



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

DANUBIA SANTIAGO MARTINS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL ADSORVENTE A PARTIR DE
LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA A REMOÇÃO DE
DISRUPTORES ENDÓCRINOS**

Ilha Solteira

2021



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

DANUBIA SANTIAGO MARTINS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL ADSORVENTE A PARTIR DE
LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA A REMOÇÃO DE
DISRUPTORES ENDÓCRINOS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais.

Orientadora: **Rosane Freire Boina**
Coorientador: **William Deodato Isique**

Ilha Solteira

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

M386p Martins, Danubia Santiago.
Produção e caracterização de material adsorvente a partir de lodo de
estação de tratamento de água para a remoção de disruptores endócrinos /
Danubia Santiago Martins. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2021
91 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Recursos Hídricos e
Tecnologias Ambientais, 2021

Orientador: Rosane Freire Boina

Coorientador: William Deodato Isique

Inclui bibliografia

1. Adsorção. 2. Lodo de Eta. 3. Material adsorvente. 4. 17 β Estradiol. 5. 17 α
Ethinilestradiol.

Raiane da Silva Santos
Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Serviço
Serviço Técnico de Biblioteca, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB3 - 9999

FOLHA DE APROVAÇÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Produção de Material Adsorvente a partir de Lodo de Estação de Tratamento de Água para Remoção de Disruptores Endócrinos

AUTORA: DANUBIA SANTIAGO MARTINS

ORIENTADORA: ROSANE FREIRE BOINA

COORDENADOR: WILLIAN DEODATO ISIQUE

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA CIVIL,
área: Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais pela Comissão Examinadora:

Profª. Drª. ROSANE FREIRE BOINA (Participação Virtual)
Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente -
UNESP

Profa. Dra. JULIANA HELOISA PINÊ AMÉRICO PINHEIRO (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Ambientais / Universidade Brasil

Profª. Drª. INDIANARA CONCEIÇÃO OSTROSKI (Participação Virtual)
Instituto de Química / Universidade Federal de Goiás - UFG

Ilha Solteira, 15 de janeiro de 2021

*A Deus, Criador de todas as coisas e seu filho, nosso Senhor e Salvador Jesus Cristo
A meu pai Aparecido (in memoriam) e minha mãe Célia, vocês são o bem mais precioso que
tenho!
Mãe, a senhora é a mulher mais corajosa, forte e maravilhosa que tive o prazer de conhecer.
Tenho orgulho de tudo que conquistou, esta é apenas uma das vitórias que acompanhará na
minha vida.
À minha avó Lindrinalva (in memoriam) que sempre me incentivou a estudar e me dedicar,
ainda que ela não tenha tido oportunidade. Nunca me esquecerei do seu abraço e de como
acreditava que eu era alguém especial... No final vó, a senhora que sempre foi especial para
mim.....
Amo vocês....*

*“Bem aventurada a que
creu, pois hão de cumprir-se as coisas que dá parte do **Senhor** lhe foram ditas.” Lucas
1:4.*

*“O sucesso nasce do querer,
da **determinação** e **persistência** em se chegar a um **objetivo**. Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará **coisas admiráveis**.”
José de Alencar*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pela saúde e por tudo que tem feito. Obrigada por não me deixar desistir de tudo nos momentos difíceis desta jornada de aprendizado.

À minha família e também a meus amigos, nos quais me socorreram nos momentos de correria e me ajudaram a tornar a volta pra casa mais gostosa, não citarei nomes para não correr o risco de esquecer alguém.....Amo vocês imensamente ! Obrigada por exatamente tudo!

Ao meu namorado Ayslan pelo carinho, amor, e pela paciência de suportar as minhas constantes ausências durante estes meses.... Meu eterno obrigado a você! Amo-te profundamente!

À minha amiga Luzilei Quirino, por ter me acolhido com tanto amor e carinho em sua casa, tudo que fez por mim é impagável. Que Deus te abençoe e recompense por tudo! Muito obrigada por tudo! Você mora no meu coração....

À minha amiga Carla, que me ouviu, me aconselhou, me acompanhou à igreja e foi parceira na minha estadia em Presidente Prudente, nunca me esquecerei de você. Sentirei falta dos nossos almoços no Jopanas, te amo...

À minha orientadora Professora Doutora Rosane Freire Boina, pelos ensinamentos, bate-papos, conselhos, amizade e carinho que recebi até ao fim desta dissertação, meu sincero muito obrigada!

Ao meu coorientador Professor Doutor William Deodato Isique, que me deu as melhores coordenadas para entender a parte de cromatografia e me auxiliou em tudo que precisei, além de passar conhecimento de vida e experiência. Isto não tem preço! Meu sincero muito obrigado! Espero trabalhar com o senhor novamente!

Aos alunos do LAARR, não citarei nomes para não correr o risco de esquecer alguém, foi um prazer fazer parte desta equipe.

Aos alunos do LQOF orientados pelo professor Eduardo (Cubano), vocês me apoiaram e me ajudaram em muitos aspectos, foi muito gratificante tê-los conhecido!

Aos nossos caros assistentes acadêmicos da Central de Laboratórios, Murillo, Marcelo, “Seu Sidney” e Gabriel M. M. Shinohara, muito obrigada pelos ensinamentos de química e pelo apoio na pesquisa que foram imprescindíveis para conseguir obter resultados....

Aos laboratórios de pesquisa que me forneceram condições de realizar as análises nos materiais que produzi, sendo eles: Laboratório de Análise Térmica, do Departamento de Física da FCT-UNESP; Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da FCT-UNESP, Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física da FCT-UNESP; Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais - do Departamento de Química e Bioquímica II da FCT-UNESP; Núcleo de Inovação Tecnológica em Borracha Natural do Departamento de Física pertencente à FCT-UNESP.

À UNESP – FEIS por me proporcionar participar deste programa de pós-graduação e aos professores que me apresentaram o mundo acadêmico em suas disciplinas.

À UNESP – FCT por me abraçar durante todos os dias e noites que fiz meus experimentos.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para que conseguisse executar e escrever este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Os sistemas de tratamento enfrentam dificuldades para purificar a água de abastecimento e tratar o esgoto urbano. Parte desses problemas está relacionado aos compostos orgânicos sintéticos e naturais, gerados pela indústria, agricultura e pecuária. Dentre esses compostos, se destacam os disruptores endócrinos. Como agravante, os processos existentes em planta não são suficientes para sua separação/remoção destes poluentes. Além destas causas, o lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA) que é o resíduo gerado do processo de purificação da água é corriqueiramente descartado em corpos de águas sem nenhum tratamento, violando leis federais e promovendo malefícios para a biota aquática e para a saúde humana. Com isso, o objetivo deste trabalho foi produzir materiais adsorventes a partir do lodo de ETA, utilizando ativação por processo físico (térmico) e químico (hidróxido de potássio – KOH = MA_K e o ácido fosfórico – H₃PO₄ = MA_P), além do MA_H que foi produzido sem ativação química e verificar o seu potencial na remoção dos disruptores endócrinos 17β Estradiol (E2) e 17α Etinilestradiol (EE2) em soluções aquosas sintéticas. Os materiais produzidos foram analisados quanto às características de superfície, grupos funcionais, quanto à composição química e ponto de carga zero. Para definir a massa de adsorvente foi realizado um ensaio preliminar em que comprovou que a massa de 0,5g de adsorvente era suficiente para realizar os ensaios subsequentes, a eficiência de remoção foi avaliada em experimento realizado sob agitação constante por 120 min com concentração de cada adsorvato separadamente em 100ug/L, em que foi possível obter para o EE2 com o MA_H (69,89%), MA_P (73,02%) e MA_K (71,47%), para o E2 obteve-se com MA_H (13,75%), MA_P (33,55%) e MA_K (61,42%). O estudo cinético foi conduzido com tempo de contato máximo de 8 horas e os dados foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, o tempo de equilíbrio foi definido em 120 min, os dados experimentais se ajustaram ao modelo de pseudo-segunda ordem indicando que a adsorção ocorreu por meio da quimissorção. No que se refere as isotermas os dados experimentais para o EE2 (MA_K e MA_H) e E2 (MA_K, MA_P, MA_H) obtiveram melhor ajuste ao modelo de Freundlich, entretanto, para o efluente EE2 com adsorvente MAP, os dados obtiveram melhor ajuste ao modelo de Langmuir. A quantidade máxima retida no equilíbrio para EE2 foi: MA_H = 4,65ug.g⁻¹, MA_P = 1,81 ug.g⁻¹, MA_K = 1,78ug.g⁻¹; e para E2 foi: MA_H = 2,89ug.g⁻¹, MA_P = 3,98 ug.g⁻¹, MA_K = 1,81ug.g⁻¹. Com estes resultados foi possível comprovar a eficácia dos adsorventes produzidos na remoção dos hormônios EE2 e E2 atingindo os objetivos propostos por este trabalho.

Palavras-chave: Material Adsorvente. Adsorção. Lodo. 17β Estradiol e 17α Etinilestradiol.

