

CORNELIUS UNRUH

## **Adsorção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial da Universidade Federal do Paraná em conjunto com o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná – SENAI e a Universidade de Stuttgart da Alemanha, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias

Co-orientador: Prof. Dr. Eng<sup>o</sup>. Klaus Fischer

Curitiba

Universidade Federal do Paraná

2011

Unruh , Cornelius

Adsorção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol com uso de carvão ativado granular / Cornelius Unruh. – Curitiba, 2011.

67f.: il.

Dissertação (mestrado profissional) – Universidade Federal do Paraná, SENAI - PR, *Universität Stuttgart*, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Alvaro Luiz Mathias

Coorientador: Klaus Fischer

1. Desreguladores endócrinos na água. 2. Carbono ativado. 3. Adsorção. I. Mathias, Álvaro Luiz. II. Fischer, Klaus. III. Título.

CDD: 628.5

## AGRADECIMENTOS

À minha família, minha mãe, Marlies, minha esposa, Renata e minha filha, Gabriela, pela compreensão durante o período em que me dediquei a essa dissertação. E a memória de meu pai, Fritz Wilfried, minha referência de seriedade e trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Álvaro Luiz Mathias, por generosamente compartilhar seu conhecimento, sempre de forma otimista, paciente e incentivadora.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Klaus Fisher, pelo apoio para o meu desenvolvimento neste programa.

Ao aluno Guilherme Distler, pela valiosa contribuição, indispensável para a realização dos experimentos.

Ao Prof. Dr. Marcos Rogério Mafra e aos Programas de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e de Engenharia Química da IFPR pela disponibilização dos equipamentos.

Ao técnico Ivan Ricardo por operar inúmeras vezes o cromatógrafo com competência e paciência.

A UFPR por ceder às instalações, equipamentos e a todos os funcionários que atuaram em maior ou menor grau para a conclusão desse trabalho.

A Doutoranda Érika de Castro Vasques que contribui com seu conhecimento na etapa final.

À minha sobrinha, Amanda, por auxiliar durante os experimentos em laboratório.

Aos professores e colegas de mestrado, pelo tempo compartilhado e pela amizade valiosa.

## RESUMO

A presença de Agentes Hormonalmente Ativos (AHAs) em corpos d'água é um fato. Seus efeitos sobre espécies animais como peixes e aves já foram comprovados. Uma série de possíveis aumentos em doenças humanas tem sido considerada em função da presença destes hormônios pela sua ingestão. Um dos principais hormônios deste grupo é o 17 $\alpha$ -etinilestradiol, utilizado em tratamentos de reposição hormonal e essencialmente prescrito como contraceptivo. Esse hormônio feminino, estrogênio, sintético é excretada pelo organismo em sua forma inalterada. A adsorção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) em carvão ativado granular para eliminação deste micropoluentes em água foi o objetivo deste trabalho para contribuir no desenvolvimento tecnológico no sistema de tratamento de água e efluentes. Os parâmetros termodinâmicos e cinéticos da adsorção foram estudados através da variação da temperatura e concentração (relação adsorvente e adsorvato) ao longo do tempo em sistemas. Todos os experimentos foram realizados em batelada em sistema termostatizado sob agitação (150.min<sup>-1</sup>). As isotermas de adsorção do EE2 presente na mistura de componentes solubilizados foram determinadas baseado nas concentrações determinadas por HPLC (cromatografia líquida de alta performance). Os estudos, cinético e de equilíbrio, foram realizados nas temperaturas de 5°C, 18 °C e 31 °C. Os resultados indicam que a utilização do carvão ativado granular testado é eficiente na remoção do EE2, sendo que o tempo de contato tem uma influência bem maior do que a temperatura do meio. A eficiência desta remoção é superior a 95% em um tempo de contato de 30 minutos. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren foi o que melhor se adaptou aos dados experimentais obtidos, em todas as temperaturas, obtendo coeficiente de correlação superior a 0,95. No equilíbrio da adsorção, o modelo de Langmuir foi o mais apropriado, sendo a isoterma classificada como uma curva favorável, e seu coeficiente de correlação de 0,98. O cálculo da variação da energia livre de Gibbs foi negativo e a variação de entropia de adsorção foi positivo, indicando que o processo é espontâneo e o adsorvente tem afinidade com o adsorvato. A variação de entalpia de adsorção obtida demonstra que o processo é exotérmico, indicando uma diminuição na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: micropoluentes, EE2, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, carvão ativado, adsorção.

## ABSTRACT

The presence of hormonally active agents (AHAs) in water bodies is a fact. Its effects on animal species such as fish and birds have been proven. A number of possible increase in human diseases has been considered due to the presence of these hormones by ingestion. One of the main groups of hormones is the 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, used in hormone replacement treatments prescribed and essentially as a contraceptive. This female hormone, estrogen, synthetic organism is excreted in unchanged form. The adsorption of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) on granular activated carbon for removal of these micropollutants in water was the objective of this work to contribute to the technological development in the treatment system and effluent water. The thermodynamic and kinetic parameters of adsorption were studied by varying the temperature and concentration (ratio adsorbent and adsorbate) over time in systems. All experiments were performed in batch system stirred thermostated (150.min<sup>-1</sup>). The adsorption isotherms of EE2 present in the mixture of solubilized components were determined based on concentrations, determined by HPLC (high performance liquid chromatography). The equilibrium and kinetic studies were performed at temperatures of 5 ° C, 18 ° C and 31 ° C. The results indicate that the use of granular activated carbon tested is effective in the removal of EE2, and the contact time has an influence greater than the temperature of the medium. The efficiency of removal is higher than 95% in a contact time of 30 minutes. The kinetic model of Lagergren pseudo-second order was the best adapted to the experimental data obtained at all temperatures, obtaining a correlation coefficient greater than 0.95. At equilibrium of the adsorption, the Langmuir model was more appropriate, and the isotherm classified as a favorable turn, and its correlation coefficient of 0.98. The calculation of the change in Gibbs free energy was negative and the entropy change of adsorption was positive, indicating that the process is spontaneous and an affinity between there is an adsorbent with the adsorbate. The variation of enthalpy of adsorption obtained shows that the process is exothermic, indicating a decrease in the amount adsorbed with increasing temperature.

Keywords: micropollutants, EE2, 17 $\alpha$ -ethinylestradiol, activated carbon, adsorption.

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 1	- EXEMPLOS DE AHAS .....	4
TABELA 2	- PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO EE2.....	5
TABELA 3	- CONCENTRAÇÕES DE EE2 ENCONTRADO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS RELATADAS NA LITERATURA.....	7
TABELA 4	- DIFERENÇAS ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	9
TABELA 5	- TAMANHOS DOS POROS EM CARVÃO ATIVADO TÍPICO .....	10
TABELA 6	- ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA O CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO - CARMOMAFRA®.....	11
TABELA 7	- DADOS DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAIIS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO CARMOMAFRA® 119.....	12
TABELA 8	- PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO- SEGUNDA ORDEM.....	29
TABELA 9	- PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO- SEGUNDA ORDEM PARA CAG TIPO A E B. ....	33
TABELA 10	- CONSTANTES DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.....	37
TABELA 11	- PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DO EE2 EM CAG.....	37

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	– ESTRUTURA MOLECULAR DO EE2.....	5
FIGURA 2	– POSSÍVEIS ROTAS DE FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE.....	6
FIGURA 3	– DEFINIÇÃO DE ADSORVATO, ADSORTIVO E ADSORVENTE.....	8
FIGURA 4	– MICROGRAFIAS DO CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® COM AUMENTO DE: (A) 400X, (B) 1500X.....	12
FIGURA 5	– ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	14
FIGURA 6	– BANCADA DE TRABALHO COM ERLLENMEYER CONTENDO CARVÃO ATIVADO GRANULAR. NO CENTRO, BALÃO VOLUMÉTRICO ENVOLTO EM FILME DE ALUMÍNIO, CONTENDO SOLUÇÃO ESTOQUE.....	19
FIGURA 7	– CROMATÓGRAFO EM FASE LÍQUIDA AGILENT TECHNOLOGIES, 1200 SERIES E EM DESTAQUE A COLUNA UTILIZADA.....	20
FIGURA 8	– PROGRAMA COMPUTACIONAL UTILIZADO PARA OS MODELOS CINÉTICOS E ISOTERMAS.....	21
FIGURA 9	– CROMATOGRAMA DO EE2 E DA ÁGUA USADA COMO SOLVENTE (t, min x sinal).....	22
FIGURA 10	– CURVA DE CALIBRAÇÃO HPLC DO EE2 (concentração, mg.L <sup>-1</sup> x sinal)....	23
FIGURA 11	– CROMATOGRAMA DO EE2, EE2 RESIDUAL EM CONTATO COM CARVÃO POR 1800s, ÁGUA EM CONTATO COM CARVÃO POR 1800s E ÁGUA USADA COMO SOLVENTE (t, min x sinal).....	24
FIGURA 12	– CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A; T = 5 °C; 150RPM; C <sub>0</sub> = 3,2mg.L <sup>-1</sup> .....	24
FIGURA 13	– CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A; T = 18 °C; 150RPM; C <sub>0</sub> = 3,2mg.L <sup>-1</sup> .....	25
FIGURA 14	– CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A; T = 31 °C; 150RPM; C <sub>0</sub> = 3,2mg.L <sup>-1</sup> .....	25
FIGURA 15	– MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A EM T = 5 °C. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	26

FIGURA 16	– MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A EM T = 18 °C. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	27
FIGURA 17	– MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A EM T = 31 °C. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	28
FIGURA 18	– GRÁFICO BIDIMENSIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO, TEMPERATURA E REMOÇÃO EE2.....	30
FIGURA 19	– GRÁFICO DE REMOÇÃO DE EE2 EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA.....	30
FIGURA 20	– GRÁFICO DE PARETO INDICANDO INFLUÊNCIA DO TEMPO(t) E TEMPERATURA(T) NA REMOÇÃO. ....	31
FIGURA 21	– CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A E TIPO B; T = 18 °C; V = 150RPM; C <sub>o</sub> = 3,2mg.L <sup>-1</sup> .....	31
FIGURA 22	– MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A E B EM T = 18 °C. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM. ....	32
FIGURA 23	- ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 5 °C, CAG TIPO A, MODELO DE LANGMUIR.....	34
FIGURA 24	- ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 05 °C, CAG TIPO A, MODELO DE FREUNDLICH .....	34
FIGURA 25	- ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 18 °C, CAG TIPO A, MODELO DE LANGMUIR.....	35
FIGURA 26	- ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 18 °C, CAG TIPO A, MODELO DE FREUNDLICH .....	35
FIGURA 27	- ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 31 °C, CAG TIPO A, MODELO DE LANGMUIR.....	36
FIGURA 28	- ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 31 °C, CAG TIPO A, MODELO DE FREUNDLICH .....	36

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

<b>AHAs</b>	Agentes Hormonalmente Ativos
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>AWWA</b>	<i>American Water Works Association</i>
<b>CAG</b>	Carvão Ativado Granular
<b>CAP</b>	Carvão Ativado em Pó
<b>CAS</b>	<i>Chemical Abstracts Service</i>
<b>DE</b>	Desregulador Endócrino
<b>EE2</b>	17 $\alpha$ -etinilestradiol
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>PVC</b>	Policloreto de Vinila

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta G^\circ$	Varição da energia livre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Varição da energia interna
$\Delta S^\circ$	Varição da entalpia
$^\circ\text{C}$	Temperatura em graus Celsius
K	Temperatura em Kelvin
$C_0$	Concentração inicial do soluto
$C_e$	Concentração do soluto em equilíbrio na solução
$q_e$	Quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio
$q_{eq}$	Quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade massa de adsorvente
$q_t$	Quantidade de soluto por massa de adsorvente no tempo t
K	Constante cinética de pseudo-primeira ou pseudo-segunda ordem
$K_a$	Constante de equilíbrio termodinâmica de adsorção
$K_L$	Constante de Langmuir
$K_F$	Constante de Freundlich
$k_1$	Constante de pseudo-primeira ordem
$k_2$	Constante de pseudo-segunda ordem
R	Constante universal dos gases ideais
$R_L$	Fator de separação
$R^2$	Coeficiente de correlação
n	Parâmetro da isoterma de Freundlich
Å	Angstrom
®	Marca registrada

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	3
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	3
<b>3.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>4</b>
3.1	AGENTES HORMONALMENTE ATIVOS (AHAs) .....	4
3.2	EFEITOS COLATERAIS AHAS SOBRE OS SERES VIVOS.....	4
3.3	CARACTERÍSTICAS DO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL .....	5
3.4	OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE .....	6
3.5	ESTUDOS SOBRE REMOÇÃO DE AHAS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO .....	7
3.6	ADSORÇÃO.....	8
3.7	CARVÃO ATIVADO .....	10
3.8	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	12
3.9	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	13
3.9.1	Isoterma de Langmuir .....	14
3.9.2	Isoterma de Freundlich .....	15
3.10	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	16
<b>4.</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
4.1	CARVÃO ATIVADO .....	18
4.2	ETINILESTRADIOL (EE2).....	18
4.3	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO.....	18
4.4	CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC).....	19
4.5	ANÁLISE DOS DADOS .....	20
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
5.1	ANÁLISE DO EE2.....	22
5.2	ADSORÇÃO DO EE2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR.....	23
5.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR .....	24
5.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EE2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR ...	33
5.5	TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO.....	37

<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>46</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A evolução tecnológica ocorrida no último século para a produção de diversos compostos químicos para uso humano tem produzido um aumento de moléculas artificiais e naturais a serem descartadas. Muitas vezes, elas são descartadas na natureza sem o devido tratamento. Isto pode provocar um reflexo negativo na biota ao longo do tempo, o que não pode ser facilmente mensurado. Por exemplo, os fármacos produzidos são de grande importância mundial na economia e no aumento da longevidade da vida humana, mas foram classificados como contaminantes ambientais emergentes (SANTOS et al, 2007).

Substâncias conhecidas como Agentes Hormonalmente Ativos (AHAs), ou também chamado Desreguladores Endócrinos, são classificadas como micropoluentes. Estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de  $\mu\text{gL}^{-1}$  e  $\text{ngL}^{-1}$ . Suas concentrações têm aumentado expressivamente nos últimos anos em ambientes aquáticos próximos a concentrações humanas. O  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) é um exemplo importante desta classe e é objeto deste estudo.

O estrogênio sintético,  $17\alpha$ -etinilestradiol, é usado na reposição hormonal na menopausa e principalmente como componente de contraceptivos. Neste último, contém entre 30 a 50  $\mu\text{g}$  por pílula. Assim, este composto atua como um AHA. Há vários relatos de sua detecção em mananciais (NOTCH *et al*, 2007, TORRES, 2009). O  $17\alpha$ -etinilestradiol é persistente no meio ambiente, sendo o seu tempo de dissipação na ordem de 20-40 dias no sistema de um rio (NOTCH *et al*, 2007).

Organismos expostos a baixíssimas concentrações de AHAs apresentam efeitos adversos. A mais evidente é a feminização de peixes macho, levando ao declínio da reprodução do grupo. Estudos apontam relação entre a presença de AHAs no sistema de abastecimento de água e o desenvolvimento de algumas doenças como câncer de mama, de testículos e de próstata e disfunções neurológicas (NOTCH *et al*, 2007). Vale à pena ressaltar que o EE2 é introduzido de forma constante nos corpos d'água, mesmo em locais com sistemas de tratamento de efluentes (GHISELLI, 2006). Torres (2009) detectou EE2, na ordem de 0,191 a 0,305  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , no Rio Piracicaba no sudeste do estado de São Paulo, o que foi atribuída a ação antrópica em águas superficiais no Brasil.

O tratamento de água municipal remove compostos orgânicos por meio de coagulação e degradação microbiológica. Alguns compostos de fósforo e de metais pesados são removidos por precipitação ou são adsorvidos por carvão ativado. Por outro lado, as remoções de fármacos e de produtos de higiene pessoal são geralmente negligenciadas (RUDDER *et al.*, 2003). A ANVISA não apresentava regulação sobre o

EE2 no momento deste estudo, sendo que também não foi descrita até o momento de produção deste texto.

O carvão ativado tem alta capacidade de adsorver o EE2 em concentrações da ordem de  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Assim, os níveis observados no meio ambiente, cerca de 0,1 a 20 ng EE2.L<sup>-1</sup>, podem potencialmente ser facilmente removido por essa capacidade de adsorção (RUDDER *et al.*, 2003). O estudo de adsorção em condições laboratoriais é essencial para compreensão dos fenômenos envolvidos e, conseqüentemente, para o desenvolvimento tecnológico adequado. Por exemplo, determinar as propriedades termodinâmicas dos fenômenos de adsorção poderá contribuir com a compreensão de como produzir modelos de tratamentos, bem como ajudar no estudo de diferentes fontes de carvão ativado com capacidade de remover eficientemente o EE2.

