

**UNIVERSIDADE DE SOROCABA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS TECNOLÓGICOS E
AMBIENTAIS**

Márcia Regina Teles Bovo

**REMOÇÃO DE ESTROGÊNIO DE ÁGUAS TRATADAS DESTINADAS AO
CONSUMO HUMANO, POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE
COCO: ESTUDO DE CASO COM 17- α -ESTRADIOL E 17- β -ESTRADIOL**

**Sorocaba/SP
2018**

Márcia Regina Teles Bovo

REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS DE ÁGUAS TRATADAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO, POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO: ESTUDO DE CASO COM 17- α -ESTRADIOL E 17- β -ESTRADIOL

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Processos Tecnológicos e Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Victor Manuel Cardoso Figueiredo Balcão

**Sorocaba/SP
2018**

Ficha Catalográfica

B781r Bovo, Márcia Regina Teles
Remoção de estrogênios de águas tratadas destinadas ao consumo humano, por adsorção em carvão ativado de casca de coco : estudo de caso com 17- α -estradiol e 17- β -estradiol / Márcia Regina Teles Bovo. – 2018.
96 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Manuel Cardoso Figueiredo Balcão
Dissertação (Mestrado em Processos Tecnológicos e Ambientais)
– Universidade de Sorocaba, Sorocaba, SP, 2018.

1. Água. 2. Água – Purificação. 3. Carbono ativado. 4. Adsorção.
5. Cromatografia a líquido de alta eficiência. 6. Água – Estações de tratamento. I. Balcão, Vitor Manuel Cardoso Figueiredo, orient. II. Universidade de Sorocaba. III. Título.

Márcia Regina Teles Bovo

REMOÇÃO DE ESTROGÊNIO DE ÁGUAS TRATADAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO, POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO: ESTUDO DE CASO COM 17- α -ESTRADIOL E 17- β -ESTRADIOL

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba.

Aprovado em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Victor Manuel Cardoso Figueiredo Balcão
Universidade de Sorocaba

Prof. Dr. José Martins de Oliveira Júnior
Universidade de Sorocaba

Prof. Marta Maria Duarte Carvalho Vila
Universidade de Sorocaba

Dedico este trabalho ao meu marido
e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me dar forças nos momentos mais difíceis.

Ao meu marido, por estar presente nos momentos mais difíceis, pela compreensão, pelo ombro amigo e por sempre me apoiar nos meus estudos.

À minha família, pelo apoio, compreensão e paciência.

Ao meu orientador, Professor Doutor Victor Manuel Cardoso Figueiredo Balcão, por ter me escolhido para orientar, pela dedicação, otimismo, empenho e paciência para tornar esse trabalho uma realidade.

Às alunas de graduação em Engenharia Química, agora já Engenheiras, Beatriz P. Toledo e Mariana A. Polifemi, por participarem ativamente dessa pesquisa, pelo empenho e dedicação.

Aos Professores Me. Edgard Robles Tardelli e Ma. Ana C. O. Plens, por participarem dessa pesquisa e por toda a contribuição e ensinamentos transmitidos.

À Prof.^a Ma. Valeria Campos Orsi, pela dedicação, ensinamentos, participação ativa e paciência.

Aos técnicos de laboratório Renan Angrizani e Ma. Thaísa Borim Pickler, pelo suporte na realização dos experimentos.

À Universidade de Sorocaba, por permitir que esse trabalho de pesquisa se tornasse uma realidade, por ceder material, suporte, laboratórios e equipamentos.

Aos demais professores e colegas, por fazerem parte dessa caminhada, tornando-a ainda melhor.

Ao Instituto de Química da Unicamp, pela usinagem do sistema utilizado nos ensaios de adsorção.

A todos os demais que, de alguma forma, foram de grande importância e valia para que eu chegasse até aqui, e que não foram nominalmente citados.

A todos, muito obrigada!

“Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado,
mas nada pode ser modificado até que seja enfrentado”

Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

Hormônios e fármacos são excretados tanto por seres humanos como por animais, contaminando o solo e as águas. Os tratamentos convencionais de esgotos não removem essas substâncias, que acabam chegando às águas de abastecimento, sendo que muitas dessas substâncias continuam bioativas e podem gerar diversos problemas de saúde. O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo propor uma opção para a remoção por adsorção dos hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol de águas destinadas ao consumo humano, através do uso de carvão ativado de casca de coco, bem como identificar e quantificar essas substâncias. A represa do Ferraz e a Estação de Tratamento de Água do SAAE localizadas no bairro Éden, em Sorocaba/SP, responsáveis pelo abastecimento do bairro Éden e bairros adjacentes, foram escolhidas para realização desse estudo. As 72 amostras de água coletadas, tanto entre água bruta proveniente da represa como durante as etapas de tratamento e reserva, não acusaram a presença dos dois hormônios em estudo quando analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), apresentando-se assim de boa qualidade em relação aos hormônios estudados. O sistema de adsorção com carvão ativado de casca de coco implementado primeiramente em escala laboratorial e, posteriormente escalonado para nível industrial, visando a aplicação na estação de tratamento de águas em questão, mostrou ser uma opção com potencial de integração no sistema de tratamento convencional de água.

Palavras-chave: Água. Tratamento de água. Disruptores endócrinos. 17- α -estradiol. 17- β -estradiol. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Carvão ativado de casca de coco. Adsorção.

ABSTRACT

Hormones and drugs are excreted by both humans and animals, contaminating the soil and water. Conventional sewage treatment does not remove these substances, which end up in the supply water, with many of these substances remaining bioactive and leading to various health problems. The aim of this research work was to propose an option for the removal by adsorption of the hormones 17- α -estradiol and 17- β -estradiol from waters destined for human consumption, by using activated carbon of coconut husk, as well as to identify and quantify these substances. The Ferraz Dam and the SAAE Water Treatment Plant located in the Éden district of Sorocaba/SP, responsible for supplying the Éden district and its neighborhood, were chosen for the study. The 72 water samples collected, between raw water from the dam, and during the stages of water treatment and reserve, did not reveal the presence of the two hormones under scrutiny when analyzed by High Performance Liquid Chromatography, presenting good quality in relation to the hormones studied. The adsorption system with activated carbon from coconut husk, firstly implemented at the laboratory scale and then scaled up to industrial level, aiming at a potential application in the aforementioned water treatment plant, proved to be an option with potential to be integrated in the conventional water treatment system.

Keywords: Water. Water treatment. Endocrine disruptors. 17- α -estradiol. 17- β -estradiol. High Performance Liquid Chromatography. Activated carbon of coconut husk. Adsorption.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

a	Expoente Adimensional
A	Área Transversal
b	Expoente Adimensional
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BR	Bomba de Recalque
c	Expoente Adimensional
°C	Graus Celsius
CA	Carvão Ativado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
C_e	Concentração do Adsorvato no Equilíbrio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
cP	Centipoise
d	Expoente Adimensional
D	Diâmetro
D_d	Densidade
D_{ab}	Difusividade do Solute (a) no Solvente (b)
$D_{ab,eff}$	Difusividade Efetiva
$D'_{ab,eff}$	Difusividade em Função da Porosidade
D_{ab,H_2O}	Difusividade do Solute (a) no Solvente (b)
$D_{ab,k}$	Difusividade do Solute por Knudsen
D_e	Coeficiente de Difusão Efetivo
D_k	Difusão de Knudsen
D_m	Coeficiente de Difusão Molecular
d_{poro}	Diâmetro do Poro
D_s	Difusão Superficial
d_{solute}	Diâmetro do Solute
e	Expoente Adimensional
EDCs	Desreguladores Endócrinos (<i>Endocrine Disruptor Chemicals</i>)
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EE2	17- α -etinilestradiol

E1	Estrona
E2 α	17- α -estradiol
E2 β	17- β -estradiol
f	Expoente Adimensional
F ₁ (φ)	Fator de Correção
F ₂ (φ)	Fator de Correção
g	Expoente Adimensional
GPS	<i>Global Positioning System</i>
H	Altura
h	Expoente Adimensional
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policlorados
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
i	Expoente Adimensional
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
K	Kelvin
K _a	Variáveis Primárias
K _b	Constante de Henry
K _c	Coeficiente de Transferência de Massa
K _L	Constante de Adsorção Dividido pela Constante de Dessorção
K ₁	Constante de Interação Adsorvato/Adsorvente
k ₁	Constante de Adsorção
k ₂	Constante de Dessorção
L	Comprimento
m	Massa
m _a	Variáveis Físicas Fundamentais Independentes
M	Massa Molar
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M _{H₂O}	Massa Molecular do Solvente
M _{soluto}	Massa Molecular do Solute
n	Número de Dimensões
P	Pressão Total
P _s	Pressão do Sistema
P ₀	Pressão Total Inicial
PCBs	Compostos Orgânicos Policlorados
pH pcz	Potencial Hidrogeniônico Ponto de Carga Zero

q	Quantidade de Solute Adsorvido por Grama de Adsorvente no Equilíbrio
q'	Fluxo do Fluido
q_{\max}	Capacidade Máxima de Adsorção (mg g^{-1})
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
r	Raio
Re	Número de Reynolds
SAAE	Serviço Autônomo de Água e Esgoto
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tempo
T	Temperatura
V	Volume
V_{benzeno}	Volume Atômico do Benzeno
V_C	Volume Atômico do Carbono
V_H	Volume Atômico do Hidrogênio
V_m	Volume Molar
V_o	Volume Atômico do Oxigênio
	Velocidade
ϵ	Porosidade
ϵ_p	Porosidade
θ	Fração da Superfície Coberta
μ	Viscosidade
τ_p	Fator de Tortuosidade
ρ	Densidade do Fluido
ρ_s	Massa Específica do Solute
\emptyset	Diâmetro da Coluna
φ	Diâmetro Reduzido do Poro
$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$	Parâmetro de Associação da Água
ΔE_A	Energia de ativação para Adsorção Química
ΔH_{fis}	Variação de Entalpia para Fisissorção
ΔL	Comprimento da Coluna
ΔP	Variação de Pressão
ΔH_{quim}	Variação de Entalpia para Quimissorção
π	Número de Pi

π_1	Grupo Adimensional 1
π_2	Grupo Adimensional 2
π_3	Grupo Adimensional 3

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do 17- α -estradiol.	21
Figura 2 -	Rota de Síntese do 17- β -estradiol a partir do colesterol.	22
Figura 3 -	Sistema endócrino feminino.	23
Figura 4 -	Principais rotas hormonais no meio ambiente.	24
Figura 5 -	Etapas do tratamento de esgotos no SAAE de Sorocaba/SP.	26
Figura 6 -	Diagrama do esquema de tratamento de águas visando a sua potabilização, utilizado no SAAE em Sorocaba/SP (ETA Éden).	28
Figura 7 -	Representação esquemática de uma partícula de carvão ativado.	33
Figura 8 -	Classificação de formato de poros.	33
Figura 9 -	Representação esquemática de adsorvato, adsortivo e adsorvente.	36
Figura 10 -	Curvas de energia potencial (modelo de Lenard-Jones) para os processos de quimissorção (Q) e fisissorção (F).	39
Figura 11 -	Tipos de isotermas de adsorção.	40
Figura 12 -	Componentes de um cromatógrafo líquido de alta pressão.	49
Figura 13 -	Carvão ativado de casca de coco.	54
Figura 14 -	Área de estudo dentro da represa do Ferraz.	56
Figura 15 -	Sistema de CLAE da Universidade de Sorocaba, utilizado nas análises das amostras de água.	59
Figura 16 -	Sistema desenvolvido para conter o carvão ativado de casca de coco nos estudos de adsorção.	60
Figura 17 -	Sistema montado para o estudo da adsorção dos dois estradióis promovida pelo carvão de casca de coco.	61
Figura 18 -	Proposta para implementação do sistema desenvolvido na estação de tratamento de águas.	62
Figura 19 -	Curvas de calibração para os hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol.	75
Figura 20 -	<i>Printscreen</i> do cromatograma resultante da análise por CLAE da amostra 20-3.	76
Figura 21 -	<i>Printscreen</i> de cromatograma resultante da análise por CLAE da solução contendo os hormônios padrão em estudo.	76
Figura 22 -	Fotomicrografias de MEV do carvão ativado de casca de coco.	78
Figura 23 -	Reconstrução tridimensional de uma partícula de carvão ativado de casca de coco, após análise tomográfica por raios-x.	79
Figura 24 -	Redução da concentração de cada hormônio no sobrenadante em função do tempo de adsorção.	81
Figura 25 -	Curvas normalizadas da concentração de cada hormônio no sobrenadante em função do tempo de adsorção.	81

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Sequência e pontos de coleta das amostras.	57
Quadro 2 -	Locais onde foram realizadas as coletas.	57
Quadro 3 -	Variáveis do processo de adsorção.	63
Quadro 4 -	Proporções utilizadas para os cálculos de escalonamento.	73
Quadro 5 -	Resultados dos ensaios de adsorção com bomba peristáltica a 5% da sua capacidade (vazão de 40 mL/min).	80
Quadro 6 -	Resultados dos ensaios de adsorção com bomba peristáltica a 50% da sua capacidade (vazão de 53 mL/min).	80
Quadro 7 -	Dimensões para construção do filtro de carvão ativado de casca de coco.	89

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Desreguladores endócrinos	18
2.1.1 Classificação	19
2.1.2 Hormônios	20
2.1.3 Esteroides	20
2.1.4 17- α -estradiol	21
2.1.5 17- β -estradiol	21
2.1.6 Poluição por estrogênios	23
2.2 Tratamento de esgotos	25
2.3 Tratamento de águas	27
2.4 Carvão ativado	29
2.4.1 Obtenção	29
2.4.2 Métodos de caracterização	31
2.4.3 pH do ponto de carga zero (pH pcz)	34
2.4.4 Grupos ácidos e básicos	34
2.4.5 Carvão ativado aplicado no tratamento de águas	35
2.5 Teoria da adsorção	35
2.5.1 O processo de adsorção	35
2.5.1.1 Adsorção física	37
2.5.1.2 Adsorção química	38
2.5.1.3 Comparação entre quimissorção e fisissorção	39
2.5.2 Isotermas de adsorção	39
2.5.2.1 Isoterma de adsorção de Langmuir	41
2.5.3 Cinética do processo de adsorção	44
2.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	48
2.6.1 Fases móveis	49
2.6.2 Fases estacionárias	50
2.6.3 Colunas	51
2.7 CLAE (HPLC) em análise de esteroides	51

3 OBJETIVOS	52
3.1 Objetivo geral	52
3.2 Objetivos específicos	52
4 MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1 Reagentes	53
4.1.1 Padrões analíticos	53
4.1.1.1 17- α -estradiol	53
4.1.1.2 17- β -estradiol	53
4.1.2 Carvão ativado de casca de coco	53
4.2 Identificação e quantificação de 17-α-estradiol e 17-β-estradiol na água bruta e tratada proveniente da represa do Ferraz, através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	54
4.3 Caracterização da área de estudo	55
4.3.1 Área da represa do Ferraz e ETA	55
4.4 Coleta e armazenamento das amostras	55
4.5 Construção das curvas de calibração	58
4.6 Análises cromatográficas	58
4.6.1 Preparação das amostras de água	58
4.6.2 Condições de separação cromatográfica	59
4.6.3 Sistema para adsorção em carvão ativado de casca de coco	59
4.7 Escalonamento do processo de adsorção	61
4.7.1 Propriedades dinâmicas e cinemáticas	66
4.7.1.1 Difusão em fase líquida	66
4.7.1.2 Difusão dos hormônios nos poros do carvão em estudo	66
4.7.1.3 Difusão efetiva no carvão ativado de casca de coco	67
4.7.1.4 Difusão efetiva por capilaridade	68
4.7.1.5 Número de Reynolds	70
4.7.1.6 Coeficiente de transferência de massa	71
4.7.1.7 Número de Sherwood e número de Schimidt	71
4.7.1.8 Equação de Ergun	72
4.7.1.9 Parâmetros geométricos	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75

5.1	Curvas de calibração	75
5.2	Identificação e quantificação dos hormônios em amostras de água bruta e água tratada	75
5.3	Análise microestrutural e morfológica do carvão ativado de casca de coco	77
5.4	Estudo da adsorção de 17-α-estradiol e 17-β-estradiol em carvão ativado de casca de coco	79
5.5	Proposta de implementação do sistema na ETA do Éden: cálculo das propriedades dinâmicas e cinemáticas	82
5.5.1	Difusão em fase líquida	83
5.5.2	Difusão dos hormônios nos poros do carvão em estudo	83
5.5.3	Difusão efetiva no carvão ativado de casca de coco	84
5.5.4	Difusão efetiva por capilaridade	84
5.5.5	Número de Reynolds	86
5.5.6	Coeficiente de transferência de massa	86
5.5.7	Número de Sherwood e número de Schmidt	87
5.5.8	Equação de Ergun	87
5.5.9	Parâmetros geométricos	87
6	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Esteroides hormonais e fármacos são excretados por animais e seres humanos, e no meio ambiente se tornam contaminantes do solo e da água. Quando se trata da água, muitos desses compostos passam incólumes pelo tratamento de esgotos e não são removidos, chegando assim às águas utilizadas para abastecimento público (YING; KOOKANA; RU, 2002).

No solo, a contaminação se dá através do lixo doméstico e dejetos aplicados como adubo, chegando assim às águas subterrâneas (YING; KOOKANA; RU, 2002). O tratamento convencional efetuado à água de abastecimento não consegue eliminar esses compostos, fazendo com que cheguem à população (LÓPEZ-SERNA et al., 2010).

Estudos apontam que a mistura desses compostos pode ser muito tóxica ao longo do tempo, afetando a saúde humana e os organismos aquáticos e terrestres e, tratando-se de estrogênios, esses continuam bioativos na natureza (LÓPEZ-SERNA et al., 2010).

Muitos desses compostos se enquadram no grupo dos desreguladores (ou disruptores) endócrinos. Esses desreguladores são substâncias que alteram o sistema hormonal e causam efeitos adversos à saúde (COSTER; VAN LAREBEKE, 2012).

Uma forma de eliminar esses compostos das águas pode ser através de adsorção em carvão ativado, o que representa um tratamento físico-químico popular e de baixo custo, sendo que o carvão pode ser produzido a partir de resíduos agrícolas que geralmente são descartados, e o seu uso visa a redução de compostos causadores de cor, odor, sabor, entre outros (NAMASIVAYAM; KAVITHA, 2002).

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende diretamente da sua microestrutura, está relacionada com as formas dos poros e a distribuição do tamanho de poros, pelo que tornam necessários estudos acerca dos compostos a serem adsorvidos e o uso de determinado tipo de carvão (CHIANG et al., 2001).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Desreguladores endócrinos

O crescimento populacional associado à crescente expansão dos centros urbanos, tem elevado a degradação da qualidade dos recursos hídricos, o que se deve ao aumento da contaminação pelos mais diversos tipos de substâncias. Nas regiões mais populosas, essa situação torna-se previsivelmente ainda mais preocupante (AMÉRICO et al., 2012).

Atualmente, agências de controle ambiental estão identificando um crescente número de contaminantes hormonais no meio ambiente, que por sua vez estão se tornando um grande problema de saúde pública. Os desreguladores endócrinos são, em sua grande maioria, persistentes no meio ambiente, facilmente transportados e acumulam-se no sedimento dos rios e no solo (COSTA et al., 2014). O acúmulo ao longo da cadeia trófica faz com que atinjam o topo da cadeia alimentar (AMÉRICO et al., 2012).

