-		
Fortificado	Interferentes	6,44	3,28		
Adsorvido em casca de arroz	Interferentes	2,29	-	1,03	-
Adsorvido em casca de soja	Interferentes	2,45	0,43	0,99	0,71

Apesar de o efluente real apresentar picos de interferentes com a SPE, em que ocorre a concentração dos mesmos (Tabela 4.23), sem a realização da SPE os picos de interferentes reduziram, sendo visualizados apenas os picos com curto tempo de retenção, próximos da região do pico do estriol. Entretanto, como pode-se observar na Tabela 4.25, não foram observados picos de interferentes na região de picos do 17 β -estradiol e estrona no efluente coletado e quantificado sem a SPE.

Foi observado que na adsorção com o adsorvente casca de arroz houve maiores reduções do 17 β -estradiol, em relação ao processo utilizando como adsorvente a casca de soja no efluente bruto. Na adsorção do efluente da esterqueira os valores foram aproximados. A estrona foi detectada pelo método após a adsorção em casca de soja, contudo, ficou bem próxima do limite de detecção (0,3 mg L⁻¹), e a adsorção em casca de arroz não foi detectada.

Resultados e Discussão

As quantidades adsorvidas obtidas em efluente real foram comparadas com as obtidas em solução multicomponente (isotermas de adsorção), levando em consideração a mesma concentração inicial, de acordo com o apresentado na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 – Comparação da capacidade adsortiva dos hormônios pelos adsorventes, aplicados em efluente e em solução.

	q_{eq} 17 β -estradiol			q_{eq} estrona		
	Efluente	Solução	%	Efluente	Solução	%
concentração inicial	7,01			4,03		
bruto adsorvido em casca de arroz	0,95	0,95	101	-	0,82	-
bruto adsorvido em casca de soja	0,78	0,86	91	0,89	0,80	111
concentração inicial	6,44			3,28		
esterqueira adsorvido em casca de arroz	1,03	0,81	128	-	0,65	-
esterqueira adsorvido em casca de soja	0,99	0,71	140	0,71	0,62	115

A Tabela 4.26 mostra que foram obtidos bons resultados com relação às quantidades adsorvidas em equilíbrio, tanto para o efluente bruto como para o efluente da esterqueira, em comparação ao hormônio em solução. Exceto para o 17 β -estradiol presente no efluente bruto, no processo de adsorção em casca de soja, todos os demais processos de adsorção dos hormônios em efluente, apresentaram q_{eq} superior comparado ao processo de adsorção do hormônio em solução.

A estes estudos de adsorção utilizando efluente real são sugeridos a realização de pesquisas complementares. No entanto, observa-se que estes resultados corroboram para a boa aplicação dos adsorventes casca de soja e casca de arroz no tratamento de efluentes da suinocultura.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente estudo investigou a remoção individual e da mistura ternária de hormônios naturais estriol, 17 β -estradiol e estrona, por adsorção em batelada, utilizando os subprodutos agroindustriais casca de arroz e casca de soja como adsorventes. A técnica de quantificação dos hormônios foi desenvolvida e validada de acordo com a ANVISA e o INMETRO. O sistema proposto foi investigado utilizando efluente real e o adubo foi caracterizado para análise dos parâmetros agronômicos após a adsorção.

Os resultados apresentados no presente estudo demonstraram que:

➤ O método desenvolvido para a quantificação dos hormônios em solução apresentou separação dos hormônios e boa pureza de picos em acetonitrila:água (45:55 v/v), com máximo de absorção em 225 nm. Para o desenvolvimento do sistema de tratamento por adsorção, a metodologia validada foi adequada, possibilitando a quantificação dos hormônios de forma satisfatória. No entanto, para quantificação dos hormônios no efluente, a técnica por extração em fase sólida aplicada não supriu as necessidades, pois não concentrou as amostras suficientemente para quantificação dos hormônios, bem como concentrou as impurezas do efluente, que impossibilitaram a quantificação dos hormônios estriol e 17 β -estradiol no efluente.

➤ A caracterização dos materiais adsorventes demonstraram que as biomassas *in natura* possuem granulometrias mais finas após prévia lavagem, favorecendo a adsorção. Os grupos funcionais observados na casca de arroz e casca de soja são parecidos devido a ambas serem compostas por celulose, hemicelulose, lignina e proteína, bem como a característica amorfa, porosa e fibrosa. Foi verificado que as biomassas apresentaram capacidades de adsorção aproximadas, provavelmente devido às semelhanças observadas na caracterização.

➤ Os ensaios de adsorção apresentaram condições viáveis para a aplicação do processo em tratamentos de efluentes, pois a adsorção foi beneficiada com biomassa *in natura*, solução sem ajuste de pH, temperatura ambiente (25 °C), granulometria mista do adsorvente, não sendo necessários gastos para ajuste de temperatura, pH, lavagem e separação do material adsorvente.

Conclusões e Sugestões

➤ A cinética de adsorção dos hormônios monocomponente e multicomponente apresentaram tempo de equilíbrio de 60 minutos para a estrona e 120 minutos para o estriol e 17β -estradiol, em ambas as cascas. O curto tempo de equilíbrio demonstrou uma das grandes vantagens da casca de arroz e casca de soja como material adsorvente, comparado aos adsorventes observados na literatura.

➤ Os modelos cinéticos apresentaram mudanças entre os sistemas mono e multicomponente para o 17β -estradiol, o qual foi melhor ajustado pelo modelo de pseudo-segunda ordem e posteriormente pelo modelo de pseudo-primeira ordem, respectivamente. As demais cinéticas foram mais bem representadas pelo modelo de pseudo-primeira ordem para a estrona e o estriol, indicando que nestas cinéticas o número de sítios disponíveis foi o fator limitante do processo de adsorção, tanto em sistema mono como multicomponente.

➤ As isotermas de adsorção monocomponente foram representadas por ambos os modelos de modelos Langmuir e Freundlich, contudo o modelo de Langmuir apresentou maior ajuste. A quantidade máxima adsorvida da estrona foi de $2,698 \text{ mg g}^{-1}$ e $2,590 \text{ mg g}^{-1}$ para as cascas de arroz e de soja, respectivamente. Para o 17β -estradiol a máxima quantidade adsorvida foi de $2,268 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca de arroz e $2,245 \text{ mg g}^{-1}$ para a casca de soja, e para o estriol foi de $0,979 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,856 \text{ mg g}^{-1}$ para as cascas de arroz e de soja, respectivamente. As quantidades adsorvidas obtidas são consideradas muito boas se tratando destes micropoluentes, principalmente pelo fato de serem em adsorventes alternativos.

➤ Os modelos ternários de Langmuir, bem como o de Langmuir-Freundlich, não apresentaram bons ajustes aos dados experimentais isotérmicos multicomponente, indicando que não houve competição entre os hormônios na adsorção. Dessa forma, foram aplicados aos dados multicomponentes, os modelos de Langmuir e Freundlich, que apresentaram comportamento semelhante ao sistema monocomponente, com quantidades máximas adsorvidas levemente inferiores. Este resultado demonstrou que os adsorventes apresentam características promissoras para aplicação, pois normalmente estes contaminantes se encontram combinados.

➤ As energias envolvidas em todos os sistemas avaliados indicaram que o processo de adsorção foi favorável, e na maioria com aumento do grau de liberdade. A estrona teve reação exotérmica, o 17β -estradiol apresentou característica endotérmica, e o estriol na maioria dos sistemas teve reação exotérmica.

Conclusões e Sugestões

➤ No estudo utilizando efluente real não foi possível a análise de todos os hormônios devido à presença de interferentes. Contudo foi verificado, que o efluente possuía estrona em alta concentração.

➤ Na aplicação do sistema proposto de adsorção em efluente real foi verificado que as capacidades de adsorção das biomassas foram levemente superiores ao observado na adsorção dos hormônios em solução. Este resultado se trata de um estudo inicial da aplicação do processo de adsorção desenvolvido em solução de hormônio, aplicado em efluente real, porém muito significativo, pois indica uma boa aplicabilidade do adsorvente casca de arroz e casca de soja, em sistemas de tratamento em batelada na suinocultura.

➤ Do ponto de vista científico, o uso desses subprodutos disponíveis em grande quantidade na região, como material adsorvente para a remoção de hormônios presentes nos resíduos da suinocultura é uma técnica de grande relevância devido o cunho inovador. Do ponto de vista técnico, estas cascas compostas em sua grande parte por matéria orgânica, podem ser destinadas a aplicação direta em solo, semelhante ao que ocorre em sistemas atuais (esterqueiras) que utilizam este efluente como fertilizante.

➤ A relevância do tema em estudo abrangeu também o fato destes contaminantes não estarem inseridos nas normas regulamentadoras para descarte de efluentes no meio ambiente. Assim, a pesquisa contribuiu também para a visão de novos poluentes de grande impacto na saúde e no ambiente, como um tratamento viável para estes contaminantes ainda negligenciados.

Para continuidade do presente trabalho, sugere-se para trabalho futuro:

➤ Determinação e validação de nova técnica de concentração de amostras, para quantificação dos hormônios em baixas concentrações nos efluentes, bem como eliminação das impurezas do efluente nas zonas de pico dos hormônios.

➤ Estudo da adsorção proposta no presente trabalho, em efluente real, de esterqueiras que utilizam e não utilizam biodigestores, para aplicação dos adsorventes na remoção dos hormônios, com controle dos parâmetros agrônômicos, para posterior aplicação como fertilizante.

REFERÊNCIAS

- ABIGAIL M, E. A.; CHIDAMBARAM, R. **Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions.** *Ecological Engineering*. v. 92, p. 97–105, 2016.
- ABIPECS. Associação brasileira da Industria produtirae exportadora de carne suína-Relatório 2012a. Disponível em: http://www.abipecs.org.br/uploads/relatorios/relatorios-associados/ABIPECS_relatorio_2012_pt.pdf. Acesso em julho 2014.
- ABIPECS. Associação brasileira da Industria produtirae exportadora de carne suína-Relatório 2012^a. Disponível em: http://www.abipecs.org.br/uploads/relatorios/mercado-interno/producao/Producao_2012.pdf. Acesso em julho 2014
- ABPA. Associação brasileira de proteína animal. Disponível em: http://abpa-br.com.br/storage/files/versao_final_para_envio_digital_1925a_final_abpa_relatorio_anual_2016_portugues_web1.pdf. Acesso em julho 2016
- ADEL, A.M.; EL-WAHAB, Z.H.A.; IBRAHIM, A.A.; AL-SHEMY,M. **Characterization of microcrystalline cellulose prepared form lignocellulic material. Part I: Acid catalyzed hydrolysis.** *Bioresource Technology*, v.101, p.4446–4455, 2010.
- ADEL, A.M.; EL-WAHAB, Z.H.A.; IBRAHIM, A.A.; AL-SHEMY,M. **Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties.** *Carbohydrate Polymers*, v.83, p.676–687, 2011.
- AERNI, H.R.; KOBLER, B.; RUTISHAUSER, B.V.; WETTSTEIN, F.E.; FISCHER, R.; GIGER, W.; HUNGERBÜHLER, A.; MARAZUELA, M.D.; PETER, A.; SCHÖNEN-BERGER, R.; VÖGELI, A.C.; SUTER, M.J.F.; EGGEN, R.I.L. **Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents.** *Analytical Bioanalytical Chemistry*. v. 78, p.688-696, 2004.
- A FEIRA - Principais produtos derivados, 2016. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/afeira/materias-primas/cereais/arroz/principais-produtos-derivados>. Acesso em 04/07/2016.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. **Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls.** *Bioresource Technology*, v.99, p.1664–1671, 2008.
- ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A, CASAGRANDE, J. C., 1998, “Isotermas de Langmuir e de Freundlich na Descrição da Adsorção de Boro em Solos Altamente Intemperizados”, *Scientia Agricola.*, v. 55, n. 3, pp. 1-12.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. **Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 322–333, 2004.

