

**UNIVERSIDADE DE SOROCABA  
PRÓ-REITORIA ACADÊMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM PROCESSOS TECNOLÓGICOS E  
AMBIENTAIS**

**Renan Angrizani de Oliveira**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL NO  
SOLO**

**Sorocaba/SP  
2018**

**Renan Angrizani de Oliveira**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL NO SOLO**

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.

Orientadora: Dra. Denise Grotto  
Coorientadora: Dra. Angela Faustino Jozala

**Sorocaba/SP  
2018**

**Renan Angrizani de Oliveira**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE SORÇÃO DO 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL NO SOLO**

Qualificação 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:**

Profa. Dra. Denise Grotto  
Universidade de Sorocaba

Prof Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva  
Universidade de Sorocaba

Prof. Dr. André Moreni Lopes  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais que me ajudaram a superar os obstáculos em minha vida. E a todos professores, que me permitiram a realização deste trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Dedico este espaço a todos que direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho.

Presto meus primeiros agradecimentos a toda minha família, pela força e auxílio durante toda a minha trajetória de vida, o que me possibilitou alcançar meus sonhos. Em especial a minha mãe Arlita Angrizani e meu pai Paulo Sérgio Castelli de Oliveira, por terem me ensinado a sempre buscar meus sonhos e nunca desistir de meus objetivos.

A minha avó Aracy de Arruda Angrizani, por todas orações, carinho e compreensão ao longo de todo este tempo.

A minha psicóloga Camila Zanatta Beilke, por ajudar a manter a mente sempre saudável e pronta para o desenvolvimento das atividades mesmo em condições de estresse e muitas horas de dedicação.

A todos os professores que contribuíram com a minha formação durante toda a vida escolar.

Em especial aos professores Débora Zumkeller Sabonaro e o Darllan Collins da Cunha e Silva que durante minha graduação em engenharia ambiental, sempre estiveram ao meu lado, me motivando a crescer e aumentando minha curiosidade para pesquisa, o que despertou meu interesse em realizar o mestrado.

E aos funcionários da Uniso, em especial a Thaisa Borim Pickler, Zenoque Ribeiro e Valéria de Campos Orsi que sempre muito solícitos ajudaram em diversas etapas do desenvolvimento do trabalho prático.

A Denise Grotto e Angela Faustino Jozala, pela orientação e ensinamentos durante este trabalho, do qual sem suas contribuições não seria possível a realização deste feito.

Aos colegas de trabalho Vanessa Cezar Simonetti e Lucas de Carvalho Lopes Romano, pelo companheirismo e apoio.

Ao meu grande mentor Edgard Robles Tardelli, que apresentou um mundo até então desconhecido, sobre a adsorção e que me fez despertar o interesse e curiosidade pelo assunto, me fazendo buscar o melhor entendimento e contando sempre com seu apoio para as mais diversas dúvidas que surgiram.

Meus mais sinceros agradecimentos a Uniso, por possibilitar todo o conhecimento, através dos diversos professores que tive a honra de conhecer. E

também pela oportunidade de trabalho que me fora dada pela universidade, a qual me possibilitou a obtenção de minha bolsa de estudos de graduação e mestrado, da qual sem ela esse sonho não seria possível.

A toda completa estrutura de laboratórios e corpo técnico disponível da universidade, da qual sem ela, não seria possível o desenvolvimento desta pesquisa, e de outras pesquisas realizadas, para que possamos de alguma forma fazer a diferença.

Aos professores que dispuseram de seu tempo para participar de minha banca de dissertação de mestrado.

Meus mais sinceros e eternos agradecimentos a todos.

“Escolha um trabalho que você ama e  
você nunca terá que trabalhar um dia  
sequer na vida. “  
Confúcio

## RESUMO

O 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) é um medicamento amplamente utilizado que age como desregulador endócrino e mesmo em baixas concentrações, quando encontrados no ambiente, ocasionam diversos danos aos organismos. Um dos fatores de maior relevância para o entendimento dos mecanismos de degradação e transporte do EE2 em solo é por meio de estudos de sorção. Portanto, o objetivo deste trabalho foi investigar a capacidade de sorção do EE2 no solo coletado de região de mata em Sorocaba-SP. As amostras de solo foram coletadas nas dependências da Universidade de Sorocaba (Uniso), devido ao conhecimento prévio de uso e ocupação da área e destinadas a Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista (Unesp), para realização das análises físico-químicas para caracterização do solo. Realizou-se então o teste de ponto de carga zero (PCZ), utilizando o método adaptado do modelo de 11 pontos. Foram então, realizados ensaios de cinética, variando os tempos de retirada das amostras com concentração de EE2 fixas, enquanto que, para os ensaios das isotermas, variaram-se as concentrações e manteve o tempo de contato fixo. Estudou-se o comportamento do EE2 em leito fixo com densidade de 2,12 g cm<sup>3</sup> de solo, para a obtenção da curva de ruptura. As concentrações finais de EE2 obtidas nos experimentos foram quantificadas por cromatografia líquida de alta eficiência e os tratamentos dos dados realizados a partir de testes de modelagem matemática presentes na literatura consultada. O solo em estudo, apresentou textura média, sendo predominantemente arenosa e argilosa, e os valores das análises químicas encontrados classificados como alto e médio, entretanto, somente o parâmetro de pH foi considerado baixo. O PCZ obtido de 5,57 indica uma adsorção favorável ao EE2 que apresentou pH médio de 5,73. A cinética da adsorção demonstrou que o tempo de equilíbrio para o EE2 em contato com o solo é de 12 h. A isoterma da adsorção apresentou valores referentes a uma adsorção favorável e ajustável ao modelo de isoterma de Sips, e estimou a capacidade máxima de adsorção de 1536 mg<sub>EE2</sub> kg<sub>solo</sub><sup>-1</sup>. A curva de ruptura, foi definida em 40 min. Conclui-se no estudo, que o solo possui afinidade com o EE2, e pode evitar a contaminação de lençóis freáticos.

**Palavras-chave:** Desreguladores endócrinos. Adsorção. Contaminação. Modelo de isoterma de Sips.

## ABSTRACT

17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) is a widely used drug that acts as an endocrine disrupter and even at low concentrations, when found in the environment cause various damages to organisms. One of the most relevant factors for the understanding of EE2 degradation and transport mechanisms in soil is through sorption studies. Therefore, the objective of this study was to investigate the sorption capacity of EE2 in soil collected from the forest area in Sorocaba-SP. The soil samples were collected in the dependences of the Universidade de Sorocaba, due to previous knowledge of the use and occupation of the area and destined the Faculdade de Ciências Agrônômicas of the Universidade Estadual Paulista (Unesp), where physical-chemical analyzes were performed to characterize the soil. The zero point of charge test (ZPC) was performed using the adapted method of the 11 points model. Kinetic tests were then carried out, varying the removal times of the samples with fixed EE2 concentration, whereas, for the isotherm tests, the concentrations were varied and the fixed contact time was maintained. The behavior of EE2 in fixed bed with containing 6 mm of soil and 20 mm of diameter, was also studied to obtain the breakthrough. The final concentrations of EE2 obtained in the experiments were quantified by high performance liquid chromatography. The data treatments were performed using mathematical modeling tests present in the literature. The soil under study presented a medium texture, being predominantly sandy and clayey, and the values of the chemical analyzes found were classified as high and medium, however, only the pH parameter was classified as low. The obtained ZPC, was of 5.57 indicating an adsorption favorable to the EE2 that presented average pH of 5.73. The adsorption kinetics showed that the equilibrium time for EE2 in contact with the soil is 12 h. The adsorption isotherm presented values related as favorable and adjustable to Sips isotherm model, and estimated the maximum adsorption capacity of 1536 mg<sub>EE2</sub> kg<sub>soil</sub><sup>-1</sup>. The rupture curve was defined in 40 min. It is concluded in the study that the soil has affinity with EE2, and can avoid the contamination of groundwater.

**Keywords:** Endocrine disrupters. Adsorption. Contamination. Sips isotherm model

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|            |                                                            |
|------------|------------------------------------------------------------|
| $1.n^{-1}$ | Constante de heterogeneidade da superfície                 |
| Al         | Alumínio                                                   |
| B          | Boro                                                       |
| $C_0$      | Concentração inicial                                       |
| Ca         | Cálcio                                                     |
| $C_e$      | Concentração de equilíbrio                                 |
| CLAE       | Cromatografia líquida de alta eficiência                   |
| CTC        | Capacidade de troca de cátions                             |
| Cu         | Cobre                                                      |
| E2         | 17 $\beta$ -estradiol                                      |
| EE2        | 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol                              |
| ETE        | Estação de tratamento de esgoto                            |
| FCA        | Faculdade de Ciências Agronômicas                          |
| Fe         | Ferro                                                      |
| $F_m$      | Volume de exaustão                                         |
| GPS        | Global Position System                                     |
| H+Al       | Acidez potencial                                           |
| HPLC       | <i>High-performance liquid chromatography</i>              |
| K          | Potássio                                                   |
| $K_{LF}$   | Constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir-Freundlich |
| m          | Massa do adsorvente                                        |
| M.O.       | Matéria orgânica                                           |
| Mg         | Magnésio                                                   |
| Mn         | Manganês                                                   |
| n          | Parâmetro de heterogeneidade                               |
| P          | Fósforo                                                    |
| PAs        | Poliamidas alifáticas                                      |
| PCZ        | Ponto de carga zero                                        |
| pH         | Potencial hidrogeniônico                                   |
| $q_e$      | Capacidade de adsorção do adsorvente                       |
| $q_{max}$  | Capacidade máxima de adsorção                              |
| $R^2$      | Coeficiente de determinação                                |
| $R_L$      | Parâmetro de equilíbrio                                    |

|       |                                           |
|-------|-------------------------------------------|
| RPM   | Rotações por minuto                       |
| S     | Enxofre                                   |
| SB    | Soma de bases                             |
| $t_x$ | Tempo total para o estabelecimento da ZTM |
| UFG   | Universidade Federal de Goiás             |
| Unesp | Universidade Estadual Paulista            |
| Uniso | Universidade de Sorocaba                  |
| V     | Volume                                    |
| V%    | Saturação por bases                       |
| $V_x$ | Fluxo volumétrico                         |
| Zn    | Zinco                                     |
| ZTM   | Zona de transferência de massa            |

## LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA E SÍMBOLOS

|                                                        |                                         |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| $\mu\text{g L}^{-1}$                                   | Micrograma por litro                    |
| $\mu\text{g}_{\text{EE2}} \text{g}_{\text{solo}}^{-1}$ | Micrograma de EE2 por grama de solo     |
| $\mu\text{m}$                                          | Micrometro                              |
| $\text{g dm}^{-3}$                                     | Grama por decímetro cúbico              |
| $\text{g kg}^{-1}$                                     | Grama por kiloquilograma                |
| $\text{g cm}^3$                                        | Grama por centímetro cúbico             |
| $\text{g}$                                             | Grama                                   |
| $\text{g mol}^{-1}$                                    | Grama por mol                           |
| $\text{L mg}^{-1}$                                     | Litro por miligramo                     |
| $\text{h}$                                             | Horas                                   |
| $\text{mg dm}^{-3}$                                    | Miligramo por decímetro cúbico          |
| $\text{mg L}^{-1}$                                     | Miligramo por litro                     |
| $\text{mg}_{\text{EE2}} \text{kg}_{\text{solo}}^{-1}$  | Miligramo de EE2 por quilograma de solo |
| $\text{min}$                                           | Minutos                                 |
| $\text{mL}$                                            | Mililitros                              |
| $\text{mL min}^{-1}$                                   | Mililitros por minuto                   |
| $\text{mmolc dm}^{-3}$                                 | Milimol de carga por decímetro cúbico   |
| $\text{ng L}^{-1}$                                     | Nanograma por litro                     |
| $^{\circ}\text{C}$                                     | Graus Celsius                           |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Possíveis rotas de fármacos e desreguladores endócrinos no meio ambiente..... | 19 |
| Figura 2. Estrutura química do 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol.....                       | 21 |
| Figura 3. Modelos de gráficos de isotermas de adsorção .....                            | 25 |
| Figura 4. Representação da transferência de massa em colunas de leito fixo .....        | 28 |
| Figura 5. Esquema simplificado de funcionamento do CLAE.....                            | 29 |
| Figura 6. Área de estudo e pontos de coleta.....                                        | 30 |
| Figura 7. Coleta de subamostra de solo.....                                             | 31 |
| Figura 8. Procedimento experimental do PCZ.....                                         | 33 |
| Figura 9. Procedimento experimental da cinética da adsorção .....                       | 34 |
| Figura 10. Procedimento experimental da isoterma da adsorção .....                      | 35 |
| Figura 11. Esquema experimental para determinação da curva de ruptura.....              | 37 |
| Figura 12. Cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizado no estudo .....            | 38 |
| Figura 13. Triângulo textural simplificado.....                                         | 43 |
| Figura 14. Ponto de Carga Zero (PCZ) .....                                              | 46 |
| Figura 15. Curva analítica do 17 $\alpha$ -etinilestradiol .....                        | 47 |
| Figura 16. Cinética de adsorção do EE2 no solo .....                                    | 48 |
| Figura 17. Capacidade de adsorção em função da concentração inicial de EE2.....         | 49 |
| Figura 18. Isoterma de adsorção do EE2 no solo .....                                    | 51 |
| Figura 19. Curva de ruptura do EE2 no solo .....                                        | 53 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Características granulométricas (em g kg <sup>-1</sup> ) da área de coleta ..... | 42 |
| Tabela 2. Resultados da análise básica mais valores de alumínio e enxofre .....            | 44 |
| Tabela 3. Resultados da análise de micronutrientes.....                                    | 45 |
| Tabela 4. Valores de capacidade máxima de adsorção pela concentração de<br>equilíbrio..... | 50 |
| Tabela 5. Valores da literatura de capacidade máxima de adsorção para o EE2 .....          | 52 |

## SUMÁRIO

|            |                                                                                           |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                   | <b>16</b> |
| <b>2</b>   | <b>OBJETIVOS .....</b>                                                                    | <b>18</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Objetivo geral.....</b>                                                                | <b>18</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Objetivo específico.....</b>                                                           | <b>18</b> |
| <b>3</b>   | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                        | <b>19</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Fármacos e desreguladores endócrinos no meio ambiente .....</b>                        | <b>19</b> |
| <b>3.2</b> | <b>17<math>\alpha</math>-Ethinilestradiol (EE2) .....</b>                                 | <b>20</b> |
| <b>3.3</b> | <b>Solos.....</b>                                                                         | <b>22</b> |
| <b>3.4</b> | <b>Sorção .....</b>                                                                       | <b>23</b> |
| 3.4.1      | Absorção .....                                                                            | 23        |
| 3.4.2      | Adsorção .....                                                                            | 24        |
| <b>3.5</b> | <b>Cinética de adsorção .....</b>                                                         | <b>24</b> |
| <b>3.6</b> | <b>Isotermas de adsorção .....</b>                                                        | <b>25</b> |
| <b>3.7</b> | <b>Ponto de Carga Zero (PCZ) em solos .....</b>                                           | <b>26</b> |
| <b>3.8</b> | <b>Curva de ruptura.....</b>                                                              | <b>27</b> |
| <b>3.9</b> | <b>Métodos analíticos para determinação de fármacos e desreguladores endócrinos .....</b> | <b>28</b> |
| 3.9.1      | Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....                                      | 29        |
| <b>4</b>   | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                                                            | <b>30</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Pontos amostrais e caracterização do solo .....</b>                                    | <b>30</b> |
| 4.1.1      | Caracterização físico-química .....                                                       | 32        |
| <b>4.2</b> | <b>Reagentes e soluções .....</b>                                                         | <b>32</b> |
| 4.2.1      | Determinação de ponto de carga zero (PCZ).....                                            | 33        |
| 4.2.2      | Cinética da adsorção.....                                                                 | 34        |
| 4.2.3      | Isotermas da adsorção .....                                                               | 35        |
| 4.2.4      | Curva de ruptura .....                                                                    | 36        |
| <b>4.3</b> | <b>Obtenção das concentrações de 17<math>\alpha</math>-etinilestradiol por CLAE .....</b> | <b>37</b> |
| <b>4.4</b> | <b>Tratamento dos dados obtidos nos ensaios de adsorção .....</b>                         | <b>39</b> |
| 4.4.1      | Cinética de adsorção.....                                                                 | 39        |
| 4.4.2      | Isoterma de adsorção.....                                                                 | 40        |
| 4.4.3      | Curva de ruptura .....                                                                    | 41        |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                       | <b>42</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Caracterização do solo .....</b>                                                       | <b>42</b> |
| 5.1.1      | Caracterização física.....                                                                | 42        |
| 5.1.2      | Caracterização química.....                                                               | 44        |

|            |                                                                 |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.2</b> | <b>Ponto de carga zero (PCZ)</b> .....                          | <b>46</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Curva de analítica</b> .....                                 | <b>47</b> |
| <b>5.4</b> | <b>Cinética de adsorção</b> .....                               | <b>48</b> |
| <b>5.5</b> | <b>Isoterma de adsorção</b> .....                               | <b>49</b> |
| <b>5.6</b> | <b>Curva de ruptura</b> .....                                   | <b>53</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                          | <b>55</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                        | <b>56</b> |
|            | <b>APÊNDICE A – RESULTADOS DE ANÁLISE FÍSICA DO SOLO</b> .....  | <b>63</b> |
|            | <b>APÊNDICE B – RESULTADOS DE ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO</b> ..... | <b>64</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos no meio ambiente vem sendo amplamente abordada, especialmente devido ao reconhecimento de seus efeitos no sistema endócrino, persistência no ambiente e sua bioacumulação, agravando seus impactos ambientais (HEBERER, 2002; BILA; DEZOTTI, 2003, 2007; SUMPTER, 2013; ARIS et al., 2014).