Tratando-se de animais, essas substâncias podem desregular a reprodução e o desenvolvimento e podem ainda, por sua vez, induzir irreversivelmente características sexuais femininas em peixes machos causando a esterilização dos mesmos, tendo como consequência uma redução ou extinção de espécies (FOX, 2001).

Os desreguladores endócrinos químicos (EDCs) estão sendo cada vez mais associados ao aumento da incidência de doenças não transmissíveis, como por exemplo doenças da tireóide, obesidade, diabetes e até alguns tipos de câncer. Vários tipos de EDCs podem interagir, por exemplo, com o sistema reprodutor feminino, desregulando-o e causando doenças. Entre os efeitos provocados pode-se citar puberdade precoce, síndrome dos ovários policísticos e falência ovariana prematura, sendo esses efeitos agudos ou crônicos (COSTA et al., 2014).

Os EDCs produzem seus efeitos nefastos através da ligação a receptores hormonais e fatores de transcrição, podendo também causar efeitos quando alteram a expressão de enzimas envolvidas na síntese e/ou catabolismo de esteroides. A mistura no organismo de EDCs com mecanismos de ação parecidos pode surtir efeitos

ainda não estudados, podendo, por exemplo, interagir e potencializar seus efeitos (COSTA et al., 2014).

A contaminação por EDCs tem um impacto direto na vida dos seres humanos, na preservação da biota e, principalmente, nos recursos hídricos (AMÉRICO et al., 2012).

O aparecimento dessas substâncias no meio ambiente tem despertado o interesse de pesquisadores (LOPES, 2010). A presença desses EDCs em águas representa um desafio as companhias de saneamento, em diversos países, é crescente a preocupação com relação ao limite seguro de concentração dessas substâncias, com objetivo de proteger a saúde humana e os ecossistemas naturais (BORGES, 2016).

2.1.1 Classificação

As substâncias disruptoras endócrinas podem ser naturais ou sintéticas, sendo classificadas como (BILA; DEZOTTI, 2007):

- Ⓢ Substâncias sintéticas utilizadas na agricultura e seus subprodutos, tais como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas;
- Ⓢ Substâncias sintéticas utilizadas nas indústrias químicas e seus subprodutos, tais como dioxinas, compostos orgânicos policlorados (PCBs), compostos orgânicos de estanho, retardantes de chama bromados, parabenos, alquilfenóis e seus subprodutos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), metais pesados, ftalatos e bisfenol A;
- Ⓢ Substâncias de origem natural, tais como fitoestrogênios (genistéina e metarresinol) e estrogênios naturais tais como 17- β -estradiol, estrona e estriol;
- Ⓢ Compostos sintéticos, tais como o 17 α -etinilestradiol.

2.1.2 Hormônios

Estrogênios como a estrona (E1), 17- β -estradiol (E2 β) e estriol, fazem parte dos hormônios sexuais produzidos de forma natural tanto por seres humanos como por animais. Para fins de contracepção, são produzidos diversos hormônios sintéticos como por exemplo o 17 α -etinilestradiol (EE2). Todos esses compostos possuem a capacidade de causar distúrbios endócrinos em organismos vivos, mesmo nos níveis nos quais são encontrados no meio ambiente (da ordem de ng L⁻¹) (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010).

Desregulação, ou disrupção, endócrina inclui qualquer tipo de efeito (adverso como por exemplo danificar um órgão endócrino, interagir com um receptor de hormônio, ou não adverso) no sistema endócrino. No sistema endócrino ocorrem pequenas alterações ao nível bioquímico ou celular, alterações essas que podem a longo prazo causar inúmeros danos. Ocorrem, de forma sistemática, alterações causadas por fatores ambientais naturais, e ainda inúmeras vezes pequenas perturbações provocadas pelos compostos antropogênicos descartados no meio ambiente sem provocar patologias. Tais consequências podem ainda manifestar-se em nível populacional (WANG et al., 2005).

Entre os estrogênios, os principais responsáveis pela desregulação endócrina são o 17- β -estradiol (responsável pelas características femininas) e o 17 α -etinilestradiol (utilizado em terapia de reposição hormonal e em pílulas com efeito contraceptivo) (FERREIRA, 2013).

2.1.3 Esteroides

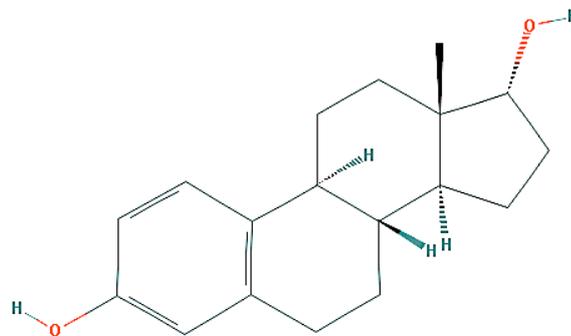
Os esteroides são compostos lipídicos que derivam do colesterol, e incluem os hormônios testosterona, estradiol, progesterona e cortisol (FOX, 2007). Tais compostos são lipofílicos e conseguem penetrar em suas células-alvo, sendo secretados por duas glândulas endócrinas, o córtex suprarrenal e as gônadas. Nas gônadas existe a secreção de esteroides sexuais, sendo que o córtex suprarrenal

secreta corticosteroides e também esteroides sexuais, porém em pequenas quantidades (FOX, 2007).

2.1.4 17- α -estradiol

O 17- α -estradiol (E2 α) (Figura 1), com a fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂, é utilizado em terapia de reposição hormonal, visando redução dos sintomas comumente apresentados durante a menopausa, tais como ondas de calor entre outros, auxiliando também na prevenção da osteoporose. Este esteroide é um isômero do 17- β -estradiol (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2017).

Figura 1 - Estrutura molecular do 17- α -estradiol.

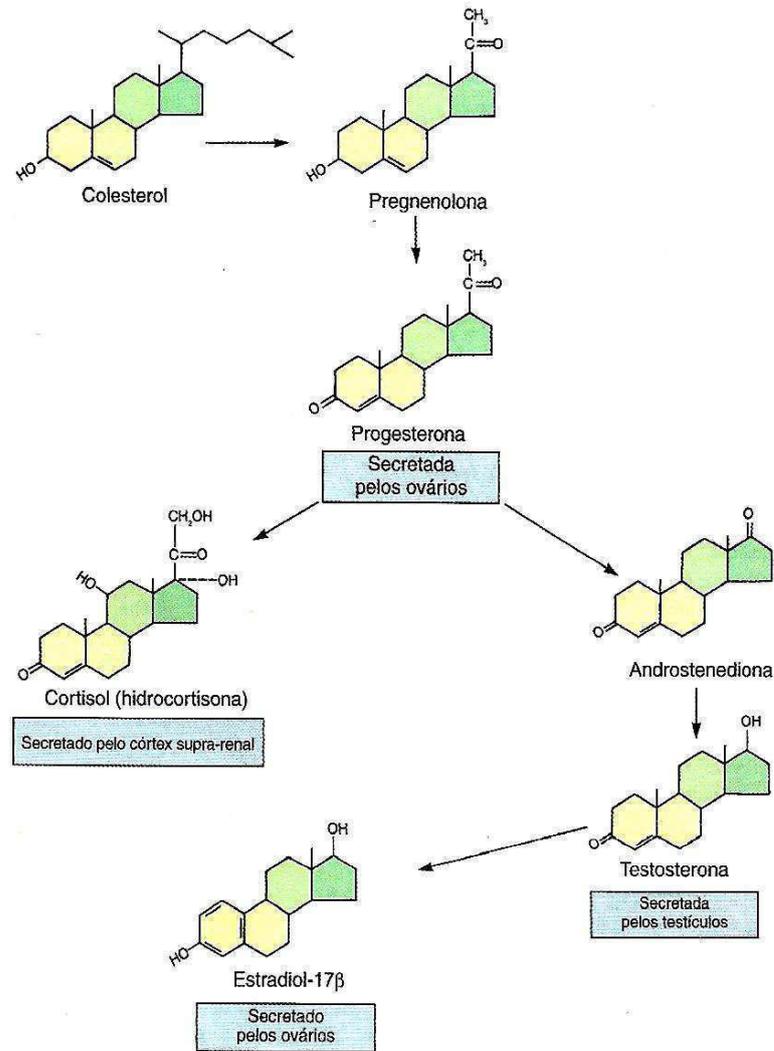


Fonte: NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (2017).

2.1.5 17- β -estradiol

O 17- β -estradiol (E2 β) derivado do colesterol, com a fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂, apresenta compostos semelhantes como indicado na Figura 2 (FOX, 2007; KOEPPEN; STANTON, 2009).

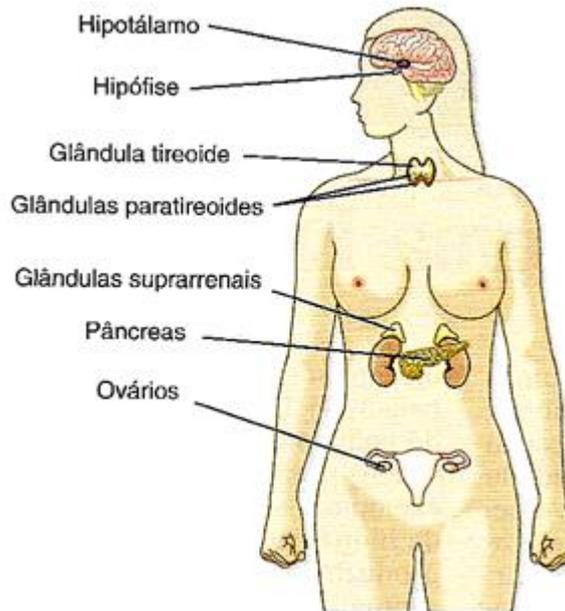
Figura 2 - Rota de síntese do 17- β -estradiol a partir do colesterol.



Fonte: FOX (2001).

O E2 β é formado no encéfalo, derivando da testosterona, acreditando-se que afete tanto o comportamento quanto a função endócrina. Pequenas quantidades deste hormônio também são produzidas nos testículos. Na mulher, o E2 β é produzido nos ovários, na placenta e nas glândulas mamárias, tendo como principais órgãos-alvo o sistema genital feminino e as próprias glândulas mamárias (Figura 3) (FOX, 2007; KOEPPEN; STANTON, 2009).

Figura 3 - Sistema endócrino feminino.



Fonte: KOEPPEN; STANTON (2009).

2.1.6 Poluição por estrogênios

Pode-se definir poluição como sendo a inserção de uma determinada substância no meio ambiente, causando perda dos benefícios de um determinado recurso ou degradação da saúde humana, da vida selvagem ou dos ecossistemas (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2012).

O despejo de poluentes nos sistemas aquáticos pode acontecer a partir de fontes pontuais (locais fixos, como tubulações de descarga de efluentes) e a partir de fontes difusas (ou não pontuais), por exemplo o escoamento superficial de águas pluviais e transferência desde a atmosfera até atingir o sistema aquático (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2012).

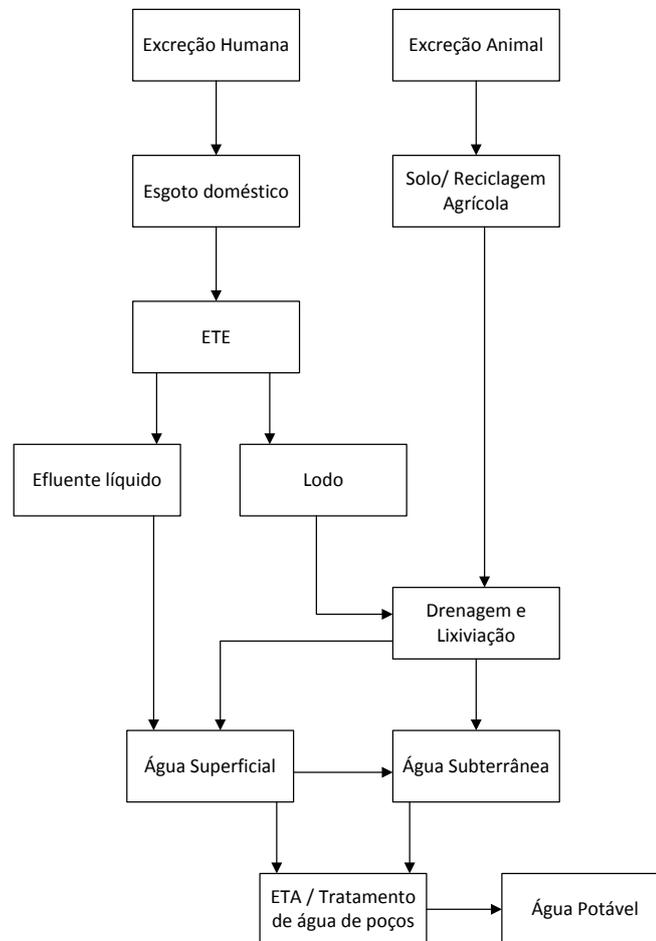
Qualquer sistema de esgotos sanitários despeja seus efluentes em corpos de água, de forma direta ou indireta, sendo esses por sua vez formados por águas de superfície ou de subsolo (JORDÃO; PESSÔA, 2011).

Humanos e animais excretam diariamente estrogênios através da urina e fezes que, dessa forma, atingem o meio ambiente pelo despejo de esgotos tratados nas

estações de tratamento de esgotos (ETEs) e unidades de disposição de estrume. As taxas de eliminação nas ETEs podem atingir entre 0-90% de eliminação, dependendo da forma em que se realiza o tratamento e do tempo de retenção de lodo e água. Tratando-se de animais, o estrume e a urina carregam para o solo os hormônios excretados podendo, dessa forma, atingir também a água de riachos, represas, entre outros, chegando assim às ETAs (estações de tratamento de água) (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010).

As rotas hormonais no meio ambiente podem ser melhor compreendidas por inspeção da Figura 4.

Figura 4 - Principais rotas hormonais no meio ambiente.



[Legenda: **ETE**, Estação de Tratamento de Esgoto; **ETA**, Estação de Tratamento de Água]

Fonte: Elaboração própria.

2.2 Tratamento de esgotos

O tratamento de esgotos consiste em adequar, de forma conveniente, os efluentes sanitários para posterior descarga nos corpos de água receptores, ou seja, proporcionar condições para que não causem impactos significativos. Os efluentes a serem lançados devem possuir as mesmas características físicas, químicas e biológicas do corpo receptor (BRITTO, 2004).

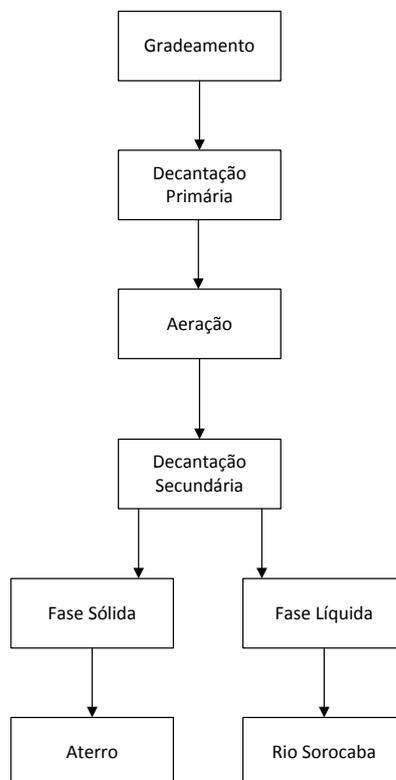
O lançamento indiscriminado de esgotos nos corpos de água, sem qualquer tratamento, acarreta vários problemas, nomeadamente o estabelecimento e propagação de doenças. O processo de tratamento de esgotos é composto por uma série de operações unitárias, sendo as principais (JORDÃO; PESSÔA, 2011):

- ☉ **Troca de Gás:** processo de adição de gás, por exemplo oxigênio ou ar, para criar ou manter condições aeróbias;
- ☉ **Gradeamento:** retenção de material flutuante ou matéria em suspensão, por exemplo remoção de sólidos grosseiros por peneiras ou grades de barras;
- ☉ **Sedimentação:** diminuição da capacidade de carreamento e de erosão, para que as partículas em suspensão sedimentem por ação da gravidade, por exemplo remoção de areia ou coagulação de sólidos;
- ☉ **Flotação:** diminuição de carreamento e aumento da capacidade de empuxo, por adição de agentes flotantes, remoção de sólidos menos densos que a água, tornando as substâncias mais leves que a água, subindo à superfície, e sendo retiradas por raspadores, por exemplo remoção de óleos e gorduras;
- ☉ **Coagulação química:** adição de substâncias coagulantes que se juntam aos materiais sedimentáveis, formando flocos que se precipitam, por exemplo a adição de cloreto férrico;
- ☉ **Precipitação química:** processo no qual substâncias adicionadas reagem com as substâncias presentes no esgoto, precipitando-as, por exemplo a adição de cal;

- ☉ **Filtração:** transferência de matéria em suspensão para grãos de areia ou outro material granular, por exemplo filtração lenta por leitos de areia;
- ☉ **Desinfecção:** inativação de (micr)organismos vivos infecciosos, por exemplo cloração;
- ☉ **Oxidação biológica:** decomposição de matéria orgânica contida no esgoto ou no lodo, por microrganismos que utilizam o oxigênio disponível, sob a forma dissolvida ou combinada com substâncias químicas, por exemplo digestão do lodo ou aeração do esgoto.

Na Figura 5 pode ver-se as etapas de tratamento de esgoto, realizado no SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba) em Sorocaba/SP.

Figura 5 - Etapas do tratamento de esgotos no SAAE de Sorocaba/SP.



Fonte: Elaboração própria, adaptado de: SOROCABA (SP). Prefeitura Municipal. Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba. **Esgoto**. Disponível em: < <http://www.saaesorocaba.com.br/esgoto/>> Acesso em: 25 nov. 2017.

2.3 Tratamento de águas

Os materiais que tornam a água impura e imprópria para consumo podem ser classificados como: materiais que flutuam, materiais em suspensão (bactérias, algas, protozoário, lodo), materiais dissolvidos, coloides (matéria orgânica, resíduos industriais) (MACÊDO, 2001 *apud* PEREIRA, 1979).