ABSTRACT

Treatment systems face difficulties in purifying water supply and treating urban sewage. Part of these problems is related to synthetic and natural organic compounds generated by industry, agriculture and livestock. Among these compounds, endocrine disruptors stand out. As an aggravating factor, the existing processes in plants are not enough for its separation/removal of these pollutants. In addition to these causes, water treatment plant sludge (WTP) which is the waste generated from the water purification process is routinely discarded in bodies of water without any treatment, violating federal laws and promoting harms for aquatic biota and human health. Thus, the objective of this study was to produce adsorbent materials from ETA sludge, using activation by physical (thermal) and chemical (potassium hydroxide - KOH = MA_K and phosphoric acid - H₃PO₄ = MA_P) process, in addition to the MA_H that was produced without chemical activation and verify its potential in removing the endocrine disruptors. The materials produced were analyzed for surface characteristics, functional groups, chemical composition, and zero load point. To define the adsorbent mass, a preliminary assay was conducted in which it was proven that the mass of 0.5g of adsorbent was sufficient to perform the subsequent tests, the removal efficiency was evaluated in an experiment carried out under constant agitation for 120 min with the concentration of each adsorbate separately in 100ug/L, in which it was possible to obtain for EE2 with The kinetic study was conducted with a maximum contact time of 8 hours and the data were adjusted to the pseudo-first and second order models, the equilibrium time was set at 120 min, the experimental data adjusted to the pseudo-second order model indicating that adsorption occurred through chemisorption. With regard to isotherms, the experimental data for EE2 (MA_K and MA_H) and E2 (MA_K, MA_P, MA_H) obtained better fit to Freundlich's model, however, for the EE2 effluent with MA_P adsorbent, the data obtained better fit for the Langmuir model. The maximum amount retained in balance for EE2 was: MA_H = 4.65ug.g⁻¹, MA_P = 1.81 ug.g.g⁻¹, MA_K = 1.78ug.g⁻¹; and for E2 it was: MA_H = 2.89ug.g⁻¹, MA_P = 3.98 ug.g⁻¹, MA_K = 1.81ug.g-1 . With these results it was possible to prove the effectiveness of the adsorbents produced in the removal of the hormones EE2 and E2 achieving the objectives proposed by this study.

Keywords: Adsorbent Material. Adsorption. Sludge. 17β Estradiol e 17α Etinilestradiol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (A) Estrutura Molecular E2; (B) Estrutura Molecular EE2.	22
Figura 2 – Processo de Adsorção.	24
Figura 3 – Tipos de Isotermas de Adsorção.	27
Figura 4 – Tratamento de água	31
Figura 5 – Fluxograma de etapas para preparo, caracterização e ensaios de adsorção.	34
Figura 6 – Deságue.	35
Figura 7 – Secagem.	35
Figura 8 – Moinho de facas para moagem.	36
Figura 9 – Peneira utilizada e material após peneiramento.	36
Figura 10 – (A) Lavagem com água deionizada; (B) Lavagem com ácido clorídrico.	37
Figura 11 – Processo de Microextração Líquido – Líquido Dispersiva (MLLD) a) amostra; b) injeção do solvente dispersor, extrator e NaCl; c) centrifugação; d) coleta da parte orgânica; e) transferência para tubo de ensaio para ser ressuspensa e posteriormente submetida a leitura no HPLC.	43
Figura 12 – Curva Analítica para o disruptor endócrino EE2 e E2.	44
Figura 13 – Análise termogravimétrica do LETA.	46
Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV: (A) LETA; (B) MA _H ; (C) MA _P ; (D) MA _K detalhamentos a 1 µm.	47
Figura 15 – Difratogramas de Raios-X dos materiais produzidos e do material precursor.	48
Figura 16 – Espectros de FTIR do LETA; MA _H ; MA _P e MA _K	49
Figura 17 – Ponto de carga zero correlacionando os MA _H , MA _K e MA _P	52
Figura 18 – Efeito da dosagem do MA _H (tempo de contato de 120 min, pH 5,50 e concentração de EE2 e E2 em 100µg.L ⁻¹). Em azul, efeito sobre a capacidade de adsorção e em preto efeito sobre a eficiência de remoção.	53
Figura 19 – Efeito da dosagem do MA _P (tempo de contato de 120 min, pH 5,50 e concentração de E2 e EE2 em 100µg.L ⁻¹). Em vermelho, efeito sobre a capacidade de adsorção e em preto efeito sobre a eficiência de remoção.	54
Figura 20 – Efeito da dosagem do MA _K (tempo de contato de 120 min, pH 5,50 e concentração de E2 e EE2 em 100µg.L ⁻¹). Em verde, efeito sobre a capacidade de adsorção e em preto efeito sobre a eficiência de remoção.	55
Figura 21 – Comparação entre a capacidade adsorativa dos adsorventes em relação aos efluentes.	

.....	56
Figura 22 – Cinética de adsorção, 50 mL de solução do efluente EE2 com concentrações de 100µg/L e 0,5µg/L e, 0,5g dos adsorventes, temperatura 25°C (± 3°C) e pH 5,50.....	57
Figura 23 – Cinética de adsorção, 50 mL de solução do efluente E2 com concentrações de 100µg/L e 0,5µg/L e, 0,5g dos adsorventes temperatura 25°C (± 3°C) e pH 5,50.....	58
Figura 24 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MA _H em 50 mL de solução do efluente EE2 e E2 (separadamente) com concentrações 100ug/L e 0,5ug/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH 5,50. A e B representam o efluente EE2, C e D representam o efluente E2.	59
Figura 25 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MA _K em 50 mL de solução do efluente EE2 e E2 (separadamente) com concentrações 100ug/L e 0,5ug/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH 5,50 A e B representam o efluente EE2, C e D representam o efluente E2.	60
Figura 26 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MA _P em 50 mL de solução do efluente EE2 e E2 (separadamente) com concentrações 100ug/L e 0,5ug/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH 5,50. A e B representam o efluente EE2, C e D representam o efluente E2.	60
Figura 27 – Isoterma de Adsorção, efluente EE2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA _H	63
Figura 28 – Isoterma de Adsorção, efluente EE2 com concentrações em níveis, 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA _P	64
Figura 29 – Isoterma de Adsorção, efluente EE2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA _K	64
Figura 30 – Isoterma de Adsorção, efluente E2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA _H	66
Figura 31 – Isoterma de Adsorção, efluente E2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) pH ajustado em 5,50 e 0,5g e MA _P	66
Figura 32 – Isoterma de Adsorção, efluente E2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA _K	67
Figura 33 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente EE2	

com concentração 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	78
Figura 34 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração 100ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	79
Figura 35 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	80
Figura 36 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração 100ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	81
Figura 37 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50	82
Figura 38 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50	83
Figura 39 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 0,5 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50	84
Figura 40 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50	85
Figura 41 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	86
Figura 42 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	87
Figura 43 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	88
Figura 44 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.	89

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Propriedades Físico-Químicas dos Disruptores Endócrinos E2 e EE2.	23
Tabela 2 – Limites de Detecção e Quantificação	44
Tabela 3 – Resultados do EDS	50
Tabela 4 – Resultados do FRX.	50
Tabela 5 – pH PCZ dos adsorventes MA _H , MA _P E MA _K	51
Tabela 6 – Parâmetros envolvidos na cinética de adsorção.....	62
Tabela 7 – Parâmetros dos ajustes não lineares de Isotermas de Adsorção.	67
 Quadro 1 – Pesquisas utilizando lodo de ETA.	 32

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ETA	Estação de Tratamento de Água
MA	Material Adsorvente
MAK	Material Adsorvente Ativado com KOH
MAP	Material Adsorvente Ativado com Ácido Fosfórico
MAH	Material Adsorvente sem Ativação Química
PE	Poluentes Emergentes
POA	Processos Oxidativos Avançados
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
DE	Disruptores Endócrinos
E2	17 β <i>Estradiol</i>
EE2	17 α <i>Etinilestradiol</i>
NBR	Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
LETA	Lodo de Estação de Tratamento de Água
TNT	Tecido não Tecido
TG	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SE	Detector de Elétrons Secundários
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Espectrometria de Fluorescência de Raios – X
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier
DLLME	Microextração Líquido – Líquido Dispersiva
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
LD	Limites de Detecção
LQ	Limites de Quantificação
PCZ	Ponto de carga zero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	Poluentes emergentes	20
3.2	Adsorção	24
3.2.1.	Isoterma de Adsorção.....	26
3.2.2.	Cinética de Adsorção	28
3.3	O Adsorvente	29
3.4	O Lodo de Estação de Tratamento de Água: desafios e aplicações	30
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	Preparo Inicial do lodo e Ativação Física	34
4.2	Ativação Química.....	37
4.3	Caracterização Físico-Química	38
4.3.1	Análise Térmica (Termogravimétrica; Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial).....	38
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.3.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	39

4.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios – X (FRX)	39
4.3.5 Difração de raios X (DRX)	40
4.3.6 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	40
4.3.7 Ponto de Carga Zero	40
4.4 Ensaios de Adsorção em Batelada	40
4.4.1 Efeito da massa de Adsorvente	41
4.4.2 Tratamento por Adsorção e Ajuste de Isoterma	41
4.4.3 Cinética de adsorção	42
4.5 Análise Cromatográfica por Microextração Líquido – Líquido Dispersiva (MLLD)	42
4.5.1 Análise dos Disruptores Endócrinos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 Caracterização dos Adsorventes	45
5.1.1 Análise Térmica.....	45
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	46
5.1.3 Espectrometria de Difração de Raios – X (DRX).....	48
5.1.4 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	48
5.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectrometria de Fluorescência de Raios – X (FRX)	49
5.1.6 Ponto de Carga Zero: pH-PCz.....	51
5.2 Taxa de Adsorção e Eficiência do Tratamento	52

5.2.1	Efeito da Massa de Adsorvente	53
5.2.2	Ensaio: Cinética de adsorção	57
5.2.3	Ensaio: Isoterma de Adsorção	63
6	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	69
	APENDICE A – Gráficos do ensaio de cinética de adsorção	78

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de tratamento de água e esgoto enfrentam dificuldades purificar a água de abastecimento e tratar o esgoto urbano. Segundo Borges *et al.* (2016), parte desses problemas estaria relacionada aos compostos orgânicos sintéticos e naturais, gerados pela indústria, agricultura, pecuária, presentes nas águas brutas ou servidas. Os processos, atualmente, existentes em planta de estações de tratamento, de fato, não foram planejados para remoção específica e, logo, não são suficientes para sua separação/remoção ou transformação completa.