Referências

- ALMEIDA, Suelen Rodrigues. **Pirólise rápida de casca de arroz: Estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. Dissertação em Ciencia do Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. p.88, 2010.
- ANDERSON, L. L. **Pigs**. In: Hafez E.S.E. (Ed). **Reproduction in farm animals**. Eth edn. Philadelphia: Lea & Febiger, pp. 343-360, 1993.
- ANVISA. **Agencia Nacional de Vigilância Sanitária Resolução** – RE n 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Brasília, 2003.
- APROSOJA. **Produtos a base de soja**. Disponível em: <http://aprosojabrasil.com.br/2014/sobre-a-soja/uso-da-soja>. Acesso em: 18/05/2016.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZI, N. S. **Equilibrium and kinetics for the adsorption of direct and acid dyes from aqueous solution by soy meal hull**. *Journal of Hazardous Materials*, v. B135, p. 171-179, 2006.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. **A review of potentially low-cost adsorbents for heavy metals**. *Water. Research.*, v. 33, n. 11, p. 2469–2479, 1999.
- BARCELÓ, D.; ALDA, M.J.L. **Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection**. *Journal of chromatography A*, v.911, p.203-210, 2001.
- BAREL-COHEN K, SHORE LS, SHEMESH M, WENZEL A, MUELLER J, KRONFELD-SCHOR N. **Monitoring of natural and synthetic hormones in a polluted river**. *Journal of Environmental Management*, 2006;78:16–23.
- BARTHOLOMEU, D. B. **Agronegócio e elegibilidade para projetos de MDL**. IN: SOUZA, Rafael Pereira (Org.). **Aquecimento global e créditos de carbono**. São Paulo: Quartier Latin, cap.10, p.161-174, 2007.
- BERGMAN, A. HEINDEL, J. J., JOBLING, S., KIDD, K. A., ZOELER, R. T. **State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals**. World Health Organization and United Nations Environment Programme, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data ,2012.
- BERNARDI, Mari Lourdes. **Fisiologia do parto em suínos**. *Acta Scientiae Veterinariae* v.35, p.139-147, 2007.
- BHATNAGAR, A; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review**. *Chemical Engineering Journal*.v.157, p.277–296, 2010.
- BILA, Danieli Maia; DEZOTTI, Márcia. **Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências**. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- BLANES, P. S.; BORDONI, M. E.; GONZÁLEZ, J. C.; GARCÍA, S. I.; ATRIA, A. M.; SALA, L. F.; BELLÚ, S. E. **Application of soy hull biomass in removal of Cr(VI) from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4, p.516–526, 2016.

Referências

- BONFANTE, T. M. **Análise de viabilidade econômica de projetos que visam à instalação de biodigestores para o tratamento de resíduos da suinocultura sob ópticas de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) e da geração de energia.** Dissertação de mestrado, Ribeirão Preto/USP, 2010.
- BRADL, H.B; **Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents.** J. *Colloid Interface Sci*, v.277, 1, p.1-18, 2004, DOI:10.1016/j.jcis.2004.04.005.
- BROWN, T.L.; LEMAY, H.E. BURSTEN, B.E; **Química A Ciencia Central**, 9^a ed, Editora Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2007.
- BROETTO, Tiago. **Atributos de solos e de águas superficiais em áreas da região de quinze de novembro (RS) com aplicação continuada de dejetos líquidos de suínos.** Dissertação de mestrado, UFRS, 2012.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 6, p. 309–319, 1940.
- CAMPBELL, C. G.; BORGLIN, S. E.; GREEN, F. B.; GRAYSON, A.; WOZEI, E.; STRINGFELLOW, W. T. **Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: a review.** *Chemosphere*, v. 65, p. 1265-1280, 2006.
- CAVALCANTI, R. M.; JÚNIOR, W. A. G. P; BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L. **Adsorption of sulfur compound utilizing rice husk ash modified with niobium.** *Applied Surface Science*, v.355, p.171–182, 2015.
- ÇELEKLI, A.; İLGÜN, G.; BOZKURT, B. **Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on *Chara contraria*.** *Chemical Engineering Journal*, v.191, p.228–235, 2012.
- CHAKRABORTY, S.; CHOWDHURY, S.; SAHA, P. D. **Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk.** *Carbohydrate Polymers*, v.86, p.1533–1541, 2011.
- CHEN, J. P., YIACOUMI, S., **Biosorption of metal ions from aqueous solutions,** *Separation Science and Technology*, v. 32, p. 51-69, 1997.
- CHOWDHURY, S.; MISHRA, R.; SAHA, P.; KUSHWAHA, P. **Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk.** *Desalination*, v.265, p.159–168, 2011.
- CLARA, M., STRENN, B., SARACEVIC, E., KREUZINGER, N. **Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylstradiol to sewage sludge.** *Chemonphere*, 56, p. 843-851, 2004.
- COLEMAN, H. M., EGGINS, B. R., BYRNE, J. A., *et al.* **Photocatalytic Degradation of 17 β -estradiol on Immobilized TiO₂.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.24,n.1, Jan, p.1-5, 2000.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento, Acompanhamento da safra de grãos 2015/2016, 2016. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_01_12_09_00_46_boletim_graos_janeiro_2016.pdf. Acesso em 09/07/2016. ISSN:2318-6852.
- CLIMATE, Clima Paraná. Disponível em: <http://pt.climate-data.org/location/1897>. Acesso em 11 de maio de 2016.

Referências

- COLLINS CH, BRAGA GL, BONATO PS. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora Unicamp, Unicamp, 2006.
- CORDEIRO, D. (2009). **Uso de bioindicador de efeito endócrino e validação do método para determinação de hormônios na água da Represa Municipal de São José do Rio Preto, SP**. Dissertação de Mestrado - programa de pós-graduação em Química Analítica. Universidade de São Paulo.
- CRINI, Grégorio. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review**. *Bioresource Technology*. v.97, p.1061–1085, 2006.
- CORREDOR, Deisy Y. **Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass**. Dissertação. Kansas State University, Manhattan, 2008.
- CRISPIM, S. C. L. **Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamento superficiais**. Tese de doutorado, UFPB/CCEN, 2009
- DAMSTRA T., BARLOW S., BERGMAN A., KAVLOCK R., VAN DER KRAAK G.; **Global Assessment Of The State-Of-The-Science Of Endocrine Disruptors; International Programme On Chemical Safety**; WHO; Geneva; 515p, 2002.
- DELLA, V.P., KUHN, I., HOTZA, D. **Reciclagem de Resíduos Agro-Industriais: Cinza de Casca de Arroz como Fonte Alternativa de Sílica**. *Cerâmica Industrial*, v.10 (2), Março/Abril, 2005.
- E.HORMONE, 2012. **Endocrine Disrupting Chemical**. Disponível em: <http://www.e.hormone.tulane.edu/learning/actions.html>. Acesso em: 10/09/2014.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de pesquisa agropecuária – Embrapa Cultivos Soja e dados econômicos. Disponível em: <www.cnpso.embrapa.br>. Acesso em: 28/03/2016.
- FERNANDES, A.N.; GIOVANELA, M; CARLOS A.P.; ESTEVES, V.I.; SIERRA, M.M.D.; GRASSI, M.T. **Remoção dos Hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente**. *Química Nova*, v. 34, n.9, p.1526-1533, 2011.
- FERREIRA, M.G.M. (2008). **Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. Tese de Doutorado, 173p.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. Editora LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2002. Cap. p. 539-565.
- FOTSIS T, JARVENPAA P, ADLERCREUTZ H. **Purification of urine for quantification of the complete estrogen profile**. *Journal of Steroid Biochemistry* 1980;12:503-508.
- FOUST, WENZEL, CLUMP, MAUS, ANDERSEN., **Princípios das Operações Unitárias**. Segunda Edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, Guanabara Dois S. A., 1982.
- FREUNDLICH, H. M. F. **Über die adsorption in losungen**. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig)*, v. 57A, p. 385–470, 1906.
- FENG Y., ZHANG, Z., GAO, P., SU, H., YU, Y., REN, N. **Adsorption behavior of EE2 (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics,**

Referências

- thermodynamics and influence factors.** *Journal of Hazardous Materials*, 175, p. 970-976, 2010.
- GEORGIEVA, V. G.; TAVLIEVA, M. P.; GENIEVA, S. D.; VLAEV, L. T. **Adsorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash.** *Journal of Molecular Liquids*, v. 208, p.219–226, 2015.
- GEROLIN, Eleonilce Rosa Rossi. **Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré - São Paulo.** Tese de Doutorado; Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, 2008.
- GHISELLI G.; **Avaliação das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** Tese de Doutorado; 2006.
- GHISELLI, G.; JARDIM, F. W. **Interferentes Endócrinos no Ambiente.** *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.
- GILES, C. H., T. H. MACEWAN, S. N. NA1KHWA, AND D. SMITH. 1960. **Studies in adsorption. XI.A system of classification of solution adsorption isotherms, etc.** *Journal of the Chemical Society*, p. 3973-3993.
- GIMBERT, F.; MORIN-CRINI, N.; RENAULT, F.; BADOT, P.; CRINI, G. **Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis.** *Journal of Hazardous Materials*, v.157, p.34–46, 2008.
- GIRGIS, Badie S., SOLIMAN, Ashraf M., FATHY, Nady A. **Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.142, p.518–525, 2011.
- GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. **Soy hull as an adsorbent source in processing soy oil.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, n. 6, p. 685-692, 1997.
- GNANASAMBANDAM, R.; PROCTOR, A. **Preparation of soy hull pectin.** *Food Chemistry*. v.65, p.461–467, 1999.
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias. Operações com sistemas sólidos Granulares.** São Paulo, v.1, p. 13-43, 1983.
- GONG, R.; SUN, J.; ZHANG, D.; ZHONG, K.; ZHU, G. **Kinetics and thermodynamics of basic dye sorption on phosphoric acid esterifying soybean hull with solid phase preparation technique.** *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4510–4514, 2008.
- GOODMAN e GILMAN, A. **As bases farmacológicas da terapêutica.** 10a ed. Mc Graw Hill, Rio de Janeiro 2005.
- GRAY, T.P.R.; JOBLING, S.; MORRIS, S.; KELLY, C.; KIRBY, S.; JANBAKSH, A.; HARRIES, J.E.; WALDOCK, M.J.; SUMPTER, J.P.P.; TYLER, C.R. *Environmental Science & Technology*, v.34, p.1521-1528, 2000.
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** *Revista Química Nova*, v.29, n.6, p. 1226-1232, 2006.

Referências

- GUIMARÃES, T.S. **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 Paulo, com visitas ao saneamento ambiental.** Dissertação EESC/USP, São Paulo, 2008.
- GUTENDORF B., WESTENDORF J. **Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogen.** *Toxicology*; 166; 79-89; 2001.
- HAN, R., ZHANG J., ZOU W., SHI J., LIU H., **Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff.** *Journal of Hazardous Materials B125*, p. 266–271, 2005.
- HAN, R.P.; DING, D.D.; XU, Y.F.; ZOU, W.H.; WANG, Y.F.; LI, Y.F.; ZOU, L. **Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode.** *Bioresource Technology*, v.99,p.2938–2946, 2008.
- HO, Y. **Citation review of Lagergren kinetics rate equation on adsorption reactions.** *Scientometric*, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004-a.
- HO, Y.S. **Review of second-order models for adsorption systems.** *Journal of Hazardous materials*, v. B136, p. 681–689, 2006.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.** *Institution of Chemical Engineers (Trans IChemE)*, v. 76B, p. 183-191, 1998.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*, v.34, p.451–465, 1999.
- HONORIO, Jacqueline Ferandin. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis.** Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 114 p. Toledo, PR, 2013.
- HONORIO, Jacqueline. F., VEIT, Márcia. T., GONÇALVES, Gilberto. C., CAMPOS, Élvio. A., FAGUNDES-KLEN, Márcia. R. **Adsorption of Reactive Blue BF-5G Dye by Soybean Hulls: Kinetics, Equilibrium and Influencing Factors.** *Water Science and Technology*, v.73, p.1166-1174, 2015.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2008. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv53096_cap8.pdf. Acesso em: 25/09/2014
- IKEHATA, K.; EL-DIN, M.G.; SNYDER, S.A. *Ozone: Sci. Eng.* v. 30 , p.21, 2008.
- INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 2003. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf. Acesso em: 15/09/2014.
- Instrução Normativa Iap/Diram 105.006 - Anexo 6, atualizada em 23 de junho de 2009. Disponível em: http://ambienteduran.eng.br/system/files/publicador/LEGISLACAO/ESTADUAL/INS_TECNICA/IN_105_006_SUINOS_VERSAO23JUN2009.pdf. Acesso em: 08/11/2016
- IUPAC The PubChem Project, 2012 IUPAC – International union of pure and applied chemistry. **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units – appendix II.** *Pure & Appl Chem*. Vol 46, p. 71-90, 1976.