A potabilidade da água garante que ela pode ser bebida, ou seja, não é nociva à saúde. O tratamento visa alcançar os parâmetros para aceitabilidade da água tratada, como cor, turbidez, pH, algumas substâncias permitidas em determinadas concentrações e parâmetros microbiológicos. As principais etapas no tratamento da água, visando a obtenção de água potável, são descritas a seguir:

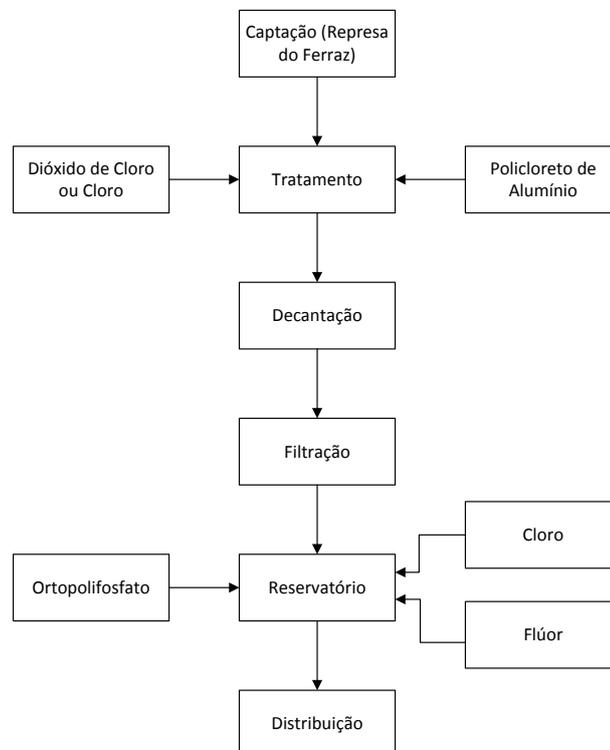
- Ⓢ **Coagulação:** mecanismo de neutralização parcial ou total de cargas, formação de coágulos de matéria suspensa, que posteriormente se juntam formando flocos maiores e mais densos (DI BERNARDO; DANTAS, 2005);
- Ⓢ **Desinfecção:** inativação de microrganismos patogênicos, incluindo bactérias, protozoários e vírus, além das (micro)algas, através do uso de agentes químicos ou físicos, por exemplo adição de cloro, dióxido de cloro ou ozônio, e dentre os agentes físicos temos por exemplo a radiação ultravioleta (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A desinfecção pode ser dividida em duas etapas: primária (inativação de microrganismos) e secundária (manutenção de residual no sistema de distribuição) (MIHELIC; ZIMMERMAN, 2012);
- Ⓢ **Sedimentação ou decantação:** remoção dos sólidos em suspensão que, após coagulados, sedimentam sob ação da gravidade com velocidade proporcional ao peso e tamanho da partícula, depositando-se no fundo dos decantadores, etapa que faz parte do processo de clarificação da água (MACÊDO, 2001);
- Ⓢ **Filtração:** remoção total ou parcial de cor e turbidez, remoção de flocos e sujidades remanescentes da decantação, como exemplo tem-se os filtros rápidos ou lentos constituídos por camadas filtrantes de materiais

de diferentes granulometrias (pedregulhos, areia), recobertos por uma única camada de carvão ativado (DI BERNARDO; DANTAS, 2005);

- Ⓢ **Fluoretação:** consiste numa complementação do tratamento, sendo que o objetivo desta etapa é evitar o aparecimento de cáries dentárias na população. São utilizados, por exemplo, fluoreto de cálcio (CaF_2) ou ácido fluorsilícico (H_2SiF_6) (MACÊDO, 2001).

Na Figura 6 pode ver-se um diagrama do esquema de tratamento de águas visando a sua potabilização, utilizado no SAAE (Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba) em Sorocaba/SP.

Figura 6 - Diagrama do esquema de tratamento de águas visando a sua potabilização, utilizado no SAAE em Sorocaba/SP (ETA Éden).



Fonte: Elaboração própria, adaptado de: SOROCABA (SP). Prefeitura Municipal. Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba. **Água**. Disponível em: <<http://www.saaesorocaba.com.br/agua/>> Acesso em: 25 nov. 2017.

2.4 Carvão ativado

Partículas sólidas porosas, também conhecidas como adsorventes, são utilizadas no processo de adsorção de contaminantes. Entre os adsorventes mais comuns, incluem-se a sílica gel, o carvão ativado, a alumina, as zeolítas sintéticas e inúmeros tipos de argilas. Um dos primeiros materiais utilizados como adsorvente foi o carvão ativado (KAST, 1985).

Carvão ativado (CA) é um material carbonoso, com estrutura não grafítica e forma microcristalina. Com o objetivo de aumentar a porosidade interna, esses materiais sofrem um tratamento químico. Quando ativado, o carvão passa a apresentar uma porosidade interna parecida com uma rede de túneis que se bifurcam, com canais menores, formando assim a estrutura característica deste material adsorvente. Os valores de área superficial do CA encontram-se geralmente entre 600 m²/g a 1200 m²/g, a sua composição é de 87-97% de carbono, podendo conter outras substâncias como enxofre, fósforo, oxigênio e nitrogênio (KAST, 1985).

A distribuição dos poros no CA depende do tipo de matéria prima e do processo utilizado na ativação. Estes adsorventes são amplamente utilizados para purificação, recuperação e remoção de diversos tipos de substâncias. A adsorção se faz primeiramente nos microporos, tendo assim os macroporos como canais para condução, sendo a principal característica do CA sua elevada superfície específica que, juntamente com o seu elevado volume de poros, permite adsorver substâncias orgânicas ou inorgânicas, tanto em fase líquida como em fase gasosa. Entre os principais parâmetros utilizados para especificação do CA, pode-se destacar o número de melaço ou descoloração, a porosidade, o índice de fenol, o número de iodo e o índice de azul de metileno (ZDRAVKOV et al., 2007).

2.4.1 Obtenção

De uma forma geral, qualquer material que possua alto teor de carbono em sua composição pode ser transformado em CA, por exemplo alguns tipos de resíduos, cascas de coco, carvões minerais, ossos de animais, coque, plásticos, sementes,

madeiras, entre outros. A escolha do material mais apropriado para a produção do CA leva em consideração o tipo de aplicação pretendido e o custo. Cada matéria-prima que se utiliza na produção do CA confere características específicas ao mesmo, o que o torna mais aceitável em determinado tipo de aplicação (ZDRAVKOV et al., 2007).

Os resíduos provenientes da agricultura são estudados para produção do CA devido à grande quantidade disponível, fácil acesso e baixo custo, quando comparado a outros materiais adsorventes (PINTO et al., 2013).

O processo de obtenção do CA abrange duas etapas principais: (i) carbonização da matéria prima e (ii) ativação do produto, que é realizada em atmosfera redutora. A carbonização é feita por decomposição térmica ou pirólise, sendo que essa decomposição ocorre em temperatura elevada, geralmente acima de 400 °C, em atmosfera inerte, usualmente com gases oxidantes. A carbonização visa três objetivos: remoção de material volátil, obtenção de estrutura porosa e ordenamento da estrutura compacta. Durante o processo de carbonização, a decomposição térmica da matéria orgânica libera produtos voláteis (CO, CO₂, H₂ e CH₄), restando do processo elementos minerais e um esqueleto carbonizado de massa fixa de carbono (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002). Esta etapa do processo confere ao material carbonizado muitos poros, extremamente finos, fechados e fracamente desenvolvidos, que constituem os espaços entre cristais elementares de grafite e possuindo área de superfície baixa em sua grande maioria, pelo que são praticamente inativos, sendo por isso necessária a sua ativação (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

Durante o processo de ativação (que pode ser física ou química), o carvão é submetido a um tratamento que resulta na formação de poros, fissuras e rachaduras. A temperatura constitui um fator importante durante a ativação, pois auxilia no controle da formação de microporos e mesoporos. Nesta fase ocorre o controle para formação de características tais como, distribuição de tamanhos de poros, resistência mecânica, área superficial específica, atividade química da superfície (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

A ativação física é comumente utilizada para carvões de base mineral e de casca de coco quando carbonizada. Este processo consiste na junção do carvão com oxigênio, utilizando-se normalmente vapor de água ou dióxido de carbono (CO₂), resultando num melhor desenvolvimento dos microporos. Estes gases atuam como oxidantes moderados na faixa de 1073 K a 1273 K. As partículas de carvão devem

ser mantidas em contato com os gases oxidantes, com a ativação a vapor a gerar microporos, tornando-o assim adaptado para adsorção de compostos orgânicos, minerais em fase líquida e minerais em fase gasosa (GIRGIS; EL-HENDAWY, 2002).

O processo de ativação química é mais comum para carvões de origem vegetal, produzidos a partir de madeira. Neste caso, o processo ocorre com a impregnação do carvão com agentes desidratantes, por exemplo ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, sendo posteriormente realizada a carbonização a temperaturas geralmente acima de 673 K. A etapa seguinte envolve a remoção do reagente químico com ácidos e, na sequência, é realizada a neutralização, pelo que desta forma a estrutura do carvão ativado é exposta (KAST, 1985).

Como referido por Kast (1985), os carvões ativados são, na forma comercial, vendidos de duas formas diferentes, em forma de pó (CAP) ou em forma granular (CAG):

- Ⓢ **CAG:** considerado o melhor absorvente na eliminação de compostos poluentes, como por exemplo subprodutos que derivam de processos de desinfecção (incluindo os trihalometanos), compostos clorados, compostos aromáticos, compostos poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, matéria orgânica de origem natural, substâncias causadoras de cor, odor e sabor na água; seu tamanho varia de 0,6 mm a 4 mm;
- Ⓢ **CAP:** o carvão ativado em pó permite uma adsorção mais rápida, seu uso tem objetivo igual ao do carvão ativado granular sendo recomendado para a preparação de suspensões; possui grandes poros e baixa superfície interna, e as suas partículas têm um tamanho em torno de 44 μm .

2.4.2 Métodos de caracterização

A classificação dos poros aparece descrita na literatura, incluindo várias categorias. O objetivo de cada uma dessas classificações é agrupá-los com base em

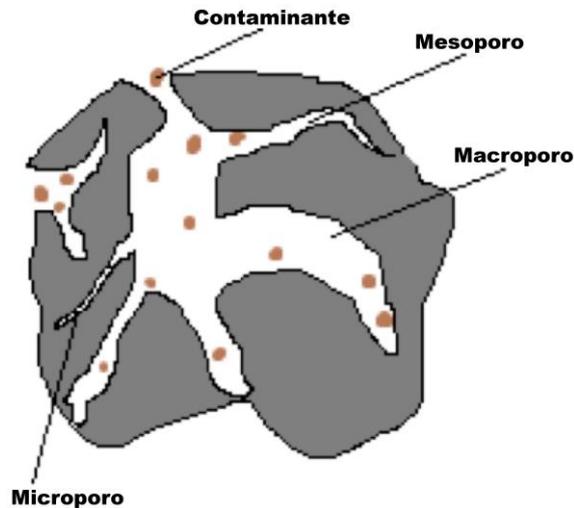
suas características comuns tais como estrutura, tamanho, acessibilidade, forma, entre outros (ZDRAVKOV et al., 2007).

Zdravkov et al. (2007) referem que, de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, os poros existentes num adsorvente podem ser classificados em função do seu diâmetro, em:

- Ⓢ **Macroporos:** diâmetro > 50 nm (normalmente são considerados sem importância para o processo de adsorção, tendo como principal função servirem como via de transporte);
- Ⓢ **Mesoporos:** $50\text{nm} < \text{diâmetro} < 2$ nm (importantes para a adsorção de moléculas grandes como por exemplo os corantes, proporcionando a maior parte da área superficial em adsorventes impregnados com produtos químicos);
- Ⓢ **Microporos:** diâmetro < 2 nm (compõem a maior parte da área superficial, proporcionando uma elevada capacidade de adsorção para moléculas de dimensões menores).

A Figura 7 ilustra a presença dos macroporos, mesoporos e microporos em uma partícula de carvão:

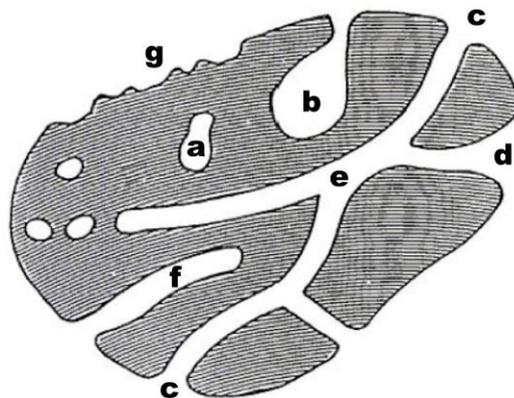
Figura 7 - Representação esquemática de uma partícula de carvão ativado.



Fonte: Elaboração própria.

Outra forma de classificação dos poros se refere ao formato dos mesmos, de suma importância, pois reflete-se diretamente na sua capacidade de adsorção, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Classificação de formato de poros.



[Legenda: **a**, poro fechado; **b**, **f**, poros abertos apenas em uma das extremidades; **c**, **d**, **g**, poros abertos; **e**, poro aberto em duas extremidades]

Fonte: ZDRAVKOV et al. (2007).

2.4.3 pH do ponto de carga zero (pH pcz)

O pH pcz, ou pH do ponto de carga zero, ocorre quando a superfície do carvão ativado está no valor neutro de pH. Quando ácidos, os carvões possuem valores de pH abaixo de 7, e quando básicos seu pH é superior a 7. Esta variável é de extrema importância num CA, já que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas, fazendo com que exista maior interação entre ambos. Quando as cargas do adsorvato e adsorvente são iguais, ocorre repulsão eletrostática, o que é prejudicial ao processo de adsorção (AYRANCI et al., 2005).

Quando o pH da superfície do carvão ativado é inferior ao pH pcz, a carga da sua superfície é positiva favorecendo a adsorção de ânions, enquanto que para valores de pH superiores ao pH pcz a carga da superfície é negativa favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO, 2014).

2.4.4 Grupos ácidos e básicos

Os grupos funcionais presentes na superfície do CA são tão importantes quanto a elevada área de superfície interna, sendo que os grupos funcionais de um adsorvente podem contribuir para o processo de adsorção retendo o adsorvato mais fortemente através de quimissorção, ou troca iônica. É possível que num CA possa ocorrer tanto quimissorção, nos locais formados através de grupos funcionais, quanto fisissorção nos poros. O processo de adsorção no CA depende da química da sua superfície, que por sua vez depende dos grupos funcionais orgânicos com oxigênio na sua superfície, grupos esses que determinam o caráter ácido-base de um CA (AYRANCI et al., 2005).

Os CAs podem apresentar uma grande variedade de grupos funcionais situados na sua superfície, como por exemplo grupos carboxílicos, fenólicos, pironas, entre outros (AYRANCI et al., 2005).

Os grupos ácidos conferem ao CA um caráter mais hidrofílico, o que facilita a interação com adsorvatos quando dissolvidos em meio aquoso. CAs com elevado teor de grupos ácidos têm normalmente valores de pH e pH pcz baixos. A basicidade da

superfície é associada por alguns pesquisadores tanto à presença de grupos funcionais do tipo cromeno e pirona, quanto aos locais da estrutura que atuam como bases de Lewis (AYGÜN et al., 2003).

Os grupos oxigenados na superfície de um CA podem ser caracterizados por uma única técnica analítica, porém podem ser determinados de forma razoável através de métodos qualitativos como a espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, espectroscopia de dessorção térmica, ou através de métodos quantitativos como por exemplo técnicas titulométricas e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002).

2.4.5 Carvão ativado aplicado no tratamento de águas

CAG: utiliza-se no tratamento da água visando a remoção de constituintes orgânicos e constituintes inorgânicos como o perclorato e o arsênio. O CAG é geralmente um componente dos filtros (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2012).

CAP: seu uso no tratamento da água objetiva a remoção de sabor e odor, que ocorrem de forma sazonal. O CAP é injetado na entrada da estação de tratamento e removido durante as etapas de sedimentação e filtração (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2012).

2.5 Teoria da adsorção

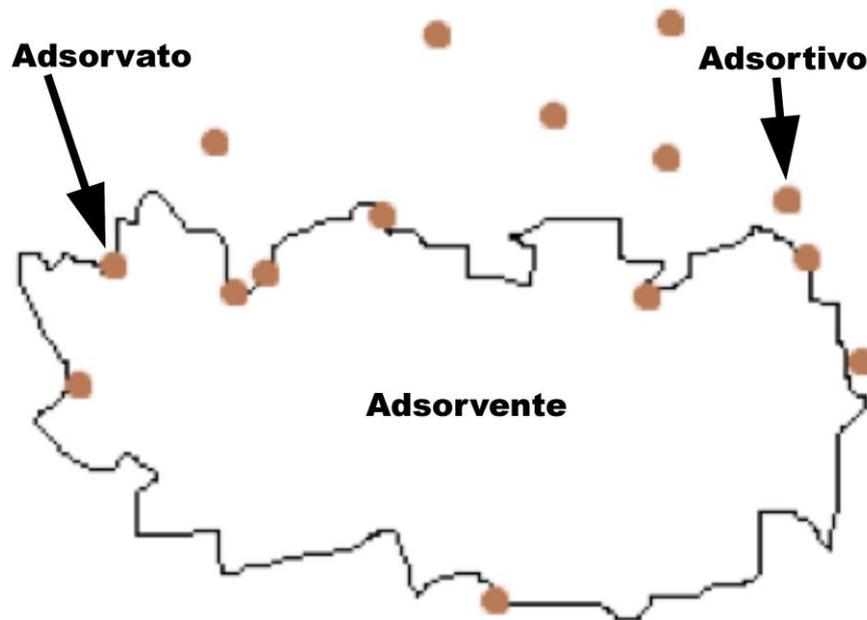
2.5.1 O processo de adsorção

A adsorção é o fenômeno em que moléculas presentes num fluido, gasoso ou líquido, se juntam de forma espontânea sobre uma determinada superfície sólida. Isto ocorre, pois, a superfície de um sólido ou líquido possui forças intermoleculares não balanceadas. Num processo de adsorção temos o adsorvato, o adsorvativo e o adsorvente, como descrito a seguir e representado na Figura 9 (AYGÜN et al., 2003).

Ⓢ **Adsorvato:** consiste numa substância no estado adsorvido;

- Ⓢ **Adsorvato:** consiste na substância que não está em contato com a superfície, substância a ser adsorvida;
- Ⓢ **Adsorvente:** material no qual se concretiza o processo de adsorção.

Figura 9 - Representação esquemática de adsorvato, adsorvato e adsorvente.



Fonte: Elaboração própria.

A adsorção é um processo que envolve vários fatores, tais como a natureza do adsorvente e condições do processo. Entre os principais fatores que influenciam o processo de adsorção, podemos citar: estrutura molecular, localização de grupos funcionais, moléculas de impureza, pH e temperatura (KAST, 1985).

Termodinamicamente, pode explicar-se o fenômeno de adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido através da energia livre de Gibbs, tratando-se de um processo exotérmico (SCHMAL, 2013).

A adsorção pode ser unimolecular (ou monomolecular) ou multimolecular; será unimolecular quando ocorre em apenas uma camada de moléculas, e multimolecular quando a adsorção ocorre em diversas camadas. O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com as forças de interação entre adsorvente e adsorvato. Assim, a adsorção pode ser classificada como adsorção física ou fisissorção, ou como adsorção química também chamada de quimissorção. As moléculas adsorvidas

permanecem no adsorvente graças à atuação de forças tais como ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e ligações do tipo dipolo-dipolo (AYGÜN et al., 2003).

2.5.1.1 Adsorção física

Quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido se apresentam maiores do que as forças de atração existentes entre as próprias moléculas do fluido, temos a adsorção física ou fisissorção (KAST, 1985). Este processo é caracterizado por um baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido. Neste modo de adsorção, pode ocorrer a formação de camadas moleculares sobrepostas e, dessa forma, a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas (SCHMAL, 2013).

Na adsorção física, moléculas presentes no fluido se aglomeram na superfície do sólido e, dessa forma, ocorre equilíbrio entre fluido, adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida, sendo que a energia liberada é relativamente baixa. Este modo de adsorção constitui o princípio de processos de separação ou de purificação. Devido à baixa energia de interação com a superfície do adsorvente e pelo fato de não existir energia de ativação envolvida no processo de adsorção, a adsorção física atinge de forma rápida o equilíbrio, sendo um processo reversível. As forças envolvidas são idênticas às forças de coesão, forças de van der Waals (KAST, 1985; SCHMAL, 2013).