A exposição pode ocorrer por meio direto (ingestão do fármaco) ou indireto (ingestão ou contato com água, ar, solo ou alimento contaminado), sendo que o principal contato com os desreguladores endócrinos se dá através da ingestão de alimentos e água contaminados (BILA; DEZOTTI, 2007; ARIS et al., 2014).

O 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2), é um medicamento que age como desregulador endócrino e age nas funções do sistema endócrino, é amplamente utilizado e sua ação mimetiza o hormônio natural 17 $\beta$ -estradiol (E2), desta forma, mesmo em baixas concentrações (ng L<sup>-1</sup>), ocasiona diversos impactos aos organismos expostos (JJEMBA, 2006; BILA; DEZOTTI, 2007; SILVA et al., 2012; ARIS et al., 2014; HUANG et al., 2015).

Diversos estudos sugerem impactos decorrentes da exposição ao EE2, como os de Liu et al. (2010) que indicam a possibilidade dos desreguladores endócrinos causarem inibição do crescimento e alterações celulares. Bila e Dezotti (2007) em sua revisão de literatura apontam que os hormônios podem provocar a diminuição na eclosão de ovos, feminização de peixe, problemas no sistema reprodutivo de peixes, aves e mamíferos, entretanto nos seres humanos, pode ocasionar redução da quantidade de espermatozoides, aumento da incidência de câncer de mama, testículo e de próstata. O estudo utilizando *Zebrafish* como indicador realizado por Valcarce et al. (2017), fornece evidências de que o EE2 pode afetar a expressão gênica testicular, levando a modificação da transcrição espermática e ainda pode transmitir as alterações por herança paterna.

A presença destes contaminantes no ambiente, é amplamente abordada e descrita como um fenômeno complexo influenciado por diversos processos, tais como a ineficiência de remoção nas estações de tratamento de água e esgoto e o descarte incorreto. Entretanto, nos solos, um dos fatores de maior relevância para o entendimento dos mecanismos de degradação e transporte é por meio de estudos

de sorção (BONIN; SIMPSON, 2007; LIMA et al., 2012; SILVA et al., 2012; AQUINO et al., 2013).

Estudos de sorção possibilitam estimar a capacidade máxima de adsorção e inferir o comportamento de um determinado composto nos solos, são utilizados para determinar a adsorção e sorção de fármacos, metais pesados, defensivos agrícolas, nutrientes e outros compostos no solo (BONIN; SIMPSON, 2007; KODEŠOVÁ et al., 2011; LIMA et al., 2011; HAN et al., 2013; SHAKER; ALBISHRI, 2014; LONG et al., 2015).

Em se tratando de estudos de sorção, Lima et al. (2011, 2012) estudaram o comportamento das moléculas de 17 $\alpha$ -etinilestradiol em lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto, composto de lixo orgânico, fertilizantes minerais e estrumes de fazenda; Kodešová et al. (2011) avaliaram a adsorção de pesticidas nos solos, para avaliar possíveis contaminações das águas subterrâneas; enquanto que Shaker e Albishri (2014), verificaram a dinâmica da adsorção de metais pesados em ácidos húmicos extraídos dos solos.

Visto os diversos impactos que podem ser ocasionados pela exposição de contaminantes no solo, verifica-se a necessidade de verificar a dinâmica destes compostos, a fim de propor medidas de prevenção e conservação. Pois os solos são um recurso natural fundamental para sustentação da vida no planeta (SPOSITO, 2008; RAIJ, 2011).

Portanto, o presente estudo, por meio da avaliação das capacidades de sorção do 17 $\alpha$ -etinilestradiol no solo, pretende determinar qual a capacidade de adsorção utilizando ensaios de cinética e isotermas de adsorção, curva de ruptura e ponto de carga zero deste composto e sua interação com o solo de mata, visto que este apresenta menor risco de contaminação por fármacos e desreguladores endócrinos que possam interferir no estudo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Investigar a capacidade de sorção do 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol no solo coletado de região de mata em Sorocaba-SP.

### **2.2 Objetivo específico**

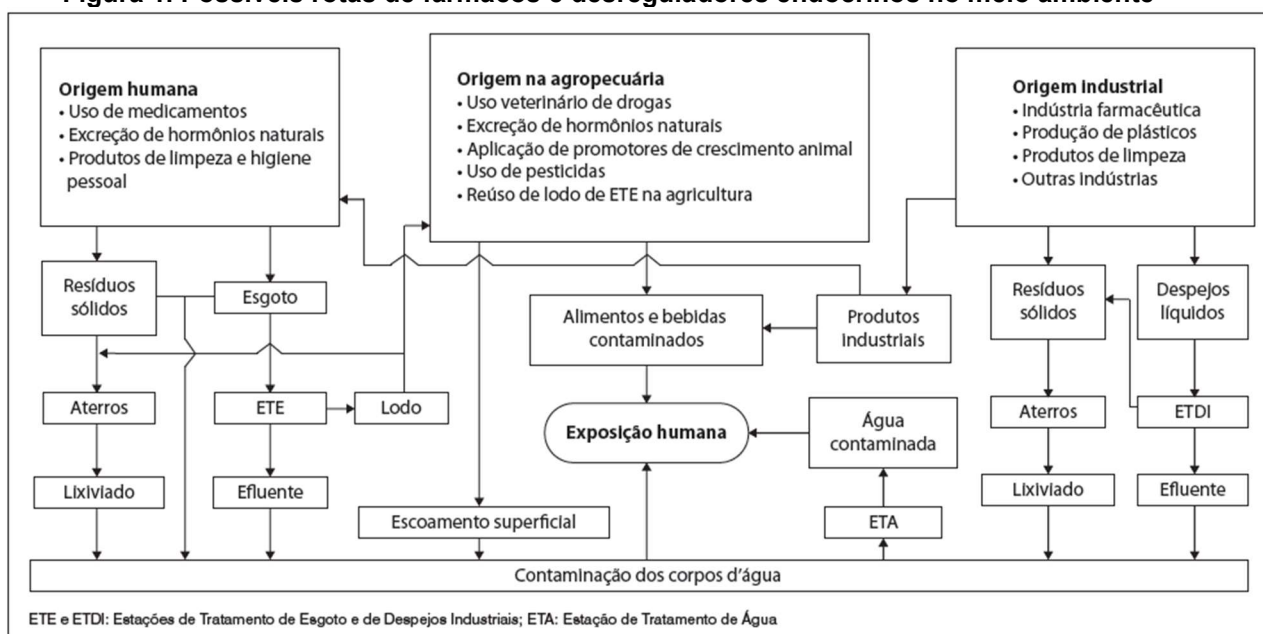
- Caracterizar as propriedades físicas e químicas do solo;
- Realizar o teste de Ponto de Carga Zero (PCZ) do solo;
- Determinar a cinética da adsorção para o 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol;
- Determinar a capacidade máxima de adsorção do 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol;
- Ajustar os resultados à isoterma de adsorção de Sips (Langmuir e Freundlich);
- Determinar curva de ruptura para o 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Fármacos e desreguladores endócrinos no meio ambiente

Os fármacos e desreguladores endócrinos são encontrados no ambiente por diversas fontes (Figura 1). Dentre estas, destacam-se o consumo humano e animal, uma vez que estes não são capazes de metabolizar totalmente os compostos ingeridos, portanto, parte deles é excretado na urina e fezes. Além disso, a contaminação ambiental também pode se dar pela fonte industrial (BILA; DEZOTTI, 2003, 2007; JJEMBA, 2006; AQUINO et al., 2013; ARIS et al., 2014; BÁRTÍKOVÁ et al., 2016).

**Figura 1. Possíveis rotas de fármacos e desreguladores endócrinos no meio ambiente**



**Fonte: AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. D. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.**

Segundo Jjemba (2006), a maior fonte de contaminação de fármacos no ambiente é por meio da excreção humana, que mesmo em baixas proporções apresentam grande recalcitrância.

Entretanto, os medicamentos de uso veterinário, também representam grande fonte de poluição ambiental visto a ampla escala de produtos farmacêuticos utilizadas, tais como, antibióticos, hormônios, anti-inflamatórios, anestésicos, dentre outros, que podem afetar organismos não-alvo expostos no ambiente. Além disso,

ainda são escassos os estudos de investigação dos danos a longo prazo ocasionados e os efeitos das interações destes fármacos com outros compostos no ambiente (BÁRTÍKOVÁ et al., 2016).

Observa-se ainda, que o solo pode ser contaminado devido à infiltração de substâncias químicas, aplicações de fertilizantes na agricultura, descartes industriais e domésticos, principalmente devido ao fato dos sistemas convencionais de tratamento de água não serem capazes de remover estas substâncias (TERNES et al., 2002; BILA; DEZOTTI, 2003, 2007; CAMPANHA et al., 2015).

Desta forma, é comum serem encontrados no ambiente micropoluentes, tais como fármacos e desreguladores endócrinos, com concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Mesmo em baixas concentrações, esses compostos podem ocasionar efeitos adversos à saúde humana e animal, e ao ambiente em geral (JJEMBA, 2006; BILA; DEZOTTI, 2007; REIS FILHO et al., 2007; CAMPANHA et al., 2015; BÁRTÍKOVÁ et al., 2016).

Ainda, conforme Silva et al. (2012), a presença de desreguladores endócrinos em ecossistemas aquáticos pode afetar o sistema endócrino de humanos e fauna. Portanto é de suma importância estudar suas interações no ambiente.

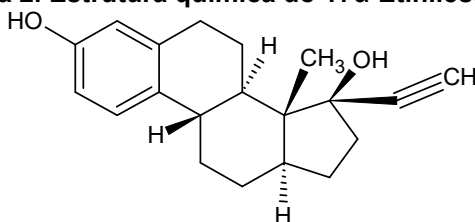
Segundo Vulliet e Cren-Olivé (2011), as águas subterrâneas são menos contaminadas quando comparadas às superficiais. Tal fenômeno pode ser atribuído à capacidade de sorção do solo, que apresenta capacidade de filtrar compostos. Porém é importante a conscientização de que sua capacidade ser finita (SCHAIDER et al., 2014).

A presença destes produtos na água de consumo é vista como problema de saúde pública e os riscos devido à presença de hormônios sintéticos, dentre outros desreguladores endócrinos deve ser amplamente difundida (BILA; DEZOTTI, 2007; VULLIET; CREN-OLIVÉ, 2011; ARIS et al., 2014; SHAN et al., 2018).

### **3.2 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol (EE2)**

O EE2 (Figura 2) é um hormônio sintético e sua produção é derivada do hormônio natural 17 $\beta$ -estradiol (E2), e é de grande relevância por ser um medicamento amplamente utilizado por seres humanos, nas atividades pecuárias e aquicultura (SILVA et al., 2012; ARIS et al., 2014). Possui também alta ação estrogênica (PUBCHEM, 2018).

**Figura 2. Estrutura química do 17 $\alpha$ -Etinilestradiol**



**Fonte: Elaboração própria.**

Sua fórmula molecular é expressa por  $\text{H}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , com peso molecular de 296,41 g mol<sup>-1</sup> (PUBCHEM, 2018). Ainda segundo o autor, o EE2 possui ação no DNA de genes envolvidos a respostas celulares estrogênicas.

O EE2 age como desregulador endócrino e seu consumo em larga escala é um dos principais responsáveis pelas atividades estrogênicas provenientes dos efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), pois não são removidos por sistemas convencionais de tratamento (TERNES et al., 1999a, 1999b; BILA; DEZOTTI, 2007; SILVA et al., 2012).

Os sistemas de tratamento de esgoto, realiza a remoção de sólidos grosseiros (nível preliminar), seguida da remoção de sólidos sedimentáveis (tratamento primário) e por meio de processos biológicos realiza a remoção de matéria orgânica (tratamento secundário), e algumas ETE realizam tratamento terciário para remoção de nutrientes ou organismos patogênicos, porém é raro em países em desenvolvimento (VON SPERLING, 2005).

No Brasil, o principal meio de tratamento de esgotos utilizado são as lagoas de estabilização, devido as condições climáticas favoráveis à sua implantação, além de possuir boa eficiência na remoção de matéria orgânica e simplicidade para implantação, apresentando também baixo custo de operação. Porém, poucos estudos apontam a eficiência de remoção de fármacos nestes sistemas (JORDÃO; PESSÔA, 2011; PESSOA et al., 2012).

Devido a sua natureza sintética, o EE2 é de difícil degradação e biodegradação, ainda se acumula em sedimentos e concentra-se na biota, e por possuir meia vida em ambientes aquáticos aeróbicos de 108 dias, permanece no ambiente por longos períodos, entretanto são escassos os estudos abordando sua degradação no ambiente (ZUO et al., 2006, 2013; BILA; DEZOTTI, 2007; ARIS et al., 2014).

Outro fator preocupante observado, é sua capacidade de bioacumulação, o que se agrava ainda mais em organismos de estado trófico superiores, pois há uma maior bioacumulação e menor biodegradação (LIU et al., 2010; HUANG et al., 2015).

Segundo Aris et al. (2014), a ação do EE2 mimetiza o hormônio natural E2, desta forma, mesmo em baixas concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$ ), quando encontrada no ambiente, vem acarretando inúmeros impactos aos organismos expostos como retratado por diversos estudos, como os de Bila e Dezotti (2007) que indicam em sua revisão de literatura que os hormônios podem provocar alterações no sistema reprodutivo de animais e seres humanos, tais como, redução da quantidade de espermatozoides, aumento da incidência de câncer de mama, testículo e de próstata, dentre outros impactos.

### **3.3 Solos**

Os solos têm sua formação caracterizada como um sistema natural aberto em evolução constante decorrente da ação dos intemperismos intensos que ocorrem no manto de intemperismo da crosta terrestre (SPOSITO, 2008; POPP, 2010). Esses autores ainda descrevem que o solo é um material orgânico inconsolidado e/ou mineral, poroso, granulado, que apresenta propriedades particulares provenientes da sua formação.

Conforme Raij (2011), este importante recurso natural possui características que lhe permitem sustentar a vida. Desta forma, faz-se necessário prezar por medidas de conservação deste recurso para a conservação de sua biota e flora e consequentemente prezando para a manutenção dos serviços ecossistêmicos prestados, tais como a manutenção da qualidade da água e produção de alimentos.