A análise de micropoluentes apresenta como grande desafio o uso de metodologia de quantificação sofisticada. A dosagem de EE2 pode ser realizada com o uso de HPLC com detector de ultravioleta. A baixa concentração muitas vezes exige a pré-concentração, a qual pode ser feita por extração em fase sólida (SPE- solid phase extraction). Por outro lado, isto dificulta a exatidão e a precisão. Assim, o coeficiente de variação médio da concentração estimada é tanto maior quanto menor a concentração de EE2 (TORRES, 2009).

Este estudo é uma contribuição para uso da tecnologia de adsorção de micropoluente. Deste modo, descreve parâmetros termodinâmicos e cinéticos de adsorção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) em carvão ativado granular.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a adsorção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) em carvão ativado granular industrial.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Desenvolver uma metodologia analítica para estudo de adsorção de EE2 em carvão ativado granular.

Determinar os parâmetros cinéticos de adsorção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol em carvão ativado granular Carbomafra®.

Determinar parâmetros termodinâmicos de adsorção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol em carvão ativado granular Carbomafra®.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Os Agentes Hormonalmente Ativos (AHAs) e seus efeitos na saúde dos seres vivos, as características do  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e sua ocorrência no meio ambiente são descritas a seguir. A técnica de análise e os estudos de remoção de EE2 são apresentados de modo a proporcionar a discussão dos resultados de nosso estudo, bem como os conceitos de adsorção e o adsorvente utilizado.

#### 3.1 AGENTES HORMONALMENTE ATIVOS (AHAs)

Os AHAs estão dentro do grupo de fármacos e produtos de cuidado pessoal. Também são comumente chamados de Desreguladores Endócrinos, Perturbadores Endócrinos, Disruptores Endócrinos ou Interferentes Endócrinos. A nomenclatura de Agentes Hormonalmente Ativos será utilizada neste estudo. Esta classe de substâncias é definida pelos seus efeitos biológicos. Os AHAs desregulam o sistema endócrino, alterando as funções regulares normais do sistema imunológico, nervoso e endócrino, pois simulam a ação de hormônios naturais (CASTRO,2002). Alguns exemplos de compostos químicos que atuam como AHAs são apresentados na TABELA 1.

TABELA 1 -EXEMPLOS DE AHAS

Grupo	Agentes Hormonalmente Ativos
Agrotóxicos	Endosulfan, DicloroDifenilTricloroetano (DDT)
Alquifenóis	Nonilfenol, nonilfenoletoxilado, actilfenol, octilfenoletoxilado (antioxidantes utilizados na fabricação do cloreto de polivinila – PVC – e produtos da degradação de detergentes).
Bisfenol	Bisfenol-A (BPA) – utilizado em embalagens alimentícias e selantes dentários.
Estrogênios Naturais	Estrona, estradiol
Estrogênios Sintéticos	Etinilestradiol, dietilestibestrol
Fármacos	Analgésicos, antilipêmicos, anticonvulsivantes, antiinflamatórios, antibióticos, contrastes de raios-x, drogas psiquiátricas.
Fitoestrógenos	Estrógenos de plantas e grãos
Ftalos (fabricação do PVC)	Dietilexilftalato, entre outros
Fungicida	Hexaclorobenzeno
Metais Pesados	Cádmio, chumbo, manganês, mercúrio, zinco.
Organoclorados	Dioxinas e furanos (produção de cloro, PVC, branqueamento da pasta de papel, etc)
Produtos de degradação de agrotóxicos	Lindano, motoxicloro, dieltrin, clordano

FONTE: Bianchetti, 2008

#### 3.2 EFEITOS COLATERAIS AHAS SOBRE OS SERES VIVOS

Os hormônios são moléculas produzidas por glândulas, grupo de células do sistema endócrino, que são lançadas na corrente sanguínea. Deste modo, elas são conduzidas pelo corpo humano, ligam-se a receptores específicos e controlam a atividade de metabolismo. Assim, essas moléculas provocam alterações importantes do funcionamento do corpo, apesar de sua baixa concentração. A maioria dos estudos sobre sua ecotoxicidade tem revelado ação sobre os sistemas reprodutivos masculinos e femininos. Dois grupos de moléculas podem alterar de modo significativo o sistema endócrino: hormônios naturais e os compostos sintéticos; entre eles destacam-se os hormônios artificiais. Os hormonais podem ser subdivididos em andrógenos e estrogênios. Moléculas similares as hormonais podem provocar disfunção do organismo (GHISELLI, 2006), como é o caso do EE2, o hormônio sintético deste estudo. Por exemplo, Notchet *al* (2007) relata feminização do peixe paulistinha (*Daniorerio*) produzida em laboratório, bem como relata a perda de regeneração do sistema de reparo fitas de nucleotídeo do fígado, o que sugere aumento do risco de câncer.

### 3.3 CARACTERÍSTICAS DO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL

O EE2 é um estrogênio sintético e pode ser descrito como um pó cristalino branco ou levemente amarelado. É Hidrofóbico e tem maior tendência pela acumulação em matéria orgânica (GHISELLI, 2006). A Figura 01 mostra a sua estrutura molecular.

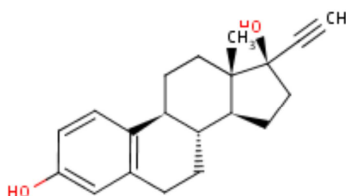


FIGURA 1—ESTRUTURA MOLECULAR EE2

FONTE: Yinget *al.*, 2002

A TABELA 2 apresenta alguns parâmetros físico-químicos mais relevantes do EE2.

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO EE2.

Fórmula molecular	Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água (mg.L <sup>-1</sup> a 20 °C)	Pressão de Vapor (mmHg)	Ponto de fusão (°C)	Nº CAS	Log K <sub>ow</sub> <sup>a</sup>
C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,4	4,8	6,00E-09	183	57-63-6	4,15

<sup>a</sup> Coeficiente de partição octanol-água

FONTE: Adaptado Yinget *al.*, 2002

### 3.4 OCORRÊNCIA NO MEIO AMBIENTE

Toneladas de medicamentos são produzidas anualmente para utilização na medicina humana e veterinária. No entanto, 50% a 90% de uma dosagem de fármaco é excretado inalterado e persiste no meio ambiente (MULROY, 2001). Portanto, eles estão presentes no esgoto doméstico, na sua fórmula original. Na figura 1, são apresentados os possíveis caminhos que os AHA percorrem para atingirem o sistema de abastecimento de água.

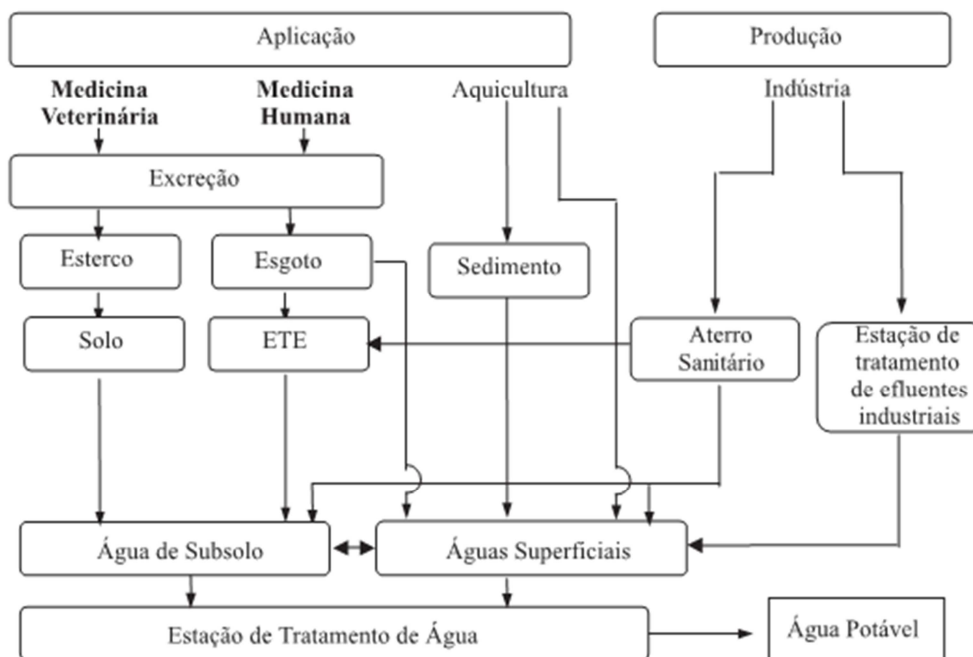


FIGURA 2—POSSÍVEIS ROTAS DE FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

FONTE: Bila e Dezotti, 2003

Nos efluentes domésticos, a presença de AHA e decorrentes de atividades antrópicas, e caso o sistema de tratamento destes efluentes não seja eficaz para removê-los, AHA serão introduzidos nos corpos receptores. Caso exista, a jusante deste lançamento, sistemas de abastecimento humano que captem água deste mesmo corpo receptor, pessoas estarão expostas aos efeitos dos AHA. Da mesma forma, se o efluente ou o lodo desta estação de tratamento de efluentes forem utilizados para irrigação, piscicultura ou alimentação animal, novas fontes de contaminação estarão formadas. Excrementos animais também aumentam o risco de contaminação de corpos d'água e solo. Atenção especial deve ser dada aos resíduos sólidos provenientes de hospitais e indústrias farmacêuticas, que podem contaminar solo, águas superficiais e subterrâneas.

A TABELA 3 apresenta o teor de EE2 em corpos hídricos, efluentes e sedimentos, tanto no Brasil como em outros países.

TABELA 3 -CONCENTRAÇÕES DE EE2 ENCONTRADO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS RELATADAS NA LITERATURA

Concentrações de EE2 médias no ambiente (ng.L <sup>-1</sup> )	Local	País	Autor
2,1 - 17,9	Mar	Alemanha	(BECK et al., 2005)
0,10 a 5,1	Água superficial	Alemanha	(KUCH e BALLSCHMITER, 2001)
1,0	Efluente de ETE	Alemanha	(TERNES et al., 1999)
45,0	Água superficial	Alemanha	(TERNES et al., 1999)
1,3 x 10 <sup>3</sup> - 3,5 x 10 <sup>3</sup>	Água superficial	Brasil	(GHISELLI, 2006)
0,106 x 10 <sup>3</sup> - 4,3 x 10 <sup>3</sup>	Água superficial	Brasil	(RAIMUNDO, 2007)
3,0 a 54,0	Água superficial	Brasil	(MOREIRA, 2008)
5,0	Esgoto doméstico	Brasil	(TERNES et al., 1999)
191 a 305	Água superficial	Brasil	(TORRES, 2009)
9,0	Efluente de ETE	Canadá	(TERNES et al., 1999)
< 0,1	Água superficial	China	(HU et al., 2005)
6,9	Água para reuso	China	(WANG et al., 2005)
<1,0	Água superficial	Espanha	(FARRÉ et al., 2007)
73,0	Água superficial	EUA	(KOLPIN et al., 2002)
0,25 a 0,55	Água superficial	EUA	(SNYDER et al., 1999)
2,5	Esgoto doméstico	França	(BRUCHET et al., 2004)
< 5,0	Esgoto doméstico	França e Canadá	(JEANNOT et al., 2002)
4,3	Água superficial	Holanda	(BELFROID et al., 1999)
< 50,0	Água superficial	Holanda	(MOL et al., 2000)
0,2 – 7,0	Efluente de ETE	Inglaterra	(DESBROW et al., 1998)
0,3 – 1,7	Efluente de ETE	Itália	(BARONTI et al., 2000)
< 0,5 – 10	Esgoto doméstico	Itália e Holanda	(JONHSON et al., 2000)
< 0,2 – 2,2	Efluente de ETE	Itália e Holanda	(JONHSON et al., 2000)
< 0,65	Água superficial	Japão	(MATSUMOTO et al., 2002)
0,04 a 0,08	Água superficial	México	(GIBSON et al., 2007)
2,0 a 7,6	Sedimentos	Reino Unido	(LIU et al., 2004a)
< 0,8	Água superficial	Reino Unido	(LIU et al., 2004b)
4,5	Esgoto doméstico	Suécia	(LARSSON et al., 1999)
2,0	Efluente de ETE	Suécia	(LARSSON et al., 1999)

### 3.5 ESTUDOS SOBRE REMOÇÃO DE AHAS ATRAVÉS DE ADSORÇÃO

Rudder *et al.* (2003), em seu estudo sobre remoção do EE2 com o uso de óxido de manganês, faz um comparativo entre reatores contendo areia, CAG e óxido de manganês. Enquanto a eficiência do reator de areia era de 17%, o de óxido de manganês chegava a 82% e o reator com CAG tinha uma eficiência na remoção na ordem de 99,8%. Este reator de CAG era muito eficiente, principalmente onde a concentração de EE2 era elevada ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ). Sua desvantagem era o preço para substituição ou regeneração do CAG. Para dosagens de até  $20 \text{ ng.L}^{-1}$ , o reator de óxido de manganês era eficiente (82% de remoção) e com custo operacional mais baixo.

Outro estudo sobre adsorção de hormônio, foi desenvolvido por Veras (2006), onde o hormônio a ser adsorvido era o 17 $\beta$ -estradiol. Ela comprovou uma eficiência na ordem de 100% de remoção com o uso de CAP de origem animal OSSO. CAP de origem vegetal também foi utilizado neste trabalho, sendo sua eficiência próxima à 90%. As dosagens de CAP para esta eficiência foram inferiores a 10mg.l<sup>-1</sup>.

### 3.6 ADSORÇÃO

As primeiras observações quantitativas associadas à adsorção foram feitas por C. W. Scheele em 1773 e F. Fontana em 1777 e baseadas em adsorção em carvão e argila. A aplicação prática da adsorção é baseada principalmente na seletividade em adsorver um componente individual de uma mistura. A seletividade da adsorção foi descoberta por Tswett em 1903 (DABROWSKI, 2001).

A adsorção constitui-se em um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente, considerando um sistema sólido-líquido ou sólido-gás (MCCABE *et al.*, 1993).

O adsorvato é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (FIGURA 3) (BUTT *et al.*, 2006).

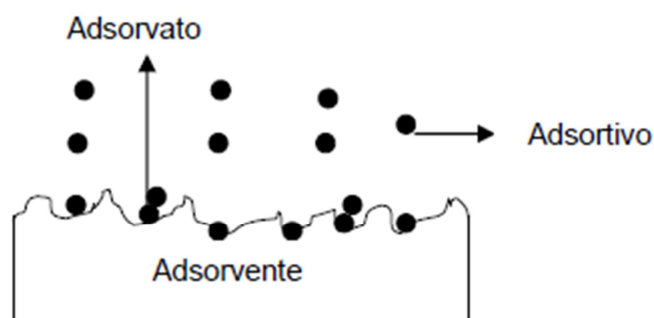


FIGURA 3–DEFINIÇÃO DE ADSORVATO, ADSORTIVO E ADSORVENTE.

FONTE: Butt *et al.*, 2006

Quando as moléculas de adsorção penetram a camada de superfície e entram na estrutura do sólido (adsorvente), o termo absorção é usado. Às vezes é difícil, impossível ou irrelevante distinguir entre adsorção e absorção. É, então, conveniente usar o termo sorção que abrange tanto fenômenos e para usar os termos derivados sorvente, sorbato e sortivo. O termo adsorção também pode ser usado para denotar o processo nos quais moléculas da substância a ser adsorvida são transferidas (adsorvato) e se acumulam na camada interfacial do adsorvente. Muitos adsorventes com elevada área superficial são porosos e é difícil distinguir entre a superfície externa

e interna. A convenção sugerida é que a superfície externa seja todas as saliências e as paredes de rachaduras onde as largas sejam maiores do que as profundidades. A superfície interna compreende todas as paredes de fissuras, poros e cavidades que sejam mais profundas do que largas e acessíveis para a adsorção (IUPAC, 1985).

No contexto da fisiossorção, os poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC,1985):

1. Poros com diâmetros maiores que 50nm (500 Å) são chamados de macroporos;
2. Poros com diâmetros entre 2nm (20 Å) e 50nm (500 Å) são chamados mesoporos;
3. Poros com diâmetros menores que 2nm (20 Å) são chamados de microporos.

Adsorção física é causada principalmente pela força de Van der Waals e força eletrostática entre as moléculas de adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Assim adsorventes são caracterizados primeiro por propriedades da superfície, tais como área superficial e polaridade (SUZUKI, 1990).

Fatores que influenciam o processo de adsorção são as características do adsorvente e do adsorbato, características químicas da solução e a temperatura em que ocorre a adsorção (MORENO-CATILHA,2004).

Na adsorção química, há a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e o composto adsorvido. Diferenças da adsorção física e química são apresentadas na TABELA 4.

TABELA 4 -DIFERENÇAS ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível

Sem transferência de elétrons. Polarização do adsorvato pode ocorrer

Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

FONTE: Ruthven, 1984

### 3.7 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado provém da pirólise e carbonização de materiais carbonáceos, como antracito, lignita, madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros sintéticos. Durante a pirólise a fração volátil e substâncias de baixa massa molecular são removidas. O material resultante pode ser submetido à ativação física ou química. O processo de ativação física é feito com gases oxidantes, tais como vapor a acima de 800°C ou dióxido de carbono em temperaturas mais elevadas, resultando na formação de microporos (SUZUKI, 1990).