Como principais características do processo de adsorção física, podemos referir que (i) é um processo em que não ocorre transferência de elétrons, sendo ocasionado por forças de van der Waals, fenômeno geral independente da espécie, (ii) a camada adsorvida pode ser removida quando utilizado vácuo à temperatura de adsorção, (iii) a formação de multicamadas realiza-se de forma lenta ou rápida e o adsorvente é pouco afetado, (iv) energia de ativação nula, e (v) é um processo que ocorre em todos os sólidos e gases (KAST, 1985; SCHMAL, 2013).

2.5.1.2 Adsorção química

Quimissorção, ou adsorção química, é o processo no qual ocorre uma efetiva troca de elétrons entre a molécula adsorvida e o sólido (adsorvente), sendo um processo que promove a formação de ligações químicas entre a superfície do sólido e o adsorvato presente, liberando energia como uma reação química. O processo de adsorção química é irreversível, ocorrendo em uma única camada, sendo necessários longos períodos de tempo para se atingir o equilíbrio especialmente a baixas temperaturas (KAST, 1985; SCHMAL, 2013).

Segundo Schmal (2013), o processo de quimissorção pode ser classificado em dois tipos, como se descreve em seguida.

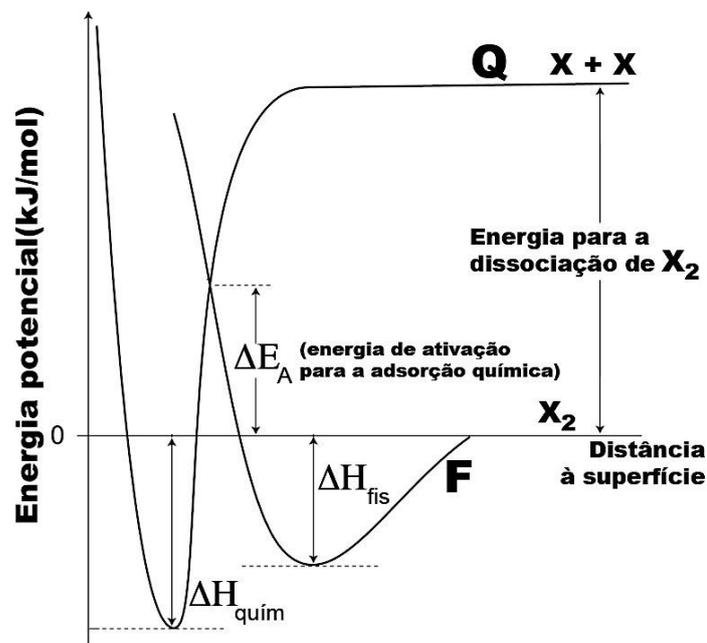
- Ⓢ **Quimissorção ativada**, quando a taxa de adsorção varia com a temperatura, com uma energia de ativação própria, seguindo a lei de Arrhenius;
- Ⓢ **Quimissorção não-ativada**, quando a adsorção ocorre rapidamente indicando uma energia de ativação considerada praticamente nula.

Como principais características da quimissorção podemos referir que (i) ocorre transferência de elétrons, (ii) é ocasionada por forças eletrostáticas e ligações covalentes, (iii) é um fenômeno seletivo e específico, (iv) a camada adsorvida é removida quando aplicado vácuo acima da temperatura de adsorção, (v) formam-se monocamadas, (vi) ocorre de forma instantânea e o adsorvente sofre modificação na superfície, (vii) energia de ativação maior do que zero, e (viii) para ocorrer depende tanto do gás como do sólido (KAST, 1985; SCHMAL, 2013).

2.5.1.3 Comparação entre quimissorção e fisissorção

Os fenômenos de quimissorção e fisissorção encontram-se ilustrados na Figura 10, através das curvas de energia potencial, quando moléculas se aproximam de uma determinada superfície, onde a curva F representa a adsorção física sobre um material e a curva Q representa a adsorção química (SCHMAL, 2013).

Figura 10 - Curvas de energia potencial (modelo de Lenard-Jones) para os processos de quimissorção (Q) e fisissorção (F).



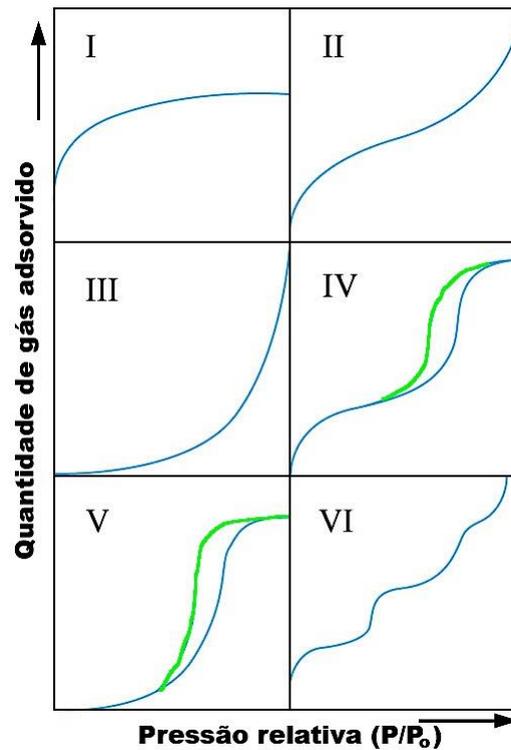
[Legenda: ΔH_{fis} , variação de entalpia para fisissorção; $\Delta H_{\text{quím}}$, variação de entalpia para quimissorção, Q, quimissorção; F, fisissorção]

Fonte: Adaptado de SCHMAL (2013).

2.5.2 Isotermas de adsorção

Através de experimentos, classificam-se as isotermas de adsorção em seis tipos característicos, tal como demonstrado na Figura 11 e descrito a seguir (SCHMAL, 2013).

Figura 11 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de SCHMAL (2013).

- ☉ A isoterma do tipo I representa a ocorrência de quimissorção, e tem como característica atingir a saturação a baixas pressões relativas, formando dessa forma uma monocamada completa. Isotermas do tipo I também são características de sólidos microporosos;
- ☉ Isotermas dos tipos II a VI são características de adsorção física: nas isotermas dos tipos II e III, a quantidade adsorvida tende para infinito quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à fisissorção em camadas múltiplas sobrepostas, ocorrendo em sólidos não-porosos ou macroporosos;
- ☉ As isotermas dos tipos IV e V correspondem, respectivamente, às isotermas II e III nas condições em que o sólido apresenta macro- ou mesoporos e a quantidade que foi adsorvida tende para um valor infinito (o qual, por sua vez, corresponde ao enchimento dos poros);
- ☉ A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não-porosas, representando adsorção camada a camada, sendo que a altura do

degrau formado no gráfico corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

2.5.2.1 Isoterma de adsorção de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir foi um dos primeiros, sendo o mais utilizado na representação de processos de adsorção. Este modelo apresenta como pressupostos (NASCIMENTO, 2014 *apud* LANGMUIR, 1916):

- Ⓢ Existência de número definido de locais de adsorção;
- Ⓢ Os locais de adsorção possuem energia equivalente;
- Ⓢ As moléculas adsorvidas não apresentam interação umas com as outras;
- Ⓢ A adsorção ocorre em monocamada;
- Ⓢ Para cada local de adsorção, apenas uma molécula é adsorvida.

A isoterma de Langmuir deriva da isoterma simples, que se baseia teoricamente nos seguintes pressupostos (ATKINS, 1999):

- Ⓢ A adsorção não ocorre além do revestimento de uma monocamada;
- Ⓢ A superfície é uniforme (microscopicamente) e os sítios de adsorção são equivalentes;
- Ⓢ A adsorção de uma molécula em um determinado sítio é independente da adsorção de outras moléculas em sítios vizinhos.

A Equação (1) representa o modelo de Langmuir:

$$q = \frac{q_{\max} K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (1)$$

onde q é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_1 é a constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}), e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

O modelo de Langmuir é melhor compreendido através das deduções matemáticas descritas por Nascimento (2014) (Equações de 2 a 6):

Quando um sistema atinge o equilíbrio a partir do contato da solução com o adsorvente, esse estado de equilíbrio representa um ponto em que a velocidade com que moléculas ou íons são adsorvidos é igual a velocidade com que as mesmas são desorvidas. Dessa forma, tem-se que a velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato (C_e) e, para a fração da área de superfície do adsorvente que está vazia ($1-\theta$), sendo θ a fração da superfície coberta, o que permite determinar a taxa de adsorção (Equação (2)).

$$\text{Taxa de adsorção} = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (2)$$

onde k_1 é a constante de adsorção, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e θ é a fração da superfície coberta.

Quando se admite que todos os locais da superfície do adsorvente possuem a mesma energia, k_1 tem o mesmo valor para todos os locais. Admitindo-se a formação de monocamada, a taxa de adsorção é proporcional a $(1-\theta)$, ou seja, a total adsorção se fará completa quando $\theta=1$. Podemos fazer o mesmo raciocínio para o processo de desorção (Equação (3)).

$$\text{Taxa de dessorção} = k_2 \quad (3)$$

onde θ é a fração da superfície coberta.

Estando o sistema em estado de equilíbrio, as duas taxas igualam-se (Equação (4)):

$$k_1 C_e (1 - \theta) = k_2 \quad (4)$$

onde k_1 é a constante de adsorção, C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), θ é a fração da superfície coberta e k_2 é a constante de dessorção.

Resolvendo em ordem a θ e representando-se $K_L = k_1/k_2$, obtém-se o valor de θ (Equação (5)).

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

onde C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}), θ é a fração da superfície coberta e K_L é igual a k_1/k_2 .

Se se trabalhar em termos de quantidade q , em vez de θ , desde que ambas sejam proporcionais, obtém-se a Equação (6).

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

onde q é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), K_L é igual a k_1/k_2 , C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e q_{\max} é uma outra constante que representa o valor máximo atingido por q quando existe aumento de C_e .

Portanto conclui-se que a cobertura de superfície θ é igual à relação q/q_{\max} e, portanto, $\theta=1$ quando $q=q_{\max}$. Desta forma, q_{\max} representa a situação em que todos os locais disponíveis para adsorção foram preenchidos, alcançando-se cobertura completa.

2.5.3 Cinética do processo de adsorção

A cinética do processo de adsorção é expressa como uma taxa de remoção do adsorvato em uma fase fluída, em relação ao tempo, envolvendo transferência de massa de componentes externos para o interior das partículas do adsorvente, devendo tais componentes externos passar pelos macroporos para regiões mais interiores. A cinética de adsorção pode ser descrita pelos seguintes processos: **(i) transferência de massa externa:** transferência de moléculas para a superfície externa da partícula, através da intervenção da camada de fluído envolvendo a partícula; **(ii) difusão no poro:** difusão de moléculas presentes no fluído para o interior dos poros; **(iii) difusão na superfície:** difusão das moléculas adsorvidas (NASCIMENTO, 2014).

A etapa inicial do processo de adsorção pode ser afetada pela agitação ou até mesmo pela concentração do adsorvato, sendo que um aumento na concentração do soluto pode acelerar a difusão para a superfície do sólido. Consegue-se a capacidade máxima de adsorção a partir da isoterma de adsorção em equilíbrio. A etapa seguinte é considerada determinante, em especial se tratando de adsorventes microporosos. Alterações na velocidade de adsorção podem derivar da temperatura inicial do adsorvato, tamanho das partículas, agitação, e distribuição de tamanhos de poro do material (NASCIMENTO, 2014).

Diversos processos envolvem reações catalíticas em que as cinéticas globais são circunscritas pela difusão intraparticular. A matriz geométrica do sólido poroso é determinante para o fenômeno difusivo, determinando a mobilidade do difundente (CREMASCO, 2002).

Difusão molecular (D_m): é uma difusão de poro ocasionada pela difusão de moléculas que ocorre no fluído para o interior dos poros. Este tipo de difusão tem como características (i) ocorrer em poros grandes e (ii) a difusão das moléculas ocorre como se não houvessem paredes de poros. A difusividade efetiva no poro (D_m) dependerá de fatores tais como as propriedades da matriz porosa, que envolvem porosidade (ϵ_p) e fator de tortuosidade (τ_p), como pode ser observado por inspeção da Equação (7) (NASCIMENTO, 2014).

$$D_e = D_m \frac{\epsilon_p}{\tau_p} \quad (7)$$

onde τ_p é calculado pela distância real percorrida no interior do poro dividido pelo diâmetro da partícula em questão e representa o fator de tortuosidade, ϵ_p é a porosidade, D_e é o coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-2}$) e D_m ($cm^2 s^{-1}$) é estimado de acordo com a equação de Wilke-Chang (Equação (8)), sendo que D_m representa o coeficiente de difusão molecular.

$$D_m = 7,40 \times 10^{-8} \left(\frac{2,6M^{0,5}T}{\mu V_m^{0,6}} \right) \quad (8)$$

onde μ é a viscosidade do solvente (cP), M é a massa molar do solvente ($g mol^{-1}$), T é a temperatura (K), V_m é o volume molar do soluto em sua temperatura normal de ebulição ($cm^3 mol^{-1}$). O valor 2,6 é adimensional e está relacionado ao solvente, recomendando-se o uso desse valor caso o solvente seja a água.

Difusão de Knudsen (D_k): A difusão de Knudsen ocorre quando o adsorvato entra em colisão com as paredes dos poros, sendo que neste caso essas colisões são mais frequentes que as colisões que ocorrem entre as moléculas. Isso ocorre se os poros forem estreitos (CREMASCO, 2002). O coeficiente de difusão (D_k) neste caso é dado pela Equação (9).

$$D_k = 9700r \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

onde r é o raio médio do poro (cm), T é a temperatura (K) e M a massa molar do adsorvato.

A difusividade efetiva pode ser expressa através da Equação (10) pois, de modo geral, a difusão de Knudsen se faz presente em simultâneo à difusão molecular.

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m} \quad (10)$$

onde D_e é o coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-2}$), D_k é a difusão de Knudsen e D_m representa o coeficiente de difusão molecular.

Difusão superficial (D_s): Consiste no transporte de moléculas por meio da camada adsorvada sobre a superfície do macroporo, sendo significativa quando se trata de espécies fortemente adsorvidas a baixas temperaturas, ocorrendo quando se forma uma espessa camada adsorvida que permita o transporte através dela. Tratando-se de poros pequenos, este modo de difusão torna-se mais significativo quando D_k também é significativo. Considerando equilíbrio linear, temos a Equação (11) (NASCIMENTO, 2014).

$$D_e = D_k + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) K_b D_s \quad (11)$$

onde K_b é a constante de Henry, D_e é o coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \text{s}^{-2}$), D_k é a difusão de Knudsen, D_s é difusão superficial, e ε_p é a porosidade.

Fluxo de Poiseuille: Ocorre em poros abundantemente grandes, quando submetidos a gradiente de pressão. Nesse caso, o fluxo é laminar e o coeficiente é dado pela Equação (12) (NASCIMENTO, 2014).

$$D_e = \frac{P_s r^2}{8\mu} \quad (12)$$

onde D_e é o coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \text{s}^{-2}$), r é o raio do poro, μ é a viscosidade do fluido, e P_s é a pressão do sistema.

Em geral, tratando-se de sistemas em fase líquida, a difusão molecular domina o processo difusivo, enquanto que para sistemas em fase gasosa temos a difusão de Knudsen e a difusão de superfície como mais relevantes. Em região de microporos, a resistência à difusão em sua maioria é responsável pela seletividade de forma. Na região intracristalina, diferentes interações moleculares podem levar a amplas diferenças na conduta cinética das espécies. Nesta região, dominam as implicações estéricas e interações de campo potencial entre molécula e condutos microporosos (NASCIMENTO, 2014).

2.6 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia consiste em um método físico-químico de separação. Nessa técnica separa-se uma amostra entre duas fases, sendo uma móvel e outra estacionária. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido, a fase móvel pode ser um líquido ou um gás. Sendo a fase móvel um líquido, temos a cromatografia a líquido, sendo um gás temos a cromatografia gasosa (CIOLA, 2003).

Pode ainda realizar-se a cromatografia em fluído supercrítico, quando se emprega um fluído supercrítico como fase móvel, porém essa técnica não se desenvolveu ainda em toda sua potencialidade (LANÇAS, 2016).

Na CLAE utilizam-se pequenas colunas cheias de resinas e uma fase móvel que é eluída em altas pressões. Esse tipo de cromatografia tem a capacidade de analisar diversos tipos de compostos, com agilidade, alta resolução, eficiência e sensibilidade (COLLINS, 2006).

As colunas utilizadas na CLAE são fechadas e reaproveitáveis centenas de vezes, embora sendo eficazes, oferecem, porém resistência à vazão da fase móvel, fazendo com que se perca carga, e por esse motivo utiliza-se um sistema de bomba de injeção com alta pressão para fazer com que a fase móvel migre com velocidade razoável através da coluna (COLLINS, 1997).

Os componentes de uma amostra se distribuem entre as duas fases, sendo que essa distribuição ocorre de acordo com a afinidade que possuem pelas mesmas; a amostra deslocada pela fase móvel flui através das partículas sólidas (estacionárias) (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

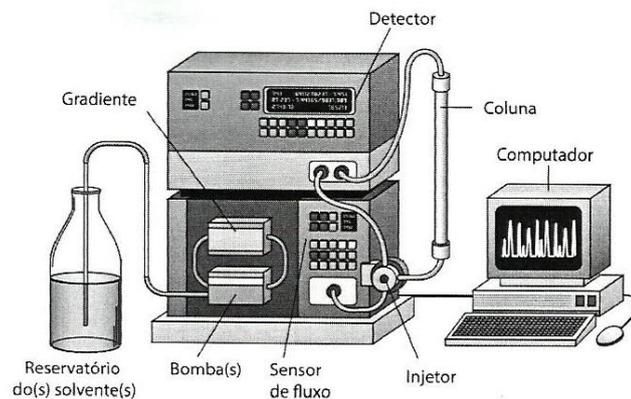
A cromatografia líquida, ao contrário da gasosa, não necessita da volatilidade dos compostos, mas da solubilidade na fase móvel, além de uma possível interação com a fase estacionária. Nesta técnica, os compostos analisados sofrem grande influência da fase estacionária, e suas propriedades são influenciadas pela fase móvel (CIOLA, 2003).

A CLAE permite a análise de inúmeras classes de compostos, dentre os quais podemos citar: proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, corantes, polissacarídeos, cátions, ânions, e compostos farmacêuticos (CIOLA, 2003).

Como principais vantagens do uso da CLAE (AQUINO NETO; NUNES, 2003), podemos citar (i) procedimento simples e razoavelmente rápido, (ii) permite maior resolução, automação de operações, registro da informação obtida, (iii) são requeridas pequenas porções de material, (iv) êxito na separação e isolamento de grupos de metais, (v) isolamento de frações isofuncionais, e (vi) isolamento de frações enriquecidas em certos analitos.

A Figura 12 mostra os principais componentes que constituem um cromatógrafo líquido de alta pressão.

Figura 12 - Componentes de um cromatógrafo líquido de alta pressão.



Fonte: Adaptado de LANÇAS (2016).

2.6.1 Fases móveis

A separação perfeita de misturas em cromatografia líquida depende do acoplamento de uma fase móvel correta e uma fase estacionária conveniente, sendo que a fase móvel deve ser líquida, podendo ser um solvente puro ou misturas de solventes (CIOLA, 2003). A fase móvel pode também ser chamada de eluente (LANÇAS, 2016).

Ciola (2003) destaca os principais fatores a ter em consideração na escolha da composição da fase móvel: (i) propriedades físico-químicas, que por sua vez afetam a solubilidade, a partição e a adsorção, afetando assim o processo de separação, (ii) propriedades físicas que comprometam a possibilidade de detecção, (iii) propriedades

físicas que atrapalhem o manuseio de partes como bombas, detectores e colunas, (iv) propriedades que possam comprometer a segurança (toxidez, inflamabilidade, etc.), e (v) custo.