Os solos possuem diferentes classificações de acordo com o desenvolvimento do perfil, evolução e o tipo de húmus presente. Sua formação é decorrente de fatores geológico (rocha-mãe, hidrologia e tempo), geográficos (clima, relevo e erosão) e biológicos tais como tipo de vegetação presente, organismos vivos, interferência de animais e humanos (POPP, 2010).

A composição química dos solos, segundo Raij et al. (2001) e Raij (2011), pode ser considerada também como a fase sólida. Portanto, as fases líquida e gasosa, devido a seu caráter dinâmico, não se incluem nesta composição.

As propriedades físicas do solo, são importantes para o crescimento radicular das plantas. Dentre essas propriedades destacam-se, para a avaliação de sua capacidade de adsorção, o conhecimento da porosidade e da granulometria. Entretanto segundo os autores as pedras e cascalhos classificadas como partículas maiores que 2mm, embora escassos em solos brasileiros, não devem ser amostrados, visto que possuem propriedades distintas dos solos (EMBRAPA, 1997; SPOSITO, 2008; RAIJ, 2011).

Portanto, devido às grandes variações apresentadas nos solos, estes possuem diferentes características no que tange a sua capacidade de retenção de água, porosidade, e dentre outros fatores que podem influenciar para que ocorra a sorção nos solos, tais como o teor de matéria orgânica e características físico-químicas (RONQUIM, 2010; RAIJ, 2011; LIMA et al., 2012).

### **3.4 Sorção**

A sorção pode ser dividida em adsorção e absorção, o termo é utilizado para descrever o fenômeno de transferência de massa de moléculas de um fluido (líquido ou gasoso) para um outro (líquido ou sólido) tornando-se associado (MCCABE et al., 2005; CUSSLER, 2009).

É um processo que pode dificultar a biodegradação dos contaminantes, uma vez que prejudica a ação dos microrganismos e enzimas no solo. Entretanto, a sorção pode ser considerada um importante processo de remediação, pois controla os riscos ecotoxicológicos do solo ligado a contaminantes químicos (CORNELISSEN et al., 2005; SUN et al., 2010).

O processo de sorção é utilizado em processos de eliminação de estrógenos e compostos químicos da água, e consiste na remoção do poluente na fase aquosa para o adsorvente em fase sólida (SILVA et al., 2012).

#### **3.4.1 Absorção**

É definido como absorção o processo físico ou químico envolvendo a penetração de um determinado composto em fase líquida, sólida ou gasosa, em outra fase além de suas interfaces (GEANKOPLIS, 1983; MCCABE et al., 2005; CUSSLER, 2009).

Portanto, diferentemente da adsorção, na absorção ocorre a difusão do adsorvato por toda a partícula, não ficando apenas ligada a superfície da substância (MATOS, 2015).

### 3.4.2 Adsorção

A adsorção é um processo envolvendo a transferência de um fluido ou gás em um sólido. Nesse processo as moléculas ficam adsorvidas na superfície, portanto a quantidade retida está relacionada com a área superficial do material adsorvente (CUSSLER, 2009; FOUST et al., 2009).

A sua classificação pode ser definida em função das forças envolvidas, que podem ser físicas (fisissorção) ou química (quimissorção). Na fisissorção, a ligação do adsorvente com o adsorvato, pode ser considerada uma ligação fraca e atribuída a forças de Van der Waals. Na quimissorção, devido à troca de elétrons entre as moléculas da superfície do adsorvente e o adsorvato, ocorrem interações químicas, que resultam em uma nova ligação, portanto são mais fortes que a fisissorção (MCCABE et al., 2005; VIDAL et al., 2014b).

O soluto adsorvido, permanece na superfície do sólido ou nos poros, podendo essa adsorção ser reversível na presença de variações de pressão ou temperatura (MCCABE et al., 2005; FOUST et al., 2009).

Vários fatores podem interferir na adsorção, tais como a natureza do adsorvente, área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais e hidrofobicidade. Entretanto, no adsorvato, pode haver a interferência pela polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e pH (VIDAL et al., 2014b).

## 3.5 Cinética de adsorção

A cinética da adsorção, expressa a taxa de remoção do adsorvato em função do tempo. Pode ocorrer por transferência de massa externa, difusão no poro e difusão na superfície (MCCABE et al., 2005; VIDAL et al., 2014a).

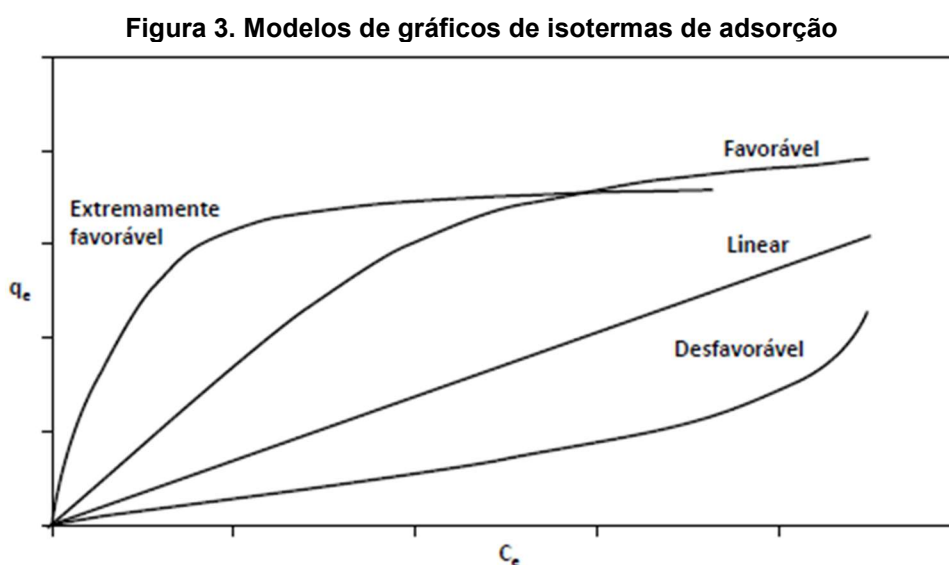
Ainda segundo os autores, a velocidade com que ocorre a adsorção pode ser influenciada pela temperatura, força iônica, concentração do adsorvato, agitação, tamanho de partícula, porosidade e pH.

Um parâmetro importante obtido por meio dos ensaios da cinética é o tempo de contato, visto que, indica o comportamento cinético da adsorção do adsorvente, para uma determinada condição inicial (MCCABE et al., 2005; LIMA et al., 2011; VIDAL et al., 2014a).

### 3.6 Isotermas de adsorção

A palavra isoterma segundo Melo et al. (2014), está relacionada aos ensaios realizados sob condições isotérmicas (temperatura constante).

As isotermas são importantes mecanismos de comparação, em que a relação dos dados de equilíbrio entre a concentração do fluido e concentração no material adsorvente formam gráficos com diversas formas que podem representar a eficiência do adsorvente, conforme demonstrado na Figura 3, onde  $q_e$  representa a capacidade de adsorção do adsorvente e  $C_e$  expressa a concentração do soluto na fase líquida (MCCABE et al., 2005; UNRUH, 2011; MELO et al., 2014).



Fonte: MELO, D. D. Q. et al. Equilíbrio de adsorção. In: (Ed.). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa UFC, 2014.

Portanto, os gráficos de isotermas de adsorção que apresentam formato côncavo referem-se à adsorção desfavorável, pois quantidades baixas de soluto são adsorvidas. Entretanto, isotermas convexas apresentam adsorção considerada favorável ou extremamente favorável, pois uma grande quantidade de material pode ser adsorvida mesmo em baixas concentrações. Na isoterma linear, todavia, a

quantidade adsorvida é considerada proporcional ao adsorvato (MCCABE et al., 2005; CUSSLER, 2009; FOUST et al., 2009; UNRUH, 2011; MELO et al., 2014).

Ainda segundo os autores, os modelos de isoterma mais utilizados para o ajuste dos dados e descrição do comportamento experimental, são as equações de dois parâmetros de Freundlich e Langmuir.

Em que, o modelo de isoterma de Langmuir é amplamente utilizado devido a sua simplicidade e foi criada para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção (FOO; HAMEED, 2010; UNRUH, 2011; MELO et al., 2014).

O modelo proposto por Freundlich estabelece uma equação com a relação entre a quantidade do adsorvente e a concentração do adsorvato, e pode ser utilizado em sistemas não ideais e superfícies heterogêneas e adsorção multicamada (GUILARDUCI et al., 2006; FOO; HAMEED, 2010; VIDAL et al., 2014a).

Entretanto, alguns modelos combinam as isotermas de Freundlich e Langmuir, tais como o modelo de Sips que possibilita contornar algumas limitações e se ajusta melhor aos dados, visto que, com baixas concentrações de adsorvente adquire características da isoterma de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, verifica-se a predição de uma adsorção de monocamada proposto no modelo de Langmuir (SIPS, 1948; FOO; HAMEED, 2010).

Ainda segundo os autores, outra vantagem do modelo de Sips, é sua capacidade de determinar parâmetros, tais como a capacidade máxima de adsorção, dada na equação de Langmuir.

### **3.7 Ponto de Carga Zero (PCZ) em solos**

O pH é um importante parâmetro para caracterizar a superfície dos adsorventes, pois determina a distribuição química na adsorção (VIDAL et al., 2014b).

O PCZ é um método utilizado em materiais adsorventes para caracterizar o material, quanto ao valor de pH neutro na superfície do material, que permite determinar a química da superfície do adsorvente. O PCZ, é um importante parâmetro a ser analisado, pois para que haja uma maior afinidade entre o adsorvente e o adsorvato suas cargas devem ser opostas (RAIJ, 1973;

REGALBUTO; ROBLES, 2004; SPOSITO, 2008; SILVA et al., 2011; VIDAL et al., 2014b).

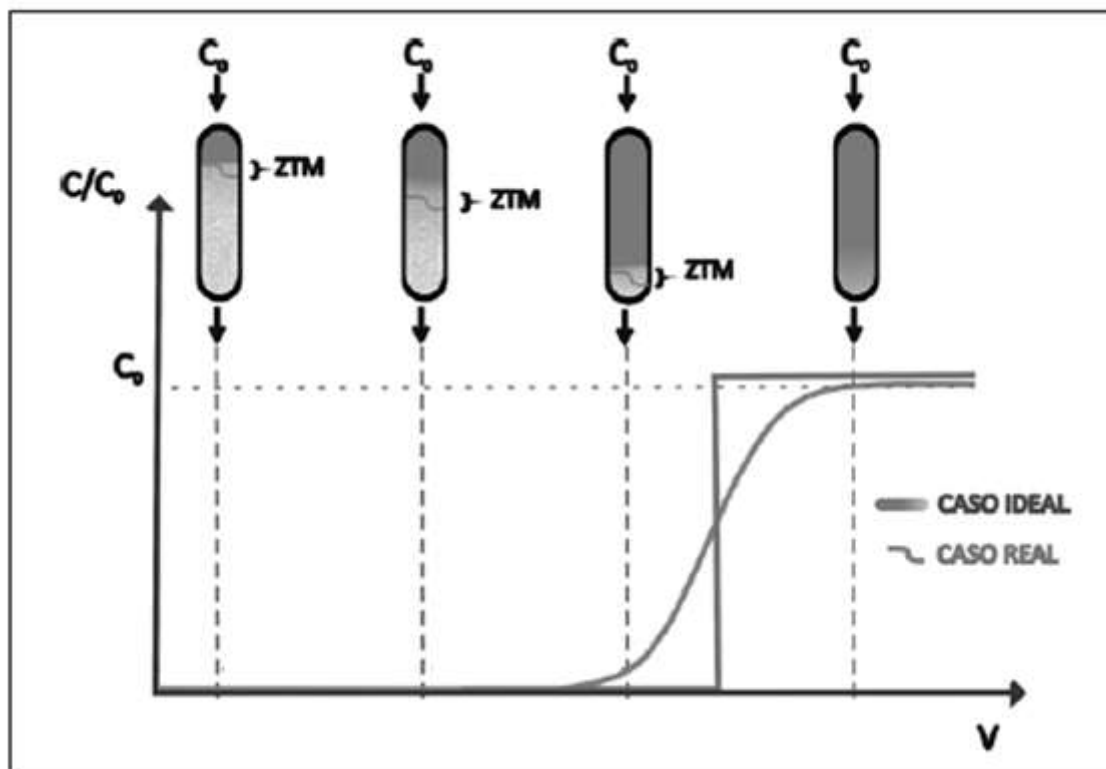
Este parâmetro, demonstra o valor de pH no qual o material adsorvente (sólido) encontra-se com carga nula, desta forma sendo possível determinar a melhor faixa de pH para que ocorra a adsorção (VIEIRA et al., 2009; SILVA et al., 2011).

### **3.8 Curva de ruptura**

Em uma coluna de leito fixo, o comportamento dinâmico e a eficiência da adsorção, podem ser obtidos através da determinação da curva de ruptura, ou do inglês *breakthrough*, onde determina-se a remoção em função do tempo (LIMA et al., 2014; RAULINO et al., 2014).

Em que, no início do processo ocorrerá maior adsorção, porem em função do volume tratado (V) e da concentração do adsorvato para a massa de adsorvente presente, vai ocorrendo a saturação na zona de transferência de massa (ZTM). Temos então que a concentração de entrada do adsorvente ( $C_0$ ) é igual a saída (C), portanto o sistema está saturado, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4. Representação da transferência de massa em colunas de leito fixo



Fonte: Adaptado de RAULINO, G. S. C. et al. Adsorção em leito fixo. In: (Ed.). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014a. p.91-114.

Temos ainda, que o tempo de ruptura diminui conforme há a redução da altura do leito fixo, o aumento do tamanho da partícula (visto que há uma menor área superficial), aumento da velocidade do fluido no leito e com aumento da concentração inicial (RAULINO et al., 2014).

### 3.9 Métodos analíticos para determinação de fármacos e desreguladores endócrinos

Diversos métodos analíticos são utilizados para a determinação de fármacos e desreguladores endócrinos no ambiente, e são consideradas um importante tópico da química analítica (BILA; DEZOTTI, 2007; HAO et al., 2007).

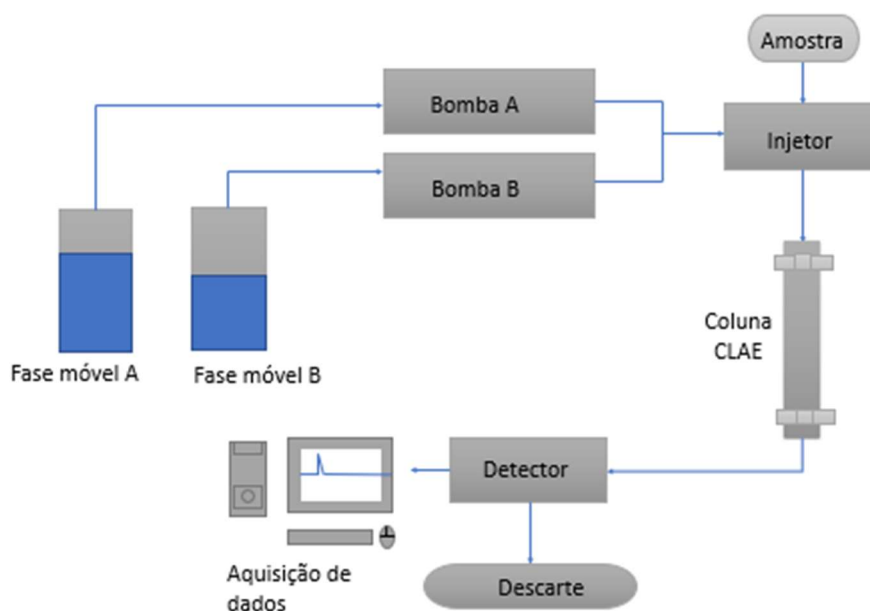
Os métodos analíticos para avaliação de matrizes ambientais tais como água, solo, sedimentos, lodo e outros, foram primeiramente validados para matrizes biológicas como sangue, tecido e urina (TERNES, 2001; BILA; DEZOTTI, 2007).