O processo de ativação química é um processo em que vários agentes químicos podem ser utilizados, como  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$  e o  $H_2SO_4$ . Neste processo a temperatura máxima utilizada é de 750°C, menor do que no processo físico, trazendo como benefícios do processo o menor custo energético, maior rendimento, menor tempo de ativação e geralmente maior desenvolvimento de porosidades. Em contrapartida, existe a necessidade de efetuar uma lavagem no carvão para remover o reagente utilizado (DIAS *et al.*, 2007). A TABELA 5 classifica os tipos de poros existentes no carvão ativado típico.

TABELA 5 -TAMANHOS DOS POROS EM CARVÃO ATIVADO TÍPICO

	Microporo	Mesoporo	Macroporo
Diâmetro (Å)	<20	20-500	>500
Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Área superfície (m <sup>2</sup> /g)	100-1000	10-100	0,2-5

Densidade da partícula 0,6 - 0,9g/cm<sup>3</sup>; porosidade 0,4 - 0,6

FONTE: Ruthven, 1984

A superfície do carvão ativado é essencialmente apolar. Assim, esse tipo de adsorvente tende a ser hidrofóbico e organofílico. A sua estrutura consiste de microcristais elementares de grafite, aglomerados de forma aleatória. Os espaços entre estes cristais formam os microporos (RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado também contém algumas cinzas. A quantidade de cinzas varia de 1% a 12% e consistem principalmente de sílica, alumina, ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos (SUZUKI, 1990).

Comercialmente encontramos o carvão ativado em pó (CAP) e granular (CAG). O CAP vem sendo utilizado recentemente em sistemas de tratamento de água e de efluentes. Nestes casos, não só sua função de adsorção é utilizada, mas como também

a sua carga de superfície pode atuar como coagulante. Uma desvantagem é que sua regeneração torna-se difícil. O CAG apresenta-se na forma de grânulos ou peletizados. Os péletes são produzidos pela granulação de carvão pulverizado com a utilização de agentes ligantes como o alcatrão e gotas esféricas de betume (SUZUKI, 1990).

O carvão ativado granular utilizado neste estudo foi fornecido pela Indústria Química Carbomafra S.A. O produto carvão ativado 119, aqui chamado de CAG tipo A, é um carvão de primeira calcinação, obtido através do processo físico de ativação. É produzido a partir da casca do coco e suas especificações técnicas encontram-se listados na TABELA 6. A indústria fabricante indica este produto para o tratamento de água doméstica e industrial, tratamento de despejos industriais, purificação de ar, gás carbônico e álcool.

TABELA 6 -ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS PARA O CARVÃO ATIVADO GRANULAR 119 DE CASCA DECOCO - CARMOMAFRA®

Características	Valores
Número de lodo (mg I <sub>2</sub> .g <sup>-1</sup> carvão, AWWA B 600/78)	min. 850
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	máx. 10
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 2854/70)	0,50 ± 0,05
Granulometria (Nominal, ASTM D 2862/70)	20 a 60 mesh 850 µm a 250 µm
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	min. 90
pH	Alcalino
Carbono Fixo min.	80%

A dureza deste carvão com valor mínimo de 90% indica que se trata de carvão alta resistência a abrasão, possibilitando uma vida útil maior ao carvão nos processos de regeneração.

Na caracterização deste carvão ativado 119 Carbomafra®, realizada por Zuim (2010), microfotografias eletrônicas de varreduras são mostradas na FIGURA 4, onde nota-se uma superfície irregular, heterogênea e desordenada.

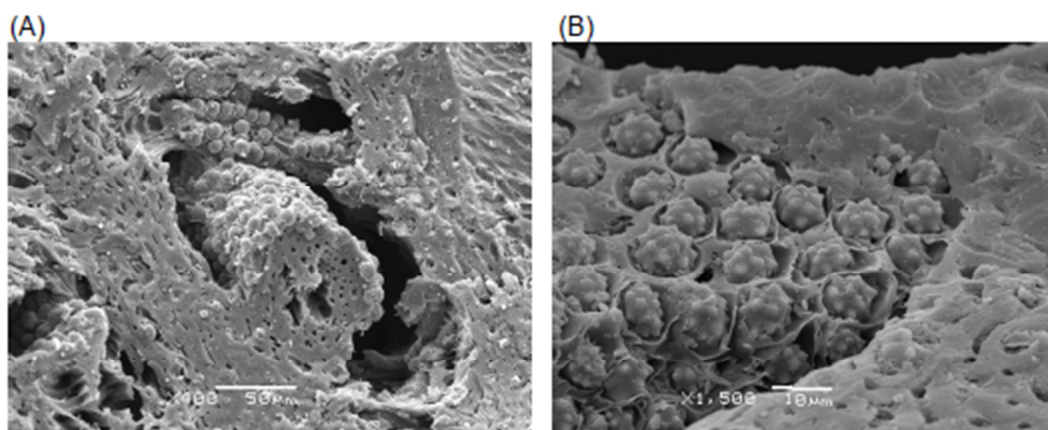


FIGURA 4—MICROGRAFIAS DO CARVÃO ATIVADO 119 CARBOMAFRA® COM AUMENTO DE: (A) 400X, (B) 1500X

FONTE: Zuim,2010

Na TABELA 7 são expostas as características textuais do carvão ativado utilizado neste estudo, provenientes do estudo realizado por Zuim (2010).

TABELA 7 - DADOS DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DECASCA DE COCO CARMOMAFRA® 119

Características	Unidades	Valores	%
Área superficial BET	m <sup>2</sup> .g-1	772	100
Área dos microporos	m <sup>2</sup> .g-1	735	95,2
Área dos mesoporos	m <sup>2</sup> .g-1	37	4,8
Diâmetro médio dos poros	Å	22,1	-
Volume total dos poros	cm <sup>3</sup> .g-1	0,425	100
Volume dos microporos	cm <sup>3</sup> .g-1	0,371	87,3
Volume dos mesoporos	cm <sup>3</sup> .g-1	0,0539	12,7

FONTE: Zuim, 2010

O outro carvão ativado granular testado foi o modelo 141-S do mesmo fabricante. Este carvão é indicado para purificação de produtos químicos e de gases. A origem orgânica dele é a mesma, sendo a principal diferença o número de lodo ser superior a 950 mg I<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> carvão. Este modelo de carvão foi identificado como CAG tipo B.

### 3.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção revela a influência decorrente do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a quantidade do soluto adsorvida neste tempo. Esta cinética é determinada pelos seguintes fenômenos, segundo DABROWSKI (2001):

- Difusão das moléculas do seio da fase fluída para a região interfacial (difusão externa);
- Difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna);

- Difusão das moléculas na superfície (difusão superficial);
- O processo elementar de adsorção-dessorção.

Um parâmetro importante nos estudos de adsorção são os fenômenos de transferência de massa. Os dados experimentais da cinética de adsorção fornecem o tempo de equilíbrio, que é o tempo requerido para que seja adsorvido o máximo possível de adsorvato pelo agente adsorvente.

Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (1898) (HO E MCKAY,1998). Estas equações são muito utilizadas para determinação da cinética de adsorção em soluções aquosas (Eq. 1).

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (1)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de soluto por massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$ . A constante cinética de primeira ordem é representada por  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ).

Integrando a Equação (Eq. 1) e considerando com as condições de contorno  $t=0$ ,  $t=t$  e  $q_t=q_t$ , obtemos:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k \cdot t \quad (2)$$

Dividindo esta Equação (Eq. 2) por  $\ln 10$ , obtemos a Equação de pseudo-primeira ordem (Eq. 3).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

A próxima equação apresenta o modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren (Eq. 4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

onde  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) são as capacidades adsorptivas no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) é a constante cinética de adsorção de segunda ordem.

### 3.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluída e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração é usualmente expressa em unidades de massa. A

concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa de adsorvato por unidade de massa adsorvente (MCCABE *et al.*, 1993).

A Figura 05 apresenta alguns modelos de isotermas de adsorção, onde  $q_e$  refere-se a massa adsorvida por unidade de massa de sólido, no equilíbrio, e  $c_e$  refere-se a concentração da solução, no equilíbrio. Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas côncavas são consideradas não favoráveis, uma vez que quantidades relativamente baixas de soluto são adsorvidas e também são consideradas raras, mas auxiliam na compreensão do processo de dessorção. Isotermas convexas são consideradas favoráveis, pois uma grande quantidade de adsorvato pode ser adsorvida a baixas concentrações no fluido (MCCABE *et al.*, 1993).

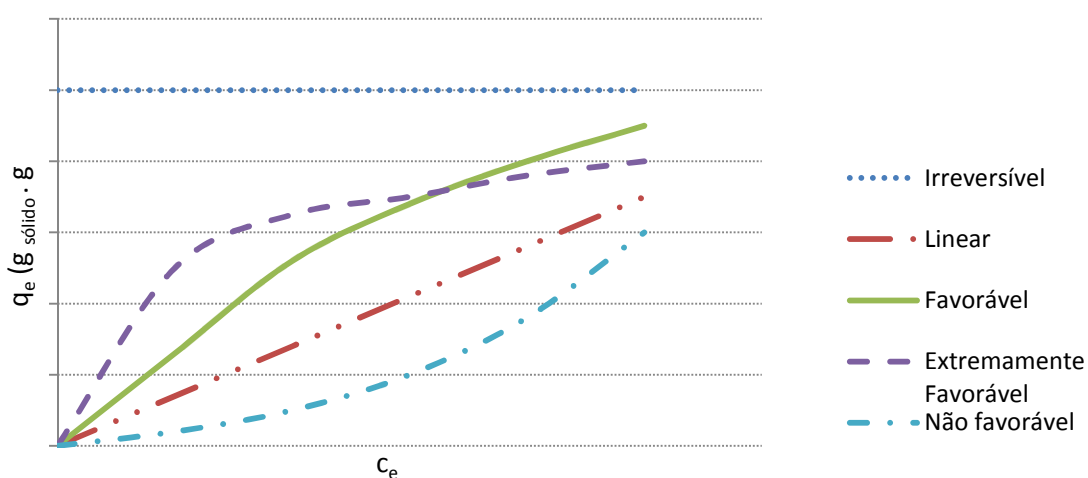


FIGURA 5—ISOTERMAS DE ADSORÇÃO  
FONTE: McCabe, 1993

Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais encontrados na literatura, destacam-se os modelos de Freundlich e de Langmuir.

### 3.9.1 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico de isoterma mais simples para a adsorção é a isoterma de Langmuir. Tal modelo foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção. Segundo Ruthven (1984), as principais considerações em que o modelo se baseia são:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos (superfície uniforme);
- Cada sítio pode adsorver uma única molécula de adsorvato;
- Todos os sítios são equivalentes energeticamente;

- Não existe interação entre as moléculas adsorvidas;
- A probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não preenchidos.

A isoterma de Langmuir, aplicada à adsorção de líquidos, tem a forma geral apresentada na equação abaixo (Eq. 5):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} * K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}}, \text{ onde:} \quad (5)$$

$q_{eq}$  = quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{max}$  = Parâmetro limite de saturação

$K_L$  = Constante de Langmuir

$C_{eq}$  = Concentração da solução no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $R_L$ , que é uma constante adimensional definida conforme equação (Eq. 6) (MAGDYA e DAIFULLAH,1998).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_m}, \text{ onde:} \quad (6)$$

$C_m$  é a maior concentração inicial do analito em solução e  $K_L$  é a constante de relacionada a energia de adsorção (constante de Langmuir).

Os valores de  $R_L$  indicam a natureza da isoterma. Se  $R_L > 1$  a adsorção não é favorável; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável e se  $R_L = 0$  a adsorção é irreversível (MAGDYA e DAIFULLAH,1998).

### 3.9.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich segue um modelo empírico. Nesta Equação (Eq. 7), não existe limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a concentração da solução aumenta (SUZUKI, 1990). As Equações de Freundlich se ajustam bem em isotermas bem favoráveis, particularmente para a adsorção em líquidos (MCCABE, 1993). Como não prevê o estado de saturação do processo de adsorção, é indicado para modelar segmentos limitados de dados experimentais.

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}, \text{ onde:} \quad (7)$$

$C_e$  = concentração de equilíbrio,  $\text{mg.L}^{-1}$

$K_F$  = constante de equilíbrio,  $L.g^{-1}$

$n$  = constante adimensional indica que a adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$ .

$K_F$  ( $L.g^{-1}$ ) e  $n$  são as constantes; que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O parâmetro adimensional  $n$  indica que a adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$  (CIOLA, 1981).

### 3.10 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção são importantes para determinação se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade com o adsorvato. Com estes parâmetros também é possível obter informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo é de adsorção física ou química.

Nos cálculos da termodinâmica de adsorção, a constante de equilíbrio  $K_a$  é utilizada (Eq 8).

$$K_a = \frac{q_e}{c_e}, \text{ onde:} \quad (8)$$

$q_e$  é a concentração de equilíbrio na fase sólida ( $mg.g^{-1}$ ) e  $c_e$  é a concentração de equilíbrio na solução ( $mg.L^{-1}$ ).

Esta constante de equilíbrio é obtida por meio de uma gráfico  $q_e/c_e$  ou  $\ln(q_e/c_e)$  em função de  $q_e$ . A partir da equação da reta, devemos extrapolar o valor de  $q_e$  até zero, onde obteremos o valor da constante de equilíbrio  $K_a$ .

Para cada temperatura em que é realizada a adsorção, teremos uma constante de equilíbrio e, conseqüentemente, um valor para a energia livre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$  (Eq. 9).

$$\Delta G_{ads} = -R T \ln K_a, \text{ onde:} \quad (9)$$

$R$  é a constante universal dos gases ideais, cujo valor é igual a  $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ , e  $T$  é a temperatura em Kelvin.

A equação fundamental da termodinâmica (Eq. 10) fornece a relação entre a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação da entropia de adsorção ( $\Delta S^\circ$ ):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (10)$$

Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são obtidos por meio, do coeficiente angular e do coeficiente linear da relação entre  $\ln K_a$  versus  $1/T$ , respectivamente.

Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  acompanhados de valores positivos para  $\Delta S^\circ$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Valores negativos de  $\Delta H^\circ$  confirmam natureza exotérmica do processo (RAJORITA *et al.*,2007).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado granular tipo A e B foi gentilmente fornecido pelo fabricante. Ele foi utilizado sem tratamentos adicionais, de modo a refletir o exato uso industrial.

### 4.2 ETINILESTRADIOL (EE2)

O adsorbato deste estudo é um dos componentes da drágea do Microvlar<sup>®</sup>, Schering (Brasil). É um (???)(). A composição desta é levonorgestrel 0,15mg e etinilestradiol 0,03 mg). Além destes, também é composto por lactose, amido, povidona, talco, estearato de magnésio, sacarose, macrogol, carbonato de cálcio, glicerol, dióxido de titânio, pigmento de óxido de ferro amarelo e cera montanglicol. O EE2 será calculado a partir da composição descrita pelo fabricante. Assim, a solução de EE2 é o resultado da dissolução da drágea em 75 mL água destilada, a qual foi agitada com agitador magnético por 30 min. A solubilidade EE2 de 4,8mg.L<sup>-1</sup>a 20°C (TORRES, 2009) não pode ser atingida. A mistura final foi filtrada quantitativamente em papel de filtro qualitativo e o filtrado foi recebido em balão volumétrico de 100 mL; o qual foi adequadamente completado com água destilada. Teoricamente, o teor final é de 0,3mg.L<sup>-1</sup>, sendo que este valor pode variar de 90 a 115% (US PharmConv, 2009). Alternativamente, o EE2 puro foi adquirido (Sigma-Aldrich, Alemanha) com grau de pureza mínimo de 98% para HPLC. Esta opção foi feita para viabilizar a produção de solução contendo o EE2 em valores maiores e num sistema mais controlado. Isto viabilizou uma análise rápida por HPLC, sem existir a possibilidade de detecção de outros compostos da pílula na região do EE2. Assim, a solução estoque foi elaborada em uma concentração de 3,2mg.L<sup>-1</sup>, valor este abaixo da solubilidade máxima em água deste composto. O valor de decaimento em relação ao teor inicial será o foco de estudo para os demais estudos. O balão volumétrico foi recoberto com filme de alumínio de modo a evitar perda por evaporação e fotodecomposição.

### 4.3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Para os ensaios de cinética, quantidades de carvão ativado de 0,3g, com variação máxima de 0,0005g, foram acondicionados em erlenmeyer de 125 mL. Tanto a solução estoque como os erlenmeyer com o carvão ativado, foram colocados na incubadora com uma hora de antecedência para equalização da temperatura. A quantidade de 30mL da solução estoque foi colocada em contato com o carvão ativado depositado no erlenmeyer. Eles foram colocados na incubadora (Tecnal TE-421, Brasil)

com controle de temperatura e agitação ( $150 \text{ min}^{-1}$ ). Para o carvão tipo A, foram efetuados estudos nas temperaturas de 5, 18 e  $31 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para o carvão tipo B foi efetuado o estudo de adsorção na temperatura de  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os frascos foram vedados com película de PVC (policloreto de vinila). O tempo de adsorção variou de 15s a 1800s, conforme especificado no resultado. As amostras foram filtradas em membrana de nitrocelulose de 25mm (microfiltro Sartorius, ME-25  $0,45\mu\text{m}$ , Alemanha) com respectivo suporte em policarbonato. 10 mL do fluido foram filtrados e armazenados em frascos âmbar e, posteriormente, condicionados em *vials* de 1,5mL na ausência de luz até a realização da análise. O pH inicial e final de alguns frascos foram determinado em pHmetro (HANA).