A fase móvel deve apresentar as seguintes características (COLLINS, 1997): (i) ter alto grau de pureza ou ser de fácil purificação, (ii) dissolver a amostra sem causar decomposição de seus componentes, (iii) não decompor a fase estacionária, (iv) apresentar baixa viscosidade, (v) ter compatibilidade em relação ao tipo de detector empregado, e (vi) apresentar polaridade adequada, permitindo uma separação conveniente dos componentes presentes na amostra.

2.6.2 Fases estacionárias

A fase estacionária preenche um tubo (coluna) posicionado de forma vertical, a amostra a ser separada é depositada na extremidade superior da coluna, e o solvente escoia sobre a amostra através do sólido (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

Essa fase fixa, denominada de fase estacionária, possui componente de grande área superficial (LANÇAS, 2016).

Diversos materiais podem ser empregados como fase estacionária. Dentre eles destaca-se a sílica gel e seus derivados orgânicos, os copolímeros termorrígidos e infusíveis (CIOLA, 2003).

Dentre as principais fases estacionárias com grupos ligados à sílica, podemos citar como exemplos as cadeias carbônicas C₄, C₈ e C₁₈ (comprimento da cadeia alquila) (CIOLA, 2003):

C₄, grupo funcional butila; estrutura química: $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, principais usos: fase reversa (fase estacionária apresenta menor polaridade que a fase móvel) e separação de proteínas, etc.

C₈, grupo funcional octila; estrutura química: $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, principais usos: fase reversa, separação de peptídeos pequenos, proteínas, nucleosídeos, esteroides, fármacos polares, etc.

C₁₈, grupo funcional octadecila; estrutura química: $-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$, principais usos: separação de glicérides, ácidos graxos, ésteres, esteroides, prostaglandinas, etc.

2.6.3 Colunas

As colunas utilizadas em CLAE são constituídas por um pedaço de tubo de material inerte, com um diâmetro interno uniforme, produzidas por forma a resistir às pressões em que serão utilizadas. É comum o uso do aço inoxidável. A coluna deve possuir diâmetro interno preciso, pois as paredes internas podem exercer influência na eficiência da coluna (COLLINS, 1997).

As pré-colunas são utilizadas para proteger a coluna, pois amostras muito sujas podem danificá-la. A pré-coluna é uma coluna pequena, com o mesmo empacotamento ou similar da camada porosa utilizada na coluna, e possuem o mesmo diâmetro interno da coluna para que contenha as mesmas características de separação (COLLINS, 1997).

2.7 CLAE (HPLC) em análise de esteroides

A identificação de concentrações dos esteroides hormonais tem evoluído, a busca por exatidão na determinação dessas substâncias é evidente quando se tratam de baixas concentrações (VIEIRA; NAKAMURA; NOGUTI, 2002).

As análises em equipamento de CLAE trazem o alto grau de resolução, permitindo a separação de esteroides de maneira individual descartando o problema de coeluição, e apresentando a possibilidade de separação dessas substâncias apenas por modificações nos solventes utilizados durante o processo, ou alteração dos gradientes (VIEIRA; NAKAMURA; NOGUTI, 2002).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Identificar, quantificar os hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol de águas tratadas destinadas ao consumo humano, através de CLAE, e estudar a remoção desses estradióis através de adsorção em carvão ativado produzido a partir de casca de coco.

3.2 Objetivos específicos

- Identificar e quantificar as concentrações dos hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol na água bruta, durante a etapa de tratamento e na água tratada pelo SAAE de Sorocaba, utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Realizar estudo visando a remoção dos dois hormônios por adsorção, utilizando carvão ativado produzido a partir de casca de coco;
- Escalonar o sistema de adsorção para implementação em nível industrial.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

O acetonitrilo (grau CLAE) foi adquirido da empresa J. T. Baker (Center Valley PA, E.U.A.). A água utilizada em todas as etapas do trabalho de pesquisa foi ultra purificada num sistema Master System All (modelo MS2000, Gehaka, São Paulo/SP, Brasil) para uma resistividade final de cerca de 18.18 M Ω .cm e uma condutividade de 0.05 μ S.cm⁻¹, a fim de não interferir no resultado das análises.

4.1.1 Padrões analíticos

4.1.1.1 17- α -estradiol

O 17- α -estradiol foi adquirido da empresa farmacêutica Phito Fórmulas Farmácia de Manipulação Ltda. (Sorocaba/SP, Brasil) na quantia de 500 mg. Fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂, peso molecular 272,388 g.mol⁻¹, densidade 1,2 g.cm⁻³ e grau de pureza farmacêutico.

4.1.1.2 17- β -estradiol

O 17- β -estradiol foi adquirido do laboratório LGC Labor GmbH (Augsburg, Alemanha) na quantia de 500 mg. Fórmula molecular C₁₈H₂₄O₂, peso molecular 272,388 g.mol⁻¹ e densidade 1,2 g.cm⁻³ e grau de pureza 95,4%.

As características físico-químicas de ambos os hormônios são iguais, por serem isômeros.

4.1.2 Carvão ativado de casca de coco

O carvão ativado (Figura 13), obtido a partir de casca de coco, de granulometria igual a 1,775 nm (medida em equipamento Quantachrome Nova 1200, princípio da medida: Brunauer-Emmett-Teller (BET)), foi gentilmente cedido pela Universidade

Metodista de Piracicaba (UNIMEP – Piracicaba), através do Professor Me. Edgard Robles Tardelli.

Figura 13 - Carvão ativado de casca de coco.



Fonte: Elaboração própria.

4.2 Identificação e quantificação de 17- α -estradiol e 17- β -estradiol na água bruta e tratada proveniente da represa do Ferraz, através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para a identificação e quantificação dos hormônios em estudo, 17- α -estradiol e 17- β -estradiol, tanto na água captada como na água tratada pelo SAAE de Sorocaba, proveniente da represa do Ferraz, coletou-se nessa etapa um total de 72 amostras dentre água bruta e água tratada na Estação de Tratamento de Água (ETA – Eng. Celso Eufrásio Monteiro), localizada no bairro Éden (Sorocaba-SP). Analisaram-se as amostras nos laboratórios PhageLab (Laboratório de Biofilmes e Bacteriófagos da UNISO) e Lapetox (Laboratório de Pesquisas Toxicológicas da UNISO), situados no Campus Cidade Universitária Prof. Aldo Vannucchi, Universidade de Sorocaba, Sorocaba, São Paulo.

4.3 Caracterização da área de estudo

4.3.1 Área da represa do Ferraz e ETA

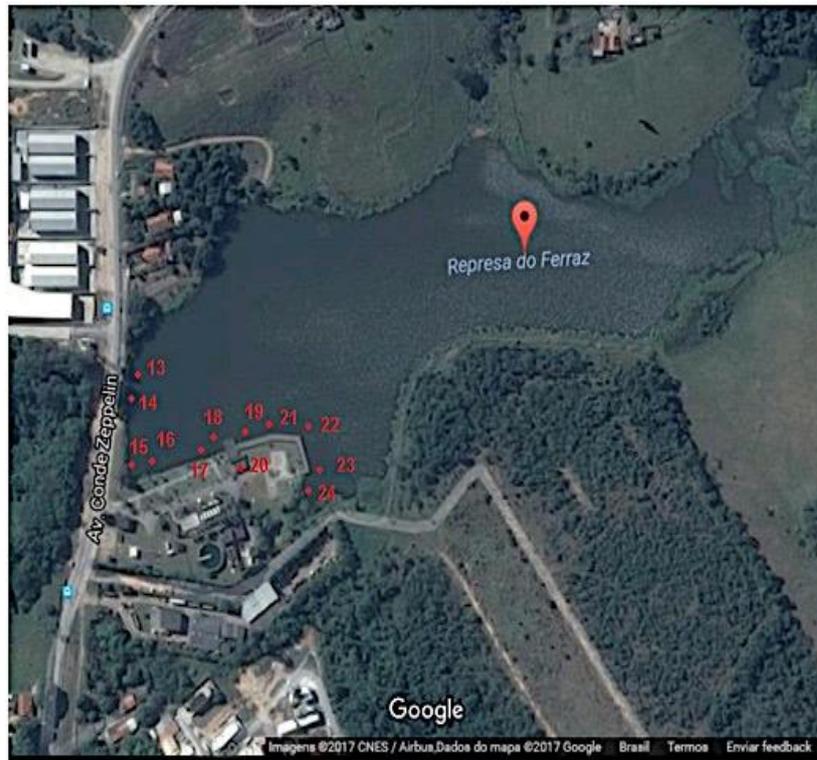
A represa do Ferraz fica localizada no bairro Éden, Avenida Conde Zeppelin, juntamente com a Estação de Tratamento no número 700. A estação funciona 24 horas por dia todos os dias do ano, abastecendo o bairro Éden e bairros adjacentes com água tratada. A região onde se localizam a estação e a represa abrange uma mistura de áreas rurais, industriais e residenciais.

As principais fontes de abastecimento da Represa do Ferraz são provenientes das águas represadas do ribeirão Pirajibu-Mirim e córrego dos Ferraz. A estação de tratamento localizada junto à represa entrou em funcionamento no ano de 1982.

4.4 Coleta e armazenamento das amostras

Escolheram-se pontos para a coleta das amostras de água de modo a abranger tanto a represa do Ferraz em locais de possível acesso como o tratamento para preparo da água para consumo humano que é realizado na ETA do Éden, o que gerou 24 pontos distintos entre água bruta (12 pontos) (Figura 14) e água tratada (12 pontos).

Figura 14 - Área de estudo dentro da represa do Ferraz.



Fonte: Elaboração própria, adaptado de: GOOGLE Earth. Represa do Ferraz. Disponível em: <<https://earth.google.com/web/@-23.42709325,-47.4053702,567.64094505a,959.86634934d,35y,0h,45t,0r/data=CIYaVBJMCiUweDk0Y2Y1ZWZmNGY0YjNhMTE6MHg3Yjc1ZmFhOGNKYjI1YzZkGQ1XYviObTfAISIDLnes0fAKhFSZXByZXNhIGRvIEZlcnJhehgCIAEoAigC>>. Acesso em: 10 out. 2017.

Após a definição da localização de cada ponto de amostragem, sorteou-se dentre 3 datas distintas como mostra o Quadro 1, e realizou-se cada coleta em triplicata o que gerou 72 amostras como demonstrado pelas suas coordenadas GPS no Quadro 2.

Quadro 1 - Sequência e pontos de coleta das amostras.

Data da coleta	Coleta 1	Coleta 2	Coleta 3
	30/mai/2017	06/jun/2017	13/jun/2017
Pontos de coleta	14	5	7
	17	15	16
	22	24	4
	12	10	1
	23	18	9
	21	6	8
	19	3	20
	---	11	13
	---	2	---

Fonte: Elaboração própria.

Quadro 2 - Locais onde foram realizadas as coletas.

Pontos de coleta (ver quadro 1)	Local da coleta	Coordenadas GPS (latitude (°), longitude (°))
1	Reservatório	-----
2	Saída de Coleta da Estação (BR 03)	-----
3	Reservatório	-----
4	Filtro	-----
5	Filtro	-----
6	Filtro	-----
7	Filtro	-----
8	Filtro	-----
9	Filtro	-----
10	Filtro	-----
11	Filtro	-----
12	Saída de Coleta da Estação (BR 04)	-----
13	Represa	-23.423843, -47.406032
14	Represa	-23.423844, -47.406325
15	Represa	-23.423818, -47.406840
16	Represa	-23.424056, -47.406796
17	Represa	-23.424449, -47.406670
18	Represa	-23.424724, -47.406606
19	Represa	-23.424913, -47.406528
20	Captação	-23.424655, -47.406861
21	Represa	-23.425156, -47.406567
22	Represa	-23.425248, -47.406745
23	Represa	-23.425221, -47.406977
24	Represa	-23.425251, -47.407063

Fonte: Elaboração própria.

As amostras de água foram coletadas em tubos Falcon estéreis de 50 mL de capacidade, previamente etiquetados, os quais foram transportados em bolsa térmica e armazenados a cerca de -18°C no laboratório PhageLab (Laboratório de Biofilmes e Bacteriófagos da UNISO) até sua utilização.

4.5 Construção das curvas de calibração

Para construção das curvas de calibração dos dois estradióis prepararam-se dezoito soluções contendo ambos os hormônios em estudo, em tubos Eppendorf® de 2 mL de volume, para obtenção das concentrações em triplicata de 1,25 mg/L, 2,50 mg/L, 5,00 mg/L, 10,00 mg/L, 50,00 e 250,00 mg/L, partindo de uma solução estoque concentrada em ambos os estradióis (500 mg/L). Para cada padrão foi feita a diluição em tubo Falcon estéril, partindo da diluição de 0,0015 g de hormônio em 1,5 mL de acetonitrilo com adição de 1,5 mL de água ultra purificada, obtendo-se então a solução estoque na concentração de 500 mg/L.

4.6 Análises cromatográficas

Na etapa de identificação e quantificação dos hormônios em estudo, empregou-se o sistema de CLAE da Universidade de Sorocaba, da empresa Shimadzu (modelo Class-VP, Kyoto, Japão), no qual se utilizou uma coluna de separação da marca ThermoScientific (150 mm x 4,60 mm x 5 µm, modelo BDS Hypersil C18).

4.6.1 Preparação das amostras de água

As 72 amostras (24 pontos x 3 amostras de cada ponto (triplicata) = 72) coletadas foram filtradas para injeção no CLAE (Figura 15). Utilizaram-se seringas descartáveis e filtros com diâmetro de poro de 0,45 µm e diâmetro de 25 mm da marca Chromafil® Xtra Pet, produzidos por Macherey-Nagel GmbH & Co. KG (Alemanha).

Figura 15 - Sistema de CLAE da Universidade de Sorocaba, utilizado nas análises das amostras de água.



Fonte: Elaboração própria.

4.6.2 Condições de separação cromatográfica

A realização das análises seguiu a metodologia descrita por Daniel e Lima (2014), na qual foram feitas algumas adaptações.

Na fase móvel utilizou-se acetonitrilo e água ultra purificada (ACN:H₂O, 50:50 (v/v)). Antes da sua utilização foi realizado o processo de degaseificação. A coluna foi mantida a 40°C, e o tempo para cada análise foi de 8 minutos (corrida). Injetaram-se na coluna 10 µL de amostra, a vazão foi de 1 mL/min. O comprimento de onda ao qual se realizou a detecção dos dois estradióis foi de 281 nm.

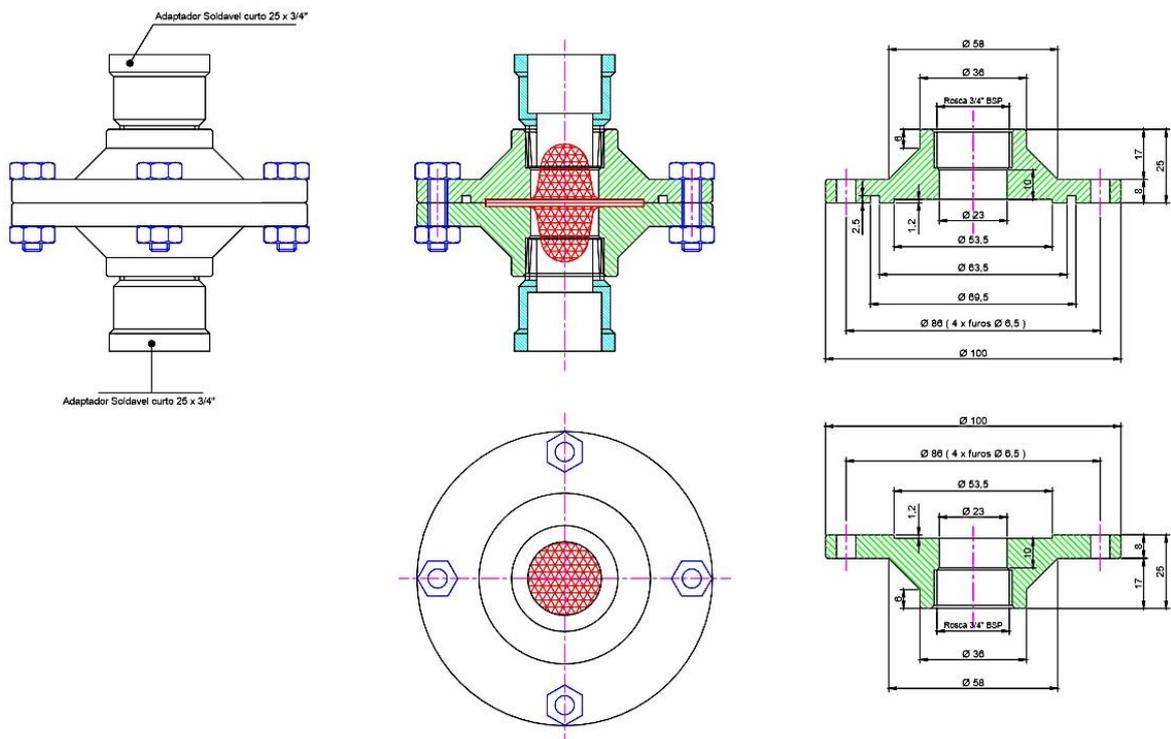
4.6.3 Sistema para adsorção em carvão ativado de casca de coco

Para estudo da adsorção dos dois estradióis em carvão ativado de casca de coco, utilizaram-se duas soluções de 500 mL contendo ambos os hormônios em estudo, na concentração de 200 mg/L. Para a primeira solução pesaram-se 0,1005 g

de 17- α -estradiol e 0,1007 g de 17- β -estradiol, tendo essa solução sido recirculada com auxílio de uma bomba peristáltica a 50% da sua capacidade de rotação (valor em percentagem selecionado na tela do equipamento). Para a segunda solução, pesaram-se 0,1005 g de 17- α -estradiol e 0,1000 g de 17- β -estradiol, tendo essa solução sido recirculada com auxílio da bomba peristáltica a 5% da sua capacidade de rotação.

O sistema idealizado para recirculação, adaptado à escala laboratorial, foi montado a partir do projeto mostrado na Figura 16, contendo duas placas de PVC (policloreto de vinilo) usinado, dois adaptadores soldáveis, quatro porcas, quatro parafusos, e em sua parte interna uma peneira recoberta de tecido/rede (*voil*) onde foi depositado o carvão ativado de casca de coco.

Figura 16 - Sistema desenvolvido para conter o carvão ativado de casca de coco nos estudos de adsorção.

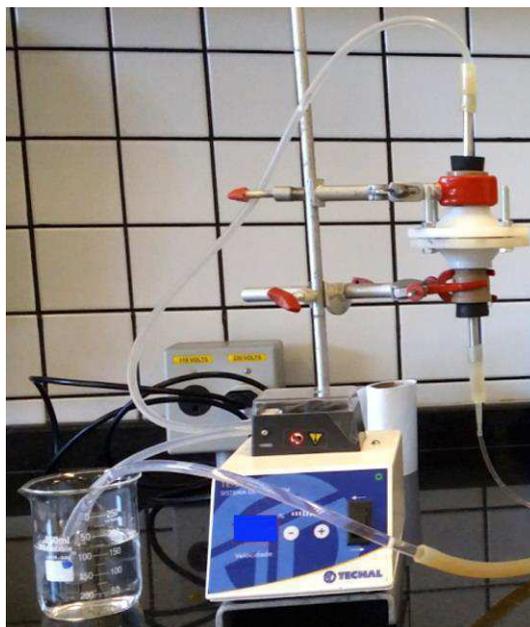


Fonte: Elaborado pela Prof. Ma. Ana Carolina de Oliveira Plens da Universidade de Sorocaba.