Estes contaminantes estão classificados entre os Poluentes Emergentes (PE) e estão cada vez mais presentes nos corpos d'água naturais. Trata-se de elementos resistentes à degradação, altamente estáveis, o que permite ser persistentes no meio ambiente (DUARTE, 2002). Além destas características, os PEs possuem alta toxicidade e capacidade de bioacumulação (aumento da concentração nos tecidos e nos órgãos após a substância ser absorvida) e biomagnificação (acúmulo progressivo ao longo da teia alimentar) (MONTAGNER *et al.*, 2017). Agrotóxicos, compostos farmacêuticos, hormônios, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas, microplásticos e subprodutos industriais são algumas das substâncias recentemente estudadas (AZEVEDO *et al.*, 2019; MONTAGNER *et al.*, 2017; REN *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2016; KEHRING *et al.*, 2011; DUARTE, 2002).

Em destaque, os hormônios ou disruptores endócrinos são substâncias que são produzidas pelo corpo humano ou industrializadas, que interferem na síntese, secreção, transporte, metabolismo de diversos outros hormônios (CORREIA, FONTOURA, 2015). Os disruptores de ação estrogênica ($17\ \alpha$ -Ethinilestradiol, $17\ \beta$ -Estradiol), quando lançados no ambiente aquático, podem causar problemas como: a diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; a feminização de peixes machos; a indução da síntese de vitelogenina no plasma de peixes; problemas no sistema reprodutivo de peixes, répteis, pássaros e mamíferos e alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos (BILA; DEZOTTI, 2007). Em seres humanos, ocorre diminuição da quantidade de esperma, câncer de próstata e testículos, puberdade precoce, endometriose e câncer de mama (AZEVEDO *et al.*, 2019; ZARGUI *et al.*, 2019; FERNANDES *et al.*, 2010; PINTO *et al.*, 2008; BILA e DEZOTTI, 2007).

Tecnologias para remoção de PEs visando adequação das águas para usos diversos, tais como, processos oxidativos avançados (POA), membranas de ultrafiltração e osmose reversa são interessantes e eficientes (BACHER *et al.*, 2016; GARUD *et al.*, 2011). Entretanto, aplicar

estas técnicas encareceria muito o projeto de uma estação de tratamento de água (ETA) ou estação de tratamento de esgoto (ETE) devido ao grande volume de lodos produzidos que devem ser tratados. Nesse caso, a adsorção pode ser uma alternativa ambientalmente e economicamente viável para o polimento dessas águas.

Ruthven (1984) descreve a adsorção como um processo de transferência de massa de uma fase fluida (adsorvato) para uma fase sólida (adsorvente), promovendo a separação dos componentes deste fluido. O processo pode ser influenciado por fatores como área superficial, propriedades do adsorvente e adsorvato, pH, temperatura etc. O sucesso do fenômeno está inerentemente associado ao tipo de adsorvente utilizado.

O material adsorvente mais estudado é o carvão ativado (AHMED, 2016; KYZAS *et al.*, 2016). O carvão ativado possui composição carbonácea e têm como propriedade a alta área superficial, em razão de possuir superfície porosa e a presença de vários grupos funcionais (GUILARDUCI *et al.*, 2006). Pode ter origem mineral - oriundo de antracita, betume ou linhito - ou vegetal, tendo como materiais precursores cascas de coco, turfas, madeiras e diversos resíduos. Esses, normalmente, são submetidos à queima controlada de forma a se construir a estrutura porosa do material (FANGMEIER, HOEHNE, 2012). No entanto, há outros materiais não carbonáceos que também são utilizados como adsorventes, como a zeólita e adsorventes magnéticos como a magnetita (SACHI *et al.*, 2017; PERGHER *et al.*, 2005)

Dentre os possíveis precursores de materiais adsorventes, o lodo de estação de tratamento de água (ETA) se mostra interessante, pois se trata de um resíduo gerado de forma intermitente em abundância e medidas de gerenciamento quanto à destinação e disposição final são desafios emergentes. Segundo Tsutiya e Hirata (2001), estima-se que a produção de lodos de ETA nos municípios do Estado de São Paulo é de aproximadamente 90 toneladas por dia. Em um estudo de caso realizado por Achon e Cordeiro (2015) foi observado que 86% das ETAs analisadas faziam a destinação incorreta do lodo produzido, descartando-o em corpos d'água.

Abo-El-Einen *et al.* (2017) obtiveram resultados excelentes empregando o lodo de ETA como precursor de material adsorvente. A ativação dos materiais promoveu o aumento da área superficial e porosidade, possibilitando a adsorção dos íons metálicos, ampliando uma série de investigações. Nesse cenário, considerando que os trabalhos atuais devam se atentar a solucionar os problemas da sociedade de forma integral espera-se com este trabalho solucionar dois grandes problemas ambientais. Em primeiro lugar, mostrar uma alternativa de destinação para o lodo de ETA como precursor de material adsorvente, e em segundo, avaliar o seu potencial adsorativo na remoção de disruptores endócrinos de ação estrogênica, desenvolvendo uma solução que poderá contribuir para a melhoria do saneamento básico urbano.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial adsorativo dos materiais adsorventes produzidos a partir do lodo de ETA na separação dos disruptores endócrinos *17 α -Ethinilestradiol* e *17 β -Estradiol*, presentes em soluções aquosas sintéticas.

2.2 Objetivos Específicos

Para cumprir o objetivo geral foi necessário:

- Produzir três possíveis materiais adsorventes (MA), tendo o lodo de ETA como matéria – prima precursora;
- Caracterizar os MAs produzidos quanto aos aspectos morfológicos de superfície, estrutura cristalina, composição elementar e grupos funcionais presentes;
- Analisar os efeitos dos parâmetros dependentes (caracterização da superfície, pH, massa dos adsorventes) na capacidade de separação dos disruptores endócrinos do efluente sintético;
- Analisar a eficiência do tratamento proposto.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluentes emergentes

De acordo com Dharupaneedi *et al.* (2019) os poluentes emergentes (PE) são centenas de compostos encontrados recentemente e de forma recorrente na água, no solo e no ar. Podem ser de origem antrópica, devido os efluentes industriais, domésticos, hospitalares, provenientes da atividade agrícola ou pecuária, como também de ocorrência natural (expelidos por plantas).

Estas substâncias apresentam grau de toxicidade elevada, causando problemas no ecossistema. Entretanto, não possuem nenhum monitoramento de rotina que as enquadrem a uma legislação que possa regulamentá-las quanto à sua presença no meio e ao seu lançamento, ou que ofereça diretrizes para remoção do ambiente afetado. Os efeitos destes compostos são atribuídos à exposição crônica e à ocorrência no meio ambiente. Usualmente, são encontradas em concentrações muito baixas nas ordens de microgramas, nanogramas e picogramas por litro (DHARUPANEEDI *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2019; REN *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2016; KEHRING *et al.*, 2011; DUARTE, 2002).

Dharupaneedi *et al.*, 2019 apresentaram alguns dos poluentes emergentes, sendo eles: fármacos; produtos de higiene pessoal (protetores solares); hormônios; alquifenóis e seus derivados; drogas ilícitas; sucralose e outros adoçantes artificiais; pesticidas; subprodutos provenientes do processo de desinfecção de águas; retardantes de chamas bromados; compostos perfluorados; siloxalados; benzotriazóis; ácidos naflêmicos; perclaratos; dioxinas; líquidos iônicos; nanomateriais; microplásticos; microorganismos e toxinas.

Dentre os poluentes emergentes recentemente estudados se destacam:

Fármacos: Os fármacos são substâncias químicas utilizadas no combate e tratamento de doenças. Englobam todas as drogas consumidas com ou sem prescrição e acompanhamento médico, podendo ser de uso humano ou veterinário. Os fármacos de origem hormonal apresentam uma preocupação maior, devido a sua capacidade de agir no organismo do usuário como interferente endócrino (MONTAGNER *et al.*, 2017; BILA; DEZOTTI, 2007).

Produtos de higiene pessoal: São produtos utilizados no cotidiano da população como cosméticos, fragrâncias, protetores solares, entre outros. A preocupação ligada a estes produtos é devido a sua lipossolubilidade, apresentando capacidade de bioacumulação e biomagnificação, além de serem parcialmente removidos nas ETAs e ETEs (GAO; KANNAM, 2020).