FIGURA 6—BANCADA DE TRABALHO COM ERLLENMEYER CONTENDO CARVÃO ATIVADO GRANULAR. NO CENTRO, BALÃO VOLUMÉTRICO ENVOLTO EM FILME DE ALUMÍNIO, CONTENDO SOLUÇÃO ESTOQUE.

Para estudo da isoterma, diluições foram efetuadas em progressão aritmética, sendo sua razão de 10%, variando entre 0% (branco) e 100% (solução base). O procedimento adotado foi o mesmo do estudo cinético, sendo o tempo de contato de 120s. Foram feitas análises nas temperaturas de  $5^\circ\text{C}$ ,  $18 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $31 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.4 CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)

Para a quantificação por cromatografia em fase líquida de alta eficiência foi utilizado o cromatógrafo em fase líquida Agilent Technologies, 1200 series, com detector de arranjo de diodos, mostrador automático, bomba quaternária e sistema degaseificador.



FIGURA 7—CROMATÓGRAFO EM FASE LÍQUIDA AGILENT TECHNOLOGIES, 1200 SERIES E EM DESTAQUE A COLUNA UTILIZADA

Uma coluna ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4,6x150mm, 5 $\mu$ m) foi usada na cromatografia. A fase móvel utilizada foi composta por 30% de água Milli-Q e 70 % de acetonitrila (*Vetec*, grau UV/HPLC). Modo isocrático de eluição, vazão de 1mL.min<sup>-1</sup>, injeção de 30 $\mu$ L e tempo de análise de 7min foram as condições de análise. A leitura foi realizada a 202nm ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ). O  $\lambda_{m\acute{a}x}$  foi determinado a partir do espectro de varredura, revelado pelo detector de fotodiodo. A área correspondente da amostra controle (sem colocar adsorção) foi considerada 100% ou 3,2mg/L. Foram realizadas 5 diluições na razão de 20% em relação a solução estoque, no intuito de obter uma curva de calibração. Os demais valores foram normalizados em relação a esta curva de referência. Uma amostra em branco foi inicialmente realizada, seguido das análises com concentração crescente de EE2, prevista por lógica de adsorção.

A concentração de EE2 residual na fase aquosa do sistema de adsorção foi determinada pela redução da área correspondente ao composto. A área observada no cromatograma para controle de liberação de compostos do carvão foi subtraída da amostra no tempo correspondente ao ensaio de adsorção. Para tal, algumas experiências de carvão na presença de água foram realizadas para calcular o valor de EE2 sem esta interferência. Em alguns casos, esses valores foram inferências obtidas por interpolação.

#### 4.5 ANÁLISE DOS DADOS

A quantidade de EE2 retida ( $q_t$  ou  $q_{eq}$ ) em mg.g<sup>-1</sup> foi determinada por balanço de massa conforme as equações abaixo:

$$q_t = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m}$$

$$q_{eq} = \frac{V \cdot (C_0 - C_{eq})}{m}, \text{ onde:}$$

V = volume da solução, L

C<sub>0</sub> = concentração inicial, mg.L<sup>-1</sup>

C<sub>t</sub> = concentração após a adsorção no tempo t, mg.L<sup>-1</sup>

C<sub>eq</sub> = concentração no equilíbrio, mg.L<sup>-1</sup>

m = massa do adsorvente, g

Os valores obtidos serão utilizados para determinar os parâmetros de adsorção. Na modelagem será utilizado o programa computacional STATISTICA® 10.0, sendo obtido os parâmetros através de regressão não linear do programa computacional mencionado (FIGURA 8).



FIGURA 8—PROGRAMA COMPUTACIONAL UTILIZADO PARA OS MODELOS CINÉTICOS E ISOTERMAS.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ANÁLISE DO EE2

A FIGURA 9 revela o perfil cromatográfico da água utilizada para diluição das amostras e ensaios de adsorção. Esse perfil revela que esta água destilada apresenta contaminantes que podem ser detectados pelo HPLC. O primeiro pico sugere um conjunto de moléculas maior que o segundo pico. O EE2 apresenta tempo de retenção de aproximadamente 2,3min. O comprimento de onda utilizado para detecção do EE2 foi de 202nm. Torres (2009) apresenta em seu trabalho a detecção do EE2 a 230nm, mas o solvente utilizado era o metanol. Este trabalho também utilizava HPLC, sendo o tempo de retenção de aproximadamente 58,4 min. A coluna utilizada foi a mesma deste estudo. Assim podemos afirmar que a metodologia de nosso estudo é mais rápida, embora seja conveniente para estudo em condições controladas.

O pH da solução base era levemente ácida, com o valor de 6,64. Após o contato com o carvão ativado, em dez amostras em equilíbrio foram efetuadas medições, obtendo como média o valor de 9,35, confirmando os dados do pH do carvão, descritos na TABELA 6.

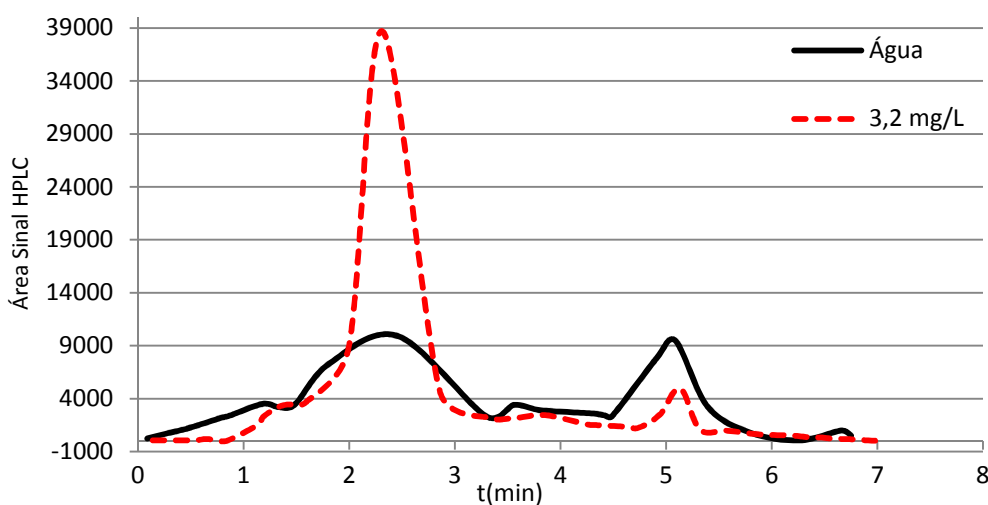


FIGURA 9—CROMATOGRAMA DO EE2 E DA ÁGUA USADA COMO SOLVENTE (t, minxsinal)

A interferência revelada por contaminantes do solvente, conforme observado na FIGURA 9, foi eliminada por subtração da área do contaminante na região de detecção do EE2. A curva de calibração do EE2 revela a dificuldade de exatidão analítica, ver FIGURA 10. Alguns pontos não estão tão próximos da linha de tendência, quanto desejado. Por outro lado, o coeficiente de correlação ( $R=0,98102$ ) mostra uma boa distribuição dos pontos experimentais, ou seja, uma boa correlação entre concentração e área do cromatograma.

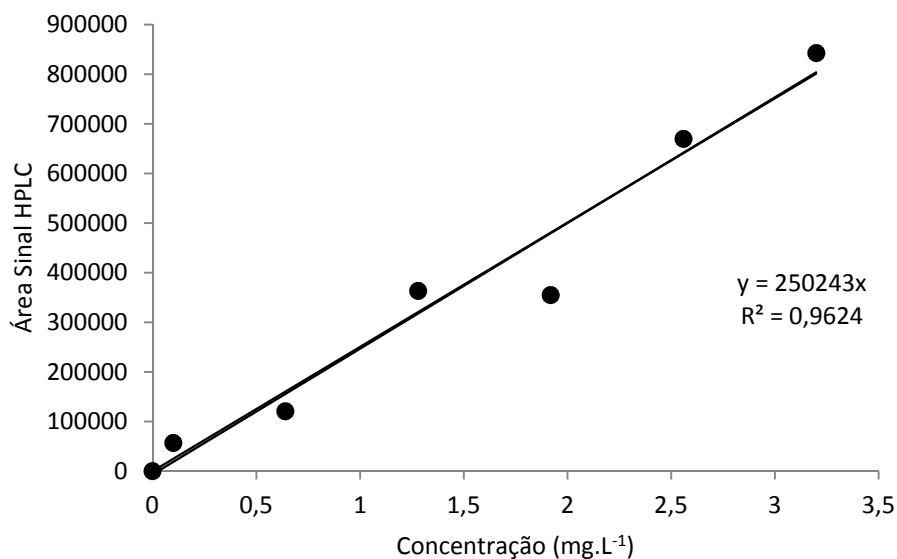


FIGURA 10 –CURVA DE CALIBRAÇÃO HPLC DO EE2 (concentração, mg.L<sup>-1</sup> x sinal)

## 5.2 ADSORÇÃO DO EE2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

O cromatograma da água exposta ao carvão ativado granular tipo A revela três picos (1,66, 2,50 e 5,03min), conforme mostra a FIGURA 11 (ponto-tracejado). Isto revela que o carvão libera moléculas que contaminam a solução. O primeiro pico deste cromatograma corresponde às moléculas com polaridade superior ao EE2. O segundo pico coincide com a região das moléculas de EE2, o que pode interferir no estudo de adsorção. Por outro lado, a subtração da área proporcionada pelos contaminantes do carvão deste segundo pico elimina este aspecto negativo. Esse procedimento é ilustrado pela curva ponto-tracejada, água em contato com o carvão por 1800s, e a curva pontilhada, EE2 residual em contato com o carvão por 1800s. O EE2 foi praticamente todo absorvido e estas duas curvas na região-problema são bastante similares. Por último, um terceiro pico na região de contaminantes do solvente pode ser observado, mas não tem interesse para este estudo. Por outro lado, a variação de áreas da região do pico 3 revela que o limite de sensibilidade deste detector está próximo.

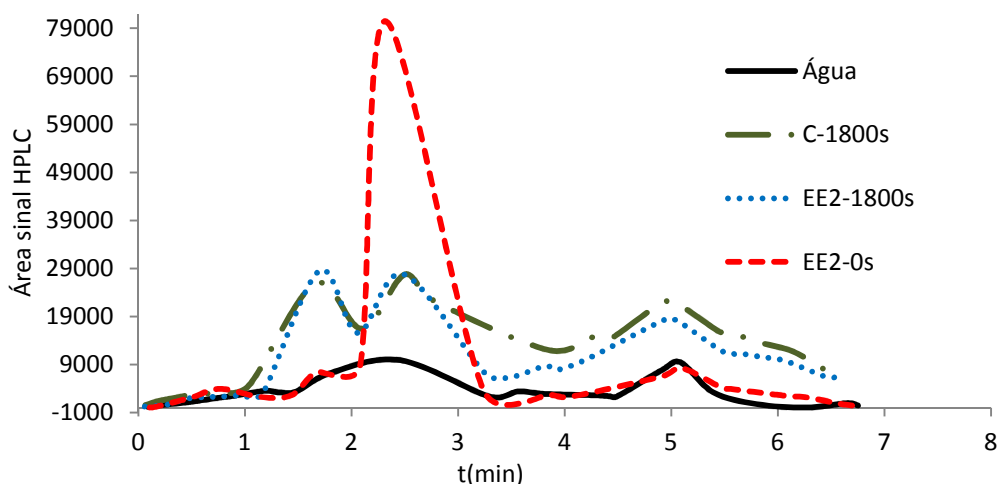


FIGURA 11 –CROMATOGRAMA DO EE2, EE2 RESIDUAL EM CONTATO COM CARVÃO POR 1800s, ÁGUA EM CONTATO COM CARVÃO POR 1800s E ÁGUA USADA COMO SOLVENTE (t, min x sinal)

### 5.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

A adsorção do EE2 sobre o CAG tipo A foi analisada em função do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato à temperaturas de 5, 18 e 31 °C.

Os resultados experimentais estão apresentados nas FIGURA 12, FIGURA 13 e FIGURA 14. No estudo visou-se a obtenção do tempo de equilíbrio de adsorção do adsorvato e a cinética envolvida no processo.

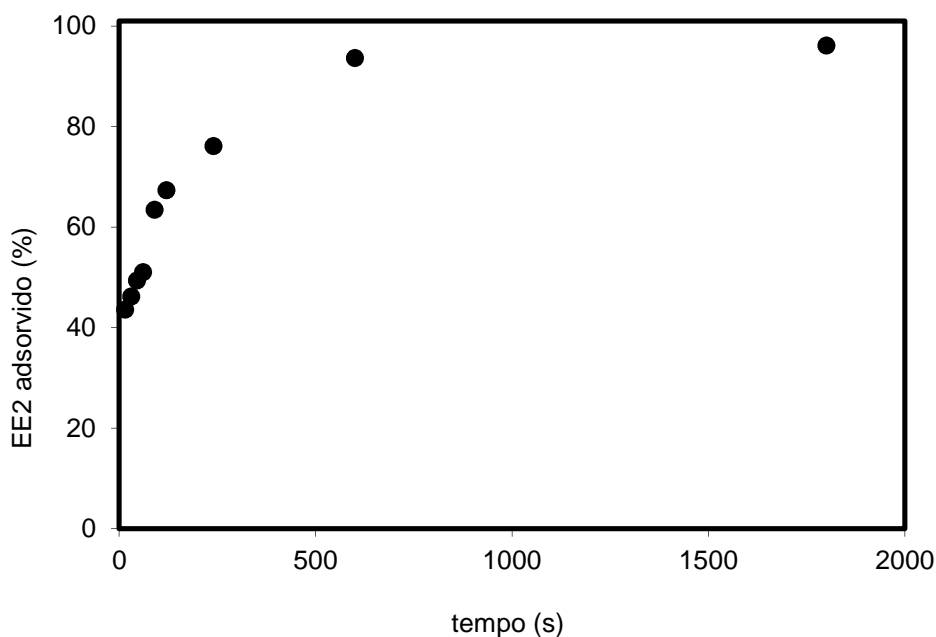


FIGURA 12 –CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A; T = 5 °C; 150RPM;  $C_o = 3,2\text{mg.L}^{-1}$

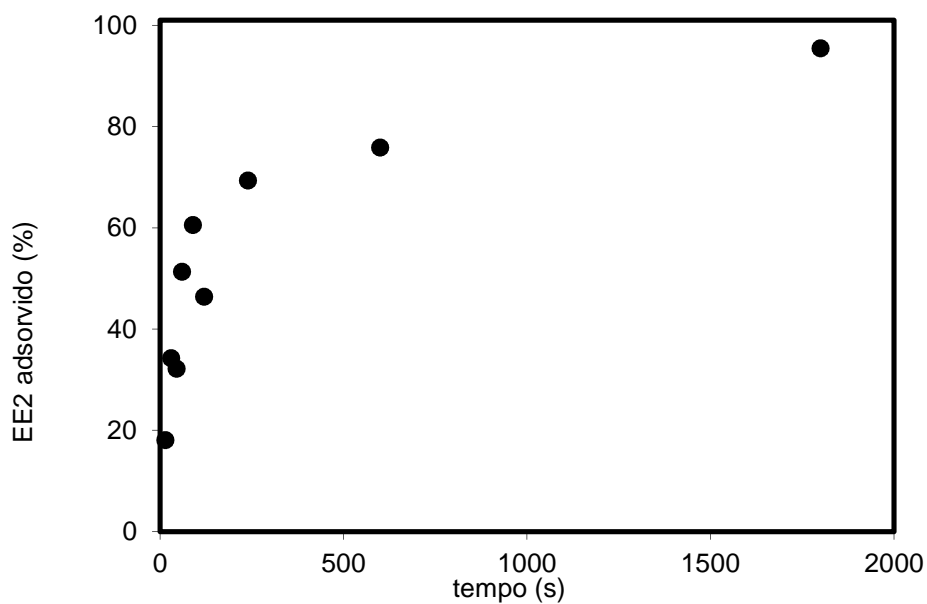


FIGURA 13 –CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A; T = 18 °C; 150RPM;  $C_o = 3,2\text{mg.L}^{-1}$

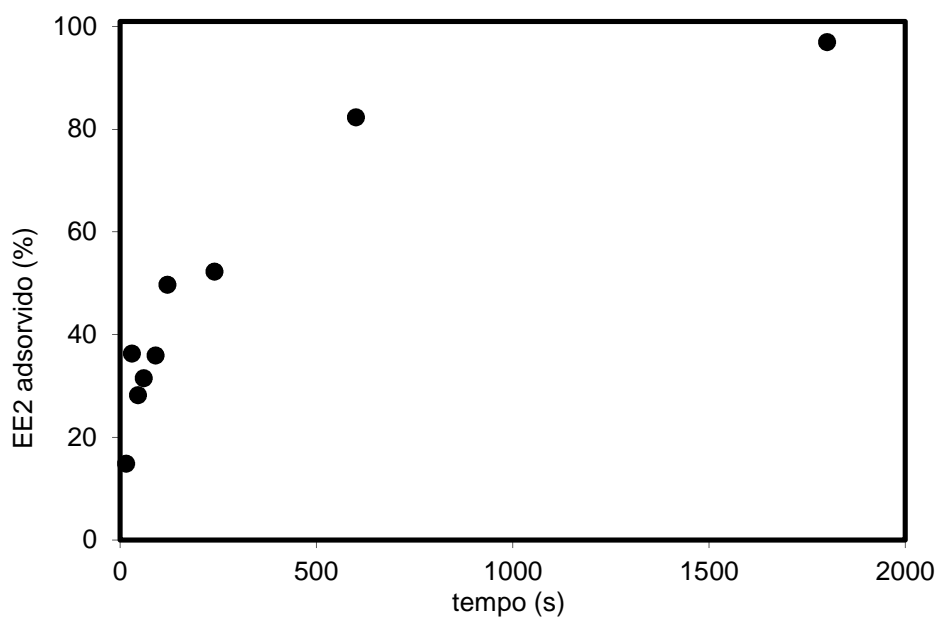


FIGURA 14 –CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A; T = 31°C; 150RPM;  $C_o = 3,2\text{mg.L}^{-1}$

A cinética do EE2 é rápida no estágio inicial, sendo que mais da metade do hormônio dissolvido na água é adsorvido nos primeiros 4 minutos de contato. Após 10 minutos de contato, esta adsorção chega a 80%, dependendo da temperatura.