Referências

- JAIN, A.K., GUPTA, V.K., BHATNAGAR, A., SUHAS. **Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes.** *Journal of Hazardous Materials*. 101, 31–42, 2003.
- JIA, L.; ENZAN, C.; HAIJIAAND, S.; TIANWEI, T. **Biosorption of Pb²⁺ with Modified Soybean Hulls as Absorbent.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 19(2), p. 334-339, 2011.
- JOHNSON A. C., BELFROID A., DI CORCIA A. **Estimating steroid oestrogen input into activated sludge treatment works and observation on their removal from the effluent.** *Science of the Total Environment*; 256; 163- 173; 2000.
- KARUPPUCHAMY, V.; MUTHUKUMARAPPAN, K. **Extrusion Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Soybean Hulls.** American Society of Agricultural and Biological Engineers, Bioenergy Engineering, Bellevue, Washington, pp. 11–14, 2009.
- KATAL, R.; BAEI, M. S.; RAHMATI, H. T.; ESFANDIAN, H. **Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.18, p.295–302, 2012.
- KOENIG, V. **Estudo da eficiencia de remoção de sulfato por sorção com o uso de carvão ativado modificado.** Dissertação de mestrado PPGEAM, Universidade Luterana do Brasil, Ulbra, 2007
- KOLPIN D. W., FURLONG E. T., MEYER M. T., THURMAN E. M., ZAUGG S. D., BARBER L. B., BUXTON H. T. **Pharmaceuticals, hormones and other organic wasterwater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance;** *Environtal Science & Technololy.*; 36, 1202-1211; 2002.
- KUMAR, A. K.; MOHAN, S. V.; SARMA, P. N. **Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: Kinetic and mechanistic evaluation.** *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.820–828, 2009.
- KYZAS, G.; LAZARIDIS, N. K.; MITROPOULOS, A. **Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach.** *Chemical Engineering Journal*, v.189-190, p.148-159, 2012.
- LAGERGREN, S. **Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe.** Bihang TillKungligaSvenskaVetenskaps-akademiens. Handlingar, Band, 24, afd.II, no.4, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Jornal of the American Chemical Society*, v.40, p.1361–1403, 1918.
- LAI, K. M.; JOHNSON, K. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. **Binding odwaterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems.** *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 18, p. 3890-3894, 2000.
- LASZLO, J. A; DINTZIS, F. R. **Crop residues as ion-exchange materials. Treatment of soybean hull and sugar beet fiber (pulp) with epichlorohydrin to improve cation-exchange capacity and physical stability.** *Journal of Applied Polymer Science*, v.52, p.531-538, 1994.

Referências

- LARK S. M.; **The estrogen decision self help book**; Celestial Arts; New York; 320p; 1999.
- LEE, L.S.; STROCK, T.J.; SARMAH, A.K.; SURESH, P.; RAO, C. **Sorption and dissipations of testosterone, estrogens and their primary transformation products in soil and sediment.** *Environmental Science and Technology*, v. 37, n.18, p. 4098-4105, 2003.
- LEE, H. B.; LIU, D. **Degradation of 17 β Estradiol and its metabolites by sewage bacteria.** *Water, Air and Soil Pollution*, v. 134, n. 1/4, p. 351-366, 2002.
- LEWIS, R.J. **Carcinogenically active Chemicals.** New York. Van Nostrand Reinhold, 1991. P. 1153
- LIMA, Bárbara Diniz. **Otimização e validação de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura de microcontaminantes orgânicos em amostras de esgoto e análise por CG-EM**, 104 folhas. Ouro Preto, MG, 2013.
- LIN, L; ZHAI, S. R.; XIAO, Z. Y. SONG, Y.; NA, Q. D.; SONG, X. W. **Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks.** *Bioresource Technology*, v.136, p.437-443, 2013.
- LIU, Z., KANJO, Y., MIZUTANI, S. **Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment – physical means, BIODEGRADATION, and chemical advanced oxidation: A review.** *The Science of the Total Environment*, v. 407, p. 732-748, 2009.
- LIU, Y. **Is the free energy change of adsorption correctly calculated?.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.54, p.1981-1985, 2009.
- LIU, T. H. **Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk.** *Materials Science and Engineering*. v.A364, p.313-323, 2004.
- LOPES, L.G. **Estudo sobre ocorrência de estrógenos em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal-SP.** Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- LUTZ, Instituto Adolfo. **Métodos físicos-químicos para análise de alimentos.** SES - CCD – IAL. Coordenadores: Odair Zenebon, NeusSadoccoPascuete Paulo Tiglea. 4ª ed. (2005), 1ª ed. digital. São Paulo, 2008.
- MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. **Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.** *Desalination*, v.268, p.117-125, 2011.
- MASSARANI, G. **Problemas em sistemas particulados.** São Paulo. Editora EDGARD BLUCHER LTDA. p. 2,3, 1984.
- MATTHIESSEN, P.; ALLEN, Y.; BAMBER, S.; CRAFT, J.; HURST, M.; HUTCHINSON, T.; FEIST, S.; KATSIADAKI, I.; KIRBY, M.; ROBINSON, C.; SCOTT, S.; THAIN, J.; THOMAS, K. **The impact of estrogenic and androgenic contamination on marine organisms in the United Kingdom-summary of the EDMAR programme. Endocrine disruption in the marine environment.** *Marine Environmental Research*, v.54, P.645-649, 2002.
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H; BOLER, D. E; JOHNS, M. M; TOLES, C. A. **Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid.** *Bioresource Technology*, v.69, p.263-268,1999.

Referências

- MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M. **Agricultural By-products as Metal Adsorbents: Sorption Properties and Resistance to Mechanical Abrasion.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.66, p.192-198, 1996.
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H. **Chromate (CrO₄²⁻) and copper (Cu²⁺) adsorption by dual-functional ion exchange resins made from agricultural by-products.** *Water Research*, v.40, p.2541– 2548, 2006.
- MASOUMI, A; HEMMATI, K.; GHAEMY, M. **Low-cost nanoparticles sorbent from modified rice husk and a copolymer for efficient removal of Pb(II) and crystal violet from water.** *Chemosphere*, v.146, p.253-262, 2016.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** McGraw Hill International. 6thed., 2001.
- McCALLUM, E. A., HYUNG H., DO T.A., HUANG C.H., KIM, J.H. **Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17β-estradiol by nanofiltration membranes.** *Journal of Membrane Science* 319, p.38-42, 2008.
- MERCI, A.; URBANO, A.; GROSSMANN, M. V. E.; TISCHER, C. A.; MALI, S. **Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion.** *Food Research International*, v.73, p.38–43, 2015.
- MILNE, J. E. **Social expectation of livestock farming in relation to environmental effects in Europe.** *Livestock Production Science*, v.96, p.3-9, 2005.
- MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.** *Química Nova*, v. 33, n. 6, p.1279-1284, 2010.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Produção de Suínos, 2016-a. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/animal/especies/suinos>. Acesso em: 30/05/2016-a.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Produção de Soja, 2016-b. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>. Acesso em: 30/06/2016-b.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Produção de Arroz, 2016-c. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>. Acesso em: 30/06/2016.-c
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011. Disponível em: http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf. Acesso em : 21/10/2014.
- MIRON, J.; YOSEL, E.; BEN-GHEDALIA, D. **Composition and in Vitro digestibility of monosaccharide constituents of selected byproduct feeds.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.49, p.2322-2326, 2001.
- MITTAL, A; MITTAL, J; KURUP, L. **Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B136, p. 567–578, 2006.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** 7th Edition. John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- MOR, S., CHHODEN, K., RAVINDRA, K. **Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater.** *Journal of Cleaner Production*, v.129,p. 673-680, 2016.

Referências

- MOREIRA, D. S., AQUINO, S. F., AFONSO, R. J. C. F., SANTOS, E. P. P. C., PÁDUA, V. L. **Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil.** *Environmental Technology*, v. 30, N. 10, p. 1041 – 1049, 2009.
- MOREIRA, M., AQUINO, S., COUTRIM, M., SILVA, J., AFONSO, R. **Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from rio das velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS).** *Environ Technol.* 32(11-12):1409-17, 2011.
- MUELLER, S. **Manure's allure: Variation of the financial, environmental, and economic benefits from combined heat and power systems integrated with anaerobic digesters at hog farms across geographic and economic regions.** *Renewable Energy*, v.32, p.248-256, 2007.
- NETO, W. P. F.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls.** *Industrial Crops and Products.* v.42, p.480–488, 2013.
- NIEHS **Institute of Environmental Health Sciences.** Disponível em: <<http://www.niehs.nih.gov/>>. Acesso em 13 set. 2010.
- NISHI S.M., GENNARI S.M., LISBOA M.N.T.S., SILVESTRE A., JUNIOR L.C. & UMEHARA O. **Parasitas intestinais em suínos confinados nos estados de São Paulo e Minas Gerais.** *Arquivos do Instituto Biológico*, São Paulo, v.67, n.2, p.199-203, 2000.
- NOGUEIRA, J.M.F. **Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitorização dos sistemas aquáticos.** *Quimica Lisboa*, v.88, p.65-71, 2003. OHI, M.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J.A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review.** *Science of the Total Environment*, v. 409, n. 20, 4141-4166, 2011
- OLIVEIRA, P. A. V. de. (Coord.) **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos.** Concórdia: EMBRAPA-CNPQA, 1993. 188p. (EMBRAPA-CNPQA. Documentos, 27)
- OLIVEIRA, P. A. V., HIGARASHI, M. M. **Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos.** Concórdia-SC: EMBRAPA-CNPQA, 2006. 44p. (EMBRAPA-CNPQA. Documentos, 115)
- OLIVEIRA, R. M. S. O. **Sistema integrado para tratamento de resíduos gerados pela suinocultura.** Tese de doutorado UEM-PR, 2009.
- OSTERLUND H, I.; HOLST H.; MAGNUSSON, U. **Hormonal and immunological changes in blood and mammary secretion in the sow at parturition.** *Theriogenology*, v.50, p.465-477, 1998.
- ÖSTERLUND M. K., HURD Y.L.; **Estrogen receptors in the human forebrain and relation to neuropsychiatric disorders.** *Progress in Neurobiology*; 64; 251-267; 2001.
- PATEL, S.; HAN, J.; GAO, W. **Sorption of 17 β -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.3, p.1562–1569, 2015