### 3.9.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A técnica de separação por meio da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou também conhecida, do inglês, por *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC), é utilizada na separação de misturas de diferentes compostos (JARDIM et al., 2006; HARRIS, 2010; LANÇAS, 2016).

A CLAE utiliza pressões elevadas para forçar a passagem do solvente (fase móvel), através de colunas (fase estacionárias), que contêm partículas muito finas que servem para a separação dos compostos nas amostras, conforme ilustrado simplificadaamente o funcionamento na Figura 5.

**Figura 5. Esquema simplificado de funcionamento do CLAE**



**Fonte: Elaboração própria.**

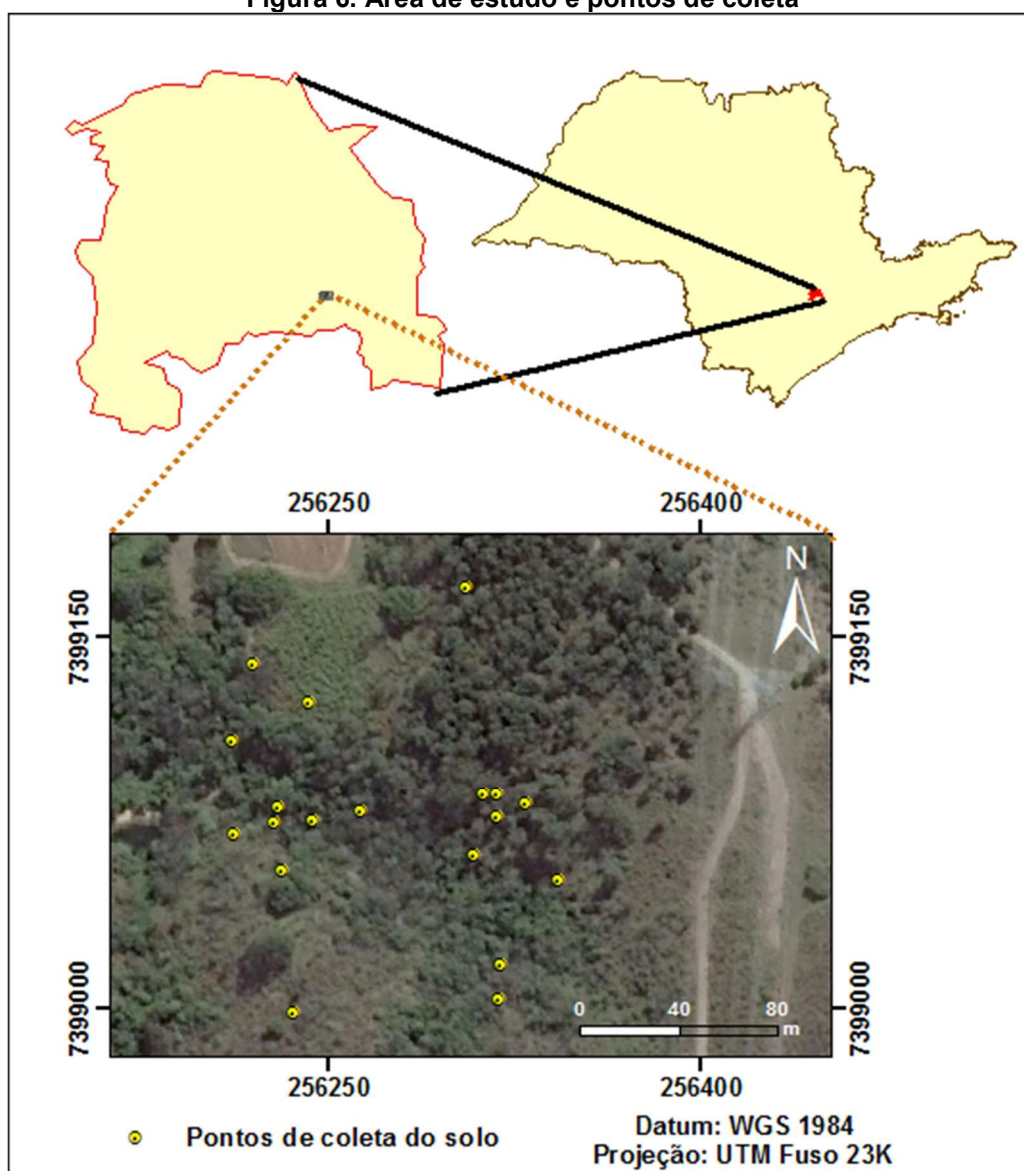
Diversos estudos utilizaram CLAE para identificar a concentração de EE2, como os de Han et al. (2012) que utilizaram um Shimadzu Prominence® HPLC com detector UV para determinar a concentração de EE2 na água em estudo sobre a remoção por adsorção com poliamidas alifáticas (PAs). Enquanto que Yoon et al. (2003), utilizaram um Waters600 series HPLC, para elaboração de uma técnica de identificação de EE2 e E2 em matrizes de água potável. Larcher et al. (2012) em seu estudo de degradação do EE2 por ozonização, utilizou um Agilent 1200 HPLC para identificação do composto.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Pontos amostrais e caracterização do solo

As amostras foram coletadas nas dependências da Universidade de Sorocaba (Uniso), campus Cidade Universitária, localizada na Rodovia Raposo Tavares, km 92,5 no município de Sorocaba no interior do estado de São Paulo (Figura 6). As coordenadas dos pontos amostrais foram obtidas com auxílio de um *Global Position System* (GPS) Garmim modelo Etrex 30, para a espacialização dos pontos amostrais utilizando o ArcGIS 10.4.

Figura 6. Área de estudo e pontos de coleta



Fonte: Elaboração própria.

A área de coleta do solo (Figura 7) foi prioritária devido ao conhecimento prévio de uso e ocupação da área, o que possibilita uma maior certeza de ausência de contaminação por fármacos, que poderiam influenciar nas leituras do experimento.

**Figura 7. Coleta de subamostra de solo**



**Fonte: Elaboração própria.**

Na campanha realizada no dia 12 de julho de 2017, foram coletadas 20 subamostras de solo, na profundidade de 0-20 cm, utilizando um trado holandês confeccionado em aço inox da marca Sondaterra. As subamostras foram homogeneizadas para formar uma amostra composta que representasse toda a área e posteriormente foram levadas a estufa de secagem previamente aquecida à 100 °C por 48 h.

Após ser retirada a umidade do solo, o mesmo foi separado com auxílio de uma peneira granulométrica de 2 mm para retirada da fração de pedras e cascalhos, que não devem ser amostrados, restando apenas a fração fina do solo (EMBRAPA, 1997; BONIN; SIMPSON, 2007; LIMA et al., 2011).

Posteriormente, foram retiradas duas amostras de 500 g para serem encaminhada ao departamento de solos e recursos ambientais da Faculdade de

Ciências Agronômicas (FCA) da Universidade Estadual Paulista (Unesp) no campus Botucatu, no qual foram analisados os parâmetros químicos e físicos.

A caracterização dos solos, faz-se necessária para permitir a reprodutibilidade do experimento e também um melhor entendimento do material, visto que possuem particularidades únicas e variações de região para região (EMBRAPA, 1997; BONIN; SIMPSON, 2007; RAIJ, 2011).

#### 4.1.1 Caracterização físico-química

A análise física realizada pela FCA, utilizou os métodos da (EMBRAPA, 2011) para determinação da granulometria pelo método da pipeta com fracionamento de duas peneiras (areia fina 0-0,25 mm e areia grossa 0,25-2,0 mm).

As análises químicas realizadas pela FCA, seguiram as metodologias de (RAIJ et al., 2001) utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Perkin Elmer – modelo 2380), espectrofotômetro VIS (Femto – modelo 600plus) e pH-metro (Micronal – modelo B474) para classificação dos parâmetros: potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica (M.O.), fósforo (P), potássio (K), acidez potencial (H+Al), cálcio (Ca), magnésio (Mg), zinco (Zn), manganês (Mn), ferro (Fe), cobre (Cu), boro (B), alumínio (Al), enxofre (S), capacidade de troca de cátions (CTC), soma de bases (SB) e saturação por bases (V%).

Os resultados obtidos nas análises estão disponíveis nos Apêndices A e B, que serviram na investigação das características do solo.

## 4.2 Reagentes e soluções

As soluções para o desenvolvimento das análises laboratoriais para obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção, isothermas da adsorção e curva de ruptura, realizados em duplicata foram preparadas previamente. E também, utilizada para obtenção do padrão do EE2 realizado em triplicata.

Em que, foram preparadas soluções de 1 L de 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) – (Sigma-Aldrich) na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> proposto por Lima et al. (2011), diluído em 5 mL de Methanol HPLC (Sigma-Aldrich).

A solução foi recebida em frascos de 1 L e levado ao banho ultrassônico (UNIQUE – modelo USC-2800A) pré-aquecido à 50 °C a fim de proporcionar melhor

interação dos compostos, para posteriormente com a solução a 20 °C, ser levado ao balão volumétrico e completado com água ultrapura (Millipore Milli-Q – modelo direct 8), e logo após despejado em frasco âmbar de 1 L para armazenamento.

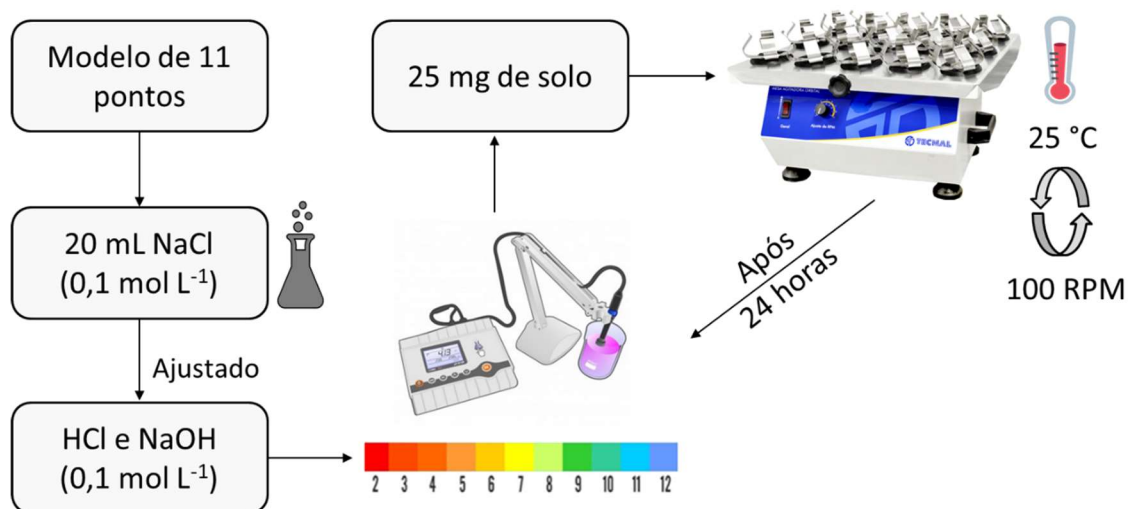
Todas as soluções foram armazenadas em frascos âmbar em geladeira com refrigeração à 5 °C.

#### 4.2.1 Determinação de ponto de carga zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ), o adsorvente utilizado foi uma porção do solo coletado, do qual uma fração foi previamente analisada.

O procedimento de análise (Figura 8) realizado em duplicata foi adaptado do modelo de 11 pontos propostos por (RAIJ, 1973; PARKER et al., 1979; REGALBUTO; ROBLES, 2004; VIEIRA et al., 2009), que consiste em colocar 20 mL de solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), os quais foram ajustados com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. As soluções sob diferentes condições de pH foram então levadas a um Erlenmeyer de 250 mL com 25 mg do adsorvente (solo) e cobertos com papel filme, para serem colocados sob agitação à 100 rpm em mesa agitadora orbital (Tecnal, modelo TE-141) com temperatura controlada a 25 °C por 24h, e logo após foi medido novamente o pH das soluções.

**Figura 8. Procedimento experimental do PCZ**

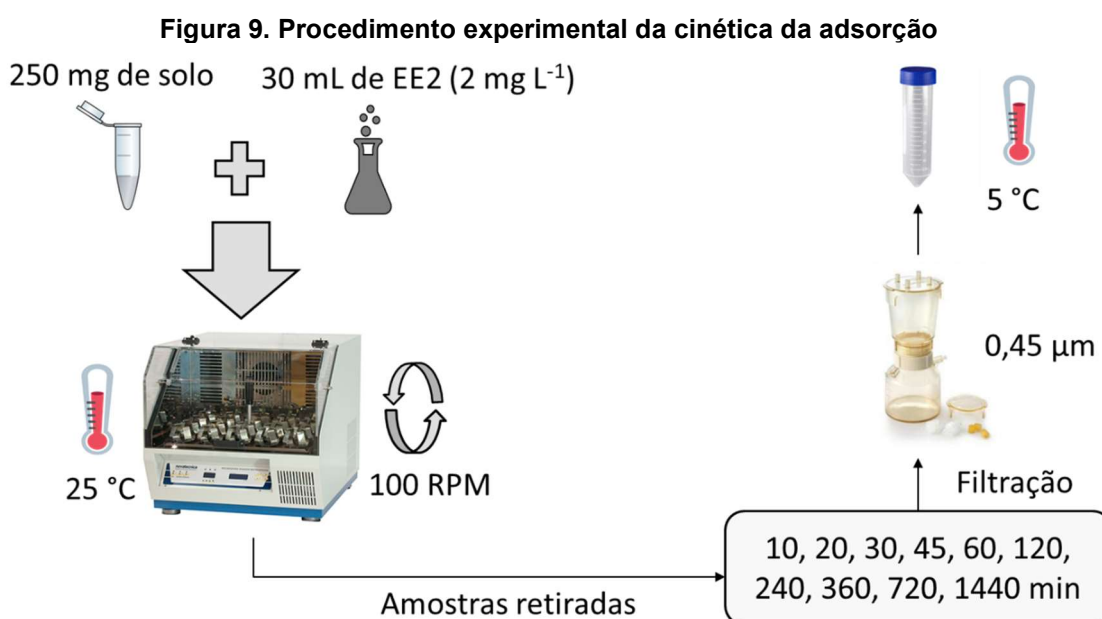


Fonte: Elaboração própria.

O PCZ foi então calculado a partir da média aritmética dos valores medidos do pH final que se mantiveram mais próximos.

#### 4.2.2 Cinética da adsorção

Para os ensaios de cinética de adsorção (Figura 9), foram fracionados em 10 eppendorfs 250±5 mg de solo, e 30 mL da solução de EE2 previamente preparada à 2 mg L<sup>-1</sup> em 10 Erlenmeyers de 100 mL para cada um dos ensaios realizados em duplicata.



**Fonte: Elaboração própria.**

Os erlenmeyers com a solução de EE2 foram então colocados na incubadora shaker refrigerada (Nova Técnica – modelo NT 715) previamente calibrada em temperatura de 25 °C. Após as amostras fracionadas de EE2 terem atingido a temperatura de equilíbrio, foram inseridas as amostras de solo de forma a proporcionar o contato entre o solo e solução. Em seguida foram mantidas sob agitação na incubadora shaker à 100 rpm.