O processo de adsorção do EE2 em CAG é eficiente. Após o tempo de contato de 30 minutos, a remoção é superior a 95%.

As FIGURA 15, FIGURA 16 e FIGURA 17 apresentam os dados experimentais da cinética de adsorção, e sua modelagem utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem (eq. 3) e pseudo-segunda ordem (eq. 4) de Lagergren.

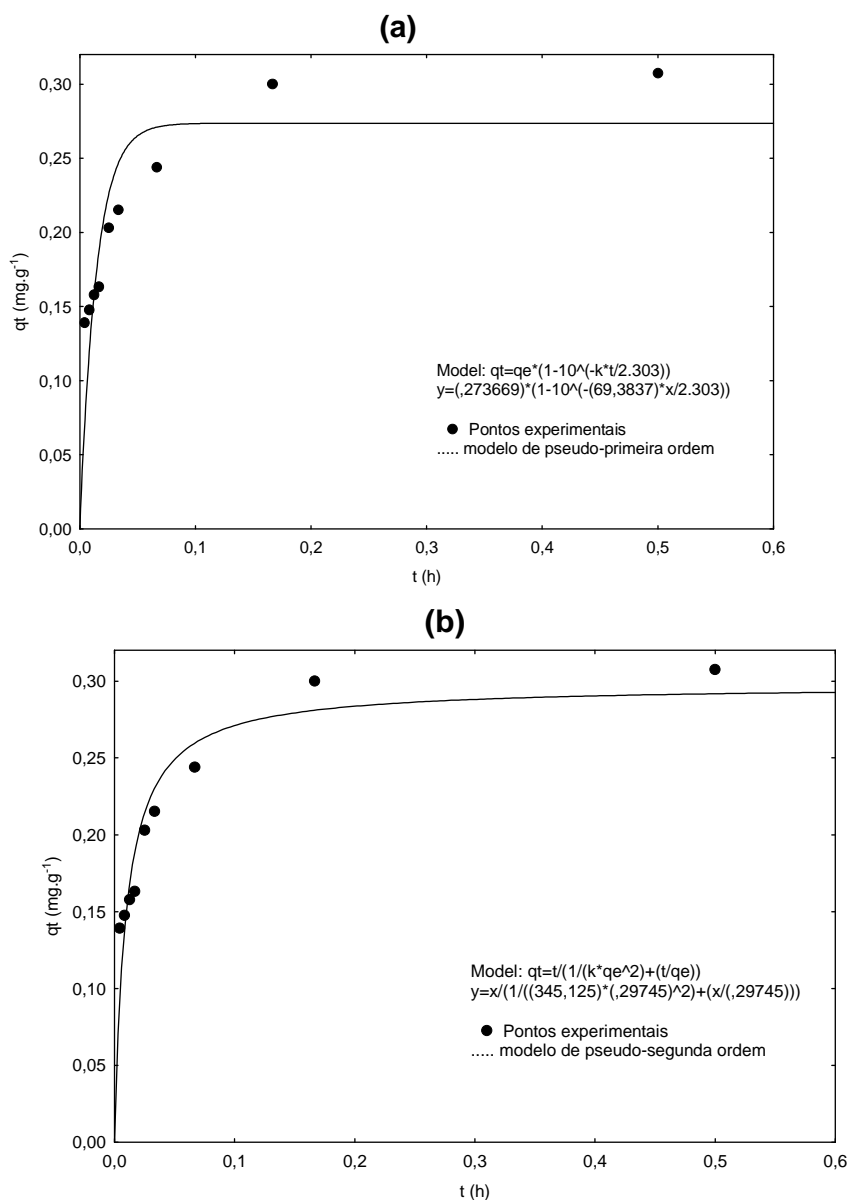


FIGURA 15 –MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A EM T = 5 °C. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.

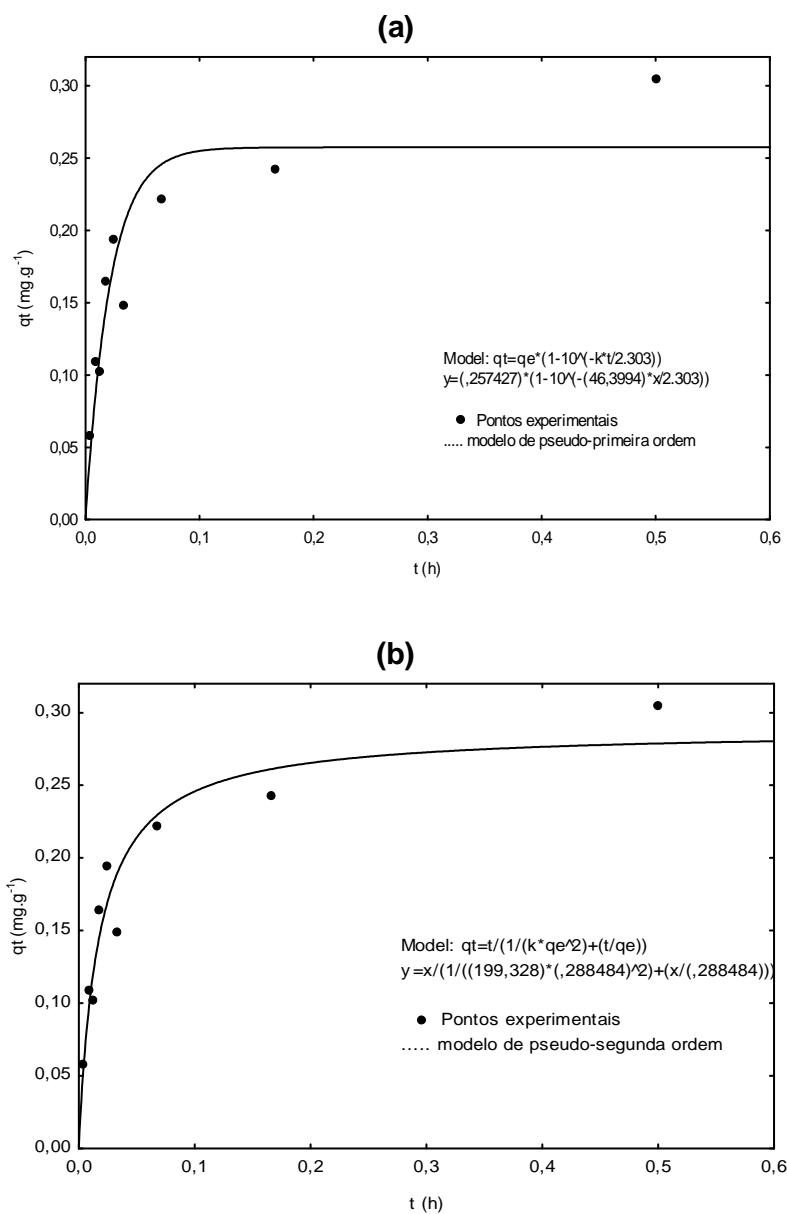


FIGURA 16 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A EM T = 18 °C. (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.

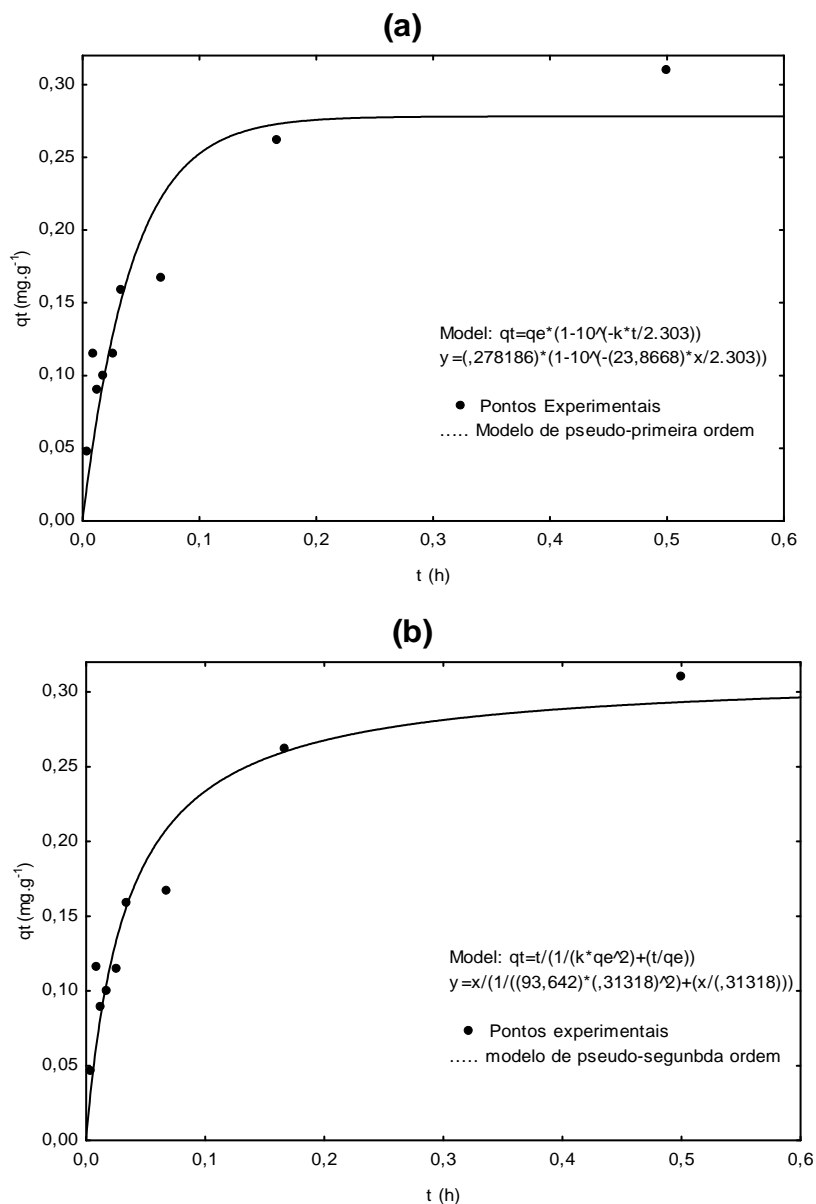


FIGURA 17 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A EM  $T = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.

A TABELA 8 compara os parâmetros do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, assim como apresenta os valores da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio calculado,  $q_e(\text{calc})$ , e experimental,  $q_e(\text{exp})$ , com uso do CAG tipo A, nas diferentes temperaturas de estudo.

TABELA 8 - PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.

CONDIÇÃO	$q_e(\text{exp})$ ( $g_{\text{sóluto}} \cdot g_{\text{CAG}}^{-1}$ )	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM			PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
		$K_1$ ( $h^{-1}$ )	$q_e(\text{calc})$ ( $g_{\text{sóluto}} \cdot g_{\text{CAG}}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $h^{-1}$ )	$q_e(\text{calc})$ ( $g_{\text{sóluto}} \cdot g_{\text{CAG}}^{-1}$ )	$R^2$
5 °C	0,3075	69,3837	0,2737	0,8254	345,1250	0,2975	0,9282
18 °C	0,3052	46,3994	0,2574	0,9137	199,3280	0,2885	0,9525
31 °C	0,3102	23,8668	0,2782	0,9146	93,6420	0,3132	0,9519

Os valores teóricos obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem  $q_e(\text{calc})$ , tiveram uma melhor concordância com os valores  $q_e(\text{exp})$ . A uma temperatura de 18 °C, a diferença entre  $q_e(\text{calc})$  e  $q_e(\text{exp})$  foi inferior a 1%.

O coeficiente de correlação no modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou melhor concordância em todas as temperaturas do estudo. O melhor coeficiente de correlação foi baseado no modelo de pseudo-segunda ordem com adsorção a uma temperatura de 18 °C ( $R^2=0,9525$ ).

As FIGURA 18e FIGURA 19 mostram o comportamento da remoção de EE2 em função do tempo e temperatura. Foram obtidas através de uma função quadrática do programa computacional STATISTICA®, de acordo com os pontos experimentais. A temperatura está representada com os valores -1, 0 e 1, que representa as temperaturas de 5°C, 18 °C e 31 °C. O tempo é representado da mesma forma, onde -1 significa o tempo de contato nulo, 0 o tempo de contato de 15 minutos e 1 o tempo de contato de 30 minutos.

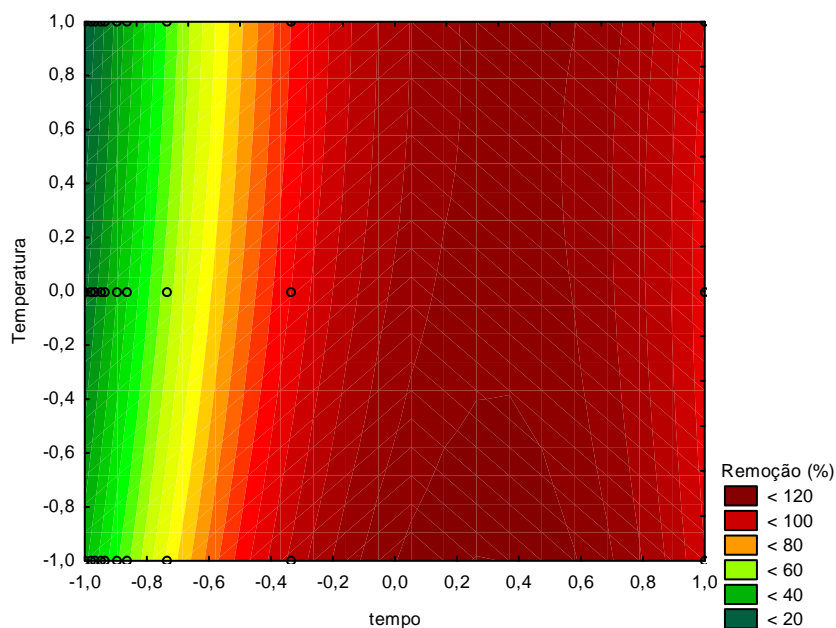


FIGURA 18 –GRÁFICO BIDIMENSIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONTATO, TEMPERATURA E REMOÇÃO EE2.

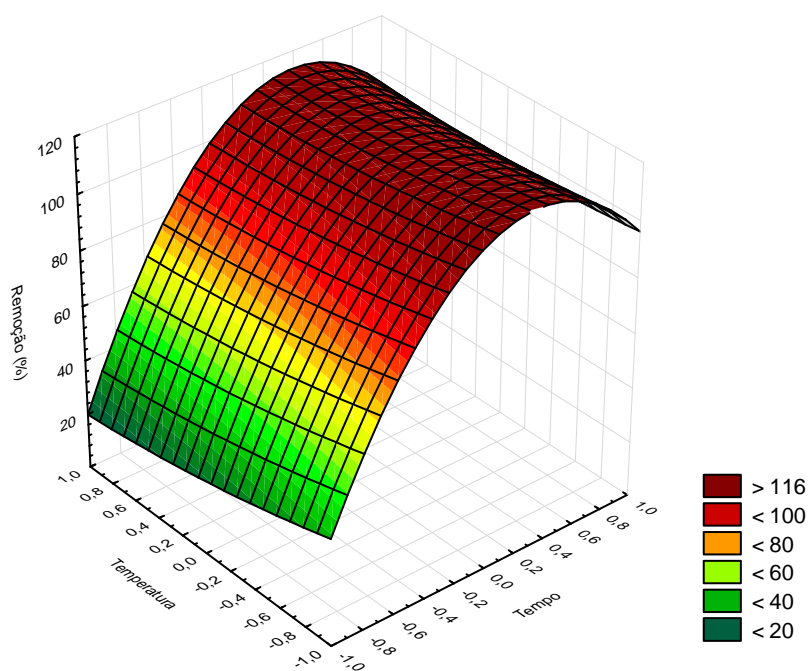


FIGURA 19 –GRÁFICO DE REMOÇÃO DE EE2 EM FUNÇÃO DO TEMPO E TEMPERATURA.