Referências

- PEREIRA, R. DE O. **Formação de subprodutos do estrona e 17 β -estradiol na oxidação utilizando cloro e ozônio em água.** Escola de Tese. Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo: São Carlos, 2011.
- PERRY, R.H; GREEN, D. W., MALONEI, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.
- PIRES, R. A. P., FERREIRA, O. M. **Utilização da vinhaça na bio-fertirrigação da cultura da cana-de-açúcar: estudo de caso em Goiás.** Goiânia - GO, Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental, 22p, 2008.
- PREZIOSI, P. **Endocrine disrupters as environmental signalers: an introduction.** *International Union os Pure and Applied Chemistry*, v.70, p.1617-1631, 1998.
- QUINLIVAN, P.A.; LI, L.; KNAPPE, D.R.U.; **Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter.** *Water Research.* v. 39, p.1663-1673, 2005.
- RAIMUNDO, C. C. M. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia.** [S.l.]: Universidade Estadual de campinas, 2007.
- REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation – For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM).** *University of Illinois*, Chicago. p.4-7, 2004.
- RESOLUÇÃO CONAMA N^o20/86. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>. Acesso em: 27/10/2014.
- RESOLUÇÃO CONAMA N^o 357/2005-"Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU n^o 053, de 18/03/2005, págs. 58-63 - Alterada pelas Resoluções n^o 370, de 2006, n^o 397, de 2008, n^o 410, de 2009, e n^o 430, de 2011. Complementada pela Resolução n^o 393, de 2009.
- RESOLUÇÃO SEMA N^o 031 (1998). Disponível em: http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RESOLUCOES/Resolucao_SEMA_31_1998.pdf. Acesso em: 13/10/2014
- REYS, L.L. **Tóxicos Ambientais: Desreguladores do Sistema Endócrino.** RFML, série III, v.6, n.4, p.213-225, 2001.
- ROCHA, G.C. **Avaliação da Atividade Estrogênica das Águas do Rio Paraíba do Sul.** Tese de Doutorado do curso de Engenharia ambiental da Universidade de São Paulo, 2012.
- ROUTLEDGE E. J., SHEAHAN D., DESBROW C., BRIGHTY G. C., WALDOCK M., SUMPTER J. P.; **Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach.** *Environmental Science & Technology*; 32; 1559-1565; 1998.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley and Sons.New York, 1984.

Referências

- SEGANFREDO, M. A. **Dejetos suínos: adubo ou poluente?** Cadernos de ciencia& tecnologia, Brasília, v.16, n.16, p.129-142, set/dez, 1999.
- SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; KHADRA, M. R.A. **Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.224, p.51-57, 2016.
- SILVA, A. G. M.; RODRIGUES, T. S.; GURGEL, L. V. A.; ASSIS, P. A.; GIL, L. F.; ROBLES-DUTENHEFNER, P. A. **A new use for modified sugarcane bagasse containing adsorbed Co^{2+} and Cr^{3+} : Catalytic oxidation of terpenes.** *Industrial Crops and Products*, v.50, p.288–296, 2013.
- SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; HONGXIA, D.; WESTERHOFF, P.; YOON, Y. **Removal of EDCs and pharmaceuticals in drinking water and reuse treatment processes.** Denver, CO, Awwa Research Foundation. 2007.
- SODRÉ, F.F., LOCATELLI, A.F., JARDIM, W.F. **Sistema Limpo Em Linha Para Extração Em Fase Sólida De Contaminantes Emergentes Em Águas Naturais.** *Química Nova*, v. 33, nº 1, p. 216/219, 2010.
- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica.** 7 ed. Rio de Janeiro: LCT, 2000. v. 2, p. 474.
- SOMASUNDARAM, S.; SEKAR, K.; GUPTA, V. K.; GANESAN, S. **Synthesis and characterization of mesoporous activated carbon from rice husk for adsorption of glycine from alcohol-aqueous mixture.** *Journal of Molecular Liquids*, v.177, p.416–425, 2013
- SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. **Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash.** *Chemical Engineering and Processing*, v.48, p.370–379, 2009.
- SUN, G. and XIANGJING, X. U.; **“Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater”**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 36, p. 808-812, 1997.
- TAPIERO H., NGUYEN-BA G., TEW K. D.; **Estrogens and environmental estrogens.** *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 56; 36-44; 2002.
- TAVLIEVA, M. P.; GENIEVA, S. D.; GEORGIEVA, V. G.; VLAEV, L. T. **Thermodynamics and kinetics of the removal of manganese(II) ions from aqueous solutions by white rice husk ash.** *Journal of Molecular Liquids*. v.211, p.938–947, 2015.
- TERNES T. A., STUMPF, M., MULLEER J., HABERER K., WILKEN R.-D., SERVOS M.; **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants: I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** *Science of the Total Environment*. 225; 91-99; 1999.
- TOXNET. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 26/10/2014.
- TSHANG, D. C. W., HU, J., LIU, M. Y., ZHANG, W., LAI, K. C. K., LO, I. M. C. **Activated carbono produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dye.** *Water, Air & Soil Pollution*, 184, 141, 2007.
- VASQUES, A. R.; **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** Dissertação de

Referências

- mestrado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2008.
- VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. A. G. U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A. A. U.; VALLE, J. A. B.; **Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil.** *Engenharia Sanitária Ambiental*. v. 16, 245-252, 2011.
- VERBINNEN, R. T., NUNES, G. S., VIEIRA, E. M. **Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD.** *Química Nova*, v.33, n. 9, p. 1837-1842, 2010.
- VLAEV, L.; PETKOV, A.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S. **Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v.42, p.957-964, 2011.
- VON BRANDIS H. J.; **Anatomia e Fisiologia para profissionais da equipe de saúde.** Editora Pedagógica e Universitária LTDA. São Paulo, vol 3, 95-105, 1977.
- WARTELLE, L. H., MARSHALL, W. E. **Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents.** *Advances in Environmental Research*, v.4, p.1-7, 2000.
- WESTERHOFF, P.; YOON, Y.; SNYDER, S.; WERT, E. **Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes.** *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 6649-6663, 2005.
- WISE, A., O'BRIEN, K., WOODRUFF, T. **Are Oral Contraceptives a Significant Contributor to the Estrogenicity of Drinking Water?** *Environmental Science Technology*, v.45, p.51-60, 2011.
- YADAV, D.; KAPUR, M.; KUMAR, P.; MONDAL, M. K. **Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue.** *Process Safety and Environmental Protection*, v. 94, p.402-409, 2015.
- YING, Guang-Guo; KOOKANA, Rai S; RU, Ying-Jun. **Occurrence and fate of hormone steroids in the environment.** *Environment International*, v.28, p.545 - 551, 2002.
- YOUSSEF, A. M.; EI-NABARAWY T.; SAMRA, S. E. **Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v.235, p. 153, 2004.
- ZHANG, Y.; ZHOU, J.L. **Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption.** *Water Research*, v.39, p.3991-4003, 2005.
- ZHANG, J.; YANG, G.P.; L, Q.; CAO, X.; LIU, G. **Study on the sorption behaviour of estrone on marine sediments.** *Marine Pollution Bulletin*, v.76, p.220-226, 2013.
- ZOLGHARNEIN, J., SHAHMORADI, A., GHASEMI, J. **Pesticides Removal Using Conventional and Low-Cost Adsorbents: A Review.** *Clean-Soil, Air, Water*, V.39(12), p. 1105-1119, 2011.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I: F_{tabelado} com nível de confiança de 95%	167
ANEXO II: Classificação BET das isotermas de adsorção	168

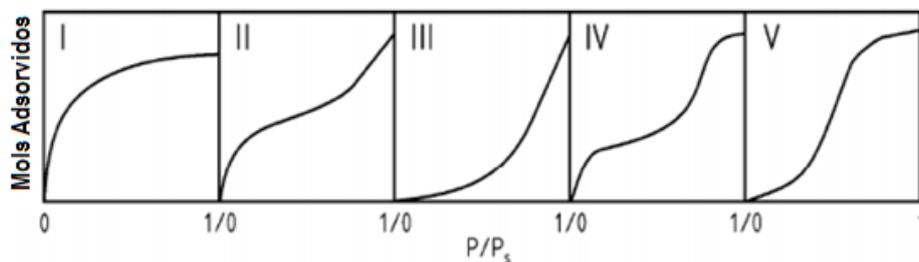
ANEXO I – F_{tabelado} com nível de confiança de 95%.

$v_2 \backslash v_1$	Degrees of freedom for the numerator (v_1)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Fonte: MONTGOMERY (2009).

Referências

ANEXO II – Classificação BET das isotermas de adsorção (BRUNAUER *et al.*, 1940).



A isoterma do tipo I é favorável e caracteriza sistemas que empregam adsorventes microporosos (microporos < 2 nm), sendo o diâmetro do poro da mesma ordem de grandeza que o diâmetro da molécula de adsorvato (BRUNAUER *et al.*, 1940). É classificada como isoterma de Langmuir. Com tais adsorventes há uma saturação limite definitiva correspondente ao preenchimento completo dos microporos, portanto, há formação de uma única camada de moléculas adsorvidas sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Segundo Ruthven (1984) a isoterma do tipo II conhecida como isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e as isotermas do tipo III, são observadas geralmente em adsorventes nos quais existe uma extensa variação nos diâmetros dos poros e sistemas não porosos. As inflexões observadas nestas isotermas de adsorção caracterizam a progressão da adsorção de monocamada para multicamada e por fim a condensação capilar nos poros de maior diâmetro (PERRY *et al.*, 1999). As isotermas do tipo III são relativamente raras, pois as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si, do que com o adsorvente.

A isoterma do tipo IV é característica de sistema com sólidos que contenham poros razoavelmente grandes (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: >50 nm) (CRISPIM, 2009). Nela ocorre formação de duas camadas distintas, uma sobre a superfície plana e outra sobre a parede do poro (BRUNAUER *et al.*, 1940).

As isotermas do tipo V, assim como na isoterma do tipo III, também é caracterizada pela baixa interação entre o adsorvato e o adsorvente. As interações entre as moléculas de adsorvato são intensas nas isotermas tipo V, mas difere do tipo III, pois são características de sistemas com adsorventes de macro e mesoporos (BRUNAUER *et al.*, 1940).

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A: Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para ajuste dos dados experimentais de adsorção do hormônio 17 β -estradiol com o adsorvente casca de arroz em sistema batelada com diferentes velocidades de agitação .	170
APÊNDICE B: Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para ajuste dos dados experimentais de adsorção do hormônio 17 β -estradiol com o adsorvente casca de soja em sistema batelada com diferentes velocidades de agitação ...	171
APÊNDICE C: Isoterma de adsorção multicomponente	172
APÊNDICE D: Modelos ternários de Langmuir e Langmuir-Freundlich multicomponente nas temperaturas de 35 e 45 °C.....	175
APÊNDICE E: Programa no Maple utilizado para determinação dos modelos ternários.	179
APÊNDICE F: Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção multicomponente com adsorvente casca de arroz.....	182
APÊNDICE G: Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção multicomponente com adsorvente casca de soja.....	183
APÊNDICE H: Modelos isotérmicos aplicados a adsorção multicomponente	184
APÊNDICE I: Comparação entre isotermas de adsorção monocomponente com multicomponente	186

Apêndices

APÊNDICE A - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para ajuste dos dados experimentais de adsorção do hormônio 17 β -estradiol com o adsorvente casca de arroz em sistema batelada com diferentes velocidades de agitação.