Drogas ilícitas: Engloba toda substância que é produzida e consumida ilegalmente. Seu uso age diretamente no sistema neurológico, causando reações diversas e dependência (MONTAGNER *et al.*, 2017). Campestrini e Jardim (2017) encontraram vestígios de cocaína e seu metabólito nas águas superficiais de alguns rios no Estado de São Paulo, comprovando a resistência destas substâncias ao tratamento de efluentes.

Resíduos Industriais: Os resíduos industriais como bisfenol A, alquifenóis, bifenilas policloradas, compostos perfluorados, entre outros, não possuem valores de emissão de referência, além de serem lipossolúveis e classificados como poluentes orgânicos persistentes (SILVA *et al.*, 2016).

Pesticidas. São substâncias que asseguram a produção de culturas agrícolas, contendo diferentes tipos de elementos químicos que são utilizadas para combater determinados grupos específicos de pragas. Entretanto, estudos comprovaram que a exposição é danosa para a biota e para saúde humana (MONTAGNER *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2016).

Disruptores Endócrinos (DE)/ Hormônios: Trata-se de uma classe de compostos que possuem a capacidade de prejudicar ou alterar o desempenho do sistema endócrino, tanto nos seres humanos quanto nos animais, atingindo o próprio indivíduo e seus descendentes. Dentre vários tipos de hormônios destacam-se os hormônios de origem estrogênica, que são responsáveis por promover o crescimento, manutenção e saúde do sistema reprodutivo humano e animal. Esta classe é subdividida em estrogênios naturais, estrogênios sintéticos e/ou xenoestrogênios (ADEEL, 2017; GIMILIANI *et al.*, 2016).

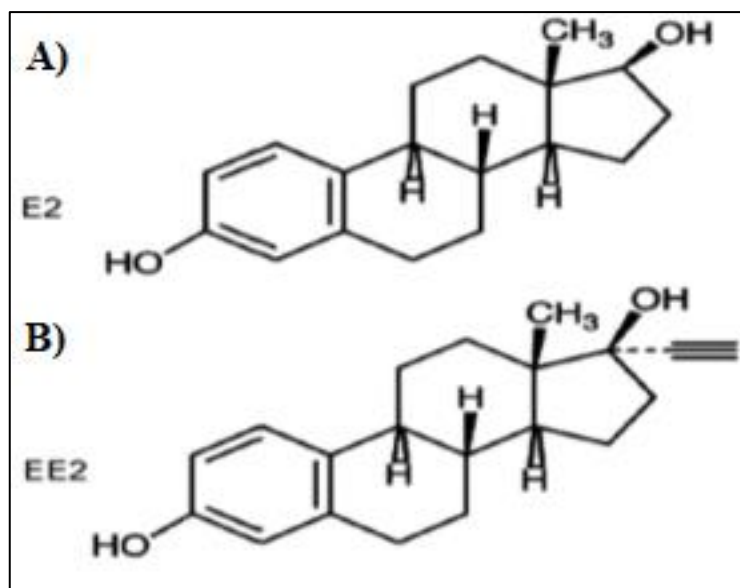
Os estrogênios naturais são aqueles produzidos nos sistemas reprodutores naturalmente. Os estrógenos na forma de Estradiol e Estrona, são secretados pelas mulheres via urina em quantidades de 2-12 mg e 3-20 mg por indivíduo/dia (GIMILIANI *et al.*, 2016). Os estrogênios sintéticos e/ou xenoestrogênios, como o Etinilestradiol (EE2), são hormônios sintetizados quimicamente, usados como contraceptivo oral e aditivo na alimentação animal (GHISELLI; JARDIM, 2007).

3.1.1 Estrógenos 17β Estradiol e 17α Etinilestradiol

O 17β Estradiol (E2) é um hormônio naturalmente produzido no organismo humano. Em contrapartida o 17α Etinilestradiol (EE2) é um hormônio produzido sinteticamente pela indústria farmacêutica. Na Figura 1 (A) e (B) podem ser observadas as estruturas moleculares do E2 e do EE2, onde se observa a presença de átomos de carbono, sendo divididos em três

anéis ciclo-hexil e um anel ciclo-pentil, (LIU *et al.*, 2010). É notável que a estrutura química dos hormônios E2 e EE2 são semelhantes, o que difere entre elas é que no E2 existe apenas uma hidroxila ligada ao anel ciclo – pentil, enquanto no EE2 tem-se um grupo etino e uma hidroxila ligados ao mesmo anel de cinco membros (STRECK, 2009).

Figura 1 – (A) Estrutura Molecular E2; (B) Estrutura Molecular EE2.



Fonte: Rohn-Glowacki et al. (2012).

O E2 é responsável por formar as características femininas, comportamento sexual, controlar o ciclo menstrual feminino, além de influenciar na formação óssea, no sistema cardiovascular, memória, pele e sistema imunológico (FERREIRA, 2008). O EE2 é considerado o principal estrogênio sintético, permite a reposição hormonal feminina, além de ser utilizado como contraceptivo oral. Também é conhecido por ser incorporado na alimentação de animais com o objetivo de atingir a maturação com eficiência e rapidez. Por ser estrogênico e resistente a biodegradação é considerada um dos DEs mais importantes encontrados no meio ambiente (FERREIRA, 2008).

A via de contaminação do E2 e do EE2 até ao meio ambiente ocorre por meio dos dejetos e urina dos animais e dos humanos, além do descarte incorreto dos resíduos hospitalares e medicamentos expirados (TORRES *et al.*, 2012). Sposito *et al.* (2018) verificaram a presença de poluentes emergentes em dois rios no estado do Mato Grosso do Sul e dentre eles foi encontrado o 17 α -Etinilestradiol, comprovando a presença destes poluentes no meio ambiente em concentração média de 38,5ng/L.

A Tabela 1 mostra parâmetros físico-químicos dos disruptores endócrinos E2 e EE2.

Destaca-se os valores do coeficiente de partição pK_{OW} em vistas do comportamento destes elementos no meio ambiente. O coeficiente de partição pK_{OW} (octanol – água). Mede a lipofilicidade do composto, determinada por meio do equilíbrio após sua dissolução em um sistema de duas fases, formada por octanol e água (SILVA, FERREIRA, 2003). Segundo Adeel *et al.* (2017) os compostos que possuem alto peso molecular com um log de $K_{OW} > 5$ são facilmente adsorvidos aos sedimentos e podem ser removidos por coagulação. Para os compostos E2 e EE2, os valores de pK_{OW} são menores que 5, comprovando a dificuldade de removê-los do ambiente em que estão presentes.

Tabela 1 – Propriedades Físico-Químicas dos Disruptores Endócrinos E2 e EE2.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular	Solubilidade em Água mg/L	Ponto de Ebulição C°	Pressão de Vapor (mm Hg)	Log K_{OW}
17 β Estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$	272,4	13	178-179	$2,3 \cdot 10^{-10}$	3,94
17α Etinilestradiol	$C_{20}H_{24}O_2$	296,4	4,8	182-185	$4,5 \cdot 10^{-11}$	4,15

Fonte: Adaptado de Ying *et al.*, (2002); Lai *et al.*, (2000).

Ying (2002) menciona a hidrofobicidade e a baixa volatilidade como características relevantes nos estrógenos, ou seja, é esperado que a absorção no solo e em sedimentos seja capaz de reduzir significativamente as concentrações em fase aquosa. Segundo Ghiselli e Jardim (2006), quanto maior o valor do coeficiente de partição pK_{OW} , maior será a hidrofobicidade e a afinidade por matéria orgânica.

Os hormônios mencionados são encontrados em águas superficiais, subterrâneas, efluentes de estações de tratamento de esgoto e de água (TORRES *et al.*, 2015; MONTAGNER *et al.*, 2017). Os processos utilizados nas ETAs e ETEs atualmente não são suficientes para degradação total dos hormônios e seus metabólitos, devido à interação com outras classes de disruptores endócrinos, como os fitoestrogênios, alquifenóis, compostos orgânicos oxigenados e pesticidas. Estes DEs também possuem função estrogênica e ao ser combinados com os esteroides estudados neste trabalho (E2 e EE2), potencializam a ação estrogênica. Cargouet (2003) afirma que a potencialidade do EE2 e sua resistência à degradação ocorrem pela presença do grupo etinil em sua molécula.

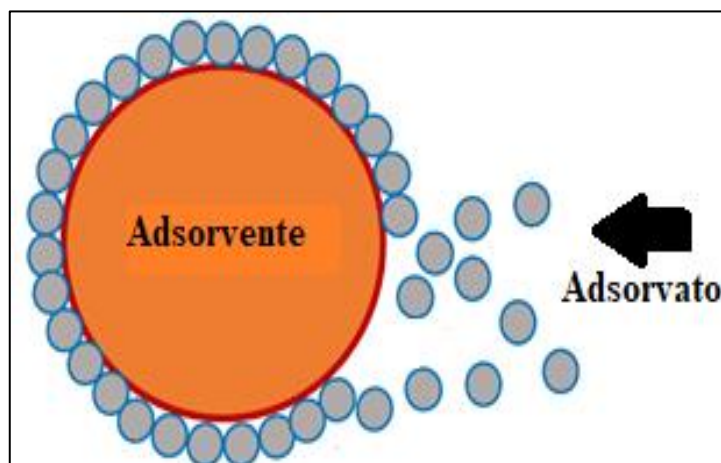
Com essas informações sobre os disruptores endócrinos E2 e EE2, é possível perceber a necessidade de propor uma tecnologia capaz de promover a separação/remoção destes

compostos em meio aquoso. Sendo assim, a possibilidade de produzir um material com características capazes de poder realizar a separação/ remoção destes compostos por meio do processo de adsorção é de grande interesse.