Para promover a recirculação das soluções contendo os dois hormônios através do carvão ativado de casca de coco, o sistema (ver Figura 16) foi acoplado a uma

bomba peristáltica da marca Tecnal (modelo TE-BP-01). As duas soluções utilizadas foram preparadas contendo ambos os hormônios na concentração de 200 mg/L. À peneira recoberta com tecido foram adicionados cerca de 3 g de carvão ativado de casca de coco. A bomba peristáltica foi programada em duas etapas, sendo uma para vazão de 53 mL/min e a outra para vazão de 40 mL/min. Na Figura 17 pode observar-se o sistema montado para os estudos de adsorção dos dois estradióis no carvão ativado de casca de coco.

Figura 17 - Sistema montado para o estudo da adsorção dos dois estradióis promovida pelo carvão de casca de coco.



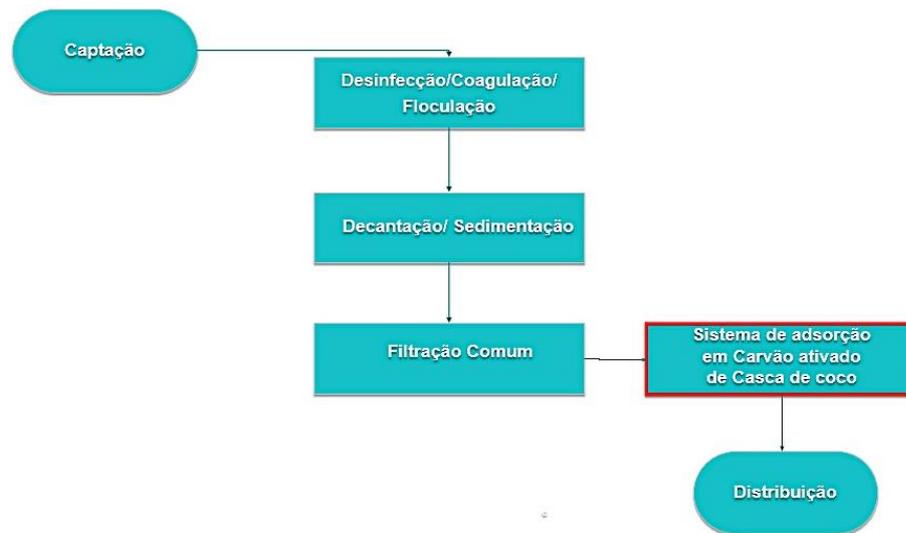
Fonte: Elaboração própria.

4.7 Escalonamento do processo de adsorção

Foi calculado um sistema em escala industrial, visando a aplicabilidade na estação de tratamento de água do Éden (SAAE-Sorocaba). Partindo dos estudos laboratoriais, dimensionou-se o sistema de adsorção através do carvão de casca de coco para um protótipo industrial, tendo-se para tal realizado cálculos de escalonamento. A Figura 18 ilustra, de forma resumida, as etapas do tratamento de águas realizado pelo SAAE – Sorocaba, na estação do Éden, bem como a etapa na

qual se visa a aplicação de sistema de adsorção para os hormônios em estudo, sendo inserido como um tratamento específico para adsorção de hormônios.

Figura 18 - Proposta para implementação do sistema desenvolvido na estação de tratamento de águas.



Fonte: Elaboração própria.

No desenvolvimento de um escalonamento industrial, é necessário que o modelo laboratorial assim como o protótipo industrial possuam as mesmas características dinâmicas, geométricas e cinemáticas.

A "Teoria dos Pis" de Buckingham, exemplificada em White (2002), faz utilização de grupos adimensionais importantes, que predizem a relação entre eles. Para formar os grupos adimensionais é necessário listar todas as grandezas envolvidas, eleger o conjunto de grandezas fundamentais e definir as equações dimensionais, combinando as grandezas escolhidas com cada uma das outras grandezas em jogo.

O Quadro 3 apresenta as dimensões determinadas, enquanto as Equações (13) a (16) descritas em White (2002), traduzem a relação entre esses mesmos parâmetros.

Quadro 3 - Variáveis do processo de adsorção.

Variável	Símbolo	Unidades
Densidade do fluido	ρ	$g \cdot cm^{-3}$
Diâmetro da coluna	\varnothing	cm
Velocidade do fluido	ϑ	$cm \cdot s^{-1}$
Viscosidade do soluto	μ	$g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$
Coefficiente de transferência de massa	K_c	$cm \cdot s^{-1}$
Difusividade do soluto	D_{ab}	$cm^2 \cdot s^{-1}$

Fonte: Elaboração própria.

$$K_a = n - m_a \rightarrow n^\circ \text{ de dimensões} \quad (13)$$

$$K_a = 6 - 3$$

onde K_a representa o número de variáveis primárias, m_a representa o número de variáveis físicas fundamentais independentes e n é o número de dimensões.

Tendo escolhido as variáveis: D_{ab} , ρ , ϑ , e combinando as grandezas escolhidas com cada uma das outras grandezas em jogo construímos os "pis".

$$\pi_1 = D_{ab}^a \cdot \rho^b \cdot \vartheta^c \cdot K_c \quad (14)$$

$$\pi_2 = D_{ab}^d \cdot \rho^e \cdot \vartheta^f \cdot \mu \quad (15)$$

$$\pi_3 = D_{ab}^g \cdot \rho^h \cdot \vartheta^i \cdot \mu \quad (16)$$

onde π_1 , π_2 e π_3 são grupos adimensionais, ρ é a densidade do fluido, ϑ é o diâmetro da coluna, μ é a viscosidade do soluto, K_c é o coeficiente de transferência de massa e D_{ab} é a difusividade do soluto.

Escolhidas as grandezas fundamentais L , t e m , escrevendo π_1 na forma adimensional, e expressando todas as grandezas em termos das grandezas básicas, obtém-se a Equação (17).

$$1 = \left(\frac{cm^2}{s}\right)^a \cdot \left(\frac{g}{cm^3}\right)^b \cdot (cm)^c \cdot \left(\frac{cm}{s}\right) \quad (17)$$

Igualando todas as unidades de comprimento a 0, todas as unidades de tempo a 0 e todas as unidades de massa a 0, obtém-se o sistema a seguir:

$$\begin{cases} L: 0 = 2a - 3b + c + 1 \\ t: 0 = -a - 1 \\ m: 0 = b \end{cases}$$

onde L é comprimento, t é tempo e m é massa.

A solução deste sistema de equações, para os três expoentes não conhecidos, encontra-se representada a seguir.

$$a = 1; \quad b = 0; \quad c = 1$$

onde a , b e c são expoentes não conhecidos.

Por analogia, chega-se às equações de Sherwood (Equação (18)), Schmidt (Equação (19)) e Reynolds (Equações (20) e (21)).

$$\pi_1 = \frac{K_c \cdot \varphi}{D_{ab}} = Sh \quad (18)$$

$$\pi_3 = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{ab}} = Sc \quad (19)$$

$$\pi_2 = \frac{\varphi \cdot \mathcal{G}}{D_{ab}} \quad (20)$$

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \left(\frac{\varphi \cdot \mathcal{G}}{D_{ab}} \right) \cdot \left(\frac{\rho \cdot D_{ab}}{\mu} \right) = \frac{\varphi \cdot \mathcal{G} \cdot \rho}{\mu} = Re \quad (21)$$

onde Sh é o Número de Sherwood, Sc é o Número de Schmidt, Re é o Número de Reynolds, ρ é a densidade do fluido, \varnothing é o diâmetro da coluna, \mathcal{G} é a velocidade do fluido, μ é a viscosidade do soluto, K_c é o coeficiente de transferência de massa e D_{ab} é a difusividade do soluto.

O número de Sherwood, exibido através da Equação (18), provê uma correlação entre o coeficiente de transferência de massa por convecção e o coeficiente de difusão dos hormônios.

O número de Schmidt, mostrado pela Equação (19), surte uma correlação entre as forças cinemáticas viscosas e a difusividade dos hormônios dentro do fluido.

O número de Reynolds, exibido pela Equação (21), é uma correlação entre as forças inerciais e as forças viscosas que atuam sobre as partículas de hormônios dentro do fluido.

Para realizar o cálculo dos números de Sherwood, Schmidt e Reynolds, é indispensável determinar o coeficiente de massa (K_c) e a difusão efetiva real (D_{ab}) dos hormônios estudados.

Na determinação da difusão molar dos compostos 17- α -estradiol e 17- β -estradiol, foi calculado o volume molar dessas moléculas através da equação desenvolvida por Le Bas (1915) (Equação (22)). Como os compostos são isômeros e possuem a mesma fórmula molecular ($C_{18}H_{24}O_2$), não se fez necessário calcular o volume molar para cada um dos hormônios individualmente.

$$V_m = [(18 \cdot V_C) + (24 \cdot V_H) + (2 \cdot V_O) - (4 \cdot V_{benzeno})] \quad (22)$$

onde V_m é o volume molar, e V_C é o volume atômico do carbono, V_H é o volume atômico do hidrogênio e $V_{benzeno}$ é o volume atômico do benzeno (possui 4 anéis benzênicos na fórmula).

4.7.1 Propriedades dinâmicas e cinemáticas

4.7.1.1 Difusão em fase líquida

A difusão molecular ocorrida com os hormônios no carvão ativado de casca de coco foi calculada utilizando a equação desenvolvida por Wilke e Chang (WILKE, 1955) (Equação (23)).

$$\frac{D_{ab,H_2O} \cdot \mu}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} \cdot (\phi_{H_2O} \cdot M_{H_2O})^{1/2}}{(V_m)^{0,6}} \quad (23)$$

onde D_{ab,H_2O} é a difusividade do soluto (a) no solvente (b), T é a temperatura do meio, ϕ_{H_2O} é parâmetro de associação da água, V_m é o volume molar, M_{H_2O} é a massa molecular do solvente, μ é a viscosidade do soluto e o número $7,4 \times 10^{-8}$ é uma constante.

4.7.1.2 Difusão dos hormônios nos poros do carvão em estudo

Admitindo-se a difusão de moléculas (gás) por poros capilares muito pequenos, tendo o diâmetro do poro menor que o percurso livre médio das moléculas do gás de difusão, e considerando que a densidade desse gás é baixa, a molécula de gás deverá colidir com as paredes dos poros com maior constância do que entre elas. Esta ação é conhecida como fluxo de Knudsen ou também por difusão de Knudsen e pode ser estimado através da Equação (24).

$$D_{ab,k} = 4850 \cdot d_{poro} \cdot \sqrt{\frac{T}{M_{soluto}}} \quad (24)$$

onde M_{soluto} é a massa molecular do soluto, d_{poro} é o diâmetro do poro, e $D_{ab,k}$ é a difusividade do soluto por Knudsen, T é a temperatura e o número 4850 é uma constante.

4.7.1.3 Difusão efetiva no carvão ativado de casca de coco

O processo de Knudsen só é significativo, de uma maneira geral, quando em condições em que a pressão é baixa e prevalecem diâmetros pequenos dos poros. Porém, existem casos em que a difusão por Knudsen ($D_{ab,k}$) e a difusão molecular (D_{ab,H_2O}) são extremamente importantes. Uma vez que a difusão de Knudsen e a difusão molecular competem entre si através de uma abordagem de "resistências em série", a difusividade efetiva dos hormônios pode ser determinada pela Equação (25).

$$\frac{1}{D_{ab,eff}} = \frac{1}{D_{ab,H_2O}} + \frac{1}{D_{ab,k}} \quad (25)$$

onde $D_{ab,eff}$ é a difusividade efetiva, $D_{ab,k}$ é a difusividade do soluto por Knudsen e D_{ab,H_2O} é a difusividade do soluto (a) no solvente (b).

Na Equação (25), a relação para o coeficiente de difusão efetivo é fundamentada na difusão dentro de poros com formato reto ou cilíndrico, alinhados em acomodação paralela. Porém, em sua grande maioria, nos materiais porosos, os poros são torcidos e ligados entre si, fazendo assim com que o caminho para a difusão da molécula dentro dos poros seja "tortuoso".

No caso desses materiais, se um diâmetro médio de poro é assumido, pode obter-se uma aproximação admissível para o coeficiente de difusão efetivo em poros incertos, através da Equação (26).

$$D'_{ab,eff} = \varepsilon^2 \cdot D_{ab,eff} \quad (26)$$

onde ε é a porosidade do carvão, $D_{ab,eff}$ é a difusividade efetiva e $D'_{ab,eff}$ é a difusividade em função da porosidade.

4.7.1.4 Difusão efetiva por capilaridade

É comum a difusão do soluto ser dificultada por poros repletos de solvente. Neste caso, levando em consideração a difusão de uma molécula de soluto por um minúsculo poro capilar do carvão ativado em estudo, cheio de solvente na forma líquida, à medida que o diâmetro molecular dos hormônios em estudo se aproxima do diâmetro do poro, o transporte difusivo dos hormônios pelo solvente é complicado pela presença do poro e pela parede dos poros. Os modelos gerais de coeficiente de difusão descrevem essa situação como “difusão impedida” de solutos em poros repletos de solventes, assumindo-se a forma da Equação (27).

$$D_{ab} = D'_{ab,eff} \cdot F_1(\phi) \cdot F_2(\phi) \quad (27)$$

onde $D'_{ab,eff}$ é a difusividade em função da porosidade. O coeficiente de difusão molecular do soluto no solvente, na diluição infinita (D_{ab}), é reduzido por dois fatores de correção, $F_1(\phi)$ e $F_2(\phi)$, ambos de forma teórica limitados por 0 e 1. Esses fatores de correção são em função do diâmetro reduzido do poro (ϕ), como na Equação (28).

$$\phi = \frac{d_{soluto}}{d_{poro}} \quad (28)$$

onde d_{poro} é o diâmetro do poro, d_{soluto} é o diâmetro do soluto e ϕ é diâmetro reduzido do poro.

Se $\phi > 1$, o soluto é grande demais para entrar no poro, um fenômeno conhecido como exclusão de soluto. À medida que ϕ se aproxima de 1, $F_1(\phi)$ e $F_2(\phi)$ diminuem de forma assintótica para zero, de modo que, para $\phi=1$, o coeficiente de difusão efetivo é zero. O fator de correção $F_1(\phi)$ é baseado em argumentos geométricos simples para exclusão estérica, podendo ser verificado pela Equação (29).

$$F_1(\phi) = \frac{\pi \cdot (d_{\text{poro}} - d_{\text{solute}})^2}{\pi \cdot d_{\text{poro}}^2} = (1 - \phi)^2 \quad (29)$$

onde $0 \leq \phi \leq 1$, d_{poro} é o diâmetro do poro, π é o número de pi, d_{solute} é o diâmetro do soluto, e $F_1(\phi)$ é fator de correção.

O fator de correção $F_2(\phi)$, que é o fator de impedimento hidrodinâmico, se baseia em complexos cálculos hidrodinâmicos que circundam o movimento Browniano impedido das moléculas de soluto dentro do poro já repleto de solvente. Os modelos analíticos para $F_2(\phi)$, atribuindo-se a difusão de uma molécula rígida de soluto esférico em um poro de formato cilíndrico linear, são normalmente soluções assintóticas em uma gama limitada de ϕ , e ignoram as interações eletrostáticas ou outras interações energéticas de soluto-solvente-poro. O modelo mais comum para $F_2(\phi)$ foi desenvolvido por Renkin (RENKIN, 1954) e está representado na Equação (30).

$$F_2(\phi) = 1 - 2,104 \cdot \phi + 2,090 \cdot \phi^3 - 0,950 \cdot \phi^5 \quad (30)$$

para $0 \leq \phi \leq 0,6$, onde $F_2(\phi)$ é o fator de correção, ϕ é o diâmetro reduzido do poro e os números 1; 2,104; 2,090 e 0,950 são constantes.

Aplicando estes valores na Equação (27), juntamente com $D'_{\text{ab,eff}}$, como calculado anteriormente, o coeficiente de difusão efetivo (real) dos hormônios em

estudo no carvão ativado de casca de coco pode ser calculado usando a Equação (31).

$$D_{ab} = D'_{ab,eff} \cdot F_1(\phi) \cdot F_2(\phi) \quad (31)$$

onde D_{ab} é a difusividade efetiva real, $D'_{ab,eff}$ é a difusividade em função da porosidade e $F_1(\phi)$ e $F_2(\phi)$ são fatores de correção.

4.7.1.5 Número de Reynolds

Antes de obter o cálculo do número de Reynolds, determinou-se a velocidade superficial através da Equação (32), que foi desenvolvida por Darcy (1830) (ERGUN, 1952 *apud* DARCY, 1830).

$$g = \frac{q'}{A} \quad (32)$$

onde g é a velocidade superficial, q' é o fluxo do fluido e A é a área transversal.

O número de Reynolds é calculado por aplicação da Equação (33).

$$Re = \frac{\rho \cdot g \cdot \phi}{\mu} \quad (33)$$

onde ρ é a densidade do fluido, ϕ é o diâmetro da coluna, g é a velocidade do fluido e μ é a viscosidade do soluto.

Em mecânica dos fluidos utiliza-se o número de Reynolds, que é um número adimensional utilizado para o cálculo de regime de escoamento de determinado fluido, dentro de um tubo ou em uma superfície. O número de Reynolds permite avaliar a estabilidade do fluxo, podendo-se obter a informação que delimita se o escoamento é laminar ou turbulento. Quando o número de Reynolds encontrado no cálculo é menor que 2000, o escoamento é laminar.

4.7.1.6 Coeficiente de transferência de massa

Antes de determinar os números de Schmidt e Sherwood, foi necessário calcular o valor de K_c , utilizando-se a Equação (34).

$$K_c = \frac{D_{ab}}{\phi} \cdot \left[2 + 1,8 \cdot \left(\frac{\rho_s \cdot \mathcal{G} \cdot \phi}{\mu} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho_s \cdot D_{ab}} \right)^{1/3} \right] \quad (34)$$

onde D_{ab} é a difusividade efetiva real, μ é a viscosidade do fluido, ρ_s é a massa específica do soluto, ϕ é o diâmetro da coluna, \mathcal{G} é a velocidade superficial, K_c é a constante de transferência de massa e os números 2 e 1,8 são constantes.

4.7.1.7 Número de Sherwood e número de Schmidt

Obtidos os valores da constante de transferência de massa (K_c) e da difusão efetiva real (D_{ab}), consegue-se então calcular os números de Sherwood e Schmidt através das Equações (35) e (36), respectivamente.

$$Sh = \frac{K_c \cdot \phi}{D_{ab}} \quad (35)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_s \cdot D_{ab}} \quad (36)$$

onde D_{ab} é a difusividade efetiva real, μ é a viscosidade do fluido, ρ_s é a massa específica do soluto, ϕ é o diâmetro da coluna, e K_c é a constante de transferência de massa.

4.7.1.8 Equação de Ergun

Utilizou-se a equação de Ergun (ERGUN, 1952) (Equação (37)) que apresenta a variação de pressão por unidade de comprimento do leito fluidizado. Essa equação é proveniente do fator de fricção modificado, equação de Fanning, diâmetro equivalente, lei de Darcy, número de Reynolds, dados experimentais e outras pequenas considerações. Seu uso serve tanto para regime laminar, quanto turbulento.