A temperatura não é um fator de forte influência, dentro do intervalo estudado, quanto o tempo de contato entre o CAG e a solução contendo EE2. Isto está evidenciado na FIGURA 20, que ilustra um gráfico de Pareto. Neste gráfico é demonstrado o grau de influência do tempo de contato (t) e da temperatura (T), tanto

em uma equação linear ou quadrática em relação ao % de remoção do EE2. Notório a influência do tempo de contato na eficiência da remoção.

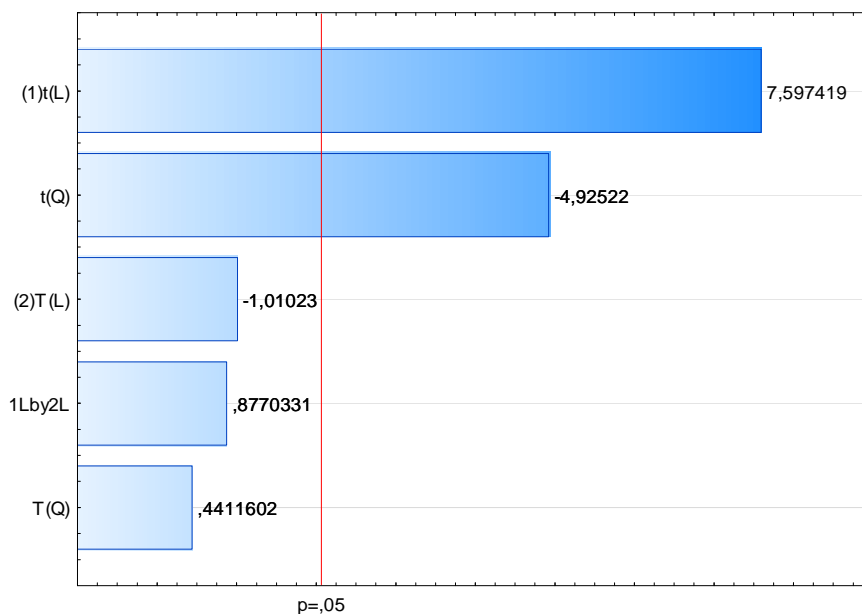


FIGURA 20 – GRÁFICO DE PARETO INDICANDO INFLUÊNCIA DO TEMPO(t) E TEMPERATURA(T) NA REMOÇÃO.

A FIGURA 21 apresenta os resultados experimentais dos dois tipos de CAG estudados, com a adsorção sendo realizadas a 18 °C. A adsorção de EE2 foi considerada nula para o ponto de equilíbrio no tempo zero.

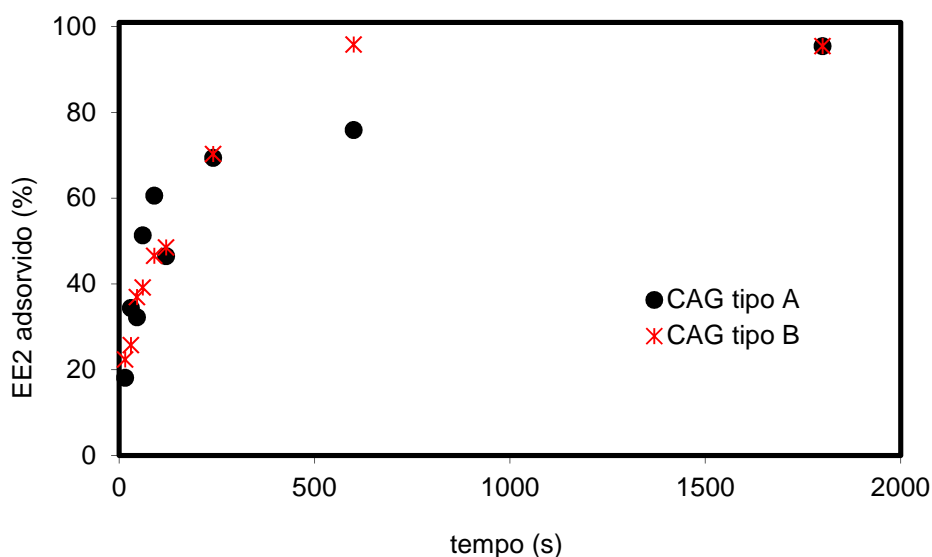


FIGURA 21 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A E TIPO B; T = 18 °C; V = 150RPM; C<sub>0</sub> = 3,2mg.L<sup>-1</sup>

Apesar de existirem diferenças durante o processo de adsorção, o início da adsorção e o equilíbrio ocorrem ao mesmo tempo e o percentual de remoção também atingem patamares semelhantes para ambos os CAG.

A FIGURA 22, demonstra os dados experimentais da cinética de adsorção, e sua modelagem utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem (eq. 3) e pseudo-segunda ordem (eq. 4) de Lagergren, para os dois CAG estudados.

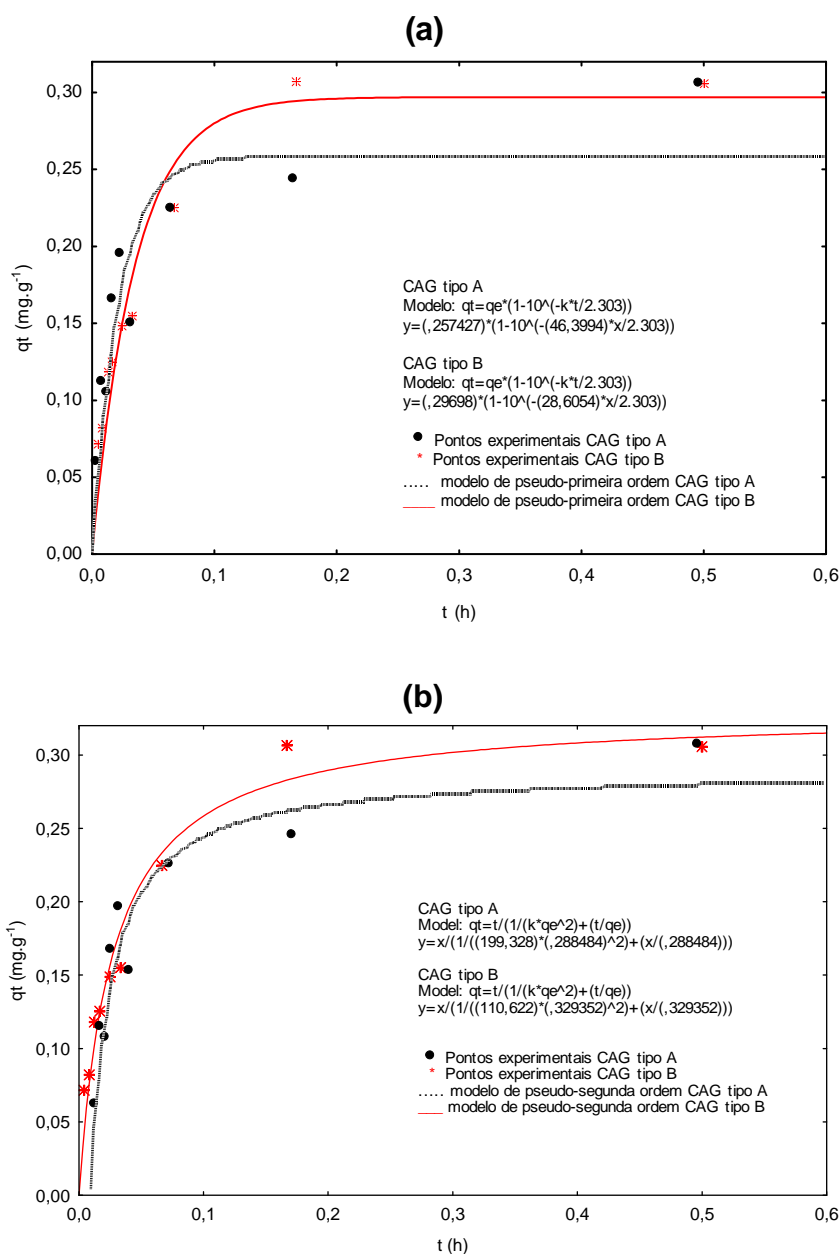


FIGURA 22 – MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO EE2 UTILIZANDO CAG TIPO A E B EM  $T = 18^\circ\text{C}$ . (a) MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM. (b) MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.

A TABELA 9 compara os parâmetros do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, assim como apresenta os valores da quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio calculado,  $q_e$  (calc), e experimental,  $q_e$  (exp), com o uso do CAG tipo A e B, a uma temperatura de 18 °C.

TABELA 9 - PARÂMETROS DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA CAG TIPO A E B.

CONDIÇÃO 18 °C	$q_e$ (exp) (g <sub>soluto</sub> · g <sub>CAG</sub> <sup>-1</sup> )	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM			PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
		$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$q_e$ (calc) (g <sub>soluto</sub> · g <sub>CAG</sub> <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (h <sup>-1</sup> )	$q_e$ (calc) (g <sub>soluto</sub> · g <sub>CAG</sub> <sup>-1</sup> )	$R^2$
CAG tipo A	0,3052	46,3994	0,2574	0,9137	199,3280	0,2885	0,9525
CAG tipo B	0,3055	28,6054	0,2970	0,9630	110,622	0,3294	0,9804

Novamente, os valores teóricos obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem  $q_e$ (calc), tiveram uma melhor concordância com os valores  $q_e$ (exp). O coeficiente de correlação no modelo de pseudo-segunda ordem também apresentou melhor concordância, sendo que a valor de  $R^2$  para o CAG tipo B foi igual a 0,9804.

#### 5.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO EE2 EM CARVÃO ATIVADO GRANULAR

Para o cálculo e apresentação das curvas de adsorção, um ponto não experimental foi adicionado. Isto é uma necessidade de se considerar que não há adsorção na ausência do adsorvente. As FIGURA 23, FIGURA 25 e FIGURA 27 apresentam os dados experimentais obtidos em uma relação entre a quantidade adsorvida de EE2 por unidade de massa do CAG ( $q_e$ ) e a quantidade de EE2 em equilíbrio presente na solução ( $c_e$ ) e o modelo desta isoterma segundo Langmuir, nas temperaturas de 5 °C, 18 °C e 31 °C, respectivamente. A FIGURA 24, a FIGURA 26 e a FIGURA 28 apresentam os mesmos dados com o modelo de isoterma segundo Freundlich.

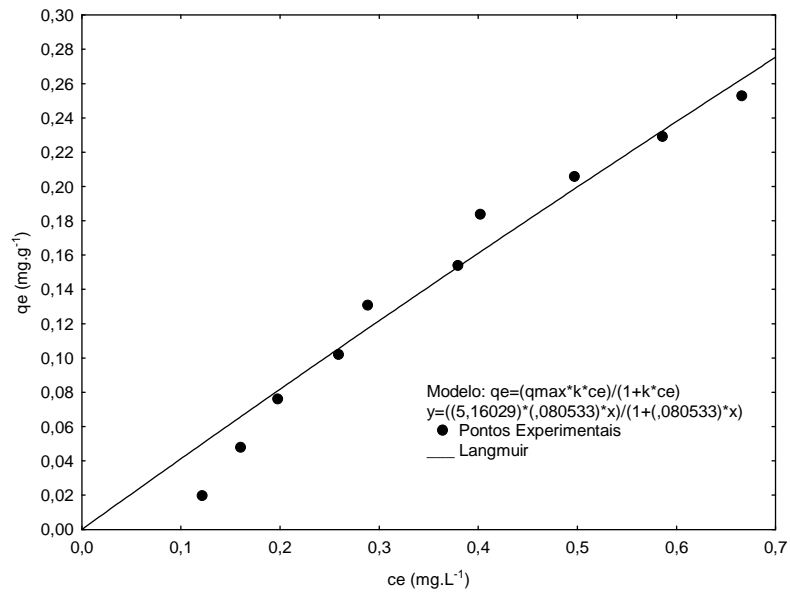


FIGURA 23 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 5°C, CAG TIPO A, MODELO DE LANGMUIR

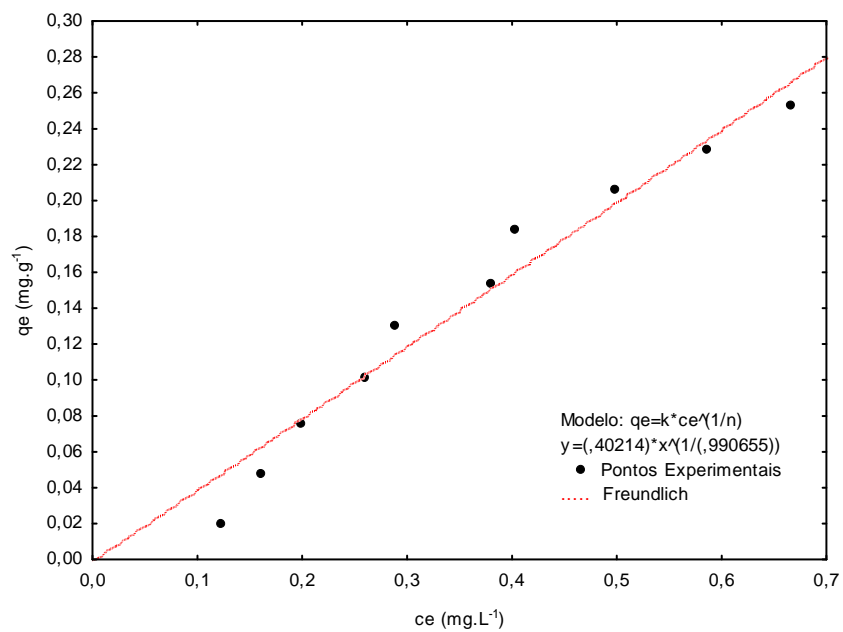


FIGURA 24 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 05°C, CAG TIPO A, MODELO DE FREUNDLICH

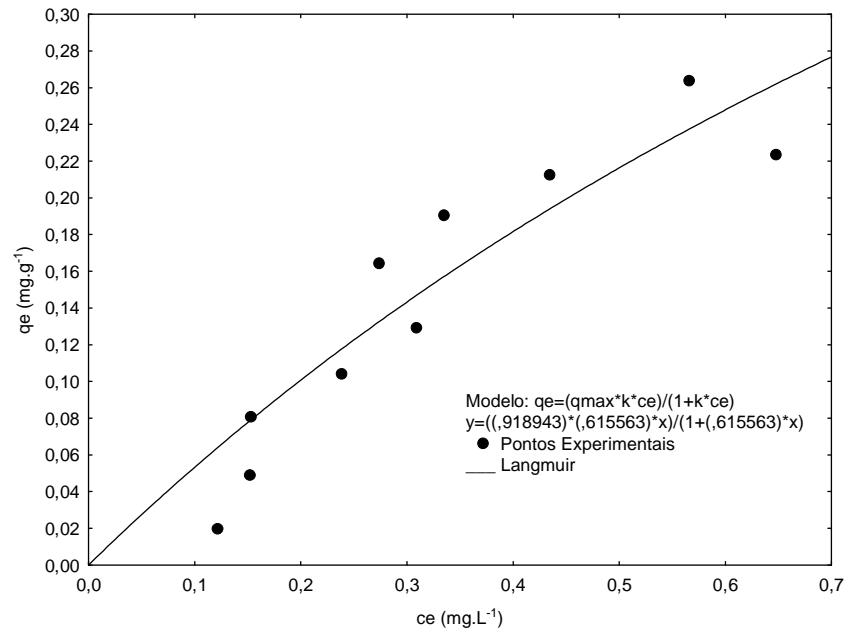


FIGURA 25 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 18 °C, CAG TIPO A, MODELO DE LANGMUIR

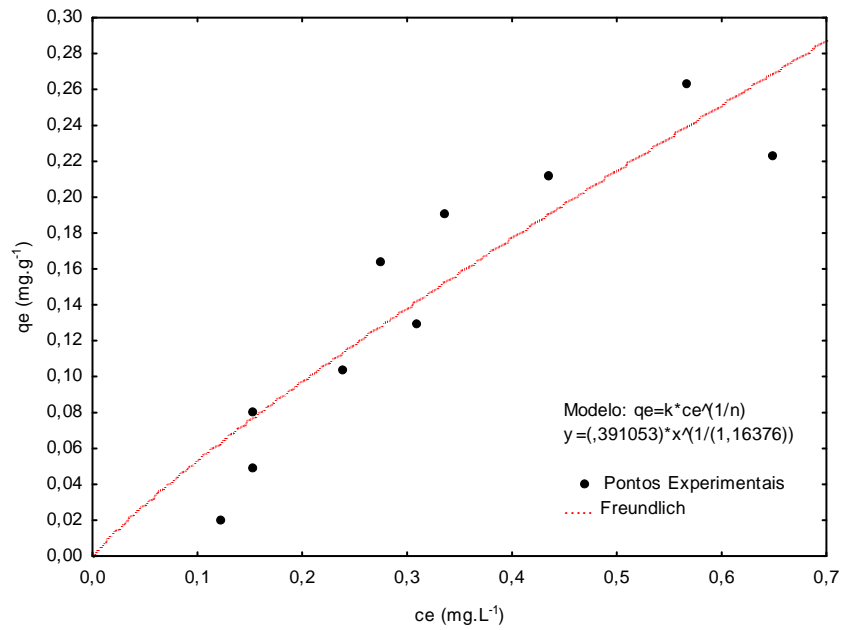


FIGURA 26 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 18 °C, CAG TIPO A, MODELO DE FREUNDLICH