MODELOS	k^*	p-nível (k)	q_{eq} cal. (mg g ⁻¹)	p-nível (q_{eq} cal.)	q_{eq} exp. (mg g ⁻¹)	R ²
Casca de arroz						
Velocidade de agitação em 50 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,083±0,009	1,90.10 ⁻⁵	0,52±0,008	0,00.10 ⁻⁰	0,52	0,994
Pseudo 2 ^a Ordem	0,302±0,047	2,16.10 ⁻⁴	0,52±0,008	0,00.10 ⁻⁰	0,52	0,998
Velocidade de agitação em 100 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,221±0,054	0,51.10 ⁻⁴	0,52±0,006	0,00.10 ⁻⁰	0,54	0,994
Pseudo 2 ^a Ordem	0,979±0,316	3,20.10 ⁻³	0,54±0,005	0,00.10 ⁻⁰	0,54	0,998
Velocidade de agitação em 150 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,229±0,023	0,40.10 ⁻⁵	0,53±0,005	0,00.10 ⁻⁰	0,54	0,996
Pseudo 2 ^a Ordem	0,994±0,038	0,00.10 ⁻⁰	0,55±0,001	0,00.10 ⁻⁰	0,54	0,999
Velocidade de agitação em 200 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,240±0,027	0,90.10 ⁻⁵	0,53±0,006	0,00.10 ⁻⁰	0,54	0,995
Pseudo 2 ^a Ordem	1,060±0,082	0,00.10 ⁻⁰	0,55±0,002	0,00.10 ⁻⁰	0,54	0,999

*As unidades para o parâmetro k de acordo com cada modelo são: Pseudo 1^a Ordem (min⁻¹) e Pseudo 2^a Ordem (g mg⁻¹ min⁻¹)

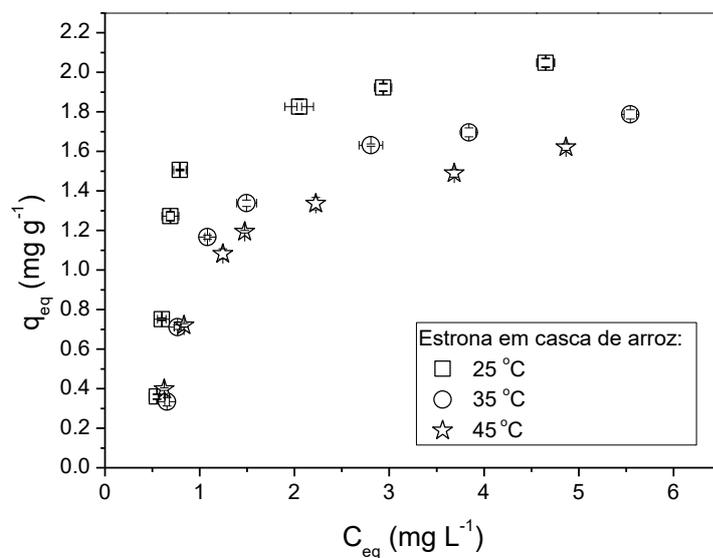
Apêndices

APÊNDICE B - Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para ajuste dos dados experimentais de adsorção do hormônio 17 β -estradiol com o adsorvente casca de soja em sistema batelada com diferentes velocidades de agitação

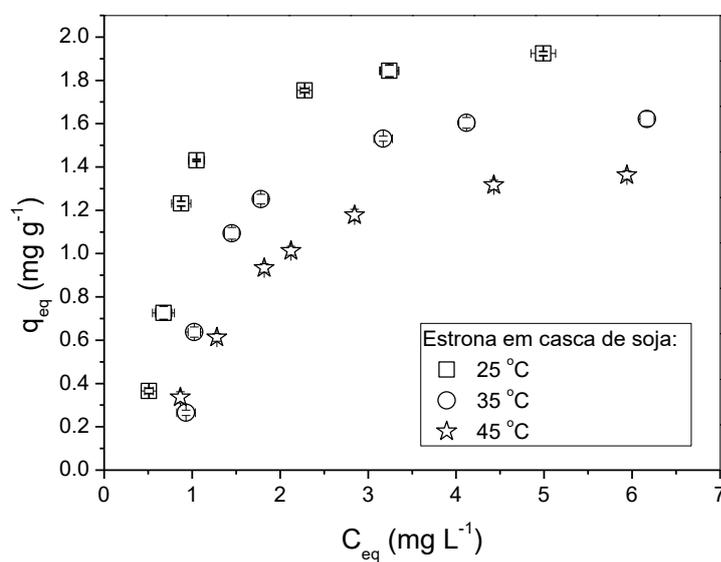
MODELOS	k^*	p-nível (k)	q_{eq} cal. (mg g ⁻¹)	p-nível (q_{eq} cal.)	q_{eq} exp. (mg g ⁻¹)	R ²
Casca de soja						
Velocidade de agitação em 50 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,280±0,055	6,43.10 ⁻⁴	0,50±0,008	3,55.10 ⁻¹³	0,52	0,989
Pseudo 2 ^a Ordem	1,261±0,290	1,87.10 ⁻³	0,52±0,006	2,93.10 ⁻¹⁴	0,52	0,996
Velocidade de agitação em 100 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,342±0,089	1,23.10 ⁻³	0,52±0,009	6,93.10 ⁻¹³	0,54	0,987
Pseudo 2 ^a Ordem	1,737±0,516	8,34.10 ⁻³	0,53±0,008	1,30.10 ⁻¹³	0,54	0,994
Velocidade de agitação em 150 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,352±0,046	3,00.10 ⁻⁵	0,53±0,004	7,90.10 ⁻¹⁶	0,54	0,997
Pseudo 2 ^a Ordem	2,194±0,310	5,80.10 ⁻⁵	0,54±0,003	7,46.10 ⁻¹⁸	0,54	0,999
Velocidade de agitação em 200 rpm						
Pseudo 1 ^a Ordem	0,360±0,032	1,36.10 ⁻⁶	0,54±0,003	2,57.10 ⁻¹⁷	0,54	0,999
Pseudo 2 ^a Ordem	2,545±0,258	0,40.10 ⁻⁵	0,55±0,002	5,43.10 ⁻²⁰	0,54	0,999

*As unidades para o parâmetro k de acordo com cada modelo são: Pseudo 1^a Ordem (min⁻¹) e Pseudo 2^a Ordem (g mg⁻¹ min⁻¹)

APÊNDICE C – Isoterma de adsorção multicomponente (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

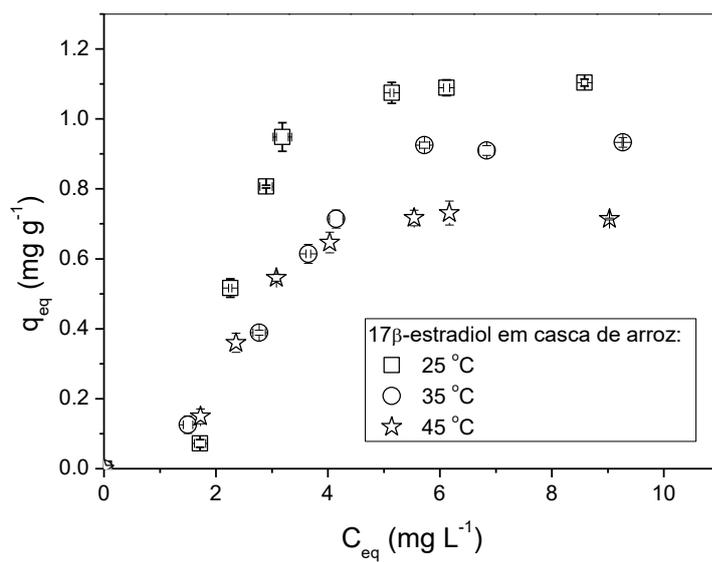


(a)

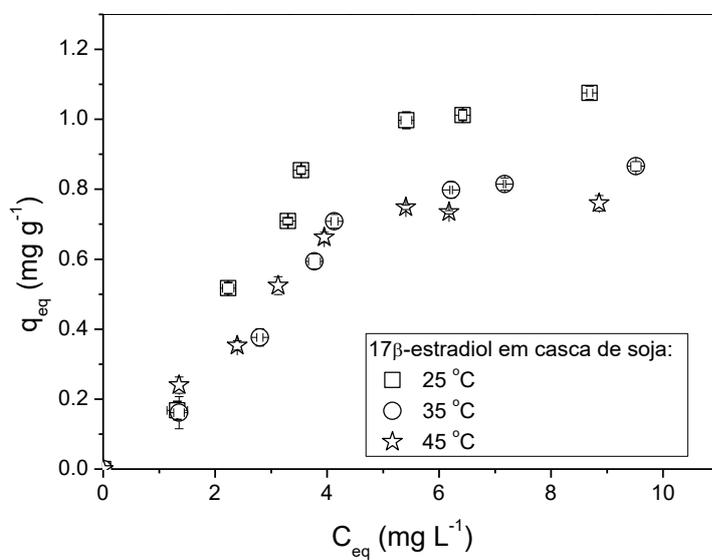


(b)

Figura C1– Análise da estrona nas isotermas de adsorção multicomponente: (a) casca de arroz
(b) casca de soja

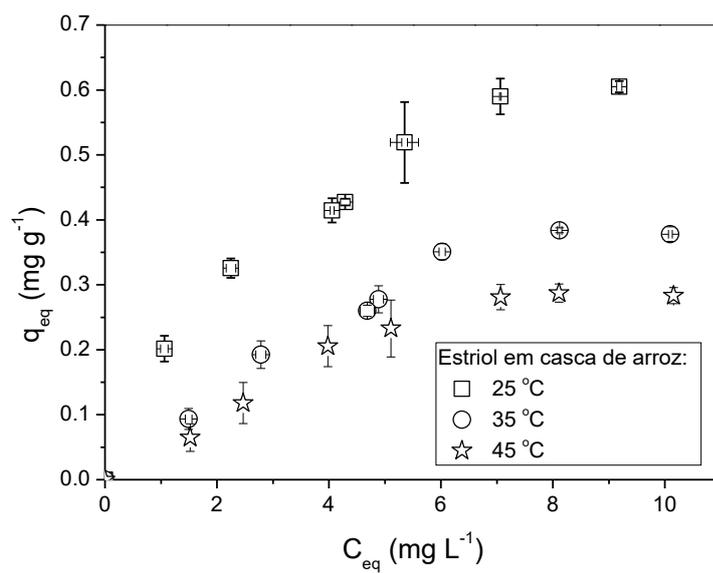


(a)

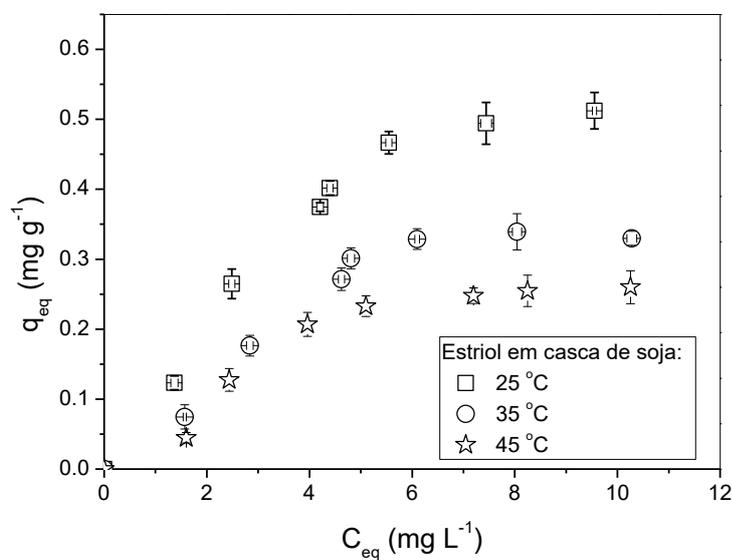


(b)

Figura C2 – Análise do 17β-estradiol nas isotermas de adsorção multicomponente: (a) casca de arroz (b) casca de soja



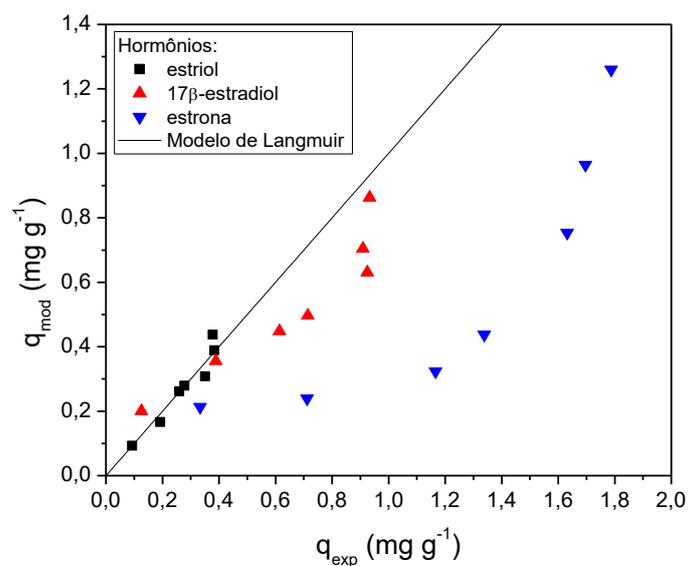
(a)