3.2 Adsorção

A adsorção é um importante fenômeno de transferência de massa. Ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido e as substâncias neles presentes são transferidas para a superfície sólida, proporcionando a separação dos componentes destes fluidos (ROUQUEROL *et al.*, 1999), este comportamento é verificado na Figura 2.

Figura 2 – Processo de Adsorção.



Fonte: Adaptado de Syafiuddin *et al* (2020)

A superfície receptora é chamada de adsorvente e o material a ser depositado chama-se adsorvato. Para Foust *et al.* (1982) durante o processo de adsorção o adsorvente sólido mantém o soluto na sua superfície, contanto, há necessidade de o adsorvente ter grande área superficial para que o adsorvato fique retido. Segundo Nascimento *et al.* (2014), quanto maior for a área superficial externa por unidade de massa sólida, mais favorável será para a adsorção. Portanto, os materiais utilizados como adsorventes são sólidos com superfícies porosas.

O processo de adsorção é dividido em três mecanismos, sendo eles: o mecanismo estérico, o mecanismo de equilíbrio e o mecanismo cinético. No mecanismo estérico, os poros possuem dimensões que permitem que as moléculas do adsorvato adentrem neles. No mecanismo de equilíbrio, os sólidos adsorventes possuem a característica de poder acomodar diferentes espécies de adsorvato e serem adsorvidos a outros compostos. Por fim, o mecanismo

cinético tem por característica diferentes difusividades nas diversas espécies nos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo de adsorção envolve duas forças diferentes, dando origem a adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Segundo Ruthven (1984), a fisissorção consiste na ligação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, esta relação é feita pelas forças de Van der Waals e é considerada relativamente fraca, pois a adsorção é rápida e reversível.

Em contrapartida, a adsorção química é um fenômeno em que há troca ou partilha de elétrons entre as moléculas adsorvidas produzindo reação química. Rouquerol *et al.* (1999) afirmam que para ocorrer quimissorção é necessário haver reatividade entre o adsorvente e o adsorvato, pois para que o processo seja completo é necessário que o adsorvente possua sítios ativos que atraia o adsorvato. A quimissorção é estritamente específica enquanto à fisissorção é inespecífica. A fisissorção se torna inespecífica, pois pode ocorrer adsorção em toda superfície do adsorvente.

A adsorção está intrinsecamente ligada às características físico-químicas dos materiais envolvidos no processo (adsorvente e adsorvato) e às condições operacionais. Para o adsorvente, a área superficial, o tamanho dos poros, a densidade, os grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade são atributos que revelam o seu potencial adsortivo. Entretanto, para o adsorvato, as características principais são a polaridade, o tamanho das moléculas, a solubilidade e a acidez ou o basicidade (RUTHVEN, 1984). Por fim, as condições operacionais relevantes são a temperatura, o pH e a condição do solvente (RUTHVEN, 1984).

A área superficial do adsorvente é de extrema importância, pois a adsorção é um fenômeno superficial. Porém, Sekar *et al.* (2004) afirmam que a superfície disponível para adsorção será maior em partículas menores, em outras palavras, em partículas maiores a resistência difusional é maior, impedindo que a maior parte interna da partícula não seja utilizada para adsorção. Para o adsorvato, a sua polaridade e o pH definirá se terá mais afinidade com o adsorvente ou com o solvente presente na solução (SEKAR *et al.*, 2004).

Outro ponto importante no processo de adsorção é a temperatura. A mesma, está intimamente relacionada com a constante de velocidade de adsorção, ou seja, um aumento na temperatura pode ocasionar o aumento da energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, aumentar a taxa de difusão intrapartícula do adsorvato, além de modificar a solubilidade do adsorvato e seu potencial químico (VIMONSES *et al.*, 2009).

O potencial hidrogeniônico (pH) determina a distribuição das espécies químicas, variando conforme o adsorvente escolhido. Portanto para determinar a condição de neutralidade

da superfície, utiliza-se uma técnica chamada ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A partir deste parâmetro, quando os valores de pH forem inferiores ao pH_{PCZ} a superfície do material ficará carregada positivamente, favorecendo a adsorção de ânions e para valores de pH superiores ao pH_{PCZ} , a carga superficial será negativa favorecendo a adsorção de cátions (VIMONSES *et al.*, 2009).

3.2.1. Isoterma de Adsorção

No fenômeno adsorptivo, quando a concentração do soluto na fase líquida permanece constante, tem-se o equilíbrio atingido. Neste estágio é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (GHOUTI; DA'ANA, 2020). Pela Equação 1, é possível calcular o valor da capacidade de adsorção do material.

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

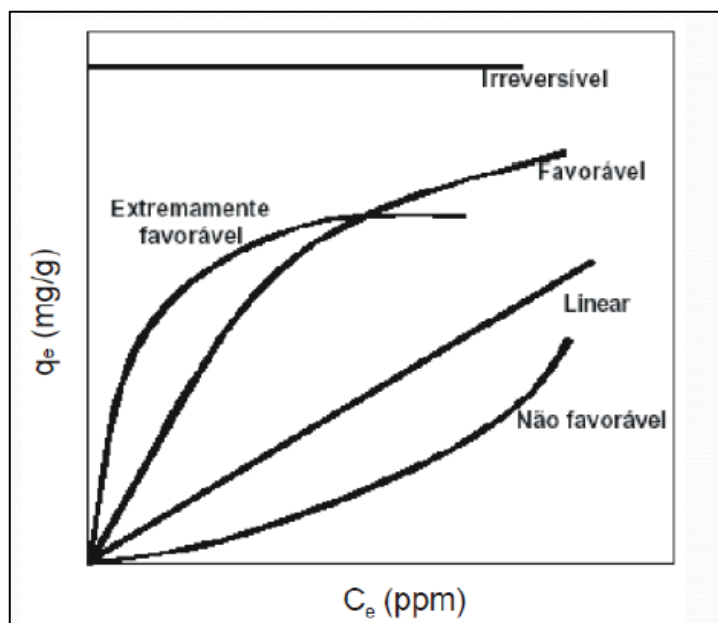
Em que: q = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); C_o = concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L); V = volume da solução (L); m = massa do adsorvente (g).

Ao determinar os coeficientes de C_e e q , é possível verificar a variação da concentração no sólido adsorvente pela capacidade de adsorção do adsorvato (CHERKASOV, 2020).

Na Figura 3 é possível visualizar os tipos mais comuns de isotermas. Na isoterma linear há proporcionalidade entre o adsorvato retido por unidade de massa de adsorvente e a concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio. Pode se observar que quando se tem uma isoterma do tipo favorável demonstra que há uma alta quantidade de massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente e com isto, há uma baixa concentração de adsorvato na fase líquida em equilíbrio.

A isoterma desfavorável indica que há uma fraca interação entre adsorvente – adsorvato, portanto a massa de adsorvato por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo tendo uma alta concentração de adsorvato na solução em equilíbrio. Por fim a isoterma irreversível indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente, independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída (NASCIMENTO *et al.*, 2014; ROUQUEROL *et al.*, 1999; MOREIRA, 2008).

Figura 3 – Tipos de Isotermas de Adsorção.



Fonte: Adaptado de Moreira (2008).

Existe uma infinidade de modelos matemáticos propostos com parâmetros para ajustar os dados experimentais de isotermas, Rangabhashiyam *et al.* (2014) revisaram os diversos modelos, são eles: Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Elovich, Fowler-Guggenheim, Kiselev, Hill-de Boer, Jovanovic, Halsey, Harkin-Jura, Redlich-Peterson, Hill, Toth, Jossens, Fritz-Schlunder, Sips, Koble-Corrigan, Khan, Radke-Prausnitz, Frumkin, Liu, Weber-van Vliet, Baudu, Brunauer-Emmett-Teller. No entanto, os modelos mais utilizados são as isotermas de Langmuir e Freundlich, por serem menos complexos, poder prever a capacidade máxima de adsorção e descrever o comportamento dos dados experimentais (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014; MOREIRA, 2008).

3.2.1.1 Modelo de Isoterma de Langmuir

De acordo com Langmuir (1918), o modelo de isoterma de Langmuir descreve a adsorção tendo como base os seguintes aspectos: deposição em monocamada e em locais homogêneos específicos no adsorvente, após o adsorvato ocupar o espaço não é possível adsorver outro composto, a energia de adsorção é constante e não depende do grau de ocupação dos sítios ativos de um adsorvente, as forças atrativas intermoleculares diminuem rapidamente com a distância, o adsorvente tem uma capacidade finita para o contaminante, todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes, o adsorvente é estruturalmente homogêneo e não

há interação entre moléculas adsorvidas em locais vizinhos. A Equação 2 mostra a representação matemática da isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (2)$$

Em que: q = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); $q_{\max}$ = capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg); C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

3.2.1.2 Modelo de Isotherma de Freundlich

Freundlich procurou equacionar o fenômeno de adsorção considerando que o adsorvente possui superfície heterogênea aplicando uma distribuição exponencial, podendo assim caracterizar diversos tipos de sítios ativos que possuam energias adsorptivas diferentes. Além da característica de superfície, este modelo é aplicável para a adsorção multicamada permitindo a interação entre as moléculas (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 3 mostra a representação matemática da isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que: q_e = quantidade de soluto adsorvido (mg/g); C_e = concentração de equilíbrio em solução (mg/L); $1/n$ = constante relacionada a heterogeneidade da superfície; K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$).