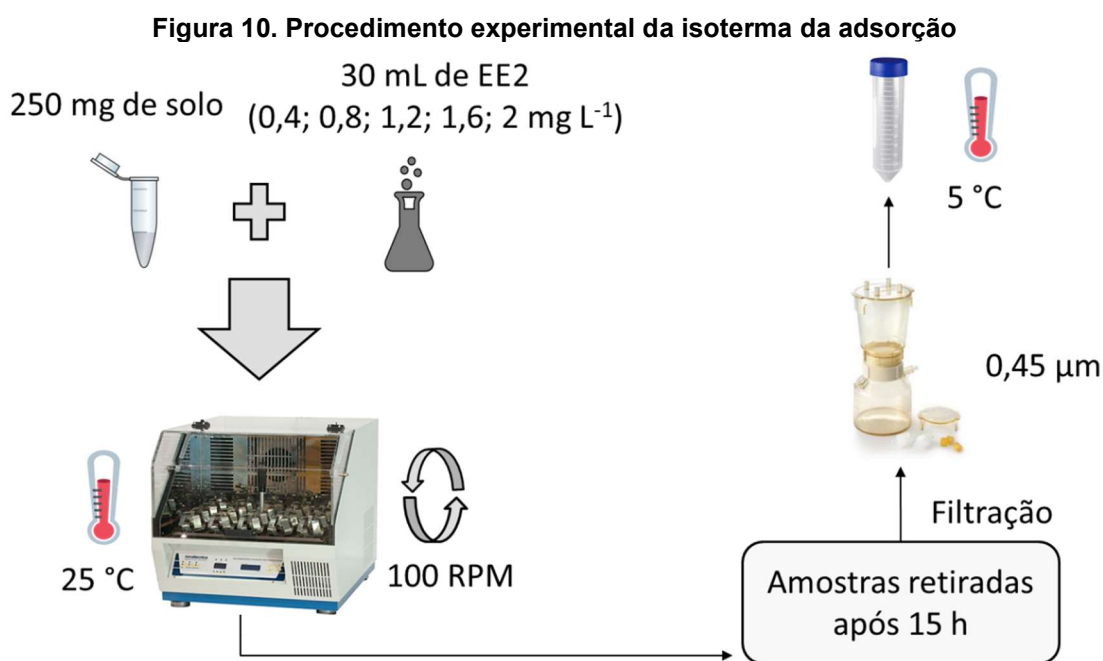
As amostras foram retiradas nos tempos determinados (10, 20, 30, 45, 60, 120, 240, 360, 720, 1440 min), sendo que para maior confiabilidade dos dados estas foram realizadas em duplicata para cada tempo de retirada (LIMA et al., 2011, 2012).

As amostras foram pré-filtradas em filtro de 6,5  $\mu\text{m}$  (Nalgon), e posteriormente levadas ao sistema de filtração à vácuo (Millipore - Sterifil) com o filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ ; para que houvesse a remoção do solo imediatamente após a retirada das amostras da incubadora.

Para armazenamento das amostras, foram utilizados tubos Falcon e deixadas sob refrigeração a 5 °C para a posterior análise no HPLC (Shimadzu – modelo Class-VP).

#### 4.2.3 Isotermas da adsorção

Os ensaios para obtenção da isoterma da adsorção (Figura 10), foram realizados fracionando-se 250 $\pm$ 5 mg de solo em 5 eppendorfs, e 30 mL da solução de EE2 em diferentes concentrações (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2 mg L<sup>-1</sup>) em 5 Erlenmeyers de 100 mL para cada ensaio realizado em duplicata.



Fonte: Elaboração própria.

Posteriormente, os Erlenmeyers foram colocados na incubadora shaker refrigerada (Nova Técnica - modelo NT 715) previamente calibrada em temperatura de 25°C. Após as amostras fracionadas de EE2 terem atingido a temperatura de equilíbrio, foram inseridas as amostras de solo de forma a proporcionar o contato

entre o solo e solução. Em seguida foram mantidas sob agitação na incubadora à 100 rpm.

As amostras foram todas retiradas no tempo determinado pelo equilíbrio da adsorção de 15 h, sendo que para maior confiabilidade dos dados estas foram realizadas em duplicata para cada tempo de retirada (LIMA et al., 2011, 2012).

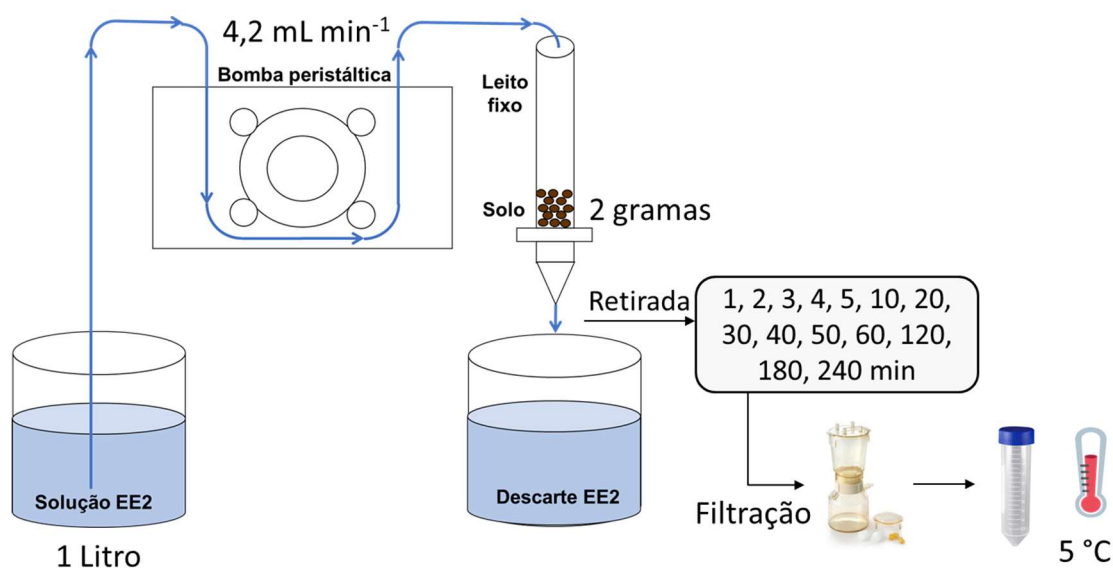
As amostras foram pré-filtradas em filtro de 6,5  $\mu\text{m}$  (Nalgon), e posteriormente levadas ao sistema de filtração à vácuo (Millipore - Sterifil) com o filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ , para que houvesse a retirada do solo imediatamente após a retirada das amostras da incubadora.

Para armazenamento das amostras, foram utilizados tubos falcon e deixadas sob refrigeração a 5 °C para a posterior análise no HPLC (Shimadzu – modelo Class-VP).

#### 4.2.4 Curva de ruptura

O ensaio para obtenção da curva de ruptura, foi realizado em temperatura ambiente de 25 °C, onde a solução de EE2 foi acondicionada em um Becker de 1 L e encaminhada ao leito fixo por uma bomba peristáltica (Tecnal, modelo TE-BP 01), as amostras após a passagem pelo leito fixo contendo 2 g de solo foram retiradas em tempos pré-determinado (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240 min), o esquema da Figura 11 demonstra o procedimento adotado.

**Figura 11. Esquema experimental para determinação da curva de ruptura**



**Fonte: Elaboração própria.**

O leito fixo utilizado, demonstrado na Figura 11, consiste em uma coluna para cromatografia com torneira em teflon e placa porosa, com 20 mm de diâmetro e coluna preenchida com 6 mm de solo com densidade do leito de 2,12 g cm<sup>3</sup>.

A vazão média do sistema, controlado pela bomba peristáltica (Tecnal, modelo TE-BP 01) foi determinada em 4,2 mL min<sup>-1</sup>.

Foram então retirados aproximadamente 4 mL de amostra na saída do leito fixo, nos tempos determinados (1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240 min) e as amostras armazenadas em tubos Falcon, sendo que para maior confiabilidade dos dados o teste foi realizado em duplicata (LIMA et al., 2011, 2012).

As amostras foram rapidamente levadas ao sistema de filtração à vácuo (Millipore - Sterifil) com o filtro de 0,45 µm, para que houvesse a retirada do solo imediatamente após a retirada das amostras da incubadora.

Para armazenamento das amostras, foram utilizados tubos falcon e deixadas sob refrigeração a 5 °C para a posterior análise no HPLC (Shimadzu – modelo Class-VP).

#### **4.3 Obtenção das concentrações de 17α-etinilestradiol por CLAE**

As análises das concentrações do EE2 obtidas nos ensaios de adsorção em CLAE (Figura 12), foram realizadas utilizando o cromatógrafo líquido de alta

eficiência (Shimadzu – modelo Class-VP), utilizando coluna C18 de 125 mm de altura, por 4,60 mm de diâmetro e preenchimento de 5  $\mu\text{m}$  (Thermo Scientific) à uma temperatura de 37 °C no forno. Fase móvel composta por 70% acetonitrila padrão HPLC (Sigma-Aldrich) e 30% de água ultrapura (YOON et al., 2003; UNRUH, 2011; HAN et al., 2012; LARCHER et al., 2012).

**Figura 12. Cromatógrafo líquido de alta eficiência utilizado no estudo**



**Fonte: Elaboração própria.**

A varredura no CLAE foi configurada com pressões de 300  $\text{kgf cm}^{-2}$ , vazão de 1  $\text{mL min}^{-1}$ , injeção de 20  $\mu\text{L}$  de amostra na fase móvel, tempo de corrida de 4 minutos e detecção à 202 nm para as configurações descritas (YOON et al., 2003; VULLIET et al., 2008; UNRUH, 2011; HAN et al., 2012; LARCHER et al., 2012).

Ainda segundo os autores, o tempo de retenção identificado para a amostra de EE2, obtido através da análise do padrão em triplicata realizada através da diluição da solução estoque, sendo adotadas as mesmas concentrações dos experimentos (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2  $\text{mg L}^{-1}$ ), correspondentes a diluição em 20%, 40%, 60%, 80% e 100% das soluções, filtradas em filtro de 45  $\mu\text{m}$ .

Possibilitando-se o cálculo das concentrações das amostras obtidas nos ensaios de adsorção, com base no resultado da equação da reta e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrados para os valores da área do pico do EE2 obtidos pelo CLAE. Os valores de  $R^2$  variam de 0 a 1, sendo que quanto mais próximos forem de 1, indica-se que este modelo estatístico se ajusta melhor a amostra (HINES et al., 2006; COSTA, 2012).

As amostras de EE2 obtidas nos ensaios de equilíbrio, isoterma da adsorção e curva de ruptura, foram então colocadas nos frascos de injeção automática do CLAE para análise nas condições descritas.

Posteriormente, as áreas do pico de EE2 foram utilizadas para o cálculo da concentração final do experimento, por meio da equação da reta obtida.

#### **4.4 Tratamento dos dados obtidos nos ensaios de adsorção**

O tratamento dos dados adquiridos nos ensaios de adsorção, foram elaborados a partir de testes estatísticos e modelos matemáticos presentes na literatura consultada, utilizando-se os softwares Microsoft Excel e SciDAVis, para elaboração dos cálculos, simulações dos algoritmos e confecção dos gráficos.

Para todos os ensaios de adsorção, o cálculo da concentração de EE2 encontrada nos experimentos, foi realizado a partir da equação da reta obtida para a curva analítica.

##### **4.4.1 Cinética de adsorção**

A taxa de remoção em função do tempo de contato do experimento, foi obtida pela análise do parâmetro cinético da adsorção (DOTTO et al., 2011). Onde a taxa de remoção de EE2 foi obtida pela Equação 1.

$$\text{Remoção de EE2 (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que:

$C_0$ : Concentração inicial;

$C_e$ : Concentração de equilíbrio.

O tempo de contato, segundo Vidal et al. (2014a), é um parâmetro importante pois determina o comportamento cinético da adsorção de um determinado adsorvente (solo) em uma determinada concentração do adsorvato (EE2).

Também, obteve-se o tempo de equilíbrio por meio da análise do gráfico gerado dos resultados da cinética.

#### 4.4.2 Isoterma de adsorção

Para obtenção gráfica dos valores de equilíbrio da adsorção, utilizam-se as isotermas de adsorção, onde, uma massa de adsorvente ( $m$ ) é adicionada a um determinado volume ( $V$ ) de uma solução com concentração inicial ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas.

Quando o equilíbrio da adsorção é atingido, temos a concentração final do soluto em equilíbrio ( $C_e$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$  e a capacidade de adsorção do adsorvente testado ( $q_e$ ) em  $\text{mg g}^{-1}$ , em que, para obtenção dos valores de  $q_e$ , é necessário realizar um balanço de massa, expressos em termos matemáticos pela Equação 2 (DWIVEDI et al., 2011; MELO et al., 2014).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Para determinação do equilíbrio da adsorção de EE2 adsorvido no solo, utilizou-se o modelo de Sips expresso pela Equação 3, que combina os modelos de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948; FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_{LF} \cdot C_e^n}{(1 + K_{LF} \cdot C_e^n)} \quad (3)$$

Em que:

$q_e$ : Quantidade adsorvida;

$q_{\max}$ : Capacidade máxima de adsorção;

$K_{LF}$ : Constante de equilíbrio;

$C_e$ : Concentração de equilíbrio;

$n$ : Parâmetro de heterogeneidade.

Para obtenção dos parâmetros de  $K_{LF}$ ,  $q_{\max}$  e  $n$ , foram estimados os valores no software OriginPro 8, utilizando a equação de Sips.

O grau de desenvolvimento do processo de adsorção, foi determinado pelo valor do parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) expresso na Equação 4. Desta forma, essa constante adimensional, possibilita verificar se o adsorvato tem maior afinidade com a fase sólida ou líquida.

$$R_L = \frac{1}{1 + q_{max} \cdot K_{LF}} \quad (4)$$

Entretanto, a adsorção pode ser considerada favorável se  $0 < R_L < 1$ ; logo, se  $R_L > 1$ , indica-se que o soluto tem maior afinidade pela fase líquida, sendo uma adsorção desfavorável. Porém, quando  $R_L = 1$ , representa uma isoterma linear, enquanto que se  $R_L = 0$  temos que a isoterma é irreversível (ERDOĞAN et al., 2005; MELO et al., 2014).

#### 4.4.3 Curva de ruptura

Para obtenção dos dados da curva de ruptura, foram utilizados os valores da concentração final do experimento ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pela vazão ( $\text{L min}^{-1}$ ), conforme proposto pelos autores (RAULINO et al., 2014; SANDHU et al., 2017).

A determinação do tempo de estabelecimento da zona de transferência de massa (ZTM), foi estabelecida por meio da Equação 5 (KUNDU; GUPTA, 2005).

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (5)$$

Em que:

$t_x$ : Tempo total para o estabelecimento da ZTM;

$V_x$ : Fluxo volumétrico;

$F_m$ : Volume de exaustão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do solo

Devido ao caráter dinâmico dos solos e as diferentes classificações físicas e químicas encontradas, ocasionadas por diversos fatores, tais como, sua formação; interferências humanas e animais; fatores geológicos, geográficos e biológicos conforme descrito por Popp (2010) e Raij (2011), fez-se necessário a avaliação e caracterização física e química do solo em estudo.

#### 5.1.1 Caracterização física

Na Tabela 1 encontra-se os valores obtidos na caracterização granulométrica da área de coleta (Apêndice A), apresentando valores extremamente altos de areia, onde a somatória da areia grossa e areia fina totalizaram  $612 \text{ g kg}^{-1}$ , totalizando 61,2% da amostra, valor acima do encontrado para a argila e silte, que apresentaram sucessivamente 17,3% e 21,5% do total da amostra.