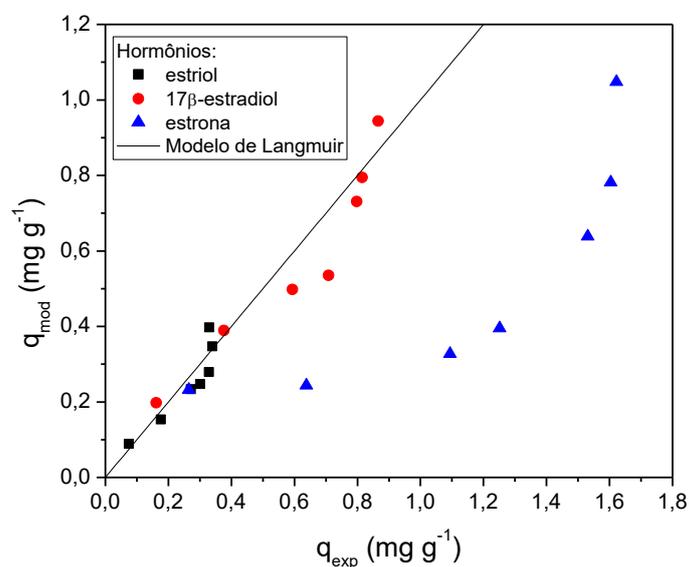
(b)

Figura C3 – Análise do estríol nas isotermas de adsorção multicomponente: (a) casca de arroz
(b) casca de soja

APÊNDICE D – Modelos ternários de Langmuir e Langmuir-Freundlich multicomponente nas temperaturas de 35 e 45 °C.

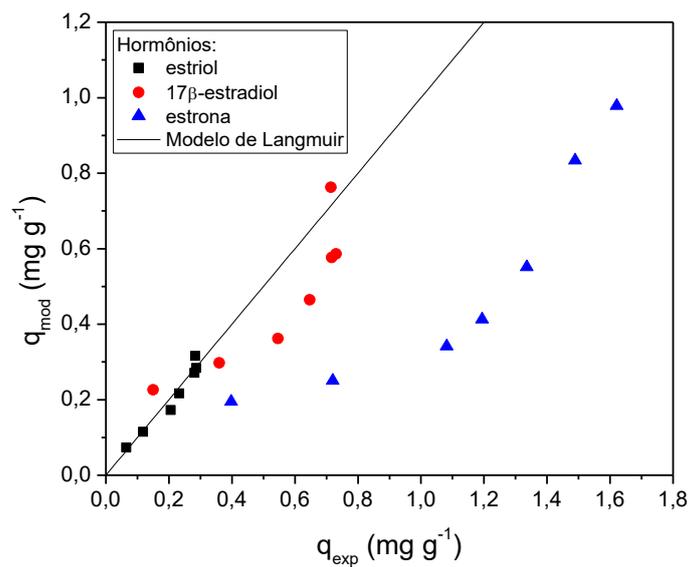


(a)

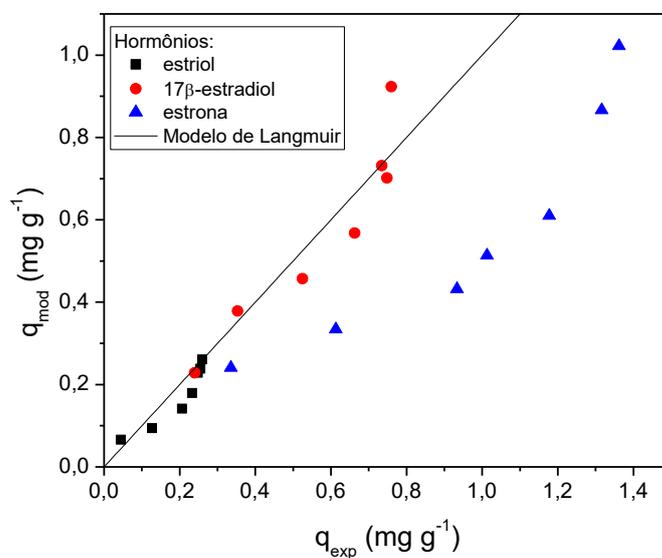


(b)

Figura D1- Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de Langmuir na temperatura de 35 °C (dosagem biomassa=4 $g\ L^{-1}$, C_0 = 2-13 $mg\ L^{-1}$, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista) (a) Casca de arroz (b) Casca de soja

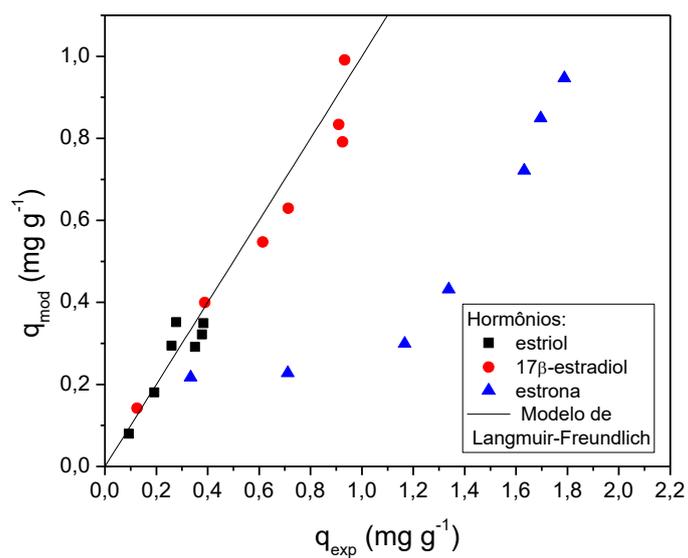


(a)

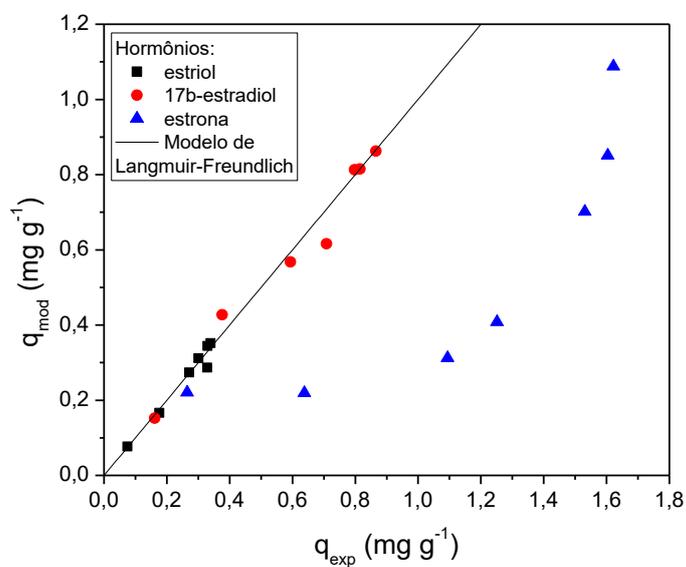


(b)

Figura D2- Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de Langmuir na temperatura de 45 °C (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista) (a) Casca de arroz (b) Casca de soja

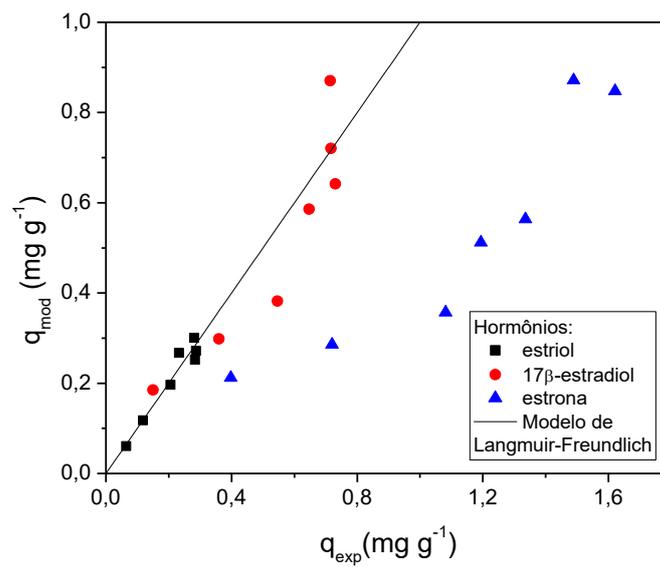


(a)

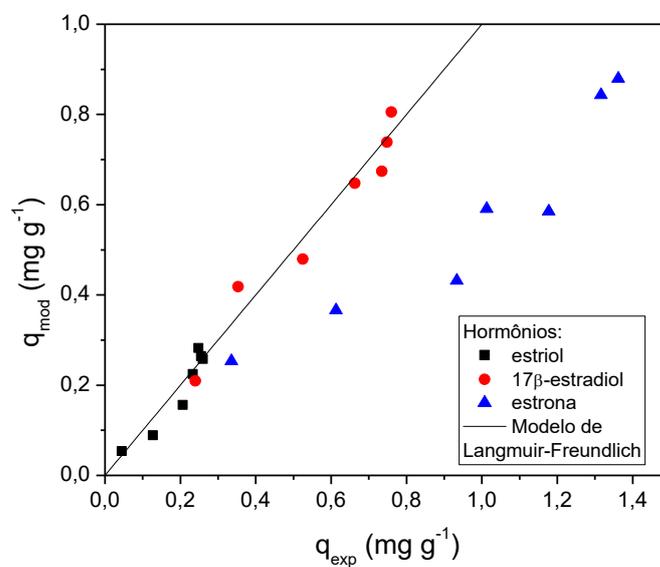


(b)

Figura D3- Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de Langmuir-Freundlich na temperatura de 35 °C (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista) (a) Casca de arroz (b) Casca de soja



(a)



(b)

Figura D4- Relação entre as capacidades de adsorção experimentais e calculadas a partir do modelo de Langmuir-Freundlich na temperatura de 45 °C (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista) (a) Casca de arroz (b) Casca de soja

APÊNDICE E: Programa no Maple utilizado para determinação dos modelos ternários

Este programa foi obtido para a isoterma de 25°C em casca de soja. Nas demais condições estudadas o programa foi executado de forma análoga.

```
> restart;
>
Ciol[ 1 ] := 1.37 : Cdiol[ 1 ] := 1.325 :
Cona[ 1 ] := 0.51 : qiol[ 1 ] := 0.123152709 :
qdiol[ 1 ] := 0.167487685 : qona[ 1 ] := 0.167487685 :
Ciol[ 2 ] := 2.485 : Cdiol[ 2 ] := 2.235 :
Cona[ 2 ] := 0.675 : qiol[ 2 ] := 0.264851485 :
qdiol[ 2 ] := 0.517326733 : qona[ 2 ] := 0.517326733 :
Ciol[ 3 ] := 4.4 : Cdiol[ 3 ] := 3.3 :
Cona[ 3 ] := 0.875 : qiol[ 3 ] := 0.401741294 :
qdiol[ 3 ] := 0.708955224 : qona[ 3 ] := 0.708955224 :
Ciol[ 4 ] := 4.205 : Cdiol[ 4 ] := 3.535 :
Cona[ 4 ] := 1.05 : qiol[ 4 ] := 0.374508841 :
qdiol[ 4 ] := 0.854616896 : qona[ 4 ] := 0.854616896 :
Ciol[ 5 ] := 5.545 : Cdiol[ 5 ] := 5.415 :
Cona[ 5 ] := 2.28 : qiol[ 5 ] := 0.466436328 :
qdiol[ 5 ] := 0.9970385 : qona[ 5 ] := 0.9970385 :
Ciol[ 6 ] := 7.44 : Cdiol[ 6 ] := 6.42 :
Cona[ 6 ] := 3.24 : qiol[ 6 ] := 0.494272908 :
qdiol[ 6 ] := 1.012201195 : qona[ 6 ] := 1.012201195 :
Ciol[ 7 ] := 9.555 : Cdiol[ 7 ] := 8.69 :
Cona[ 7 ] := 4.99 : qiol[ 7 ] := 0.51221336 :
qdiol[ 7 ] := 1.07552343 : qona[ 7 ] := 1.07552343 :
```

```
> #agrupando os dados
> ndad := 7: #número de dados
```