3.2.2. Cinética de Adsorção

O estudo cinético permite verificar a alteração da concentração do adsorvato ao longo do tempo, além de examinar o tipo de mecanismo que controla o processo de adsorção sendo eles: transferência de massa entre fases, difusão e reação química (CHERKASOV, 2020; MOREIRA, 2008). Os modelos mais utilizados para descrever a cinética são: pseudo-primeira ordem (modelo desenvolvido por Lagergren); pseudo-segunda ordem (modelo desenvolvido por Ho e McKay) e difusão intrapartícula (modelo de Weber e Morris, porém não foi adotado neste trabalho) (CHERKASOV, 2020).

Segundo Moreira (2008), o modelo de pseudo-primeira ordem determina a taxa de sorção de um soluto partindo de uma solução. Entretanto, este modelo é aplicável na faixa de tempo de 20 a 30 min iniciais do processo. Esta condição ocorre devido à relação com a fisissorção, às forças de ligação entre adsorvato – adsorvente são fracas, não permanecendo por longos períodos, o modelo é descrito conforme a Equação 4 (MOREIRA, 2008). O modelo de pseudo-segunda ordem prediz sobre o comportamento relacionado com a quimissorção, portanto, as ligações feitas entre adsorvato – adsorvente são fortes, atingindo maior tempo de contato. O modelo matemático desenvolvido por Ho e McKay é descrito pela Equação 5

$$qt = qe \times \left(1 - \frac{1}{e^{k_1 \times t}}\right) \quad (4)$$

$$qt = \frac{K_2 \times qe^2 \times t}{1 + K_2 \times qe^t} \quad (5)$$

Em que: q_e e q_t são as quantidades de adsorvato adsorvida (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 : é a constante de velocidade de adsorção (1/min); e K_2 : a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min).

3.3 O Adsorvente

Para que a eficiência da adsorção ocorra, é necessário utilizar um material adsorvente que possua as características ideais que possam promover o sucesso do fenômeno. Neste âmbito, o carvão ativado é considerado um dos melhores materiais para promovê-la, pois possuem grande área superficial e alta porosidade, características estas fundamentais para tal experimento (LIU *et al.*, 2017; DIAS *et al.*, 2007). Outra característica importante é a natureza deste material, pois, é possível produzir carvão ativado por meio de materiais naturais como: madeira, turfa, carvão, lignina e resíduos industriais sejam, eles agrícolas, domésticos e subprodutos (CAVALCANTE *et al.*, 2015; WERLANG *et al.*, 2013)

A literatura apresenta diversos materiais que passaram por processos físico-químicos até atingirem as características necessárias para serem utilizados como materiais adsorventes, sendo eles: lodo de estação de tratamento de esgoto, lodo de estação de tratamento de água; bagaço de caju, mesocarpo do coco verde, argilas, pó das sementes de moringa, mesocarpo de babaçu, casca de arroz, banana, coco, laranja, mamão, maracujá, melancia e melão (LEITE *et al.*, 2019; ABO- EL-ENEINA 2017; MOREIRA 2008). Em questões econômicas, a produção

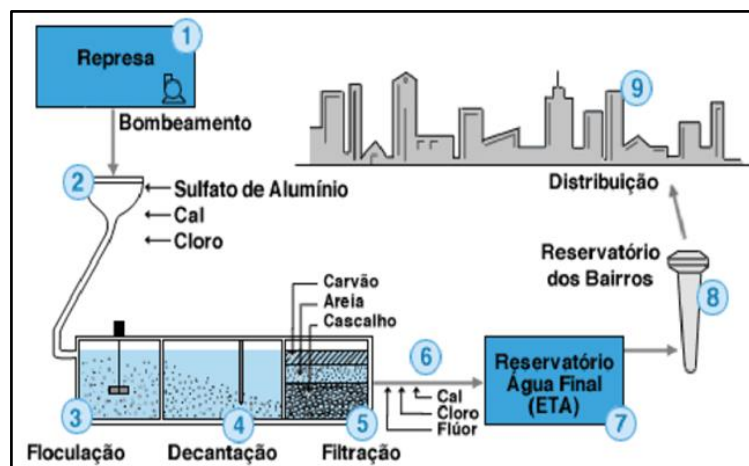
de adsorventes deve estar relacionada com reuso de resíduos orgânicos e inorgânicos, abrindo uma infinidade de oportunidades de utilizar diversos tipos de matéria-prima precursoras, mantendo um padrão de abundância, baixo custo de aquisição e sustentabilidade (REGKOUZAS; DIAMADOPOULOS 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2018; DEVI, SAROHA 2016; FREITAS *et al.*, 2015; NETO *et al.*, 2014; SOBRINHO *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2013).

Os processos de ativação física descritos pela literatura se relacionam com a combustão do material precursor por meio de temperaturas definidas por estudos termogravimétricos. Além da temperatura, Moraes (2014) apresenta como alternativa de ativação física a reação de gaseificação do carvão com gases que contenham oxigênio (H_2O e CO_2). No âmbito de procedimentos para a ativação química, são utilizados diversos reagentes que, ao serem empregados no material, promovem mudanças na sua estrutura física e química, alguns deles são: KOH (hidróxido de potássio), K_2CO_3 (carbonato de potássio), NaOH (hidróxido de sódio), Na_2CO_3 (carbonato de sódio), $MgCl_2$ (cloreto de magnésio), H_3PO_4 (ácido fosfórico) e $ZnCl_2$ (cloreto de zinco) (MORAES, 2014).

3.4 O Lodo de Estação de Tratamento de Água: desafios e aplicações

A água bruta ao chegar à estação de tratamento de água (ETA) possui sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, matéria orgânica (partículas coloidais e componentes que dão coloração à água) e inorgânica (silte, areia, argila e óxidos metálicos) originária do local de captação e organismos patogênicos (USEPA, 2011).

Na Figura 4 é ilustrado os processos de purificação da água e nos mesmos são adicionadas substâncias químicas para coagular, ajustar pH e desinfetar (PROSAB, 1999). Após os processos de purificação, a água potável é encaminhada para a rede de distribuição. Como produto residual do tratamento imposto as águas brutas, tem-se o lodo. Logo, o lodo gerado é a interação de todas as substâncias químicas aplicadas durante o tratamento, matéria orgânica, matéria inorgânica e solo (DIBERNARDO, 2008).

Figura 4 – Tratamento de água

Fonte: SABESP (2020)

Por ser um subproduto industrial e considerado resíduo semi-sólido (ABNT NBR 10004, 2004), a sua destinação se torna complexa em questão de quantidade e composição. Os métodos tradicionais de adensamento ou sistema naturais de adensamento do lodo são as lagoas de lodo e leito de secagem. Para redução do volume de água podem utilizar sistemas mecânicos: filtro prensa, prensa desaguadora, centrífuga, filtros a vácuo e para a destinação final pode – se empregar em aterros sanitários, incineração e até mesmo reuso dentro da própria ETA (SMIDERLE, 2016; ACHON, BARROSO, CORDEIRO, 2008). Os sistemas mecânicos necessitam de alto custo para implantação, operação e manutenção, tornando-os muita das vezes inviáveis, em contrapartida, os sistemas naturais não necessitam de alto investimento, porém há necessidade de grandes áreas para sua implantação e eficiência (ACHON, BARROSO, CORDEIRO, 2008).

Segundo a literatura (ABO-EL-ENEIN, *et al.*, 2017; DI BERNARDO, 2008; TSUTIYA, HIRATA, 2001; RICHTER, 2001), este insumo é lançado frequentemente em corpo de água. No Brasil, essa prática é considerada crime ambiental (BRASIL, 1998; BRASIL, 1981), como consequência desta ação, podem-se citar o aumento da concentração de íons metálicos, limitação da concentração de carbono disponível para alimentação de macro invertebrados, aumento da turbidez, reduzindo a produtividade do fitoplâncton (SMIDERLE, 2016). Di Bernardo (2008) cita que por ter os íons de alumínio (Al^{3+}) presentes, o lodo possui uma ligação forte com os fosfatos, afetando o ciclo do fósforo, que é o nutriente principal para a biota aquática.

No âmbito acadêmico, pesquisas encontram soluções para reutilização, sustentabilidade e agregação de valor econômico, convertendo o resíduo em matéria-prima para diversos tipos

de materiais. O Quadro 1 mostra algumas das principais pesquisas feitas recentemente.

Quadro 1 - Pesquisas utilizando lodo de ETA.