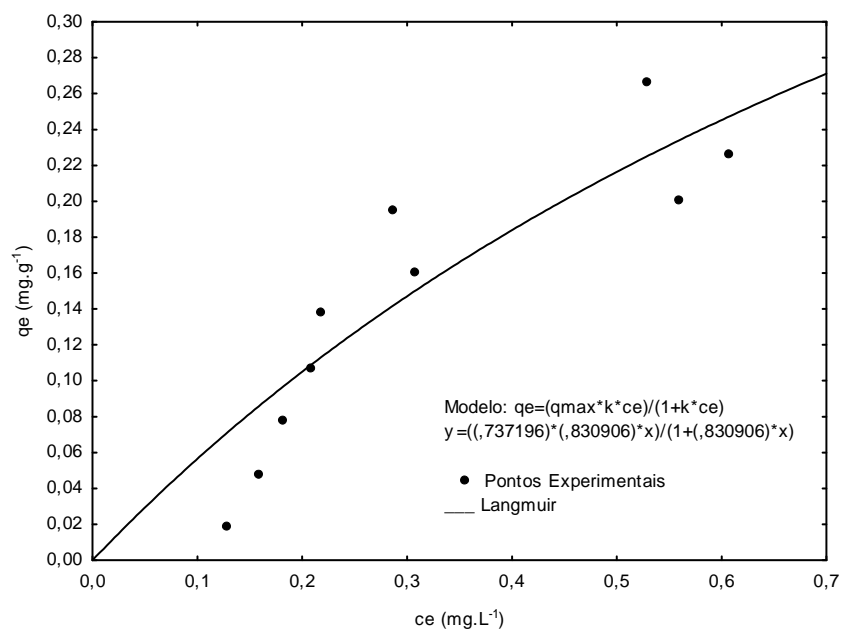


FIGURA 27 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 31 °C, CAG TIPO A, MODELO DE LANGMUIR

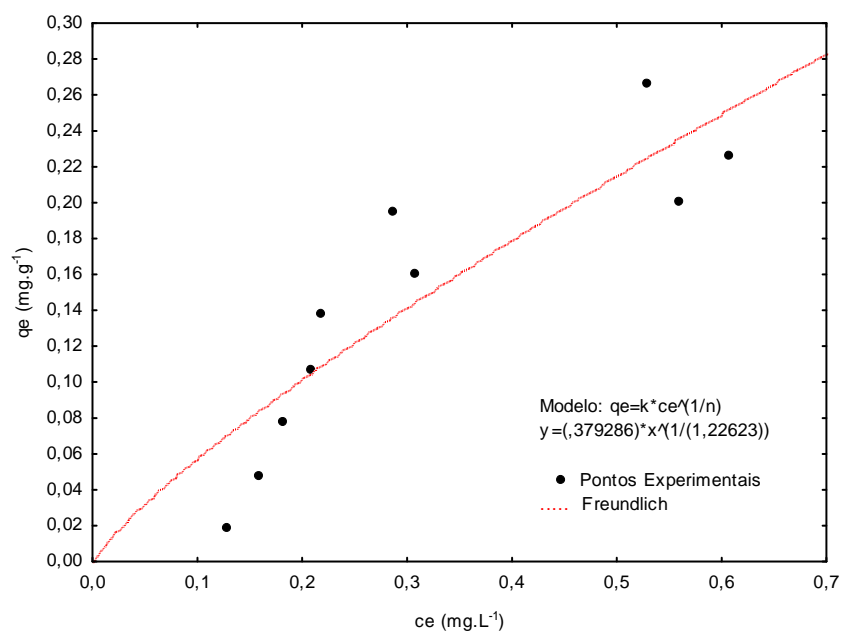


FIGURA 28 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO EE2 A TEMPERATURA DE 31 °C, CAG TIPO A, MODELO DE FREUNDLICH

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich estão relacionados na TABELA 10, e foram obtidos através de regressão não linear com o uso de programa computacional.

TABELA 10 - CONSTANTES DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH

CONDIÇÃO	ISOTERMA DE LANGMUIR				ISOTERMA DE FREUNDLICH		
	$K_L$ (g <sub>solução</sub> · g <sub>CAG</sub> <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (g <sub>sóluto</sub> · g <sub>CAG</sub> <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (g <sub>solução</sub> · g <sub>EE2</sub> <sup>-1</sup> )	N	$R^2$
5 °C	0,0805	5,1603	0,9997	0,9811	0,4021	0,9907	0,9707
18 °C	0,6156	0,9189	0,9980	0,9290	0,3911	1,1637	0,9205
31 °C	0,8309	0,7372	0,9973	0,8982	0,3793	1,2262	0,8881

O modelo de Langmuir foi o mais adequado para representar o comportamento expresso pelos dados experimentais, para as isotermas do CAG tipo A, em todas as três temperaturas. O maior coeficiente de correlação obtido foi na temperatura de 5°C, onde o seu valor foi de 0,9811. No estudo elaborado por Veras (2006), a isoterma que mais se aproximava aos dados experimentais era a de Freundlich, mas foi utilizado o CAP na adsorção.

Observa-se que quanto menor a temperatura, a isoterma assemelha-se ao modelo linear, com o  $R_L$  muito próximo ao valor de 1. Com o aumento da temperatura o  $R_L$  diminui sensivelmente, distanciando-se do valor unitário, assemelhando-se a ao modelo de isoterma favorável. O parâmetro adimensional n da isoterma de Freundlich também demonstra a mesma tendência com o aumento da temperatura, ou seja, a adsorção torna-se mais favorável.

## 5.5 TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção do EE2 com o uso de CAG estão demonstrados na TABELA 11.

TABELA 11 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS ADSORÇÃO EE2 EM CAG.

Parâmetro Termodinâmico	Temperatura (K)		
	278,15	291,15	304,15
$K_a$	5,5461	5,6329	5,5880
$\Delta G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-12,92	-13,64	-14,03
$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		-1,08	
$\Delta S^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		42,76	

Para todas as temperaturas, a variação da energia livre de Gibbs foi negativa, indicando que o processo é espontâneo e termodinamicamente favorável.

Como  $\Delta H^0$  é negativo, indica que o processo é exotérmico, indicando uma diminuição na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, facilmente observado na FIGURA 18.

Tanto o trabalho de Rudder (2003) e Veras (2006) comprovaram a eficiência no procedimento de adsorção de hormônio com o uso de carvão ativado. O primeiro com o uso de CAG e o segundo trabalho com o uso de CAP. Ambos tiveram resultados com eficiência superior a 90% na remoção do hormônio a que se propuseram.

## 6. CONCLUSÕES

A solução aquosa de EE2 pode ser avaliada por HPLC para determinar a concentração deste soluto em condições laboratoriais. Este soluto pode ser avaliado analiticamente até a ordem de  $\text{mg.L}^{-1}$ , ou seja, em ppm. A acetonitrila foi o melhor solvente de eluição. O tempo de eluição foi de aproximadamente 2,3min, com o uso de coluna ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4,6x150mm, 5 $\mu\text{m}$ ). O comprimento de onda adequado para sua avaliação quantitativa foi de 202nm.

O carvão ativado Carbomafra® 119 e 141-S liberam compostos na presença de água. A avaliação quantitativa de EE2 em carvão ativado exige que seja feita correção devido a este fenômeno.

Este carvão ativado granular é capaz de adsorver o EE2 rapidamente. O teor de EE2 residual na água é inferior a 5% após 30 minutos em contato num sistema em batelada.

Como em outros estudos mencionados, o carvão ativado mostrou-se eficiente na remoção do hormônio etinilestradiol. Apesar dos modelos matemáticos diferirem entre os estudos, todos indicavam isotermas favoráveis.

O carvão ativado granular Carbomafra® 119 apresenta uma isoterma de adsorção do EE2 favorável. Trata-se de um processo espontâneo e exotérmico, diminuindo a quantidade adsorvida com a elevação da temperatura. O modelo de Freundlich, dentro da faixa de temperatura de 5°C à 31°C e tempo máximo de contato de até 30 minutos, é o modelo que mais se aproxima dos dados experimentais. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren, para as faixas mencionadas, é o que apresenta melhor concordância com os dados experimentais.

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Avaliar outros tipos de carvão ativado granular da Carbomafra®, bem como de outros fabricantes.

Avaliar a adsorção em sistema contínuo (coluna adsorvedora).

Avaliar adsorção com amostras de águas produzidas em tratamento de efluentes urbanos e em tratamento de águas para abastecimento.

Avaliar a interferência de coagulantes, cloro e outros oxidantes na adsorção de AHAs.

Avaliar o uso de carvão em pó na remoção de AHAs.

Identificar no carvão ativado as impurezas que são liberadas na água.

## REFERÊNCIAS

- BARONTI, C.; CURINI, R.; D'ACENZO, G.; DI CORCIA, A.; GENTILI, A.; SAMPERI, R. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environmental Science & Technology*. [S.l.], v. 34, n. 24, p.5059-5066, [S.m.], 2000.
- BECK, I.-C.; BRUHN, R.; GANDRASS, J.; RUCK, W. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.1090, n.1-2, p.98-106, [S.m.], 2005.
- BELFROID, A.C.; VAN DER HORST, A.; VETHAAK, A.D.; SCHAFER, A.J.; RIJS, G.B.J.; WEGENER, J.; COFINO, W.P. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Sci. Total Environ*, [S.l.], v. 225, [S.n.], p. 101-108, [S.m.], 1999.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, [S.l.], v.26, n.4, p.523-530, [S.m.].2003.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF*, 2004.
- BRUCHET, A.; PROMPSY, C.; FILIPPI, G.; SOUALI, A. A broad spectrum analytical scheme for the screening of endocrine disruptors (EDs), pharmaceuticals and personal care products in wastewaters and natural waters. *Water Science and Technology*, [S.l.], v.46, n.3, p.97-104, [S.m.], 2004.
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and chemistry of interfaces*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- CASTRO, C. M. B.; *Perturbadores Endócrinos Ambientais: Uma Questão a Ser Discutida*. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 7, n 1, p 4-5, Jan/Mar. 2002.
- CIOLA R. *Fundamentos da Catálise*, Ed. 1, Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, C. G.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology*. [S.l.], v. 32, n. 11, p.1549-1558, [s.m.], 1998.

- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p.833–846, 2007.
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- FARRÉ, M.; KUSTER, M.; BRIX, R.; RUBIO, F.; ALDA, M. J. L.; e BARCELÓ, D. Comparative study of an estradiol enzyme-linked immunosorbent assay kit, liquid chromatography–tandem mass spectrometry, and ultra performance liquid chromatography–quadrupole time of flight mass spectrometry for part-per-trillion analysis of estrogens in water samples. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.1160, [S.n.], p.166-175, [S.m.], 2007.
- GHISELLI, G. Avaliação da qualidade 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). 2006. 181 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- GIBSON, R.; BECERRIL-BRAVO, E.; SILVA-CASTRO, V.; e JIMENEZ, B. Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.In Press, Corrected Proof, [S.m.], 2007.
- HO Y. S.; MCKAY G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p.115 - 124, 1998.
- HU, J.; ZHANG, H.; CHANG, H. Improved method for analyzing estrogens in water by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, [S.l.],v.1070, n.1-2, p.221-224, [S.m.], 2005.
- IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619,1985.
- JEANNOT, R.; SABIKB, H.; SAUVARDA, E.; DAGNACA, T.; DOHRENDOR, K. Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.974,[S.n.], p.143–159, [S.m.], 2002.
- JONHSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid o estrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Sci. Total Environ*, [S.l.], v. 256, n. 2-3, p. 163-173, Jul. 2000.

- 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 Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, [S.l.], v.36, [S.n.], p.1202-1211, [S.m.], 2002.
- KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range. *Environmental Science & Technology*, [S.l.], v.35, [S.n.], p.3201-3206, [S.m.], 2001.
- LARSSON, D. G. J.; ADOLFSSON-ERICI, M.; PARKKONEN, J.; PETTERSSON, M.; BERG, A. H.; OLSSON, P.-E.; FÖRLIN, L. Ethinyloestradiol — An Undesired Fish Contraceptive?. *Aquatic Toxicology*, [S.l.], v.45, [S.n.], p.91-97, [S.m.]. 1999.
- LIU, R.; ZHOU, J. L.; WILDING, A. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.1038, n.1-2, p.19-26, [S.m.], 2004a.
- LIU, R.; ZHOU, J. L.; WILDING, A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.1022, [S.n.], p.179–189, [S.m.], 2004b.
- MAGDYA, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. *Waste Management*, v.18, n. 4, p. 219-226, 1998.
- MATSUMOTO, K.; TSUKAHARA, Y.; UEMURA, T.; TSUNODA, K.; KUME, H.; KAWASAKI, S.; TADANO, J.; MATSUYA, T. Highly sensitive time-resolved fluorometric determination of estrogens by high-performance liquid chromatography using a [beta]-diketonate europium chelate. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, [S.l.], v.773, n.2, p.135-142, [S.m.], 2002.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit operations of chemical engineering. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.
- MOL, H. G. J.; SUNARTO, S.; STEIJGER, O. M. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert.-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, [S.l.], v.879, [S.n.], p.97-112, [S.m.], 2000.
- MOREIRA, Davi Silva. Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da Região

- Metropolitana de Belo Horizonte. 2008. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental-Saneamento Ambiental)- Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, p. 83–94, 2004.
- MULROY, A. 2001. When the cure is the problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens. *Water Environment & Technology*. 13, 31–36.
- NOTCH, EMILY G.; MINIUTTI, DANIELLE M.; MAYER, GREGORY D. 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol decreases expression of multiple hepatic nucleotide excision repair genes in zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology*, Volume 84, Issue 3, p. 301–309, 2007.
- RAIMUNDO, C. C. M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia. 2007. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Instituto de Química Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.
- RUDDER, J; WIELE, T; DHOOGHE, WILLEM; COMHAIRE, FRANK; VERSTRAETE, WILLY. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol. Ghent University, Coupure Links 653, Belgium, 2003.
- RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.
- SANTOS, J. H. Z.; PIZZOLATO, T. M.; CUNHA, A. C. B. Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Quantificação de Fármacos em Meio Aquático por Extração em fase sólida e HPLC. *Revista de Ciências Ambientais, Canoas*, v.1, n.2, p. 19 a 34, 2007
- SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.
- TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, 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. *Sci. Total Environ.* [S.l.], v. 225, n. 12, p. 81-90, Jan.1999.
- TORRES, NÁDIA HORTENSE. Monitoração de resíduos dos hormônios 17'alfa'-etinilestradiol, 17'beta'-estradiol e estriol em águas de abastecimento urbano da

cidade de Piracicaba, SP. 2009. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

VERAS, D. F. Remoção dos perturbadores endócrinos  $17\beta$ -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil - Avaliação em escala de bancada. 2006. 139f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Faculdade de Tecnologia Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

YING, G.-G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y.-J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, [S.l.], v.28, [S.n.], p.545-551, [S.m.].2002.