Modelos

1) Langmuir com competição entre três espécies >

$$qiol := (Ciol, Cdiol, Cona) \rightarrow \frac{q_{maxL} \cdot biolL \cdot Ciol}{1 + biolL \cdot Ciol + bdiolL \cdot Cdiol + bonaL \cdot Cona};$$

$$> qdiol := (Ciol, Cdiol, Cona) \rightarrow \frac{q_{maxL} \cdot bdiolL \cdot Cdiol}{1 + biolL \cdot Ciol + bdiolL \cdot Cdiol + bonaL \cdot Cona};$$

$$> qona := (Ciol, Cdiol, Cona) \rightarrow \frac{q_{maxL} \cdot bonaL \cdot Cona}{1 + biolL \cdot Ciol + bdiolL \cdot Cdiol + bonaL \cdot Cona};$$

2) Langmuir-Freundlich

```
> qiolf := (Ciol, Cdiol, Cona)
```

$$\rightarrow \frac{q_{maxLF} \cdot biolLF \cdot Ciol^{kiol}}{1 + biolLF \cdot Ciol^{kiol} + bdiolLF \cdot Cdiol^{kdiol} + bonaLF \cdot Cona^{kona}};$$

$$\begin{aligned} > \text{qdiolLF} := (\text{Ciol}, \text{Cdiol}, \text{Cona}) \\ &\rightarrow \frac{\text{qmaxLF} \cdot \text{bdiolLF} \cdot \text{Cdiol}^{\text{kdiol}}}{1 + \text{biolLF} \cdot \text{Ciol}^{\text{kiol}} + \text{bdiolLF} \cdot \text{Cdiol}^{\text{kdiol}} + \text{bonaLF} \cdot \text{Cona}^{\text{kona}}}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} > \text{qonaLF} := (\text{Ciol}, \text{Cdiol}, \text{Cona}) \\ &\rightarrow \frac{\text{qmaxLF} \cdot \text{bonaLF} \cdot \text{Cona}^{\text{kona}}}{1 + \text{biolLF} \cdot \text{Ciol}^{\text{kiol}} + \text{bdiolLF} \cdot \text{Cdiol}^{\text{kdiol}} + \text{bonaLF} \cdot \text{Cona}^{\text{kona}}}; \end{aligned}$$

OTIMIZAÇÃO

> $ERRO[1] := 0$;

> $ERRO[2] := 0$;

>

for i from 1 to ndad do:

$$\begin{aligned} ERRO[1] := &ERRO[1] + \left(\frac{\text{qioll}(\text{Ciol}[i], \text{Cdiol}[i], \text{Cona}[i]) - \text{qioll}[i]}{\text{qioll}[i]} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\text{qdioll}(\text{Ciol}[i], \text{Cdiol}[i], \text{Cona}[i]) - \text{qdioll}[i]}{\text{qdioll}[i]} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\text{qonaL}(\text{Ciol}[i], \text{Cdiol}[i], \text{Cona}[i]) - \text{qdioll}[i]}{\text{qona}[i]} \right)^2 : \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ERRO[2] := &ERRO[2] + \left(\frac{\text{qiolf}(\text{Ciol}[i], \text{Cdiol}[i], \text{Cona}[i]) - \text{qioll}[i]}{\text{qioll}[i]} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\text{qdiolf}(\text{Ciol}[i], \text{Cdiol}[i], \text{Cona}[i]) - \text{qdioll}[i]}{\text{qdioll}[i]} \right)^2 \\ &+ \left(\frac{\text{qonalf}(\text{Ciol}[i], \text{Cdiol}[i], \text{Cona}[i]) - \text{qdioll}[i]}{\text{qona}[i]} \right)^2 : \end{aligned}$$

end do;

> *with(Optimization);*

> $\text{respL} := \text{NLPsolve}(ERRO[1], \text{qmaxL} = 0..10, \text{biolL} = 0..10, \text{bdiolL} = 0..10, \text{bonaL} = 0..10)$;

> $\text{paramL} := \text{respL}[2]$;

> $\text{bdiolL} := \text{rhs}(\text{paramL}[1])$;

$\text{bdiolL} := 0.0277308366673766$

> $\text{biolL} := \text{rhs}(\text{paramL}[2])$;

$\text{biolL} := 0.0138896040256671$

> $\text{bonaL} := \text{rhs}(\text{paramL}[3])$;

$\text{bonaL} := 0.0644578318519082$

> $\text{qmaxL} := \text{rhs}(\text{paramL}[4])$;

$\text{qmaxL} := 7.49832630745229$

> $\text{respLF} := \text{NLPsolve}(ERRO[2], \text{qmaxLF} = 0..20, \text{biolLF} = 0..10, \text{bdiolLF} = 0..10, \text{bonaLF} = 0..10, \text{kiol} = 0..10, \text{kdiol} = 0..10, \text{kona} = 0..10)$;

> $\text{paramLF} := \text{respLF}[2]$;

> $\text{bdiolLF} := \text{rhs}(\text{paramLF}[1])$;

$\text{bdiolLF} := 0.0356444476161792$

> $\text{biolLF} := \text{rhs}(\text{paramLF}[2])$;

$\text{biolLF} := 0.0205824732572248$

> $\text{bonaLF} := \text{rhs}(\text{paramLF}[3])$;

$\text{bonaLF} := 0.226091718008918$

> $\text{kdiol} := \text{rhs}(\text{paramLF}[4])$;

$\text{kdiol} := 1.94577309876912$

> $\text{kiol} := \text{rhs}(\text{paramLF}[5])$;

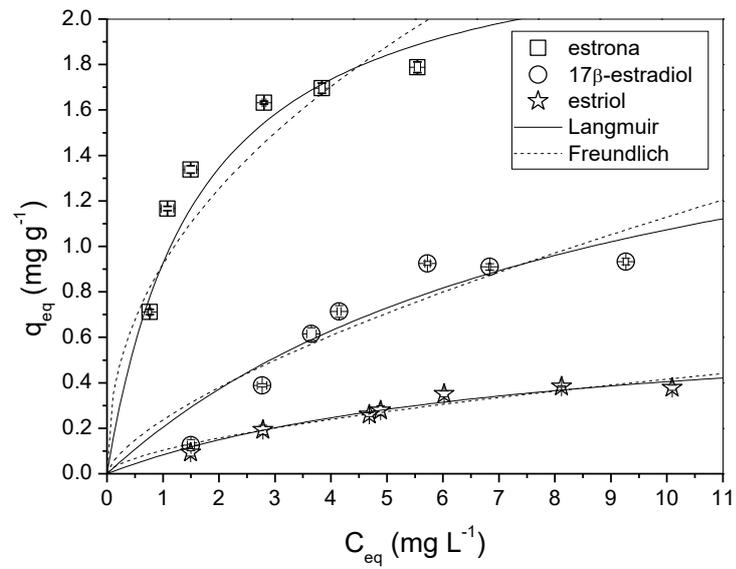
APÊNDICE F – Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção multicomponente com adsorvente casca de arroz

	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n	R^2
Estrona						
25 °C						
Valor do	2,644±0,461	0,920±0,408	0,930	1,200±0,147	2,474±0,677	0,909
Parâmetro						
p-valor	1,00.10 ⁻³	4,50.10 ⁻²		1,79.10 ⁻⁴	1,07.10 ⁻²	
35 °C						
Valor do	2,444±0,343	0,611±0,210	0,964	0,922±0,115	2,259±0,505	0,940
Parâmetro						
p-valor	3,87.10 ⁻⁴	2,70.10 ⁻²		2,03.10 ⁻⁴	4,22.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do	2,197±0,241	0,635±0,166	0,979	0,852±0,079	2,256±0,413	0,961
Parâmetro						
p-valor	9,80.10 ⁻⁵	8,82.10 ⁻³		4,00.10 ⁻⁵	1,57.10 ⁻³	
17β-estradiol						
25 °C						
Valor do	2,161±0,936	0,158±0,122	0,909	0,351±0,120	1,667±0,558	0,889
Parâmetro						
p-valor	0,50.10 ⁻²	2,42.10 ⁻²		2,66.10 ⁻²	2,44.10 ⁻²	
35 °C						
Valor do	2,032±0,798	0,112±0,072	0,963	0,237±0,068	1,475±0,343	0,948
Parâmetro						
p-valor	4,37.10 ⁻²	1,72.10 ⁻²		1,31.10 ⁻²	5,07.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do	1,292±0,355	0,188±0,100	0,948	0,254±0,068	1,852±0,534	0,927
Parâmetro						
p-valor	1,08.10 ⁻²	1,10.10 ⁻²		9,90.10 ⁻³	1,33.10 ⁻²	
Estriol						
25 °C						
Valor do	0,887±0,075	0,246±0,047	0,995	0,213±0,016	2,022±0,176	0,994
Parâmetro						
p-valor	2,00.10 ⁻⁵	2,06.10 ⁻³		1,00.10 ⁻⁵	3,00.10 ⁻⁵	
35 °C						
Valor do	0,709±0,125	0,133±0,043	0,989	0,103±0,019	1,650±0,258	0,979
Parâmetro						
p-valor	1,31.10 ⁻³	2,18.10 ⁻²		1,47.10 ⁻³	6,84.10 ⁻⁴	
45 °C						
Valor do	0,532±0,100	0,138±0,049	0,985	0,078±0,016	1,636±0,292	0,972
Parâmetro						
p-valor	1,80.10 ⁻³	3,04.10 ⁻²		3,23.10 ⁻³	1,37.10 ⁻³	

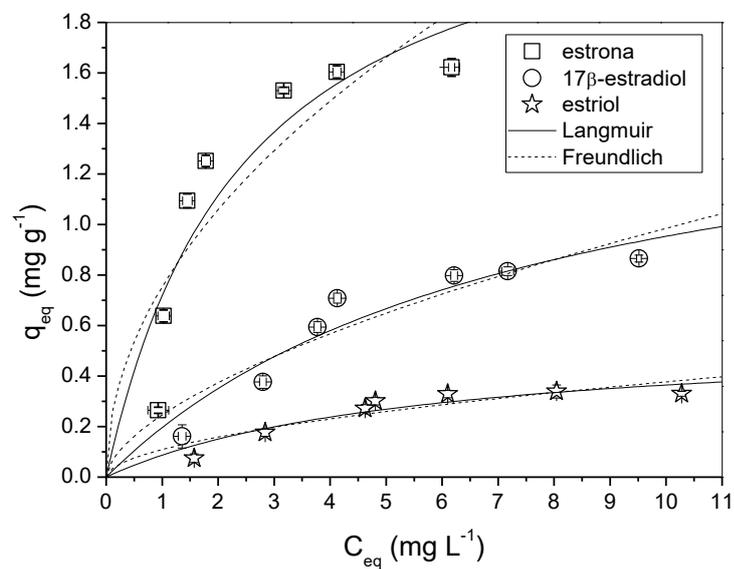
APÊNDICE G– Modelos Isotérmicos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados experimentais de adsorção multicomponente com adsorvente casca de soja