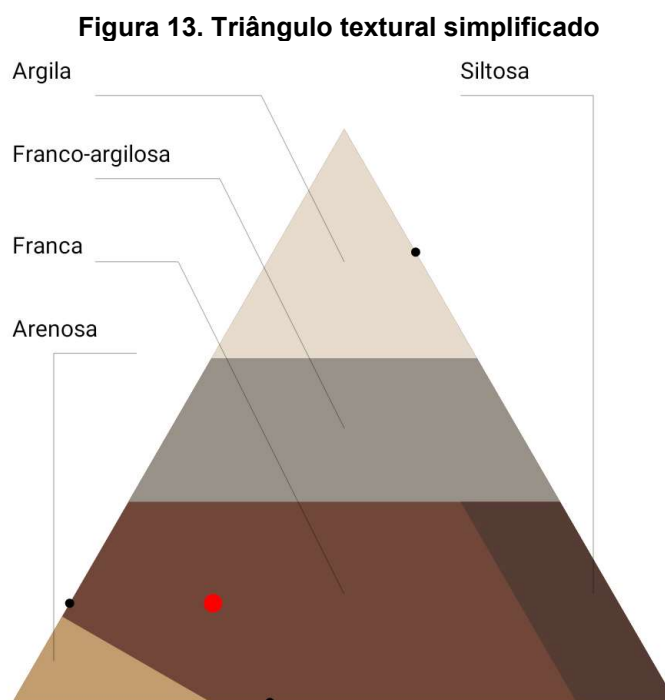
| <b>Tabela 1. Características granulométricas (em <math>\text{g kg}^{-1}</math>) da área de coleta</b> |                                      |                                     |                                           |                                   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Areia Grossa</b><br>(0,2 – 2 mm)                                                                   | <b>Areia Fina</b><br>(0,05 – 0,2 mm) | <b>Areia Total</b><br>(0,05 – 2 mm) | <b>Argila</b><br>( $< 0,002 \text{ mm}$ ) | <b>Silte</b><br>(0,002 – 0,05 mm) |
| 421 (42,1%)                                                                                           | 191 (19,1%)                          | 612 (61,2%)                         | 173 (17,3%)                               | 215 (21,5%)                       |

**Fonte: Elaboração própria.**

Na escala de Atterberg, a classificação granulométrica é dada em função do tamanho dos grãos de solo (POPP, 2010; RAIJ, 2011). Segundo Embrapa (2006) e Medeiros et al. (2014) os solos são agrupados simplifadamente em três classes, para teores de areia superiores a 70% e argila inferiores a 15% são classificados como arenosos, para solos que apresentem certo equilíbrio entre as frações de argila mais silte  $> 15\%$  e argila  $< 35\%$  são classificados como de textura média, entretanto, solos que possuem mais de 35% de argila, são classificados como argilosos.

Portanto, a fração fina do solo ( $< 2 \text{ mm}$ ) foi classificada como de textura média, sendo assim, possuindo sua textura equilibrada (EMBRAPA, 2006; 2011; MEDEIROS et al., 2014).

Entretanto, utilizando o aplicativo Triângulo Textural versão 1.0.1 disponível para o sistema Android, desenvolvido pela Universidade Federal de Goiás (UFG), foi possível fazer verificar através das porcentagens das frações de areia total, argila e silte, o triângulo textural simplificado modelo Embrapa, conforme apresentado na Figura 13.



**Fonte: Elaboração própria.**

Verifica-se na Figura 13, que o solo apresentou características de textura franca, segundo classificação do triângulo textural da Embrapa, portanto, a mistura de areia, silte e argila apresentam proporções equivalentes no que tange as propriedades destas frações. Isto ocorre, pois, a argila mesmo em baixa proporção é capaz de alterar as propriedades do solo, enquanto que, a areia e o silte possuem menor influência (EMBRAPA, 2006).

Para fins de adsorção, os solos com características arenosas por possuírem menor área superficial quando comparados a grãos menores, possuem menor capacidade de adsorção, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície (SERRANO et al., 1999; RAIJ, 2011; VIDAL et al., 2014b).

Desta forma, é possível inferir por meio de um mapa de solos de uma determinada região, quais as áreas possuem melhor adsorção de fármacos ou outros contaminantes.

### 5.1.2 Caracterização química

Para avaliação dos resultados obtidos nas análises químicas do solo coletado na profundidade de 0 a 20 cm, foi utilizada a tabela disponibilizada pelo FCA juntamente com os resultados da análise presentes no Apêndice B.

Os macronutrientes (fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre), além dos valores de matéria orgânica, potencial hidrogeniônico (pH), acidez potencial (H+Al), alumínio, capacidade de troca de cátions (CTC), soma de bases (SB) e saturação por bases (V%) obtidas na análise realizada pela FCA, estão presentes na Tabela 2.

| <b>Tabela 2. Resultados da análise básica mais valores de alumínio e enxofre</b> |          |                       |                           |             |          |           |           |           |            |           |           |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------|---------------------------|-------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| <b>P</b>                                                                         | <b>S</b> | <b>M.O.</b>           | <b>Al<sup>+3</sup></b>    | <b>H+Al</b> | <b>K</b> | <b>Ca</b> | <b>Mg</b> | <b>SB</b> | <b>CTC</b> | <b>pH</b> | <b>V%</b> |
| (mg dm <sup>-3</sup> )                                                           |          | (g dm <sup>-3</sup> ) | (mmolc dm <sup>-3</sup> ) |             |          |           |           |           |            |           |           |
| 8                                                                                | 32       | 40                    | 1                         | 47          | 3,3      | 47        | 10        | 61        | 109        | 4,9       | 56%       |

**Fonte: Elaboração própria.**

Para os valores encontrados de fósforo (P) pelo método resina e valores de saturação por bases (V%), foram classificados como médios para fins de fertilidade em solos tropicais (RAIJ et al., 2001). Quanto aos valores encontrados de V%, foi possível verificar que como seu valor está acima de 50% o solo é classificado como eutrófico, indicando que este está carregado com cargas negativas (ânion), desta forma, irá haver melhor adsorção de cargas positivas (RONQUIM, 2010).

Ainda segundo os autores, o enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), apresentaram valores classificados como altos para padrões de avaliação de fertilidade de solos tropicais, corroborando com os valores encontrados de V%, visto que o potássio, cálcio e magnésio apresentam cargas positivas (cátions). A presença do potássio, cálcio e magnésio em alta quantidade, refletiu também para o valor de soma de bases encontrado, visto que este é obtido pela somatória destes elementos.

Entretanto, os valores encontrados de pH de 4,9 foram classificados como baixo, podendo ser considerados ácidos para solos em regiões tropicais (RAIJ et al., 2001; RAIJ, 2011).

Os resultados de matéria orgânica condizem com a característica do solo coletado de mata, visto que mesmo tendo predominância arenosa, ainda é considerado rico em matéria orgânica (composto de resíduos de animais e vegetais em decomposição), que ocorrem mais abundantemente em solos de matas do que em solos agrícolas (RAIJ et al., 1996; RONQUIM, 2010).

Corroborando-se com os valores encontrados de matéria orgânica, o CTC apresentou valor de  $109 \text{ mmolc dm}^{-3}$ , classificado como elevado, desta forma, é possível verificar que haverá maior adsorção de cargas positivas nas frações do solo coletado, visto que este está carregado com cargas predominantemente negativas, conforme apresentado no resultado da saturação por bases de 56% (RAIJ et al., 1996, 2001; SANTOS et al., 2002).

Os valores referentes aos micronutrientes (zinco, manganês, ferro, cobre e boro) presentes na Tabela 3, demonstram as quantidades encontradas no solo coletado de 0 a 20 cm.

| <b>Tabela 3. Resultados da análise de micronutrientes</b> |           |                         |           |          |
|-----------------------------------------------------------|-----------|-------------------------|-----------|----------|
| <b>Cu</b>                                                 | <b>Fe</b> | <b>Mn</b>               | <b>Zn</b> | <b>B</b> |
|                                                           |           | ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) |           |          |
| 1,0                                                       | 83        | 155,8                   | 6,6       | 0,42     |

**Fonte: Elaboração própria.**

Os valores encontrados de cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn), foram todos classificados como altos, entretanto, apenas o boro (B) foi classificado como médio para os padrões de fertilidade em solos tropicais (RAIJ et al., 2001; SPOSITO, 2008; RAIJ, 2011).

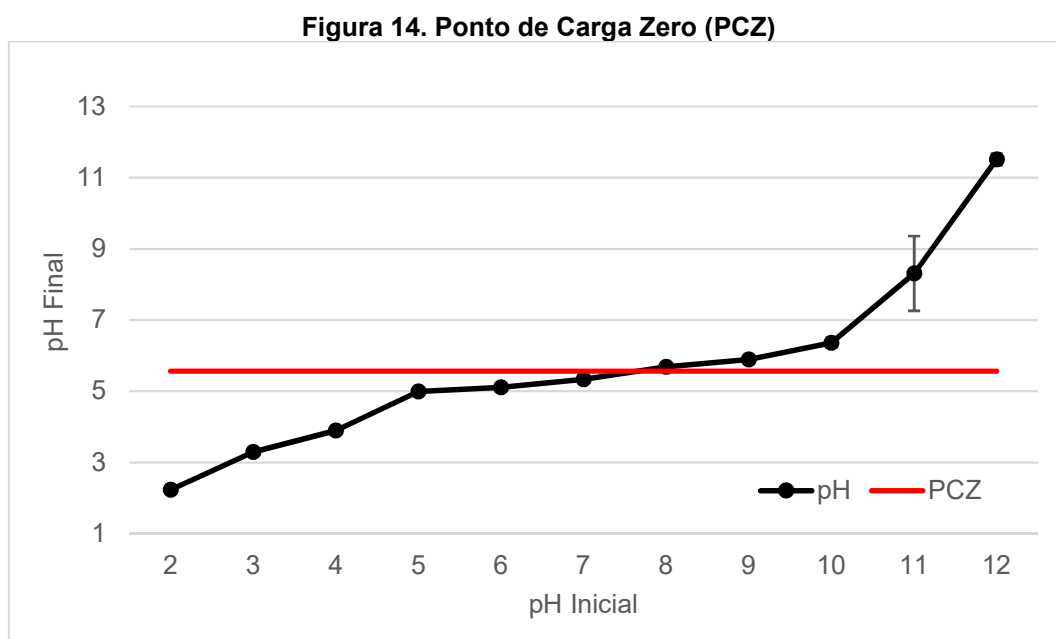
Ainda segundo os autores, o valor de pH de 4,9 favorece a maior disponibilidade destes micronutrientes, podendo ser considerado prejudicial a algumas espécies de plantas.

## 5.2 Ponto de carga zero (PCZ)

O valor de pH pode afetar a adsorção, influenciando na eficiência da remoção, portanto é importante a determinação do PCZ. Entretanto, por este estudo se tratar de uma reprodução de matriz ambiental, não foram variadas as faixas de pH da solução durante os estudos de cinética, isoterma e curva de ruptura, pois o intuito do projeto é verificar em condições ambientais normais como ocorre a adsorção.

Os resultados do teste realizado em duplicata, apresentam a variação do pH após 24 h de contato em agitação em mesa agitadora à 100 rpm, do solo com as 11 amostras contendo soluções com valores de pH entre 2 a 12.

Os dados expostos no gráfico da Figura 14, apresentam os valores de pH final pelos valores de pH inicial, possibilitando uma melhor interpretação dos resultados.



**Fonte: Elaboração própria.**

O PCZ foi então calculado a partir da média aritmética dos valores do pH mais constantes que foram definidos com base na análise da Figura 14. Observou-se que os valores se mantiveram mais constantes entre as faixas de pH inicial 5 a 10, apresentando valor de pH final variando de 4,99 a 6,37. Portanto, o PCZ fora calculado em cima destas faixas de valores, obtendo-se o PCZ igual a 5,57.

Conforme o exposto, foi possível verificar que a faixa predominante de pH do solo favorece a adsorção em pH levemente ácido, o que pode aumentar a adsorção de contaminantes com essas características.

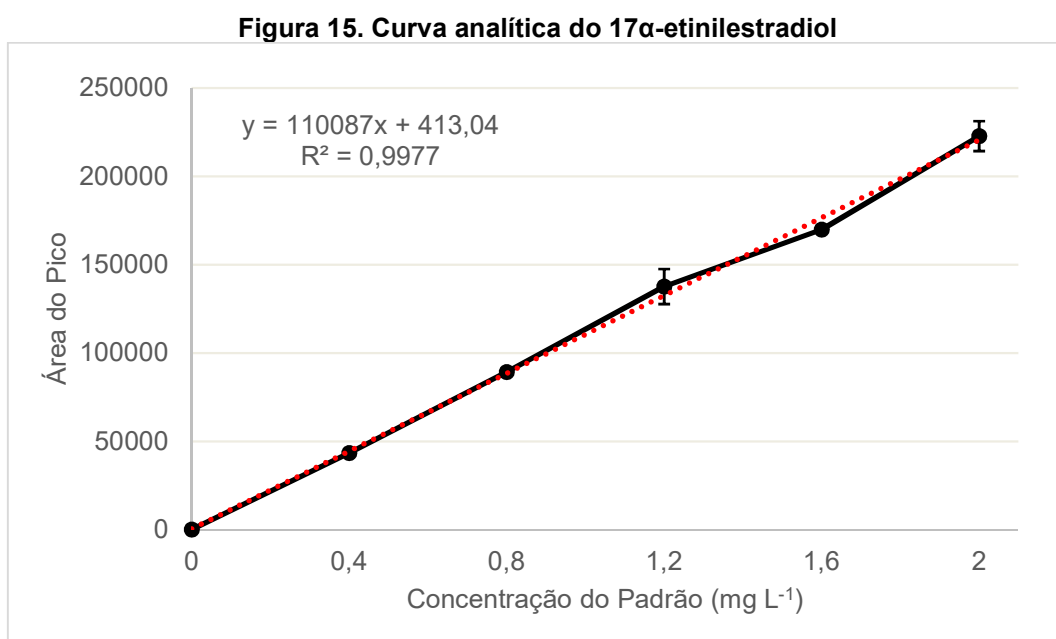
Verificou-se ainda que o PCZ de 5,57 encontrado, favorece a adsorção da solução em água de EE2, que apresentou pH médio de 5,73; valor próximo ao encontrado pelo PCZ.

### 5.3 Curva de analítica

A curva analítica foi realizada com intuito de identificar o tempo de retenção do EE2, bem como verificar se os métodos empregados possibilitavam a correta leitura do composto.

Para o método empregado, calculou-se a partir da média obtida dos resultados de tempo de retenção das amostras padrão, o valor médio de 2,030 min para o pico de EE2.

A partir da média da triplicata obtida para cada concentração (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2 mg L<sup>-1</sup>), obteve-se a equação da reta (y) e o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), calculada pelo software Microsoft Excel versão 2016, para posterior utilização nos cálculos das concentrações desconhecidas dos ensaios de adsorção do presente estudo, onde variam-se os valores da área do pico encontrado (Figura 15).

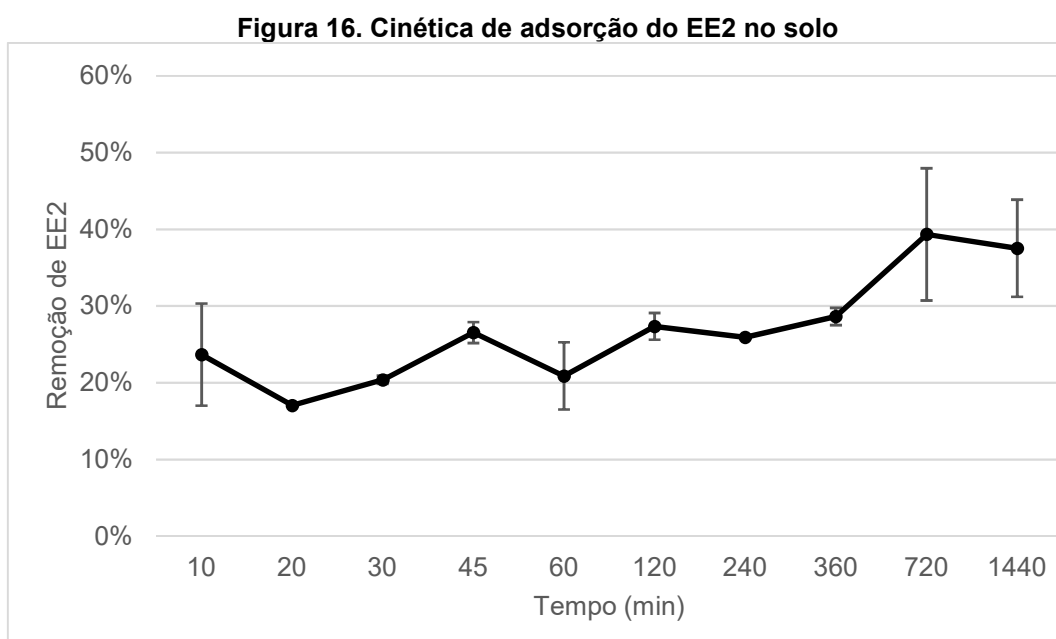


Fonte: Elaboração própria.

A equação da reta ( $y=110087x+413,04$ ) encontrada na Figura 15 , obteve um  $R^2$  de 0,9977 que representa um modelo confiável para determinação das concentrações apresentando 99,77% da variável dependente (HINES et al., 2006; COSTA, 2012).