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{150 \cdot \mu \cdot \mathcal{G} \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\phi^2 \cdot \varepsilon^3} + \frac{1,75 \cdot \rho_s \cdot (\mathcal{G})^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{\phi \cdot \varepsilon^2} \quad (37)$$

onde ΔP é a variação de pressão, ΔL é o comprimento da coluna, ε é a porosidade do carvão, ϕ é o diâmetro do poro, μ é a viscosidade do fluido, ρ_s é a massa específica do soluto, \mathcal{G} é a velocidade superficial e os números 150 e 1,75 são constantes.

4.7.1.9 Parâmetros geométricos

Considerando que a estação de tratamento de água do bairro Éden atende cerca de 60 mil habitantes, calculou-se qual deve ser a dimensão necessária do sistema de adsorção, tomando por base o sistema utilizado no desenvolvimento deste trabalho, visando a implementação deste na estação de tratamento em questão.

O Quadro 4 apresenta os dados utilizados para a realização dos cálculos.

Quadro 4 - Proporções utilizadas para os cálculos de escalonamento.

Quantidade de Habitantes	Consumo de água por habitante (L/dia)	Volume total de água tratada por dia (L/dia)	Concentração de 17- α -estradiol e 17- β -estradiol, respectivamente, adsorvido no modelo (g/L)	Concentração total de 17- α -estradiol e 17- β -estradiol, respectivamente, adsorvido (g/L.dia)
60000	162	9,72x10 ⁶	0,078667 0,079045	7,65x10 ⁵ 7,68x10 ⁵

Fonte: Elaboração própria.

Visto que para a adsorção dos hormônios em estudo nas experiências à escala laboratorial foram utilizadas cerca de 1,1450 g de carvão ativado de casca de coco, para um modelo à escala industrial serão necessárias cerca de 11 toneladas do produto, visando atender as necessidades da estação de tratamento do bairro Éden.

Utilizando-se a densidade e a massa utilizada de carvão de casca de coco nas experiências laboratoriais, foi possível calcular o volume necessário para se fazer o filtro (Equação (38)).

$$V = \frac{m}{D_d} \quad (38)$$

onde D_d é a densidade, m é a massa e V o volume.

Partindo desse volume de tanque necessário para que o processo de adsorção ocorra como desejado, é possível a determinação das dimensões do leito fixo. Utilizou-se a base de cálculo de Clark (1981), na qual a altura deve ser seis vezes maior que o diâmetro. A partir da Equação (39), pode determinar-se o diâmetro e a altura do leito.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot H \quad (39)$$

onde r é o raio, H é a altura, π é o número de pi e V é o volume.

Adaptando a equação para a base de cálculo escolhida, obtém-se a Equação (40) através da qual se pode determinar o diâmetro.

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot 6D \quad (40)$$

onde V é o volume, π é o número de pi e D é o diâmetro.

Logo, temos que:

$$H = 6D \quad (41)$$

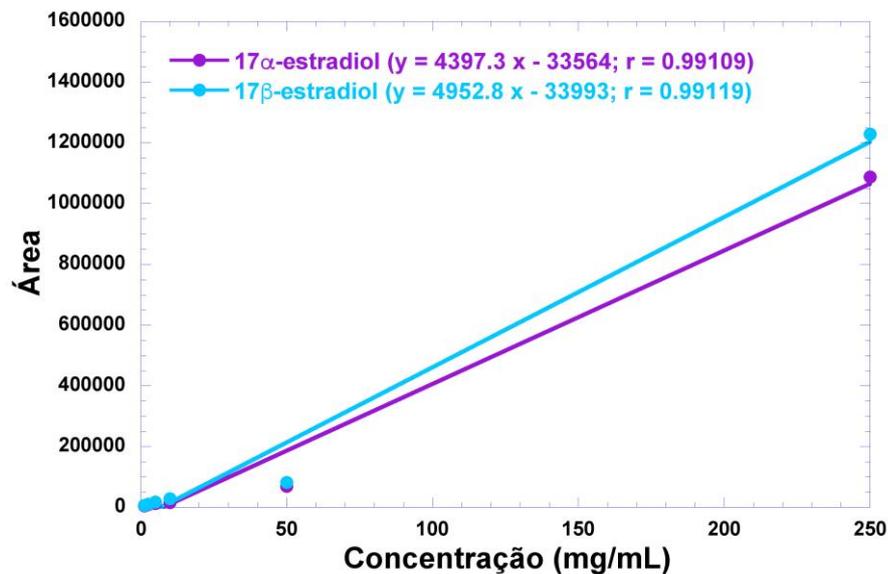
onde H é a altura e D é o diâmetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curvas de calibração

Na Figura 19 é possível observar a correlação entre a concentração e a área do pico, confirmando a linearidade do método escolhido. A correlação obtida (coeficiente de correlação r), de acordo com a RDC nº 166 de 2017 (BRASIL, 2017), deve estar acima de 0,990.

Figura 19 - Curvas de calibração para os hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol.

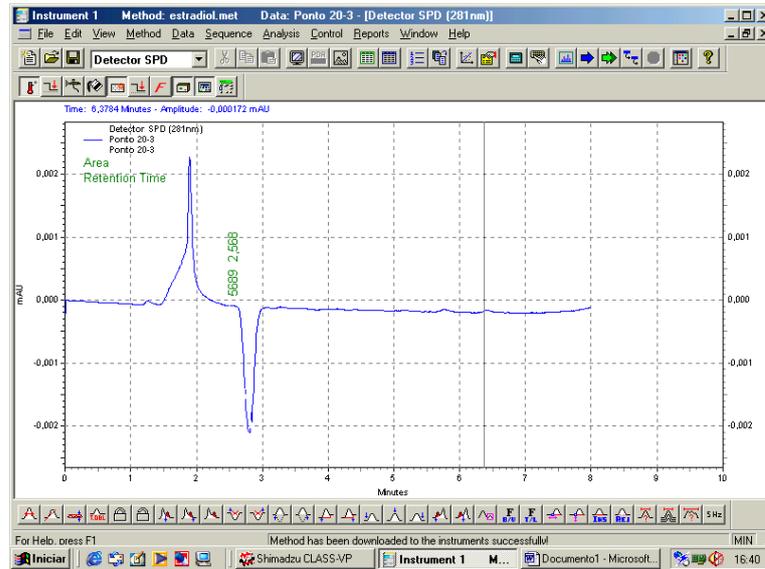


Fonte: Elaboração própria.

5.2 Identificação e quantificação dos hormônios em amostras de água bruta e água tratada

As análises cromatográficas realizadas nas amostras de água não apresentaram picos correspondentes aos tempos de retenção de cada hormônio estudado, em nenhuma das 72 amostras coletadas, demonstrando a ausência de ambos os hormônios inclusive na água bruta proveniente da represa, o que pode ser observado por inspeção da Figura 20 (cromatograma da amostra 20-3).

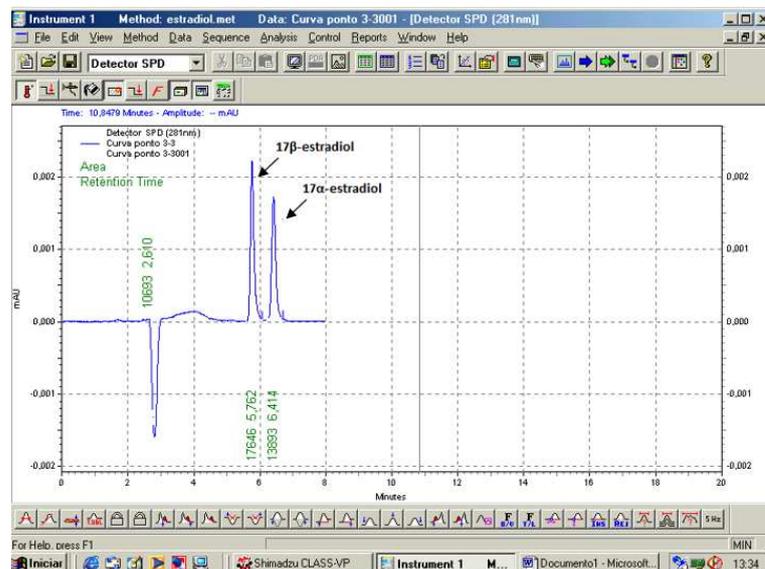
Figura 20 - *Printscreen* do cromatograma resultante da análise por CLAE da amostra 20-3.



Fonte: Elaboração própria.

Os picos correspondentes aos hormônios em estudo deveriam ser identificados nos tempos de retenção: em torno de 5,76 minutos para o 17- β -estradiol e em torno de 6,41 minutos para o 17- α -estradiol, conforme demonstrado na Figura 21.

Figura 21 - *Printscreen* do cromatograma resultante da análise por CLAE da solução contendo os hormônios padrão em estudo.



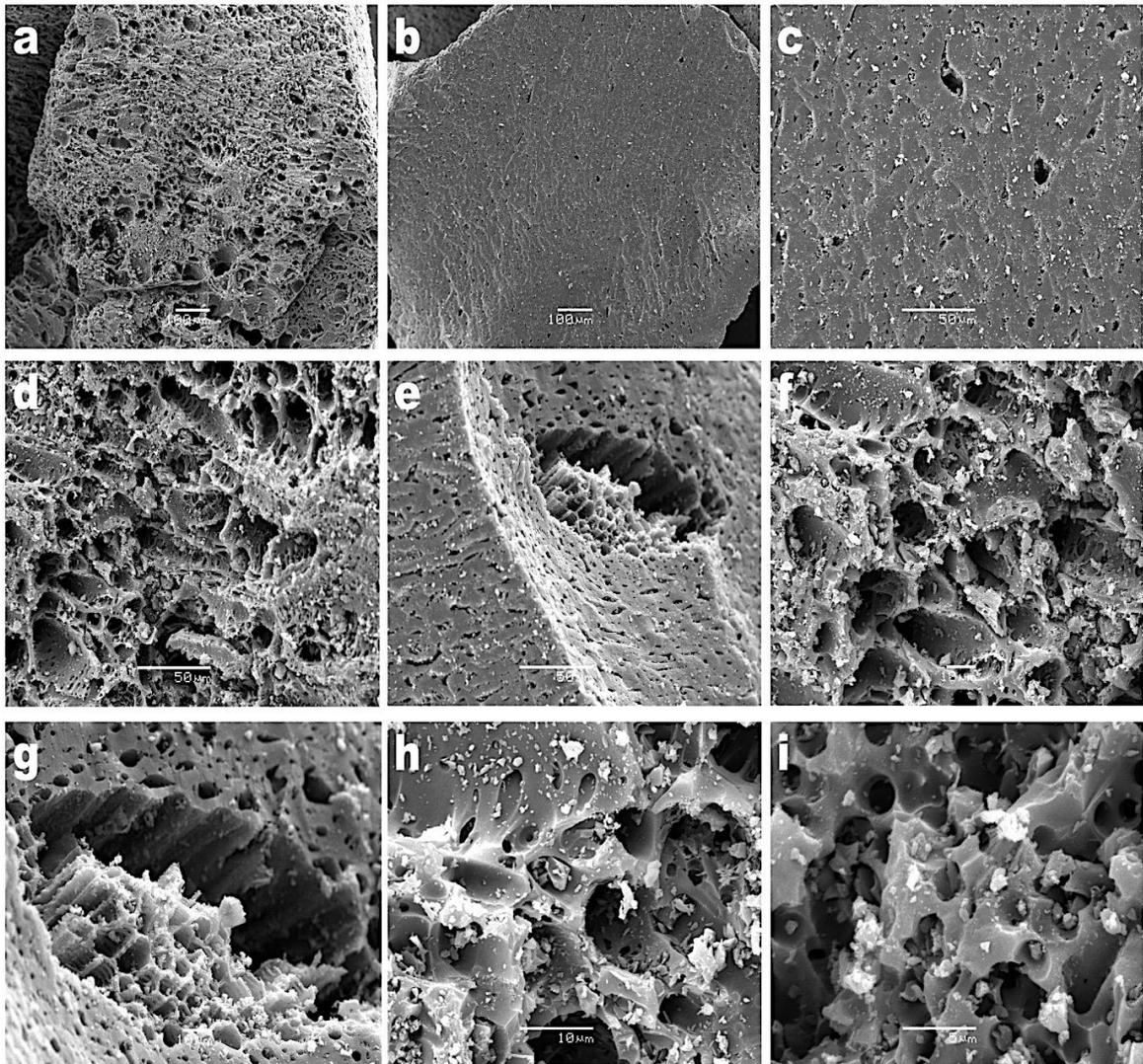
Fonte: Elaboração própria.

A ausência desses hormônios nas concentrações estudadas, dentro do método utilizado, indica que a presença de esgotos, tratados ou não, que possam se misturar à água da represa durante o percurso natural das águas que a abastecem, ainda não apresentam interferências na qualidade dessas águas. Mostra também que a água de abastecimento público dessa região de Sorocaba, apresenta qualidade em relação à ausência dessas substâncias.

5.3 Análise microestrutural e morfológica do carvão ativado de casca de coco

Através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (ver Figura 22), podemos observar as características morfológicas e microestruturais do carvão ativado de casca de coco, a distribuição dos poros e a variedade de tamanhos dos mesmos, rede complexa de poros diferentes e fendas cilíndricas interligados por alguns tubos que desempenham ação importante na adsorção de vários contaminantes.

Figura 22 - Fotomicrografias de MEV do carvão ativado de casca de coco.

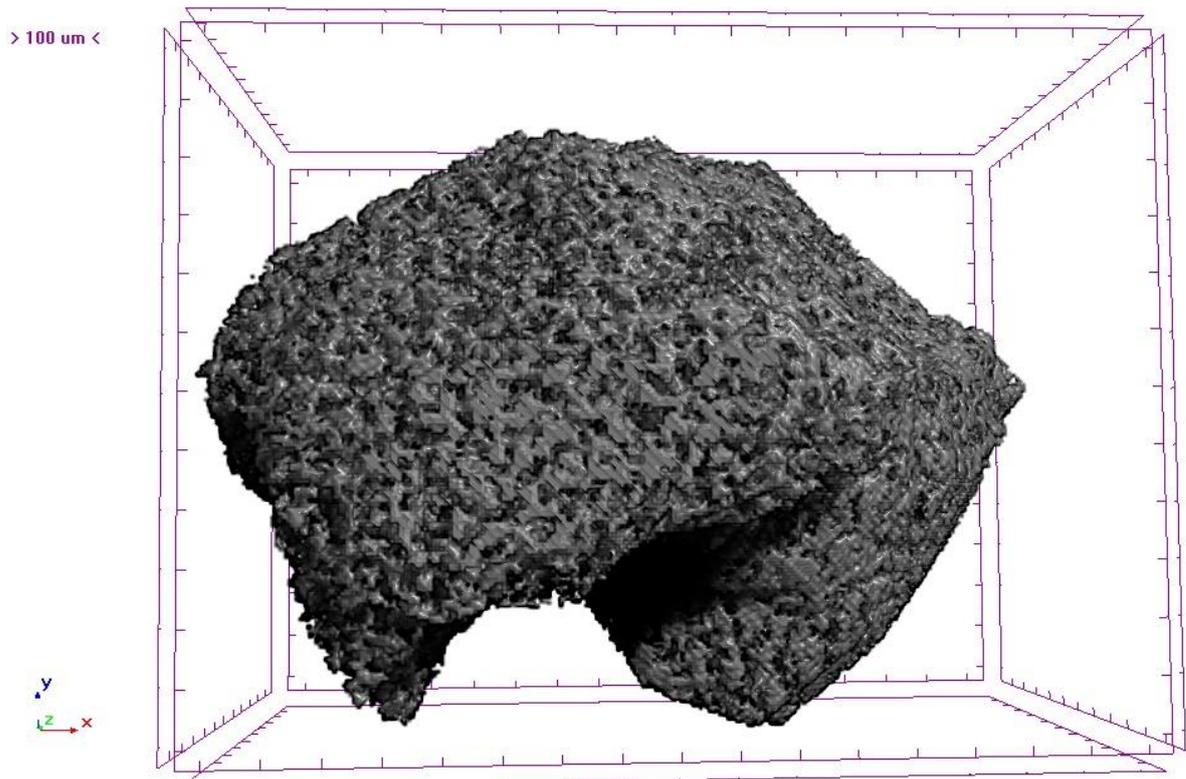


[Legenda: **b, c e e** permitem observar a distribuição dos poros; **a, d, f, g, h e i** permitem observar a variedade de tamanhos dos poros]

Fonte: Elaboração própria, imagens obtidas no laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Química da UNICAMP.

O carvão ativado de casca de coco foi ainda analisado por tomografia de raios-X, pelo Prof. Dr. José Martins de Oliveira Jr., no laboratório LaFINAU (Laboratório de Física Nuclear Aplicada da UNISO), produzindo a imagem representada na Figura 23, possibilitando visualizar a porosidade e a distribuição do tamanho de poros. Na imagem produzida é possível verificar que o material é altamente poroso.

Figura 23 - Reconstrução tridimensional de uma partícula de carvão ativado de casca de coco, após análise tomográfica por raios-X.



Fonte: Imagem produzida pelo Prof. Dr. José Martins de Oliveira Jr.

A reconstrução feita acima possui resolução de 6 μm , e não permitiu obter a medida de tamanho dos poros. A tomografia realizada visualiza o objeto com um todo.

5.4 Estudo da adsorção de 17- α -estradiol e 17- β -estradiol em carvão ativado de casca de coco

Após 2 horas de ensaios de adsorção, armazenaram-se as amostras coletadas nos tempos previamente determinados sob refrigeração, e posteriormente analisaram-se todas as amostras por CLAE, visando obter informações da redução da concentração dos dois estradióis na solução sobrenadante ao longo do tempo, em função da sua remoção por adsorção promovida pelo carvão ativado em estudo.

Os resultados dos ensaios de adsorção foram obtidos em termos de concentração dos hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol no sobrenadante em

mg/L, em relação aos tempos de adsorção em minutos, como demonstrado nos Quadros 5 e 6.

Quadro 5 - Resultados dos ensaios de adsorção com bomba peristáltica a 5% da sua capacidade (vazão de 40mL/min).

Tempo (min)	Concentração (mg/L)	
	17- α -estradiol	17- β -estradiol
0	202,7180	170,3300
1	196,3308	164,2522
2	190,8260	159,4092
3	188,6318	157,2236
4	186,7636	155,3346
5	184,4130	153,3179
10	175,6043	143,8265
20	165,0388	133,7143
30	155,8514	124,5337
60	142,4015	110,1305
120	124,0571	91,28540

Fonte: Elaboração própria.

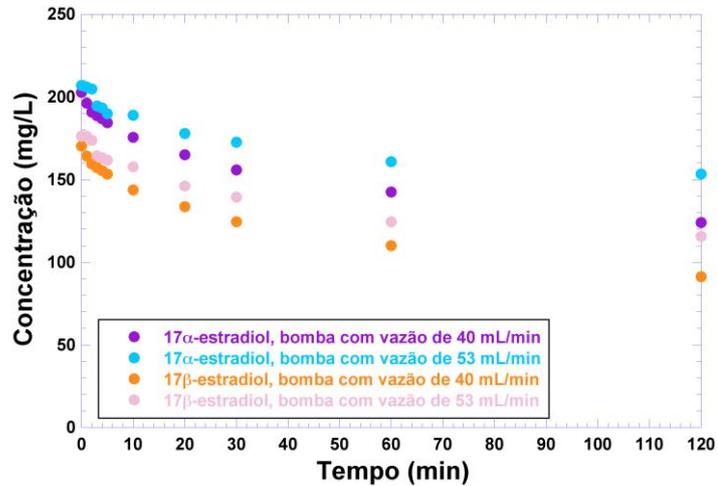
Quadro 6 - Resultados dos ensaios de adsorção com bomba peristáltica a 50% da sua capacidade (vazão de 53 mL/min).