ZUIM, DIANNA REGAZZI. Estudo da Adsorção de Componentes do Aroma de Café (benzaldeído e ácido acético) Perdidos Durante o Processo de Produção do Café Solúvel. 154f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

## ANEXOS

### ANEXO I – DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICA CAG CARBOMAFRA® 119 – 5 °C.

Temperatura	5 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150	Curva de Calibração	
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real	CAG 119	Composto	EE2	a	b
Volume total			3,2		Responsável		250243	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	A1	A corrigido	C (mg.L-1)	qt (mg.g-1)	% Remoção
73 / C10	0,3003	15	18188	0			
74 / C14	0,3003	1800	36018	0			
83 / C50	0,3003	15	451767	433579	1,805313236	0,139329347	43,58396139
82 / C46	0,3002	30	430607	412269	1,720755426	0,147825907	46,22639295
81 / C42	0,3004	45	405092	386604	1,618794532	0,15791	49,41267088
80 / C38	0,3000	60	391856	373219	1,565901943	0,163409806	51,06556427
79 / C34	0,3001	90	292400	273463	1,168464253	0,203085879	63,4854921
78 / C30	0,3002	120	261643	242406	1,04555572	0,215300894	67,32638375
77 / C26	0,2997	240	190820	170385	0,762538812	0,243990109	76,17066212
76 / C22	0,2996	600	50648	26617	0,202395272	0,300160687	93,67514776
75 / C18	0,3002	1800	30690	-5328	0,122640793	0,3075309	96,16747521

## ANEXO II – DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICA CAG CARBOMAFRA® 119 – 18 °C.

Temperatura	18 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real (mg.L-1)	CAG 119	Composto	
Volume total			3,2		Responsável	

Curva de Calibração	
a	b
250243	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	A1	A corrigido	C (mg.L-1)	qt (mg.g-1)	% Remoção
23 / C13	0,3004	15	33357	0			
24 / C17	0,2999	1800	39400	0			
33 / C53	0,3001	15	656027	622670	2,621559844	0,057824741	18,07625488
32 / C49	0,3005	30	526007	492599	2,101984871	0,109618815	34,31297279
31 / C45	0,3003	45	543169	509710	2,17056621	0,102840538	32,16980595
30 / C41	0,2998	60	389798	356289	1,557677937	0,164341767	51,32256447
29 / C37	0,2998	90	315821	282210	1,26205728	0,193923554	60,56070999
28 / C33	0,3001	120	428826	395114	1,713638344	0,148586637	46,44880176
27 / C29	0,2999	240	245368	211249	0,980518936	0,222022114	69,35878326
26 / C25	0,3000	600	193422	158085	0,772936706	0,242706329	75,84572795
25 / C21	0,3002	1800	36515	-2885	0,145918168	0,305204713	95,44005726

## ANEXO III – DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICA CAG CARBOMAFRA® 119 – 31 °C.

Temperatura	31 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real (mg.L-1)	CAG 119	Composto	<b>EE2</b>
Volume total			3,2		Responsável	

Curva de Calibração	
a	b
250243	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	A1	A corrigido	C (mg.L-1)	qt (mg.g-1)	% Remoção
35 / C11	0,2998	15	16839	0			
36 / C15	0,2999	1800	31032	0			
45 / C51	0,3001	15	681718	664879	2,724224054	0,047561741	14,86799831
44 / C47	0,3001	30	510002	493044	2,038027038	0,116158577	36,31165507
43 / C43	0,3001	45	574968	557890	2,297638695	0,090206062	28,19879078
42 / C39	0,2998	60	548597	531400	2,192257126	0,100841515	31,49196481
41 / C35	0,3000	90	513026	495591	2,050111292	0,114988871	35,93402213
40 / C31	0,3004	120	402773	385099	1,609527539	0,158835465	49,7022644
39 / C27	0,2998	240	382023	363395	1,526608137	0,16745082	52,29349572
38 / C23	0,3003	600	141775	120285	0,566549314	0,263081987	82,29533394
37 / C19	0,3001	1800	24257	-6775	0,09693378	0,310203221	96,97081936

## ANEXO IV – DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICA CAG CARBOMAFRA® 141S – 18 °C.

Temperatura	18 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real (mg.L-1)	CAG 141-S	Composto	
Volume total			3,2		Responsável	

Curva de Calibração	
a	b
250243	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	A1	A corrigido	C (mg.L-1)	qt (mg.g-1)	% Remoção
62 / C12	0,3005	15	27388	0			
63 / C16	0,2998	1800	30850	0			
72 / C52	0,2997	15	622038	594650	2,485735865	0,071497911	22,32075423
71 / C48	0,3004	30	595171	567754	2,378372222	0,082053373	25,67586806
70 / C 44	0,3000	45	505588	478142	2,020388183	0,117961182	36,86286929
69 / C40	0,2999	60	487194	459719	1,946883629	0,125353422	39,15988659
68 / C36	0,3002	90	428496	400963	1,712319625	0,148668925	46,49001171
67 / C32	0,2997	120	412832	385240	1,649724468	0,155182736	48,44611038
66 / C28	0,2999	240	238436	210612	0,952817861	0,224793145	70,22444184
65 / C24	0,3001	600	33634	5111	0,134405358	0,306457312	95,79983256
64 / C20	0,2997	1800	36987	6137	0,147804334	0,305525092	95,38111456

## ANEXO V – DADOS EXPERIMENTAIS ISOTERMA CAG CARBOMAFRA® 119 – 5 °C.

Temperatura	05 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150	Curva de Calibração	
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real (mg.L-1)	CAG 119	Composto		<b>a</b>	<b>b</b>
Volume total			3,2		Responsável		315604	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	% Sol inicial	A1	A corrigido	Ce (mg.L-1)	qe (mg.g-1)	% Remoção
1	0,2997	600	0%	33963	0			
2	0,3002	600	10%	38305	4342	0,121370452	0,019849722	62,07173388
3	0,3003	600	20%	50601	16638	0,160330668	0,047919014	74,9483332
4	0,3004	600	30%	62366	28403	0,197608395	0,076137644	79,41579215
5	0,3000	600	40%	81788	47825	0,259147539	0,102085246	79,75409849
6	0,3004	600	50%	91105	57142	0,288668711	0,130958518	81,95820554
7	0,3001	600	60%	119802	85839	0,379595949	0,153989075	80,22937764
8	0,2997	600	70%	126950	92987	0,402244585	0,183959501	82,04265246
9	0,3005	600	80%	156992	123029	0,497433493	0,205913462	80,5690042
10	0,3003	600	90%	184899	150936	0,585857594	0,229185056	79,65772244
11	0,3005	600	100%	210202	176239	0,666030849	0,25297529	79,18653598

## ANEXO VI – DADOS EXPERIMENTAIS ISOTERMA CAG CARBOMAFRA® 119 – 18 °C.

Temperatura	18 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150	<b>Curva de Calibração</b>	
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real (mg.L-1)	CAG 119	Composto		<b>a</b>	<b>b</b>
Volume total			3,2		Responsável		315604	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	% Sol inicial	A1	A corrigido	Ce (mg.L-1)	qe (mg.g-1)	% Remoção
12	0,2996	600	0%	35658	0			
13	0,3004	600	10%	38365	2707	0,121560563	0,01981752	62,01232399
14	0,2995	600	20%	47977	12319	0,152016451	0,048879821	76,24742953
15	0,3001	600	30%	48311	12653	0,153074739	0,080665638	84,05471466
16	0,3000	600	40%	75254	39596	0,23844438	0,104155562	81,37153284
17	0,2999	600	50%	97551	61893	0,309093041	0,129133741	80,68168496
18	0,3005	600	60%	86407	50749	0,273782969	0,16434779	85,74047039
19	0,2999	600	70%	105749	70091	0,33506863	0,190556656	85,041579
20	0,3002	600	80%	137134	101476	0,434512871	0,212407108	83,02684099
21	0,2995	600	90%	204521	168863	0,648030443	0,223569572	77,49894294
22	0,2995	600	100%	178649	142991	0,566054296	0,263834294	82,31080325

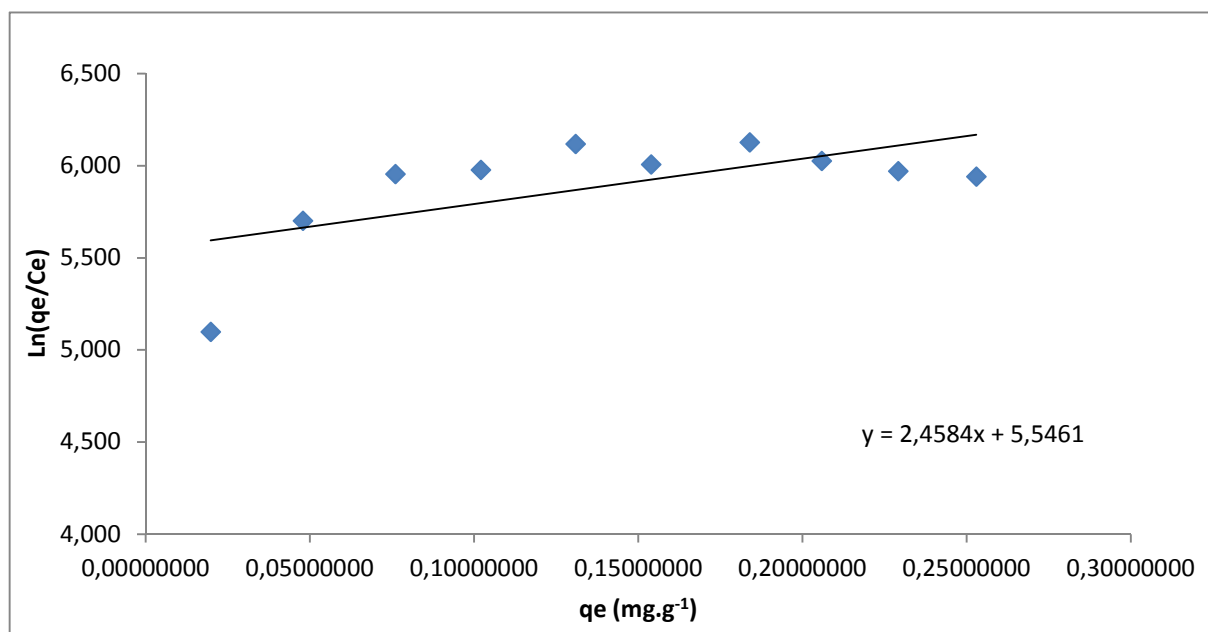
## ANEXO VII – DADOS EXPERIMENTAIS ISOTERMA CAG CARBOMAFRA® 119 – 31 °C.

Temperatura	31 °C	Concentração inicial da solução		Adsorvente	Rotação	150	Curva de Calibração	
Volume p/ adsorção (L)	0,03	Teórica	Real (mg.L-1)	CAG 119	Composto		<b>a</b>	<b>b</b>
Volume total			3,2		Responsável		315604	0

Amostra	Massa adsorvente (g)	Tempo (s)	% Sol inicial	A1	A corrigido	Ce (mg.L-1)	qe (mg.g-1)	% Remoção
23	0,2995	600	0%	36226	0			
24	0,3001	600	10%	40293	4067	0,127669485	0,019226643	60,10328608
25	0,2999	600	20%	49958	13732	0,158293304	0,048186732	75,26667121
26	0,3000	600	30%	57197	20971	0,181230276	0,077876972	81,12184626
27	0,3001	600	40%	65533	29307	0,207643122	0,107199954	83,77788106
28	0,2998	600	50%	68824	32598	0,218070747	0,138285115	86,37057832
29	0,3000	600	60%	97111	60885	0,307698888	0,161230111	83,97401622
30	0,2998	600	70%	90469	54243	0,286653528	0,195464957	87,20296751
31	0,2997	600	80%	176249	140023	0,55844983	0,200355372	78,18555353
32	0,3004	600	90%	191664	155438	0,607292683	0,226968108	78,9134485
33	0,3002	600	100%	166816	130590	0,528561108	0,266965912	83,48246537

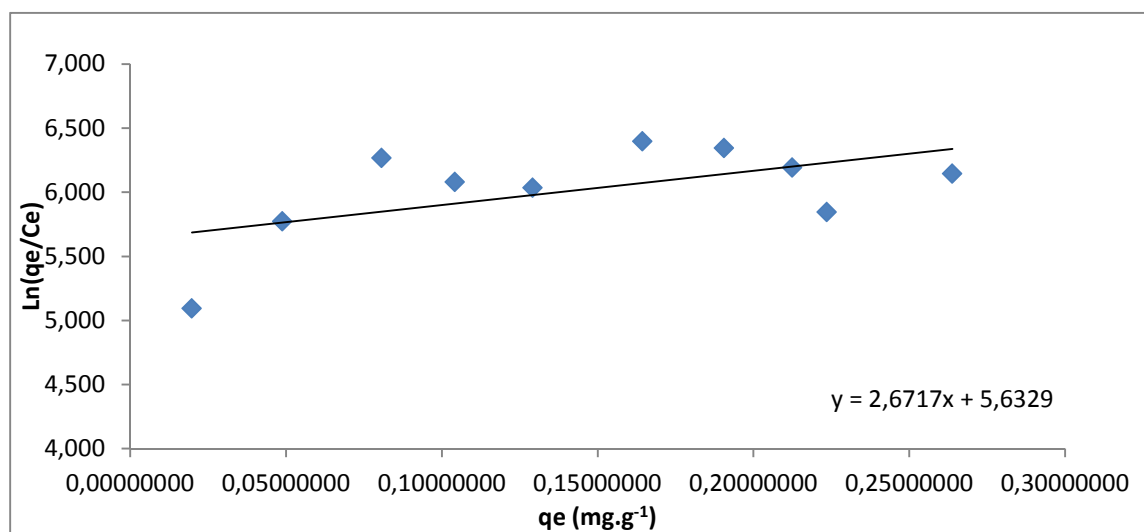
## ANEXO VIII – TERMODINÂMICA CAG CARBOMAFRA® 119 – 5 °C

Dados a 05 °C		
Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	Ln(qe/Ce)
0,121370452	0,01984972	5,097
0,160330668	0,04791901	5,700
0,197608395	0,07613764	5,954
0,259147539	0,10208525	5,976
0,288668711	0,13095852	6,117
0,379595949	0,15398908	6,006
0,402244585	0,18395950	6,125
0,497433493	0,20591346	6,026
0,585857594	0,22918506	5,969
0,666030849	0,25297529	5,940



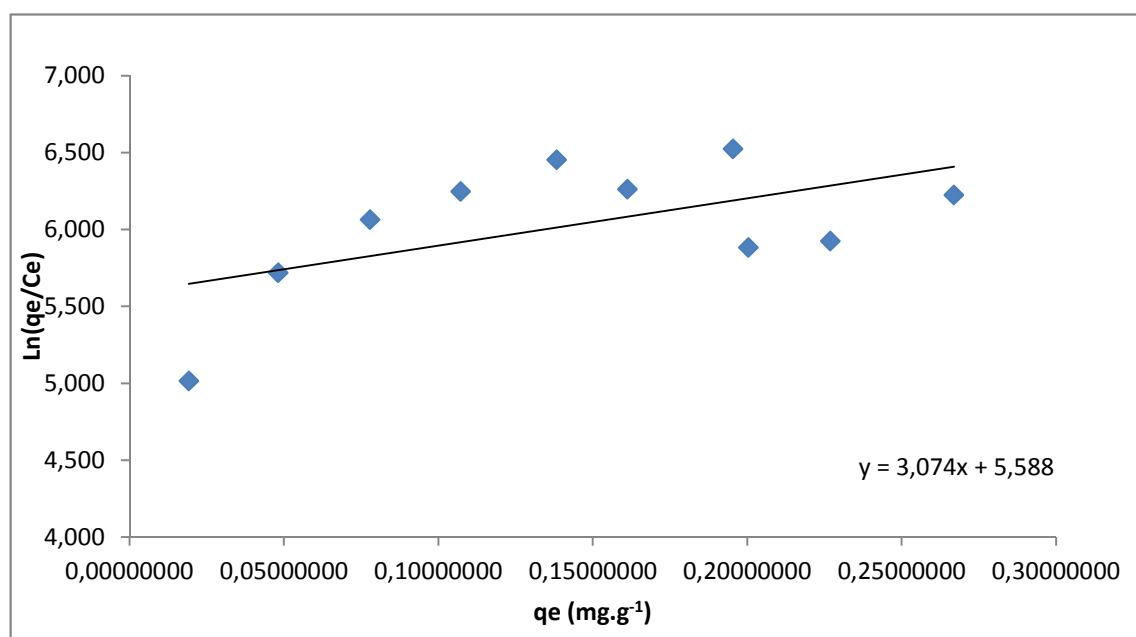
## ANEXO IX – TERMODINÂMICA CAG CARBOMAFRA® 119 – 18 °C

Dados a 18 °C		
Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	Ln(qe/Ce)
0,121560563	0,01981752	5,094
0,152016451	0,04887982	5,773
0,153074739	0,08066564	6,267
0,23844438	0,10415556	6,080
0,309093041	0,12913374	6,035
0,273782969	0,16434779	6,397
0,33506863	0,19055666	6,343
0,434512871	0,21240711	6,192
0,648030443	0,22356957	5,844
0,566054296	0,26383429	6,144



## ANEXO X – TERMODINÂMICA CAG CARBOMAFRA® 119 – 31 °C

Dados a 31 °C		
Ce (mg L <sup>-1</sup> )	qe (mg g <sup>-1</sup> )	Ln(qe/Ce)
0,127669485	0,01922664	5,015
0,158293304	0,04818673	5,718
0,181230276	0,07787697	6,063
0,207643122	0,10719995	6,247
0,218070747	0,13828512	6,452
0,307698888	0,16123011	6,261
0,286653528	0,19546496	6,525
0,55844983	0,20035537	5,883
0,607292683	0,22696811	5,924
0,528561108	0,26696591	6,225



## ANEXO XI – TERMODINÂMICA CAG CARBOMAFRA® 119 °C – ADSORÇÃO EE2

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	K <sub>0</sub> (pelo gráfico Ln (qe/Ce) versus qe)
5	278,15	267,20
18	291,15	279,47
31	304,15	256,24

Resultados de acordo com Van'tHoff				
$\Delta G^0$ (kJ/mol)	LN (K <sub>0</sub> )	1/T	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol K)
-12,92	5,588	0,003595	-1,08	42,76
-13,64	5,633	0,003435		
-14,03	5,546	0,003288		