#### 5.4 Cinética de adsorção

Avaliando-se o tempo de contato para a adsorção do EE2 na concentração de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ , para uma massa fixa de solo (250 mg), verifica-se que há uma remoção de 24% de EE2 nos primeiros minutos (equivalente a 62% do total adsorvido), entretanto o aumento da remoção se dá lentamente ao longo do experimento até o tempo de equilíbrio, conforme apresentado na Figura 16.



**Fonte: Elaboração própria.**

Os resultados demonstrados, apresentam característica típica, do qual o poluente (EE2), inicialmente na solução, sofre rápida adsorção inicial seguindo lentamente até o tempo de equilíbrio (LIMA et al., 2011; VIDAL et al., 2014a).

O fenômeno é explicado, pois no começo ocorre a adsorção preferencialmente na superfície do material, seguido de uma adsorção intrapartícula que ocorre mais lentamente (MCCABE et al., 2005; VIDAL et al., 2014a).

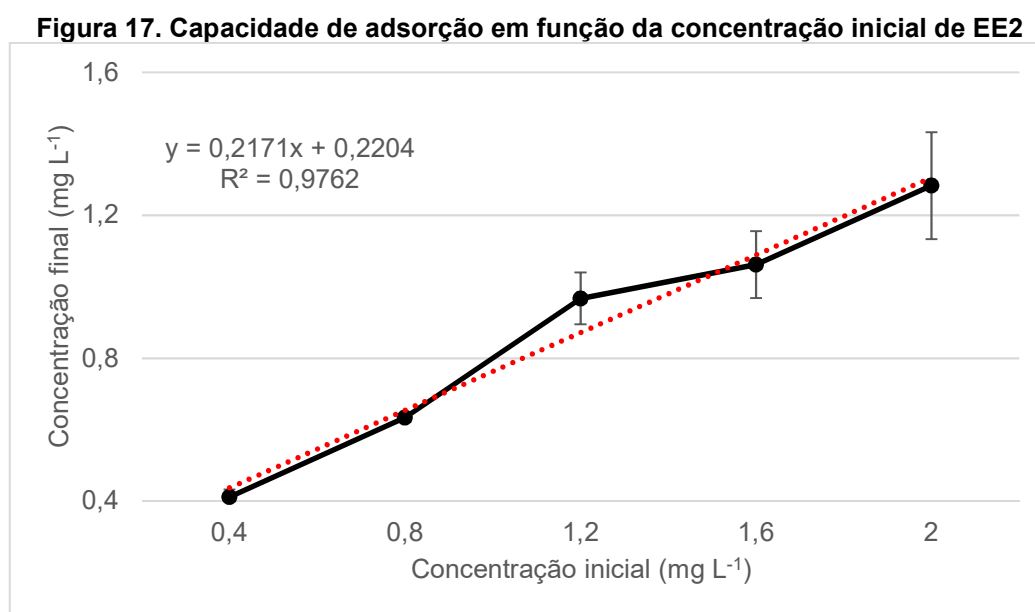
Observa-se após 45 min há remoção de 27%, entretanto a dessorção em alguns pontos ainda se encontra acima da taxa de adsorção, conferindo uma queda na remoção ao longo do tempo de experimento.

Somente após 720 min houve o equilíbrio, mantendo-se estável mesmo após 1440 min de experimento, onde as taxas de adsorção e dessorção se encontram estabilizadas, ocorrendo na mesma proporção, visto que os fenômenos não deixam de ocorrer, apenas suas velocidades se tornam proporcionais (MELO et al., 2014).

Entretanto, optou-se por adotar o mesmo valor de equilíbrio obtido por Lima et al. (2011, 2012) de 900 min para maior confiabilidade do experimento, visto que o valor encontrado pelos autores se encontra dentro dos valores encontrados neste estudo.

## 5.5 Isoterma de adsorção

Avaliando-se a influência da concentração inicial na adsorção em uma massa, temperatura e velocidade de agitação fixas, observam-se tendências lineares na adsorção, conforme demonstrado na Figura 17.



Fonte: Elaboração própria.

As tendências lineares comprovam-se na Figura 17 pela equação da reta ( $y=0,2171x+0,2204$ ), que obteve valores confiáveis de  $R^2$ , apresentando 97,62% da variável dependente (HINES et al., 2006; COSTA, 2012). Portanto, é possível

observar que quanto menor a concentração inicial, menor a adsorção, visto que na concentração inicial de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  houve baixa adsorção, enquanto que para as concentrações mais altas de  $1,6$  e  $2 \text{ mg L}^{-1}$  foram removidos 34% e 36% respectivamente.

Entretanto, após determinarmos por balanço de massa a capacidade de adsorção ( $q_e$ ), expressa na Tabela 4, verificou-se o aumento de  $q_e$  em função da concentração de equilíbrio ( $C_e$ ).

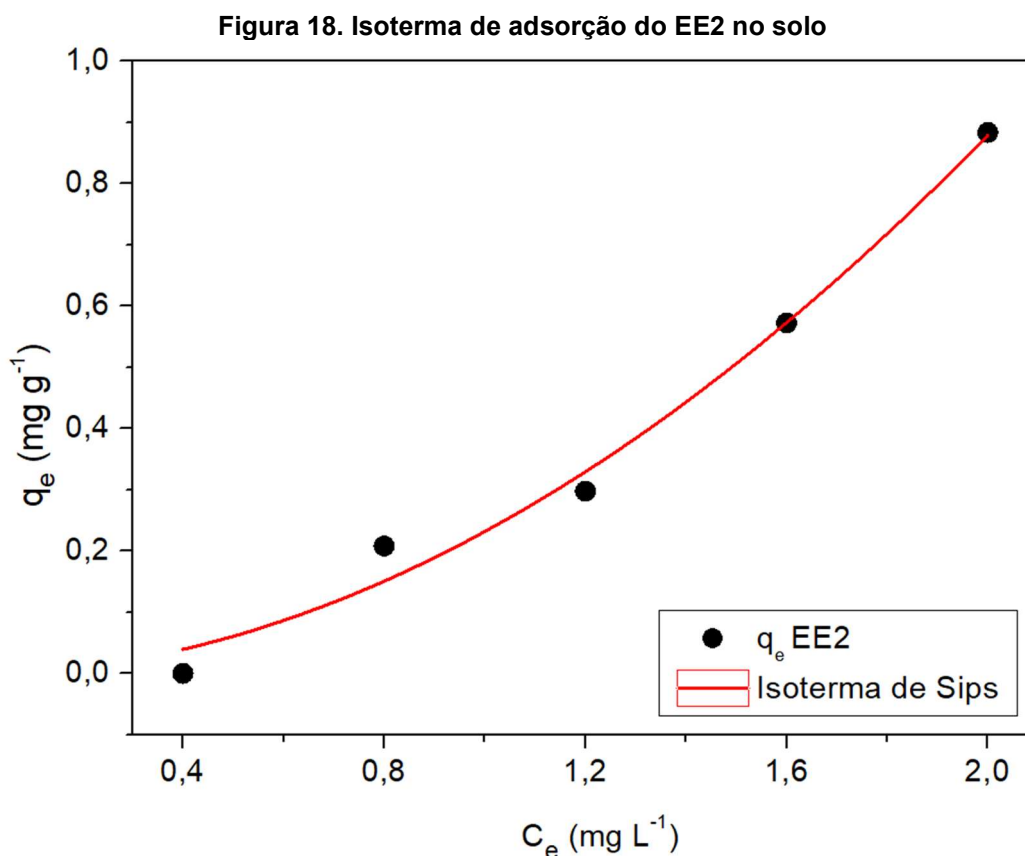
**Tabela 4. Valores de capacidade máxima de adsorção pela concentração de equilíbrio**

| $C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ | $q_e \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$ |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 0,4                              | 0,44                              |
| 0,8                              | 208,32                            |
| 1,2                              | 297,78                            |
| 1,6                              | 572,53                            |
| 2,0                              | 883,67                            |

**Fonte: Elaboração própria.**

A capacidade de adsorção sofreu influência da concentração inicial, em que, quanto maior o  $C_e$ , maior a adsorção, podendo ser observado para  $C_e$  igual a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  o maior valor de adsorção, com  $q_e$  igual a  $883,67 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Por meio da determinação dos valores pelo balanço de massa, obteve-se então o modelo gráfico da isoterma ajustado ao modelo de Sips no software OriginPro 8, demonstrado na Figura 18.



**Fonte: Elaboração própria.**

O modelo ajustado no software OriginPro 8, obteve  $R^2$  de 97,51%, apresentando variável dependente (HINES et al., 2006; COSTA, 2012).

O parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) obtido no estudo foi de 0,71; portanto, como  $0 < R_L < 1$ , a isoterma é favorável para a adsorção (ERDOĞAN et al., 2005; MELO et al., 2014).

A constante de equilíbrio ( $K_{LF}$ ) obtida foi de  $0,21 \text{ L mg}^{-1}$  e expressa a razão entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção (RIBAS et al., 2012).

O parâmetro empírico de heterogeneidade do sistema ( $n$ ), indica que a equação de Sips será reduzida a uma equação de Langmuir se  $n = 1$ , enquanto, quando o valor se aproxima de 0 há a redução para a equação de Freundlich, desta forma é possível verificar que o valor encontrado de 1,95; indica melhor ajuste a isoterma de Langmuir (UMPLEBY et al., 2001; FOO; HAMEED, 2010; DWIVEDI et al., 2011; RIBAS et al., 2012).

Como são escassos os estudos utilizando ensaios de adsorção para os solos utilizando fármacos e desreguladores endócrinos como adsorvatos, os valores foram comparados aos divulgados por Bonin e Simpson (2007), Lima et al. (2011) e Sun e

Zhou (2015), que obtiveram por meio de seus estudos, valores de capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) para o EE2 em diferentes materiais utilizados como adsorventes demonstrados na Tabela 5.

**Tabela 5. Valores da literatura de capacidade máxima de adsorção para o EE2**

| <b>Material<br/>Adsorvente</b>      | <b><math>q_{\max}</math> (<math>\text{mg}_{\text{EE2}} \text{ kg}^{-1}</math>)</b> | <b>Autor</b>          |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Caulinita                           | 2900                                                                               | Bonin; Simpson (2007) |
| Montmorillonita                     | 21500                                                                              |                       |
| Lodo de ETE                         | 75                                                                                 | Lima et al. (2011)    |
| Composto de lixo doméstico orgânico | 82                                                                                 |                       |
| Fertilizante mineral                | 71                                                                                 |                       |
| Estrume de fazenda                  | 77                                                                                 |                       |
| Sedimentos do Rio Amarelo           | 483<br>3640                                                                        | Sun e Zhou (2015)     |
| Solo de região de mata              | 1536                                                                               | Este estudo           |

**Fonte: Elaboração própria.**

Os valores encontrados por Lima et al. (2011) estimados pela equação de Hill, para adsorção de EE2 em lodo proveniente de estações de tratamento de esgoto, composto de lixo doméstico orgânico, fertilizantes minerais e estrume proveniente de fazenda, foram bem abaixo do valor encontrado neste estudo.

Enquanto que para Bonin e Simpson (2007), que utilizou minerais presentes nos solos do Canadá, para a adsorção de EE2 e outros compostos estrogênicos, foram encontrados valores elevados e com grande variação em função do composto analisado.

Os estudo de Sun e Zhou (2015), que coletaram água do Rio Amarelo nas estações de Huayuankou e Lijin na China, separaram por decantação os sedimentos presentes nas amostras de água das duas estações e verificaram valores de capacidade máxima de adsorção para o EE2 pelos sedimentos em 483 e 3680  $\text{mg}_{\text{EE2}} \text{ kg}^{-1}$ , em que os valores foram estimados pela equação de Langmuir.

Para os valores encontrados neste estudo, encontrou-se uma capacidade máxima de adsorção de 1536  $\text{mg}_{\text{EE2}} \text{ kg}_{\text{Solo}}^{-1}$ , valor próximo ao encontrado por Sun e Zhou (2015) para adsorção de EE2 em sedimentos do Rio Amarelo.

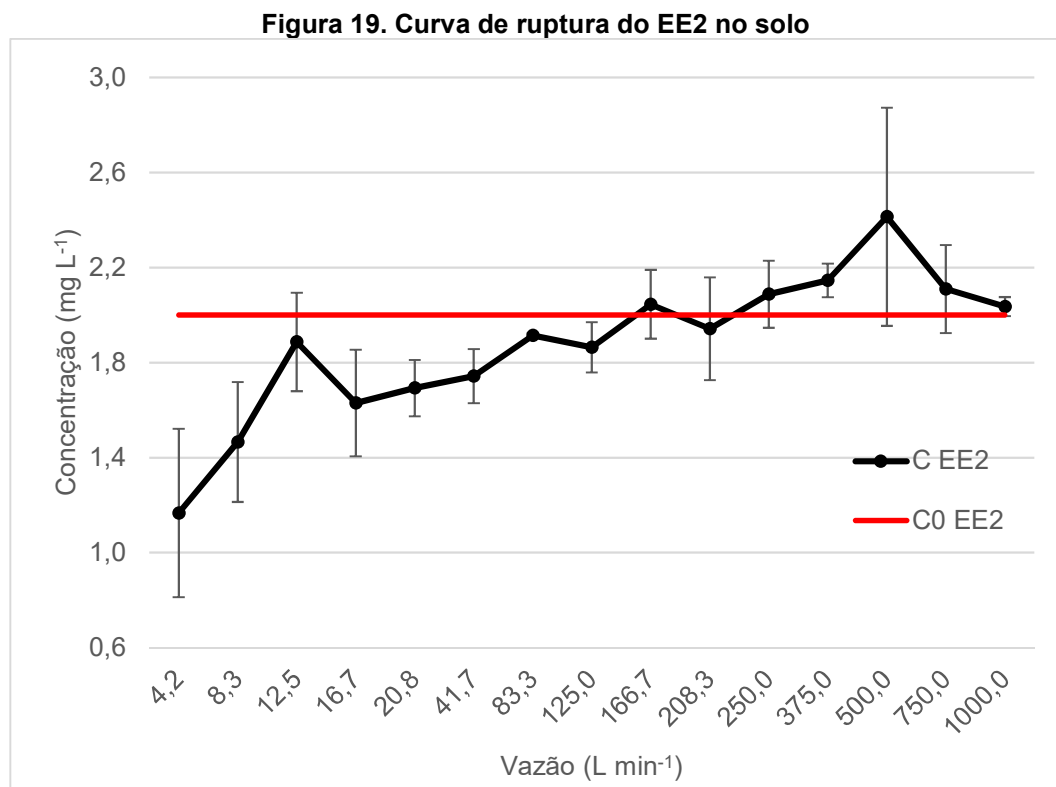
Entretanto, os valores encontrados neste estudo foram inferiores aos encontrados por Bonin e Simpson (2007), indicando menor capacidade de adsorção, quando comparada aos materiais estudados nestes estudos.

## 5.6 Curva de ruptura

O comportamento do solo, possui características similares a uma coluna de leito fixo, utilizada para obtenção da curva de ruptura, que possibilita verificar o ponto de saturação do adsorvente em função da quantidade de adsorvato inserido. Onde para ensaios laboratoriais realizados, observa-se que no começo do experimento, há uma maior capacidade de sorção, visto que as partículas ainda não estão saturadas (RIBAS et al., 2012; RAULINO et al., 2014).

Entretanto, conforme há a passagem da solução de EE2 pelo solo, vai havendo a sorção, que pode ser química ou física, e varia em função da porosidade encontrada, ocorrendo a saturação dos poros livres pelo EE2, até que seja atingido o ponto de ruptura, onde a concentração inicial de entrada é igual a concentração de saída (LIMA et al., 2011; RAULINO et al., 2014).

Para o ensaio realizado em coluna de leito fixo com densidade de  $2,2 \text{ g cm}^3$ , observou-se que após 3 min, à uma vazão de  $4,2 \text{ mL min}^{-1}$ , houve uma redução significativa na remoção do EE2 conforme apresentado na Figura 19.



Fonte: Elaboração própria.