Aplicação	Autores
Setor Ceramista	MONTEIRO, ALEXANDRE, MARGEM, SANCHEZ, VIEIRA, 2007; KIZINIEVIC, ZURASUSKIENE, KIZINIEVIC, ZURASUSKAS, 2013; MYMRIM, ALEKEEV, PEDROSO, IZZO, 2017.
Blocos de concreto para vedação	TEIXEIRA, SANTOS, SOUZA, ALESSIO, SOUZA, SOUZA, 2011; BENLALA, ELMOUSSAOUTTI, DAHHOU, ASSAFI, 2015; GOMES, ZHOU, LI, LONGO, 2019.
Fabricação de concreto cimento	RODRIGUES, RAMÍREZ VARELA, GUILÉM, PUIG, LARROTCHA, FLORES, 2010; CHEN, MA, DAI, 2010.; ALQAM, JAMRAH, DAGHLAS, 2011; HUANG, WANG, 2013;
Uso agrícola	YUEHAN, LEE, LEE, 2019; FERREIRA, ARRUDA, CALFAS, TORQUATO, SILVA, 2018; SILVA, MELO, TEIXEIRA, 2005.
Estação de Tratamento de Esgoto	GEROMEL, PEIXOTO, MATSUMOTO, 2010; FERREIRA FILHO, WAELENS, 2009.
Recuperação de coagulantes	AHMAD, AHMAD, ALAM, 2016.
Pavimentação	LUCENA, JUCA, SOARES, BARROSO, PORTELA, 2016; COELHO, TAHIRA, FERNANDES, FONTENELE, TEIXEIRA, 2015
Adsorção	SISWOYO, QONIAH, LESTARI, FAJRI, SANI, SARI, BOVING, 2019.

Fonte: A Autora.

Com a crescente necessidade de minimizar resíduos e economizar insumos, a possibilidade de utilizar o LETA como adsorvente tem sido amplamente estudada (URBAN, ISAAC, MORITA; 2018). Já se tem resultados para a remoção de fluoretos (ARAUJO, 2016), metais pesados (ABO-EL-ENEINA *et al.*, 2017), fósforo (RAZALI *et al.*, 2007) e a proposta de comprovar sua eficácia para a remoção dos hormônios EE2 e E2, tornando este trabalho inovador e inédito.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo é descrito a metodologia empregada no preparo dos materiais adsorventes, a ativação química empregada em cada um, a caracterização realizada, o efluente sintético produzido, além de informar os parâmetros utilizados para realização dos ensaios em batelada (cinética e isoterma) e por fim, o ajuste aos modelos matemáticos dos respectivos ensaios.

O material adsorvente foi produzido a partir do lodo de estação de tratamento de água (LETA) de Presidente Prudente - SP. A empresa responsável pela captação, tratamento e distribuição cedeu gentilmente amostras de lodo. As coletas foram efetuadas por funcionários da empresa no momento da limpeza dos decantadores, armazenadas em bombonas de polietileno e levadas para a Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita” – Faculdade de Ciências e Tecnologia, campus de Presidente Prudente. O preparo e os experimentos foram realizados na Central de Laboratórios Didáticos de Química.

O trabalho foi dividido nas seguintes etapas: preparo e ativação; caracterização; ensaios em batelada (tratamento, ensaios cinéticos e isotermas de adsorção); análises cromatográficas para quantificação dos hormônios, essas etapas estão divididas sequencialmente na Figura 4.

Para execução dos experimentos e análises foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Adensador Gravitacional;
- Estufa (FANEM, A-HT);
- Moinho de facas (MARCONI EQUIPAMENTOS, MA 880);
- Peneira (GRANUTEST);
- Mufla (SPLABOR, SP- 1200);
- Sistema de calorimetria exploratória DSC-TGA, (TA INSTRUMENTS, SDT Q600) ¹;
- Microscópio eletrônico de varredura (CARLS ZEIS, EVO LS15)² ;
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X (SHIMADZU, EDX-7000)³;
- Difractômetro de raios – X (SHIMADZU, (XRD-6000)⁴;
- Espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

¹ Laboratório de Análise Térmica, do Departamento de Física da FCT-UNESP

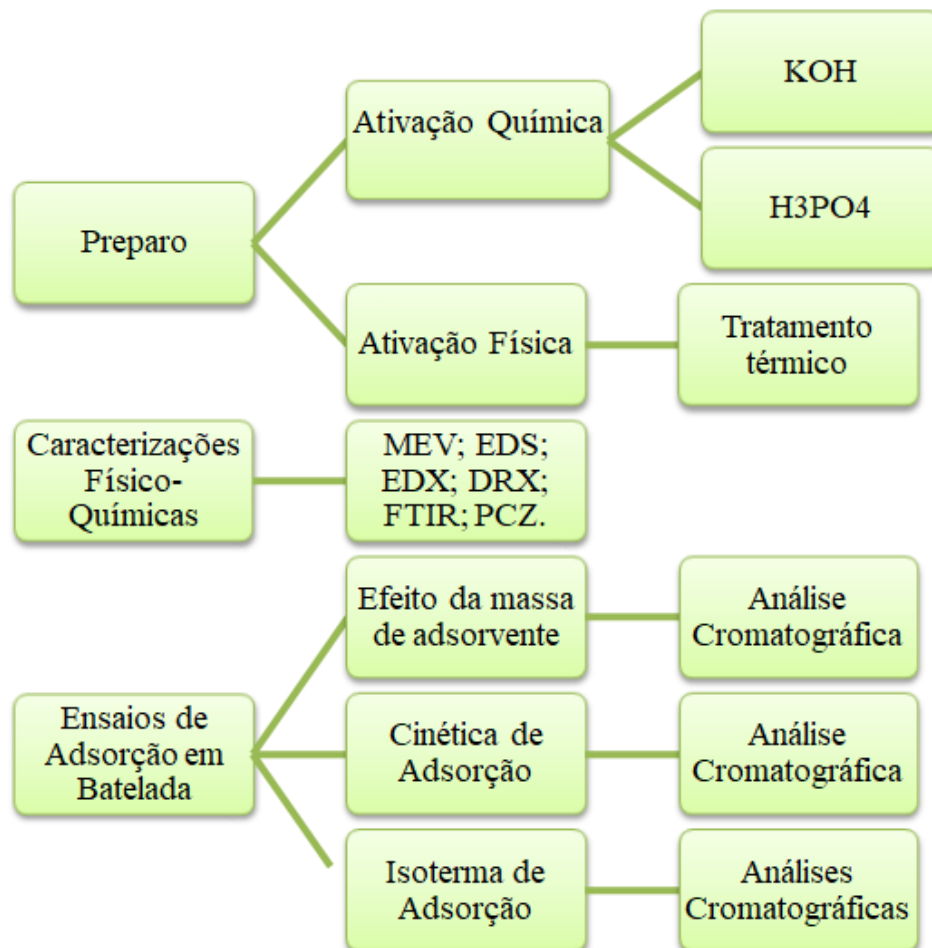
² Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da FCT-UNESP

³ Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Física da FCT- UNESP

⁴ Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais do Departamento de Química e Bioquímica da FCT- UNESP

(BRUCKER, Vector22)⁵;

Figura 5 – Fluxograma de etapas para preparo, caracterização e ensaios de adsorção.



Fonte: A Autora.

4.1 Preparo Inicial do lodo e Ativação Física

O LETA foi submetido a seis processos para preparo e ativação térmica.

Adensamento/ Deságue (Figura 6): a remoção da umidade foi feita em um adensador gravitacional empregando manta de feltro (tecido). O objetivo do adensamento foi permitir a diminuição do volume do lodo e concentrar a parte sólida, transformando o lodo líquido em uma massa de consistência pastosa.

⁵ Núcleo de Inovação Tecnológica em Borracha Natural do Departamento de Física, FCT-UNESP

Figura 6 – Deságue.



Fonte: A Autora.

Secagem (Figura 7): após o processo de adensamento, o material resultante foi encaminhado para remoção da umidade residual em estufa, temperatura constante de 100°C, por aproximadamente 24 h.

Figura 7 – Secagem.



Fonte: A Autora.

Moagem (Figura 8): o lodo desaguado e seco passou por destorroamento em um moinho de facas, diminuindo o tamanho dos grãos dos torrões formados.

Figura 8 – Moinho de facas para moagem.



Fonte: A Autora.

Peneiramento (Figura 9): foi realizado em uma peneira com abertura de 0,35 mm (mesh).

Figura 9 – Peneira utilizada e material após peneiramento.



Fonte: A Autora.

Tratamento Térmico: a carbonização do lodo seco e peneirado foi feita no forno mufla com taxa de aquecimento de 15°C/ min até a temperatura de 550 °C. A temperatura de queima, foi determinada por meio da análise térmica. O tempo total de tratamento foi de 1 hora, re-circulando a massa em um intervalo de 30 minutos. A quantidade de material *in natura* por queima foi de 30g. Após a finalização do tratamento térmico, o material foi submetido a uma lavagem para limpeza e desobstrução dos poros para posteriormente receber o tratamento químico.

Lavagem (Figura 10 a e b): as lavagens foram realizadas em agitação constante por

30 minutos a 240 rpm com uma proporção 1:1 (m/v). Após a ativação química o material foi lavado novamente com água deionizada e por fim, ácido clorídrico, finalizando o processo de preparação do material adsorvente.

Figura 10 – (A) Lavagem com água deionizada; (B) Lavagem com ácido clorídrico.



Fonte: Autora, 2020

Após estes processos o primeiro material adsorvente foi produzido e foi chamado de material adsorvente sem ativação química (MA_H).