	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	K_F (L g ⁻¹)	n	R^2
Estrona						
25 °C						
Valor do	2,560±0,353	0,795±0,275	0,959	1,090±0,125	2,393±0,563	0,931
Parâmetro						
p-valor	3,48.10 ⁻⁴	2,78.10 ⁻²		1,24.10 ⁻⁴	5,36.10 ⁻³	
35 °C						
Valor do	2,485±0,520	0,407±0,185	0,945	0,753±0,130	2,034±0,529	0,920
Parâmetro						
p-valor	3,08.10 ⁻³	7,00.10 ⁻²		1,16.10 ⁻³	8,51.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do	2,102±0,289	0,373±0,109	0,979	0,613±0,075	2,03±0,371	0,961
Parâmetro						
p-valor	3,45.10 ⁻⁴	1,40.10 ⁻²		1,82.10 ⁻⁴	1,67.10 ⁻³	
17β-estradiol						
25 °C						
Valor do	1,978±0,474	0,164±0,072	0,972	0,332±0,072	1,690±0,358	0,956
Parâmetro						
p-valor	5,86.10 ⁻³	4,61.10 ⁻²		3,70.10 ⁻³	3,24.10 ⁻⁴	
35 °C						
Valor do	1,670±0,428	0,133±0,061	0,976	0,246±0,057	1,660±0,345	0,962
Parâmetro						
p-valor	7,95.10 ⁻³	5,12.10 ⁻²		4,88.10 ⁻³	2,98.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do	1,275±0,221	0,213±0,076	0,978	0,278±0,051	1,940±0,406	0,962
Parâmetro						
p-valor	1,18.10 ⁻³	3,03.10 ⁻²		1,62.10 ⁻³	3,06.10 ⁻³	
Estriol						
25 °C						
Valor do	0,835±0,110	0,196±0,054	0,988	0,167±0,029	1,855±0,327	0,973
Parâmetro						
p-valor	2,76.10 ⁻⁴	1,08.10 ⁻²		1,17.10 ⁻³	1,28.10 ⁻³	
35 °C						
Valor do	0,566±0,115	0,181±0,077	0,970	0,109±0,027	1,855±0,456	0,950
Parâmetro						
p-valor	2,70.10 ⁻³	4,66.10 ⁻²		7,33.10 ⁻³	6,60.10 ⁻³	
45 °C						
Valor do	0,438±0,093	0,173±0,077	0,968	0,079±0,021	1,780±0,427	0,951
Parâmetro						
p-valor	3,35.10 ⁻³	3,44.10 ⁻²		8,69.10 ⁻³	5,91.10 ⁻³	

APÊNDICE H– Modelos isotérmicos aplicados a adsorção multicomponente (dosagem biomassa=4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

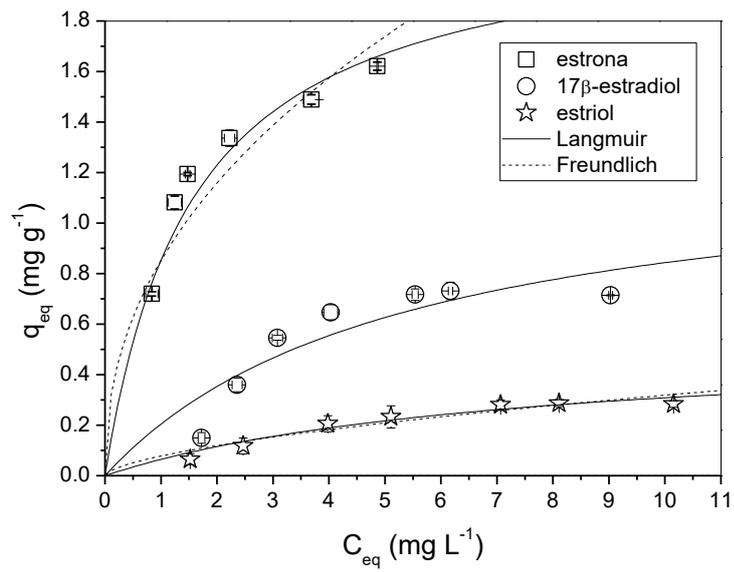


(a)

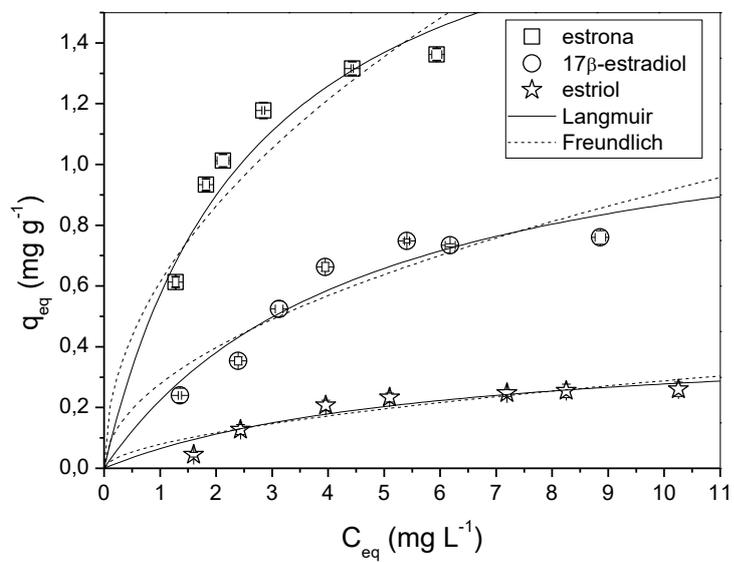


(b)

Figura H1– Modelos isotérmicos aplicados a adsorção multicomponente na temperatura de 35 °C: (a) casca de arroz (b) casca de soja



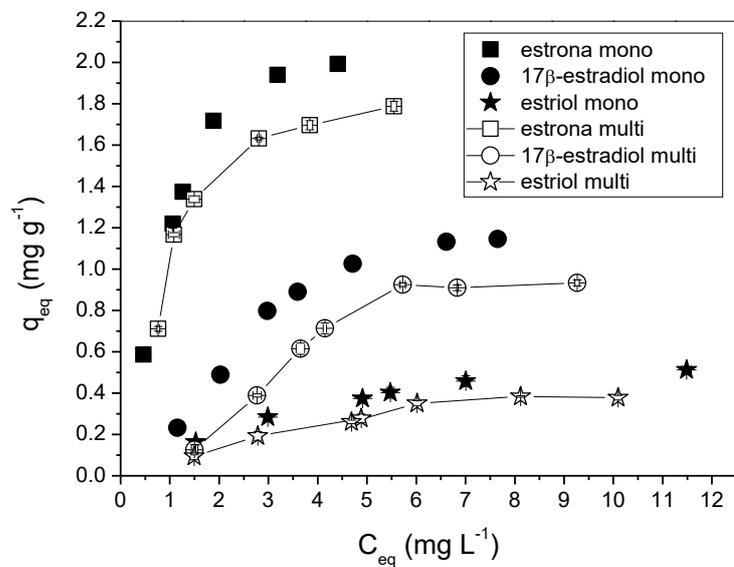
(a)



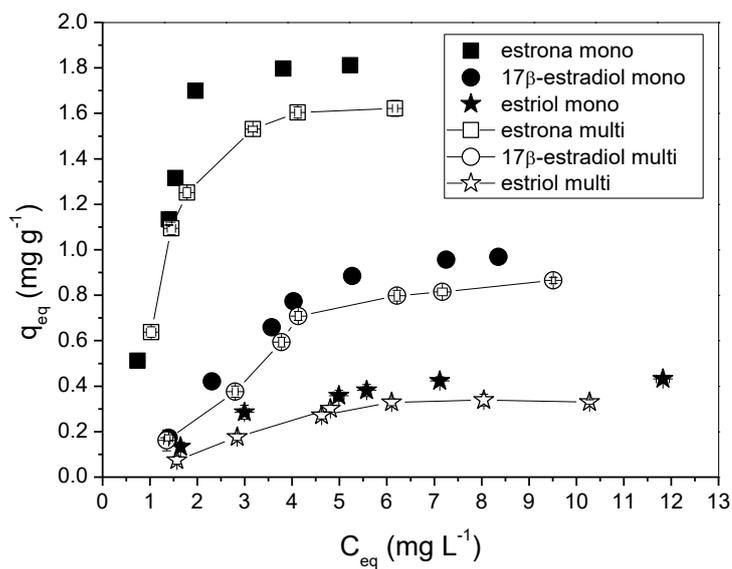
(b)

Figura H2– Modelos isotérmicos aplicados a adsorção multicomponente na temperatura de 45 °C: (a) casca de arroz (b) casca de soja

APÊNDICE I – Comparação entre isotermas de adsorção monocomponente com multicomponente (dosagem biomassa= 4 g L⁻¹, C₀= 2-13 mg L⁻¹, 100 rpm, 4 horas, pH neutro e granulometria mista)

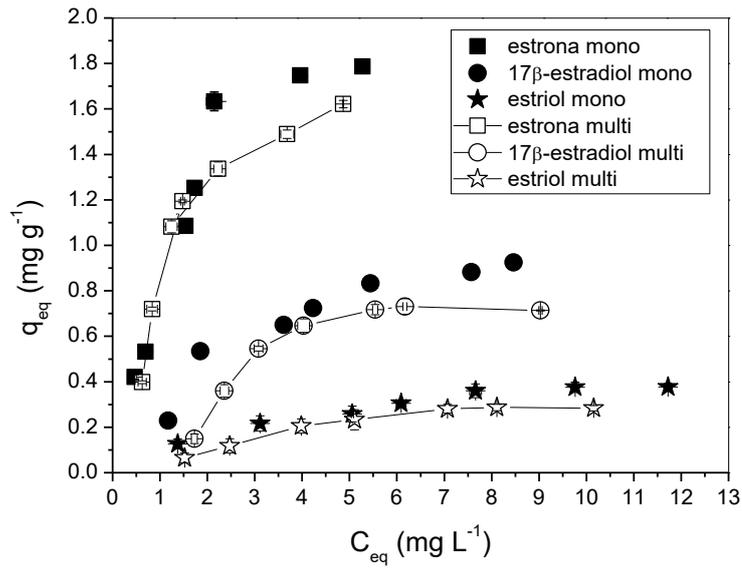


(a)

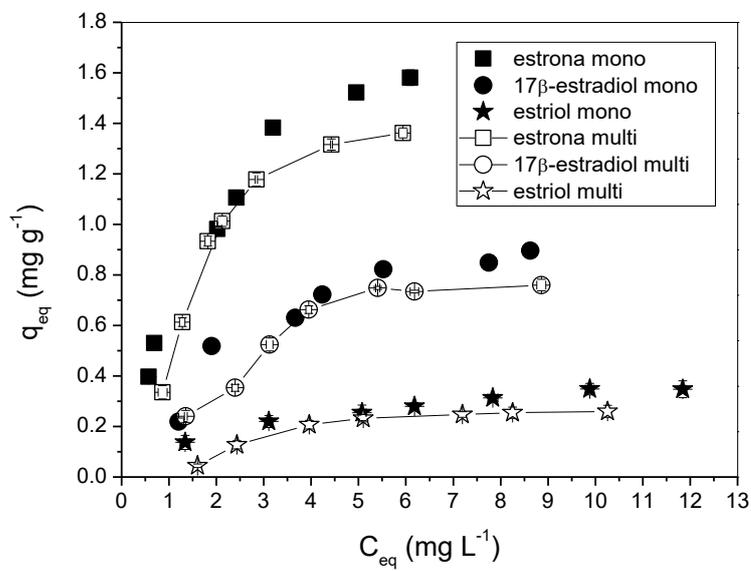


(b)

Figura II– Comparação entre isotermas de adsorção monocomponente com multicomponente na temperatura de 35 °C: (a) casca de arroz (b) casca de soja



(a)



(b)

Figura I2– Comparação entre isotermas de adsorção monocomponente com multicomponente na temperatura de 45 °C: (a) casca de arroz (b) casca de soja