Tempo (min)	Concentração (mg/L)	
	17- α -estradiol	17- β -estradiol
0	206,8865	176,2660
1	206,0856	176,1353
2	204,7459	173,7754
3	194,5144	164,4759
4	193,3089	163,1832
5	189,9310	161,7880
10	188,8901	157,6992
20	177,8560	146,1283
30	172,6870	139,4257
60	160,8430	124,5337
120	153,4382	115,6206

Fonte: Elaboração própria.

O gráfico da Figura 24 apresenta a redução da concentração de cada hormônio no sobrenadante em função do tempo de adsorção.

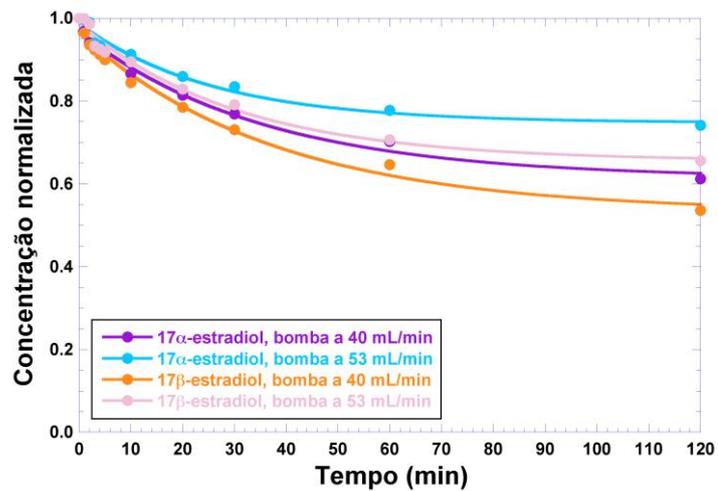
Figura 24 - Redução da concentração de cada hormônio no sobrenadante em função do tempo de adsorção.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 25 apresenta, para uma melhor comparação, as curvas de concentração dos dois estradióis normalizadas em função do tempo de adsorção.

Figura 25 - Curvas normalizadas da concentração de cada hormônio no sobrenadante em função do tempo de adsorção.



Fonte: Elaboração própria.

Por inspeção dos gráficos das Figuras 24 e 25, observa-se nos primeiros 20 minutos iniciais uma redução de cerca de 25% na concentração dos hormônios no sobrenadante. A remoção dos compostos apresentou maior eficiência ao utilizarmos a bomba peristáltica com vazão de 40mL/min, o que se deve ao maior tempo de contato do adsorvivo com o adsorvente em questão.

O carvão ativado de casca de coco é um material altamente poroso e mostrou-se muito eficaz na adsorção dos hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol como observado anteriormente nas Figuras 24 e 25, com a bomba a 5% a redução da concentração dos hormônios foi em média 42% comparando concentração inicial e final, e para bomba a 50% essa redução foi de cerca de 30%, sendo apresentado neste trabalho de pesquisa como uma boa opção para remoção desses compostos das águas tratadas para o abastecimento público.

O carvão de casca de coco apresenta excelente capacidade de adsorção devido à sua estrutura formada por inúmeros poros, permitindo também a adsorção seletiva de diversas impurezas.

5.5 Sugestão de implementação do sistema na ETA do Éden: cálculo das propriedades dinâmicas e cinemáticas

Para o desenvolvimento do escalonamento utilizamos a "Teoria dos Pis" de Buckingham, elucidada em White (2002), na qual foi feito uso de grupos adimensionais importantes envolvidos no processo.

Calculou-se o número de variáveis primárias (K_a):

$$K_a = 3$$

Conforme determinado pelo valor de K_a , foram escolhidas três variáveis: ρ , μ , D_{ab} . Combinaram-se as grandezas escolhidas com cada uma das outras grandezas para construção dos "pis".

Partindo da escolha das grandezas fundamentais L, t e m, escrevendo π_1 na forma adimensional, e expressando todas as grandezas em termos das grandezas básicas, obtém-se a Equação 17, e por analogia chegamos às equações de Sherwood, Schmidt e Reynolds.

Para realizar o cálculo dos números de Sherwood, Schmidt e Reynolds, determinou-se o coeficiente de massa (K_c) e a difusão efetiva real (D_{ab}) dos hormônios em estudo.

Foi calculado o volume molar (V_m) das moléculas dos estradióis através da equação desenvolvida por Le Bas (1915). De modo que os compostos são isômeros e possuem a mesma fórmula molecular ($C_{18}H_{24}O_2$), não se fez necessário calcular o volume molar para cada um dos hormônios individualmente.

$$V_m = 310 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

5.5.1 Difusão em fase líquida

Para obtenção da difusão molecular ocorrida com os hormônios no carvão ativado de casca de coco, utilizou-se a equação desenvolvida por Wilke e Chang (WILKE, 1955) através da qual obteve-se:

$$D_{ab,H_2O} = 5,428 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

onde D_{ab,H_2O} é a difusividade do soluto (a) no solvente (b).

5.5.2 Difusão dos hormônios nos poros do carvão em estudo

A difusão de Knudsen ou fluxo de Knudsen foi estimada em:

$$D_{ab,k} = 9,007 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

onde $D_{ab,k}$ é a difusividade do soluto por Knudsen.

5.5.3 Difusão efetiva no carvão ativado de casca de coco

A difusão efetiva ($D_{ab,eff}$) foi obtida, visto que a difusão de Knudsen e a difusão molecular competem entre si através de uma abordagem de "resistências em série".

$$D_{ab,eff} = 5,397 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Nos materiais porosos, se um diâmetro médio de poro é assumido, pode obter-se uma aproximação admissível para o coeficiente de difusão efetivo em poros incertos.

$$D'_{ab,eff} = 2,876 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

onde $D'_{ab,eff}$ é a difusividade em função da porosidade.

5.5.4 Difusão efetiva por capilaridade

Assumindo que a difusão do soluto ser dificultada por poros repletos de solvente. Neste caso, levando em consideração a difusão de uma molécula de soluto por um minúsculo poro capilar do carvão ativado em estudo, cheio de solvente na forma líquida, à medida que o diâmetro molecular dos hormônios em estudo se aproxima do

diâmetro do poro, o transporte difusivo dos hormônios pelo solvente é complicado pela presença do poro e pela parede dos poros. Os modelos gerais de coeficiente de difusão descrevem essa situação como “difusão impedida” de solutos em poros repletos de solventes.

O coeficiente de difusão molecular do soluto no solvente, na diluição infinita (D_{ab}), é reduzido por dois fatores de correção, $F_1(\phi)$ e $F_2(\phi)$, ambos de forma teórica limitados por 0 e 1. Esses fatores de correção são em função do diâmetro reduzido do poro (ϕ), como obtido a seguir:

$$\phi = 0,2023$$

Se $\phi > 1$, o soluto é grande demais para entrar no poro, um fenômeno conhecido como exclusão de soluto. À medida que ϕ se aproxima de 1, $F_1(\phi)$ e $F_2(\phi)$ diminuem de forma assintótica para zero, de modo que, para $\phi = 1$, o coeficiente de difusão efetivo é zero. O fator de correção $F_1(\phi)$ é baseado em argumentos geométricos simples para exclusão estérica.

$$F_1(\phi) = 0,6363$$

O fator de correção $F_2(\phi)$, que é o fator de impedimento hidrodinâmico, foi calculado através do modelo desenvolvido por Renkin (RENKIN, 1954).

$$F_2(\phi) = 0,5913$$

Aplicando estes valores na Equação 21 da página 68, juntamente com $D'_{ab,eff} = 2,876 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, como calculado anteriormente, o coeficiente de difusão efetivo (real) dos hormônios em estudo no carvão ativado de casca de coco pode ser calculado:

$$D_{ab} = 1,082 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

onde D_{ab} é a difusividade efetiva real.

5.5.5 Número de Reynolds

Para realizar o cálculo do número de Reynolds, determinou-se primeiro a velocidade superficial () através da equação que foi desenvolvida por Darcy (1830) (ERGUN, 1952 *apud* DARCY, 1830).

$$g = 0,17 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Calculou-se então o número de Reynolds.

$$\text{Re} = 43,79$$

5.5.6 Coeficiente de transferência de massa

Para determinar os números de Schmidt e Sherwood, foi calculado primeiro o valor de K_c .

$$K_c = 1,662 \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

onde K_c é a constante de transferência de massa.

5.5.7 Número de Sherwood e número de Schmidt

Após obtidos os valores da constante de transferência de massa (K_c) e da difusão efetiva real (D_{ab}), calculo-se os números de Sherwood (Sh) e Schmidt (Sc) respectivamente.

$$Sh = 70,83$$

$$Sc = 8251,16$$

5.5.8 Equação de Ergun

A equação de Ergun (ERGUN, 1952) apresenta a variação de pressão por unidade de comprimento do leito fluidizado. Essa equação é proveniente do fator de fricção modificado, equação de Fanning, diâmetro equivalente, lei de Darcy, número de Reynolds, dados experimentais e outras pequenas considerações. Seu uso serve tanto para regime laminar, quanto turbulento.

$$\Delta P = 1,08 \times 10^{12}$$

onde ΔP é a variação de pressão.

5.5.9 Parâmetros geométricos

Sabendo-se que a estação de tratamento de água do bairro Éden atende cerca de 60 mil habitantes, calculou-se qual deve ser a dimensão necessária do sistema de adsorção, tomando por base o sistema utilizado no desenvolvimento deste trabalho, visando a implementação deste na estação de tratamento em questão.

Tendo em vista que para a adsorção dos hormônios em estudo nas experiências à escala laboratorial foram utilizadas cerca de 1,1450 g de carvão ativado de casca de coco, para um modelo à escala industrial serão necessárias cerca de 11 toneladas do produto, visando atender as necessidades da estação de tratamento do bairro Éden.

Utilizando-se a densidade e a massa utilizada de carvão de casca de coco nas experiências laboratoriais, foi possível calcular o volume (V) necessário para se fazer o filtro.

$$V = 4,63m^3$$

Obtido o volume de tanque necessário para que o processo de adsorção ocorra como desejado, é possível a determinação das dimensões do leito fixo. Utilizou-se a base de cálculo de Clark (1981), na qual a altura deve ser seis vezes maior que o diâmetro. A partir desta pode determinar-se o diâmetro e a altura do leito.

Adaptando a equação para a base de cálculo escolhida obtém-se o diâmetro (D).

$$D = 0,7890m$$

Logo, temos que:

$$H = 4,734m$$

onde H é a altura.

Por inspeção das dimensões obtidas (Quadro 7) pode dizer-se que a aplicação do sistema de adsorção é viável, por não necessitar de um grande espaço para instalação.

Quadro 7 - Dimensões para construção do filtro de carvão ativado de casca de coco.

Dimensões do Filtro	Valores Calculados
Volume do Tanque	4,63 m ³
Diâmetro do Leito	0,789 m
Altura do Filtro	4,734 m

Fonte: Elaboração própria.

6 CONCLUSÕES

A necessidade de uma maior atenção ao aparecimento de desreguladores endócrinos na água de abastecimento público vem crescendo ao longo dos anos.

No Brasil, a legislação vigente para parâmetros de potabilidade da água, determinados pelo Ministério da Saúde (portaria nº2914, de 12 de dezembro de 2011), abrange apenas os parâmetros para aceitabilidade da água tratada, como cor, turbidez, pH, algumas substâncias permitidas em determinadas concentrações e parâmetros microbiológicos. Porém não abrange qualquer previsão para níveis toleráveis de qualquer tipo de hormônio na água tratada, sendo assim análises envolvendo o assunto ainda se restringem às pesquisas realizadas por instituições e universidades.

Muitos países apresentam em sua legislação valores admissíveis para diversas substâncias incluindo hormônios, o que pode ser tomado como base na criação da legislação brasileira.

Através das curvas de calibração produzidas para os dois estradióis, pode verificar-se que o método analítico escolhido (CLAE) foi adequado ao estudo, visto que o coeficiente de correlação obtido foi acima de 0,990, indicando a linearidade analítica.

Os resultados obtidos para as 72 amostras coletadas, permitiram aferir a ausência dos hormônios estudados na água de abastecimento público proveniente da Represa do Ferraz, utilizando o método analítico escolhido.

Os experimentos realizados com o carvão ativado de casca de coco, apresentam a possibilidade de se reduzir o residual dos hormônios 17- α -estradiol e 17- β -estradiol que possam estar presentes na água, quando em concentração igual ou inferior a 200 mg/L, observado que nos primeiros 20 minutos a redução na concentração do sobrenadante alcançava cerca de 25% da concentração inicial dos estradióis.

O sistema para adsorção de hormônios, idealizado para fazer uso do carvão de casca de coco, surge como uma opção a ser incrementada no tratamento de potabilização da água.

As dimensões obtidas no escalonamento do processo apresentaram sua viabilidade de aplicação, visto que o sistema não possui grandes dimensões em comparação ao sistema de filtração em carvão ativado existente.

A quantidade de carvão necessária para tratar águas com concentração dos hormônios estudados igual ou menor que 200 mg/L calculada foi em torno de 11 toneladas, o que se deve à elevada concentração da solução utilizada na realização dos experimentos, já que é comum encontrar hormônios na água na ordem de nanogramas, ou seja, o volume de carvão a ser utilizado deve seguir os valores encontrados no local de aplicação do projeto. Após saturação do carvão o mesmo pode ser incinerado e reaproveitado para outras finalidades.

REFERÊNCIAS

AMÉRICO, J. H. P. et al. Desreguladores endócrinos no ambiente e seus efeitos na biota e saúde humana. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 22, p. 17-34, 2012.

AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

ATKINS, P. W. **Físico-Química**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2, p. 189-195, 2003.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 83-88, 2005.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências/Endocrine disrupters in the enviroment: part 1 - effects and consequences. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

BORGES, R. M. et al. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microrganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 4, p. 709-720, 2016.

BRANCO, S. M. **Água: origem, uso e preservação**. 2. ed. São Paulo: Moderna, 2003.

BRASIL. **Resolução da Diretoria Colegiada RDC nº 166, de 24 de julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Disponível em:
<http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401> Acesso em: 17 de jun. de 2018.

BRITTO, E. R. de. **Tecnologias adequadas ao tratamento de esgotos**. Rio de Janeiro: ABES, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos de cromatografia a líquido de alto desempenho: CLAE**. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

CHIANG, Y.-C.; CHIANG, P.-C.; HUANG, C.-P. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. **Carbon**, v. 39, n. 4, p. 523-534, 2001.

CLARK, R. M; BENJAMIN, W.L.J. **Granular active carbon: design, operation and cost**. 2. ed., Chelsea: Lewis Publishers, Inc., 1991.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1997.

COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 86, n. 6, p. 1671-1692, 2010.

COSTA, E. M. F. et al. Efeitos dos desreguladores endócrinos no desenvolvimento do trato reprodutivo feminino. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, v. 58, n. 2, p. 153-161, 2014.

COSTER, S. DE; VAN LAREBEKE, N. Endocrine-disrupting chemicals: associated disorders and mechanisms of action. (Clinical report). **Journal of Environmental and Public Health**, v. 2012, p. 26-52, 2012.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002.

DANIEL, M. S; LIMA, E. C. Determinação simultânea de estriol, β -estradiol, 17α -etinilestradiol e estrona empregando-se extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 9, p. 688-695, 2014.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2.ed. São Carlos: RiMa, 2005.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**, v. 42, n. 2, p. 89-94, 1952.

FERREIRA, A. P. Endocrine disruptors in sludge wastewater treatment plants: environmental complications/Desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgotos: complicações ao meio ambiente. **Acta Scientiarum: Technology (UEM)**, v. 35, n. 2, p. 307, 2013.

FOX, G. Wildlife as sentinels of human health effects in the Great Lakes- St. Lawrence basin. **Environmental Health Perspectives**, v. 109, p. 853-861, 2001.

FOX, S. I. **Fisiologia humana**. 7. ed. São Paulo: Manole, 2007.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A.-N. A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, n. 2, p. 105-117, 2002.

GOOGLE Earth. **Represa do Ferraz**. Disponível em:
<<https://earth.google.com/web/@-23.42709325,-47.4053702,567.64094505a,959.86634934d,35y,0h,45t,0r/data=CIYaVBJMCIUweDk0Y2Y1ZWZmNGY0YjNhMTE6MHg3Yjc1ZmFhOGNkYjI1YzZkGQ1XYviObTfAISIDLnes0fAKhFSZXByZXNhIGRvIEZlcnJhehgCIAEoAigC>>. Acesso em: 10 out. 2017.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

KAST, W. Principles of adsorption and adsorption processes: By D. M. Ruthven; published by John Wiley and Sons Ltd. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 19, p. 118-118, 1985.

KOEPPEN, B. M.; STANTON, B. A. **Fisiologia**. 6. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida Moderna: CLAE/HPLC**. 2. ed. São Paulo: Editora Átomo, 2016.

LE BAS, G. **The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds, from the point of view of Kopp**. London: Green & Company, Ltd., 1915.

LOPES, L., G. et al. Estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal – São Paulo. **Química Nova**. v. 33, n. 3, p. 639-643, 2010.

LÓPEZ-SERNA, R. et al. Fully automated determination of 74 pharmaceuticals in environmental and waste waters by online solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 83, n. 2, p. 410-424, 2010.

MACÊDO, J. A. B. de. **Águas e Águas**. São Paulo: Livraria Varela, 2001.

MIHELICIC, J. R.; ZIMMERMAN, J. B. **Engenharia Ambiental: fundamentos, sustentabilidade e projeto**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 47-58, 2002.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem. Compound Database. **Compound Summary for CID 685708570**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/68570>>. Acesso em: 21 nov. 2017.

PINTO, M., V., S. et al. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, v. 43, p. 73-80, 2013.

RENKIN, E. M. Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. **Journal General Physiology**. v. 38, p. 225-243. nov. 1954.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios**. 2. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013.

SOROCABA (SP). Prefeitura Municipal. Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba. **Água**. Disponível em:

< <http://www.saaesorocaba.com.br/agua/>> Acesso em: 25 nov. 2017.

SOROCABA (SP). Prefeitura Municipal. Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Sorocaba. **Esgoto**. Disponível em:

< <http://www.saaesorocaba.com.br/esgoto/>> Acesso em: 25 nov. 2017.

VIEIRA, J. G. H.; NAKAMURA, O. H.; NOGUTI, K. O. Aplicação da Cromatografia Líquida de Alta Performance Como Método Preparativo Para a Dosagem de Esteróides Hormonais Por RIE: Dosagens de 17OH-Progesterona e Diidrotestosterona. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia**, v. 46, n. 1, p. 91-96, 2002.

WANG, Y. et al. Occurrence of endocrine- disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 383, n. 5, p. 857-863, 2005.

WHITE, F.M. **Mecânica dos Fluidos**. 4^a ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 2002.

WILKE, C. R.; CHANG, P., Correlations of diffusion coefficients in dilute solutions, **Aiche Journal**, v. 1, p. 264-270, 1955.

YING, G.-G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y.-J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 545-551, 2002.

ZDRAVKOV, B. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 1158-1158, 2007.