O tempo total para o estabelecimento da zona de transferência de massa (ZTM), onde a concentração inicial ( $C_0$  EE2) equivale a concentração final média ( $C$  EE2), encontra-se aos 40 min após a vazão de  $166,7 \text{ ml min}^{-1}$ , permanecendo com uma remoção quase nula ( $C_0$  EE2 igual a  $C$  EE2), após este ponto na curva de ruptura. Verificou-se ainda que o solo não apresentou a forma típica de “S” descrita por Shan et al. (2018), onde há um avanço lento até o ponto de ruptura.

Observa-se também, que há alguns pontos na curva de ruptura (vazão de 250, 375, 500 e  $750 \text{ mL min}^{-1}$ ), em que a concentração final excede a concentração inicial, o fato pode ser atribuído a ocorrência da dessorção. Entretanto seriam necessários mais ensaios, a fim de estimar a taxa em que ocorre a dessorção do EE2 nos solos (SHU-QIN et al., 2011).

O estudo, possibilitou também verificar a capacidade de remoção para solos com densidade de  $2,12 \text{ g cm}^3$ ; permitindo o escalonamento dos dados obtidos, para solos com as mesmas características.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho contribuiu com o entendimento dos processos de adsorção do 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol em condições ambientais reais em solo de mata com características de textura média, saturação por bases (V%) classificada como média favorecendo a adsorção de cátions e pH classificado como baixo, portanto considerado ácido para regiões tropicais.

Como o pH possui influencia em processos de adsorção, o PCZ se mostrou eficaz, demonstrando que a adsorção ocorre predominantemente com pH próximo do obtido pelo PCZ de 5,57; desta forma, sendo favorável para a adsorção da solução de EE2 que apresentou pH de 5,73.

Os métodos cromatográficos adaptados da literatura, se demonstraram eficientes na identificação de EE2, com seletividade e precisão.

A cinética da adsorção, demonstrou que o tempo de equilíbrio encontrado para o material foi após 720 min, onde as taxas de adsorção e dessorção ocorrem em velocidades proporcionais.

A isoterma mostrou-se bem ajustável ao modelo de Sips, com  $R^2$  de 97,51% e possibilitou estimar a capacidade máxima de adsorção de 1536 mg<sub>EE2</sub> kg<sub>solo</sub><sup>-1</sup>. Conforme determinado pelo parâmetro de equilíbrio obtido de 0,71; a isoterma demonstra que o solo estudado é favorável à adsorção.

O estudo de curva de ruptura, possibilitou verificar que para uma vazão de 4,2 mL min<sup>-1</sup>, após 40 min deixa de haver a remoção de EE2 (2 mg L<sup>-1</sup>) para o solo contido no leito fixo com densidade de 2,12 g cm<sup>3</sup>; possibilitando o escalonamento do sistema.

Portanto, é possível verificar que o solo testado é possui afinidade com o EE2, desta maneira, caso ocorra a contaminação, o solo servirá de filtro para que o EE2 não atinja profundidades maiores e contaminando lençóis freáticos.

Entretanto, ainda faltam estudos de degradabilidade para o EE2 nos solos, desta forma, não é aconselhável o descarte inadequado de EE2 no ambiente, visto que pode ocasionar diversos impactos negativos aos organismos expostos, devido a seu alto potencial estrogênico.

## REFERÊNCIAS

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. D. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ARIS, A. Z.; SHAMSUDDIN, A. S.; PRAVEENA, S. M. Occurrence of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environment International**, v. 69, p. 104-119, 2014.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

\_\_\_\_\_. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

BONIN, J. L.; SIMPSON, M. J. Sorption of steroid estrogens to soil and soil constituents in single and multi-sorbate systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 2604-2610, 2007.

BÁRTÍKOVÁ, H.; PODLIPNÁ, R.; SKÁLOVÁ, L. Veterinary drugs in the environment and their toxicity to plants. **Chemosphere**, v. 144, n. Supplement C, p. 2290-2301, 2016.

CAMPANHA, M. B. et al. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 10, p. 7936-7947, 2015.

CORNELISSEN, G. et al. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 18, p. 6881-6895, 2005.

COSTA, G. G. D. O. **Curso de Estatística Inferencial e Probabilidades: Teoria e Prática**. São Paulo: Atlas, 2012.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 3 ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

DWIVEDI, A. D. et al. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb (II) and Cd (II) ions. **Desalination**, v. 267, n. 1, p. 25-33, 2011.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

\_\_\_\_\_. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 2006. 306p.

\_\_\_\_\_. **Manual de métodos de análises de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p.

ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324-1331, 2005..

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operation**. Newton: Allyn and Bacon, 1983.

GUILARDUCI, V. V. D. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HAN, J. et al. Removal of ethinylestradiol (EE2) from water via adsorption on aliphatic polyamides. **Water Research**, v. 46, n. 17, p. 5715-5724, 2012.

HAN, W.; LUO, L.; ZHANG, S. Adsorption of tetrabromobisphenol A on soils: Contribution of soil components and influence of soil properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 428, n. Supplement C, p. 60-64, 2013.

HAO, C.; ZHAO, X.; PAUL, Y. GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 569-580, 2007.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 8 ed. New York: W. H. Freeman and Co., 2010.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1, p. 5-17, 2002.

HINES, W. W. et al. **Probabilidade e Estatística na Engenharia**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

HUANG, B. et al. Effects and bioaccumulation of 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol following long-term exposure in crucian carp. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 169-176, 2015.

JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, L. F. L. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. In: COLLINS, C. H. et al (Ed.). **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Unicamp, p. 273-398, 2006.

JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 63, n. 1, p. 113-130, 2006.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011. 1050p.

KODEŠOVÁ, R. et al. Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 540-550, 2011.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, n. 1, p. 52-60, 2005.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. 2 ed. Campinas: Átomo, 2016. 352p.

LARCHER, S. et al. Degradation of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol by ozonation: Identification of the by-products and assessment of their estrogenicity and toxicity. **Environment International**, v. 39, n. 1, p. 66-72, 2012.

LIMA, A. C. A. et al. Termodinâmica de adsorção. In: (Ed.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, p. 73-86, 2014.

LIMA, D. L. D.; CALISTO, V.; ESTEVES, V. I. Adsorption behavior of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol onto soils followed by fluorescence spectral deconvolution. **Chemosphere**, v. 84, n. 8, p. 1072-1078, 2011.

LIMA, D. L. D.; SCHNEIDER, R. J.; ESTEVES, V. I. Sorption behavior of EE2 on soils subjected to different long-term organic amendments. **Science of the total environment**, v. 423, p. 120-124, 2012.

LIU, Y. et al. Cellular responses, biodegradation and bioaccumulation of endocrine disrupting chemicals in marine diatom *Navicula incerta*. **Chemosphere**, v. 80, n. 5, p. 592-599, 2010.

LONG, F. et al. Adsorption kinetics of pesticide in soil assessed by optofluidics-based biosensing platform. **Chemosphere**, v. 120, n. Supplement C, p. 615-620, 2015.

MATOS, S. P. **Operações Unitárias - Fundamentos, Transformações e Aplicações dos Fenômenos Físicos e Químicos**. São Paulo: Érica, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 2005.

MEDEIROS, J. D. C.; FERREIRA, G. B.; CARVALHO, M. D. C. S. Cultivo do algodão Irrigado. **Revista Embrapa Algodão**, Brasília, 2014.

MELO, D. D. Q. et al. Equilíbrio de adsorção. In: (Ed.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

PARKER, J. C. et al. A Critical Evaluation of the Extension of Zero Point of Charge (ZPC) Theory to Soil Systems. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, n. 4, p. 668-674, 1979.

PESSOA, G. D. P. et al. Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 968-973, 2012.

POPP, J. H. **Geologia geral**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

PUBCHEM. Ethinyl Estradiol. 2018. Disponível em: < [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl\\_estradiol](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl_estradiol) >. Acesso em: 5 de janeiro 2018.

RAIJ, B. V. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, p. 337-347, 1973.

\_\_\_\_\_. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011.

RAIJ, B. V. et al. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 2001.

RAIJ, V. B. et al. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1996. 285p.

RAULINO, G. S. C. et al. Adsorção em leito fixo. In: (Ed.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, p. 91-114, 2014.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. **The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. Chicago: University of Illinois, 2004.

REIS FILHO, W. R. et al. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambiente & Água**, v. 2, n. 3, p. 54-61, 2007.

RIBAS, M. C.; CANEVESI, R.; SILVA, E. A. Estudo do equilíbrio e da dinâmica da bioadsorção do íon cádmio pela macrófita *Lemna Minor* em coluna de leito fixo. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 143-154, 2012.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. Campinas: Embrapa, 2010.

SANDHU, A. K. et al. Mathematical Modeling of the Anthocyanins Adsorption/Desorption from Blueberries on Amberlite FPX-66 Resin in A Fixed Bed Column. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 1, 2017.

SANTOS, A. B.; FAGERIA, N. K.; ZIMMERMANN, F. J. P. Atributos químicos do solo afetado pelo manejo da água e do fertilizante potássico na cultura de arroz irrigado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 1, p. 12-16, 2002.

SCHAUER, L. A. et al. Pharmaceuticals, perfluorosurfactants, and other organic wastewater compounds in public drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. **Science of The Total Environment**, v. 469, p. 384-393, 2014.

SERRANO, R. E.; ARIAS, J. S.; FERNÁNDEZ, P. G. Soil properties that affect sulphate adsorption by palexerults in western and central Spain. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, n. 9-10, p. 1521-1530, 1999.

SHAKER, A. M.; ALBISHRI, H. M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. **Chemosphere**, v. 111, n. Supplement C, p. 587-595, 2014.

SHAN, D. et al. Intercalation of rigid molecules between carbon nanotubes for adsorption enhancement of typical pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, n. Supplement C, p. 102-108, 2018.

SHU-QIN, L. et al. Kinetics of adsorption and desorption of imazethapyr on black soil and Planosol soil. In: **International Conference on Electric Technology and Civil Engineering (ICETCE)**, p.4201-4204, 2011.

SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 38-58, 2012.

SILVA, F. M. et al. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (musa sp). **Caderno de Pesquisa**, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2011.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soil**. 2 ed. New York: Oxford University Press, Inc, 2008. 329 p.

SUMPTER, J. P. A. J. S. The occurrence, causes, and consequences of estrogens in the aquatic environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 249-251, 2013.

SUN, K. et al. Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments. **Chemosphere**, v. 80, n. 7, p. 709-715, 2010.

SUN, W.; ZHOU, K. Adsorption of three selected endocrine disrupting chemicals by aquatic colloids and sediments in single and binary systems. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 2, p. 456-466, 2015.

TERNES, T. A. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 419-434, 2001.

\_\_\_\_\_. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 81-90, 1999a.

TERNES, T. A. et al. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — II. Aerobic batch experiments with activated sludge. **Science of The Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 91-99, 1999b.

\_\_\_\_\_. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 17, p. 3855-3863, 2002.

UMPLEBY, R. J. et al. Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir-Freundlich isotherm. **Analytical chemistry**, v. 73, n. 19, p. 4584-4591, 2001.

UNRUH, C. **Adsorção do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular**. 2011. 67f. (Mestrado Profissional). Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

VALCARCE, D. G. et al. Paternal exposure to environmental 17-alpha-ethinylestradiol concentrations modifies testicular transcription, affecting the sperm transcript content and the offspring performance in zebrafish. **Aquatic Toxicology**, v. 193, n. Supplement C, p. 18-29, 2017.

VIDAL, C. B. et al. Cinética de adsorção. In: (Ed.). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014a. p.51-65.

\_\_\_\_\_. Princípios Básicos. In: (Ed.). **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014b. p.13-21.

VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2, p. 1272-1278, 2009.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3 ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452p.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2929-2934, 2011.

VULLIET, E. et al. Multi-residue analysis of steroids at sub-ng/L levels in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1210, n. 1, p. 84-91, 2008.

YOON, Y. et al. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 $\beta$ -estradiol, and 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. **Water Research**, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003.

ZUO, Y.; ZHANG, K.; DENG, Y. Occurrence and photochemical degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1583-1590, 2006.

ZUO, Y.; ZHANG, K.; ZHOU, S. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in lake surface water, a case study. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 15, n. 8, p. 1529-1535, 2013.

## APÊNDICE A – Resultados de análise física do solo

### LABORATÓRIO DE FÍSICA DE SOLO # RESULTADOS DE ANÁLISE DE SOLO #

INTERESSADO: FUNDAÇÃO DOM AGUIRRE

Doc 5340

PROCEDÊNCIA: Renan Angrizani

| Amostra(s) |             | Areia  |      |       | Argila | Silte | Umid. | Textura | Balão Vol.        | Torrão Imp. |
|------------|-------------|--------|------|-------|--------|-------|-------|---------|-------------------|-------------|
|            |             | Grossa | Fina | Total |        |       |       |         | Densidade (g/cm³) |             |
| Lab.       | Interessado | (g/Kg) |      |       |        |       | (%)   | do Solo | Partículas        | Solo        |
| 1          | 1           | 421    | 191  | 612   | 173    | 215   | ----  | Média   | ----              | ----        |

# APÊNDICE B – Resultados de análise química do solo

DOC: 5340  
 INTERESSADO: Fundação Dom Aguirre  
 PROCEDÊNCIA: Renan Angirizani

| AMOSTRA(S)  |  | pH   | pH   | M.O.  | P <sub>resina</sub> | Al <sup>3+</sup> | H+Al | Na | K  | Ca | Mg | SB | CTC | V% | S | B | Cu | Fe | Mn | Zn |
|-------------|--|------|------|-------|---------------------|------------------|------|----|----|----|----|----|-----|----|---|---|----|----|----|----|
| Laboratório |  | Int. | Faz. | Prof. | CaCl <sub>2</sub>   | H <sub>2</sub> O | 4,9  | -  | 47 | 1  | 8  | 40 | 3   | 3  | 3 | 3 | 3  | 3  | 3  | 3  |
| ID 84       |  | 1    |      |       |                     |                  |      |    |    |    |    |    |     |    |   |   |    |    |    |    |

Botucatu, 23 de outubro de 2017

| Classe   | Florestais |       | Perenes |       | Presina |       | Al       | S     | Ca  | Mg  | pH       | V%    | B         | Cu      | Fe   | Mn      | Zn      |
|----------|------------|-------|---------|-------|---------|-------|----------|-------|-----|-----|----------|-------|-----------|---------|------|---------|---------|
|          | 0-2        | 3-5   | 6-12    | 13-30 | 31-60   | >60   |          |       |     |     |          |       |           |         |      |         |         |
| M. Baixo | 0-2        | 3-5   | 6-12    | 13-30 | 31-60   | >60   | Até -4,3 | 0-25  | 0-3 | 0-4 | Até -4,3 | 0-25  | 0,00-0,20 | 0,0-0,2 | 0-4  | 0,0-1,2 | 0,0-0,5 |
| Baixo    | 3-5        | 6-12  | 13-30   | 16-40 | 25-60   | 31-60 | 4,4-5,0  | 26-50 | 0-3 | 5-8 | 5,1-5,5  | 51-70 | 0,21-0,60 | 0,3-0,8 | 5-12 | 1,3-5,0 | 0,6-1,2 |
| Médio    | 6-10       | 10-20 | 20-40   | 40-80 | 80-120  | >120  | 5,6-6,0  | 71-90 | >7  | >8  | >6,0     | >90   | >0,60     | >0,8    | >12  | >5,0    | >1,2    |
| M. Alto  | >20        | >40   | >60     | >80   | >100    | >120  | >6,0     | >90   | >7  | >8  | >6,0     | >90   | >0,60     | >0,8    | >12  | >5,0    | >1,2    |

RUA JOSÉ BARBOSA DE BARROS, 1780 - FONE: (14) 3880 - 7266 - CEP 18.610-307 - BOTUCATU - SP - E-mail: sacdes@fca.unesp.br

Prof. Dr. Leonardo Theodoro Bull  
 Prof. Dr. Dirceu Maximino Fernandes  
 Responsáveis  
 Metodologia - "Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais Raj" et al. (2001) IAC. 285p