4.2 Ativação Química

A ativação química foi realizada utilizando dois ativadores, o Hidróxido de Potássio (KOH) e o Ácido Fosfórico (H₃SO₄). A escolha desses ativadores foi devido às suas comprovações de eficiência. Wu *et al.* (2005) constataram que o KOH é um importante ativador químico tendo como característica a sua seletividade produzindo reações localizadas. Mopoung (2008) notou que ele é mais efetivo em materiais com estrutura ordenada, ou seja, para materiais com estrutura cristalina, como o material adsorvente produzido em questão.

Em relação ao ácido fosfórico, Z. Al-Qodah e Shawabkah (2009) notaram que essa substância foi capaz de modificar a área superficial do adsorvente, além de dissolver a maioria das impurezas inorgânicas encontradas em seu material precursor de adsorvente.

A dosagem dos ativadores foi adaptada de Dantas (2014) que manteve a relação do KOH e H₃PO₄ (por tratar-se de um líquido foram feitas as transformações necessárias para que o estado físico do ativador não interferisse na proporção desejada) em 1g de ativador, 1g de material adsorvente para cada 100mL de água deionizada. Esta mistura foi feita sob agitação constante por 30 minutos a uma velocidade de rotação de 240 rpm. Após o término do processo, o material foi filtrado em filtro qualitativo com auxílio de bomba a vácuo e a secagem foi feita

a temperatura de 100°C em estufa até extinguir toda umidade.

Para retirar o excesso de ativadores da superfície, os materiais adsorventes (MA) foram lavados com água deionizada, em seguida foram secos e novamente lavados, porém com uma solução de Ácido Clorídrico ($\text{HCl} - 0,5 \text{ mol. L}^{-1}$). Carvalho (2011) comprovou a eficácia da lavagem ácida após o processo de ativação, sendo possível eliminar vestígios de impurezas (metais, silicatos e carbonatos) que possam prejudicar o processo de adsorção.

Após os materiais estarem secos o processo de produção foi concluído obtendo três adsorventes diferentes, sendo eles: o material adsorvente ativado com KOH (MA_K), o material adsorvente ativado com ácido fosfórico (MA_P) e o material adsorvente sem ativação química (MA_H). Posteriormente às etapas de preparo, os, MAs foram encaminhados para as análises de caracterização e em seguida foram realizados os testes de adsorção.

4.3 Caracterização Físico-Química

Para verificar a eficiência da ativação física e química foram realizadas as seguintes análises em cada material produzido: análise térmica (Termogravimétrica; Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial); microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de energia dispersiva (EDS); espectrometria de fluorescência de raios – X (FRX); espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Difração de raios X (DRX) e ponto de carga zero (PCZ).

4.3.1 Análise Térmica (Termogravimétrica; Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial)

Para definir a temperatura de queima, o material *in natura* passou pela análise térmica em um sistema de calorimetria exploratória DSC-TGA, o aparelho operou com as seguintes condições: a amostra foi inserida em um cadinho de alumina e submetida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min com rampa de aquecimento de 30°C até 900°C sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100mL/min.

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica em que é monitorado a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas (ARAÚJO, 2019). A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que possibilita determinar a diferença entre um material de referência e outro termicamente

inerte, enquanto ambos são aquecidos simultaneamente, o objetivo é analisar a variação de temperatura entre os materiais. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) determina as variações de entalpia (calor) da amostra relacionando a um material de referência termicamente inerte, enquanto são submetidas a uma programação de temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução (CONCEIÇÃO LUIZ *et al.*, 2015). Neste trabalho foi utilizada para verificar a morfologia da superfície dos materiais adsorventes produzidos e do lodo *in natura*. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura acoplado a um detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura. O preparo das amostras ocorreu da seguinte forma: as amostras foram fixadas em fita condutora dupla face de carbono no *stub* (porta amostra), na sequência foi metalizada com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca QUORUM (modelo Q 150R ES).

4.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica de caracterização multielementar, que tem como objetivo identificar e quantificar os elementos químicos presentes no material analisado (CONCEIÇÃO LUIZ *et al.*, 2015). Esta análise foi feita no microscópio eletrônico de varredura juntamente com a micrografia eletrônica de varredura.

4.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios – X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de Raios-X é uma técnica que permite identificar os elementos presentes em uma amostra e estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra (FERRETTI, 2009). As análises procederam em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, com sensibilidade de leitura de Na (Sódio) ao U (Urânio), as amostras foram feitas em temperatura ambiente (25C° + ou – 2) e atmosfera controlada.

4.3.5 Difração de raios X (DRX)

Por esta técnica foi possível identificar as fases cristalinas nas amostras, medindo espaçamento interplanar (MORAIS, 2014). As amostras foram analisadas em um difratômetro com radiação em Cu K α ($\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a uma voltagem em 40 kV e corrente em 30 mA. O range do ângulo de difração 2θ (2 Theta) variou entre 5° - 80° , o tempo de varredura de $2,00^\circ/\text{min}$, passos de $0,02^\circ$ e o tempo por passo igual a 1,20s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm.

4.3.6 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que permite extrair informações sobre as principais ligações e os grupos funcionais de uma determinada substância (LEITE, 2008). A análise foi realizada no espectrômetro de absorção no infravermelho com transformada de Fourier, com número de onda que percorre o intervalo de $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ com 4 cm^{-1} de resolução espectral.

4.3.7 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra (MIMURA *et al.*, 2010). A metodologia empregada chama-se “experimento dos 11 pontos”, em que 0,04g dos materiais adsorventes foram postos em contato com 40 mL de solução aquosa, ajustadas a cada pH variando de 2 a 12. A leitura foi feita após 24h de contato e plotada em gráfico pH final *versus* pH inicial. Portanto, foi possível analisar a faixa em que o pH se estabiliza e torna-se constante independente do pH adotado inicialmente, ou seja, a superfície se comportará como um tampão (FREITAS *et al.*, 2015).

4.4 Ensaios de Adsorção em Batelada

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados utilizando os três materiais adsorventes produzidos: o MA_K, o MA_P e o MA_H. O efluente sintético foi produzido a partir dos padrões analíticos dos disruptores E2 e EE2, da Sigma-Aldrich, com teor de pureza de 98%.

Os efluentes sintéticos foram produzidos separadamente, cada um a partir de sua solução estoque, contendo 1mg/L, respectivamente 1000 µg/L do disruptor endócrino. A solução foi preparada com água ultrapura Mili-q. A partir das soluções estoque, foram feitas as soluções de trabalho para cada experimento. Os efluentes foram nomeados alfa (EE2) e beta (E2).

4.4.1 Efeito da massa de Adsorvente

O efeito da massa de adsorvente para a remoção dos hormônios foi analisado a partir da realização de um experimento em escala laboratorial, em que, preparou-se soluções padrão dos hormônios E2 e EE2 com a concentração fixa em 100µg/L, pH 5,50, sob agitação constante por 120 min, velocidade de 120 rpm e temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$). Os três tipos de adsorventes foram testados em três massas, sendo elas: 0,5g; 1,0 e 1,5g, para cada hormônio.

Após a realização deste experimento, as amostras foram filtradas em filtros qualitativos, armazenadas em vidros âmbar, extraídas e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Com os dados, foi possível analisar por meio de gráficos, o comportamento relação massa de adsorvente *versus* capacidade de adsorção. A metodologia deste ensaio foi adaptada de Zargui *et al.* (2019).

4.4.2 Tratamento por Adsorção e Ajuste de Isoterma

Para verificar a eficácia do tratamento para cada hormônio (EE2 e E2) foram preparadas soluções sintéticas variando os valores de concentração em: 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L. As concentrações foram adaptadas do estudo de Li *et al.* (2012). Os efluentes foram colocados em contato com cada material adsorvente por um período de 120 min definido após resultados do ensaio cinético e agitação constante a 120 rpm. O pH das soluções sintéticas foi de 5,50 e temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$). Os ensaios foram realizados em duplicata. O pH foi definido conforme resultado obtido pelo ensaio de pH_{Pcz}.

Após o término do experimento, as amostras foram filtradas em filtros qualitativos, armazenadas em vidros âmbar. Para determinação da concentração final, procedeu com processo de extração para análise por cromatografia líquida de alta eficiência. A taxa de adsorção foi estimada de acordo com a Equação 1 e a eficiência de remoção (E %) dos DEs foi calculada segundo a Equação 6:

$$E (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Em que: C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg/L); C_e = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

Com as taxas de adsorção calculadas, os dados foram submetidos a ajuste de isotermas por regressão não-linear aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich .

4.4.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada variando o tempo de contato em: 5/10/20/30/60/120/180/240/300/360/420/480 minutos. Foram utilizados dois níveis de concentração 0,5µg/L e 100,0 µg/L para o efluente EE2 e para o efluente E2, o pH da solução foi ajustado em 5,50 conforme análise do resultado do pH_{pcz} , e a massa de cada adsorvente utilizado foi de 0,5g.

O experimento foi feito sob agitação constante com velocidade de 120 rpm, temperatura ambiente 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e em duplicata. Após o término do tratamento, as amostras foram filtradas em filtros qualitativos e armazenadas em vidros âmbar até serem extraídas e analisadas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência. Os valores das taxas de adsorção para cada tempo foram ajustados em modelos não lineares de pseudo-primeira (PPO) (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Equação 5).

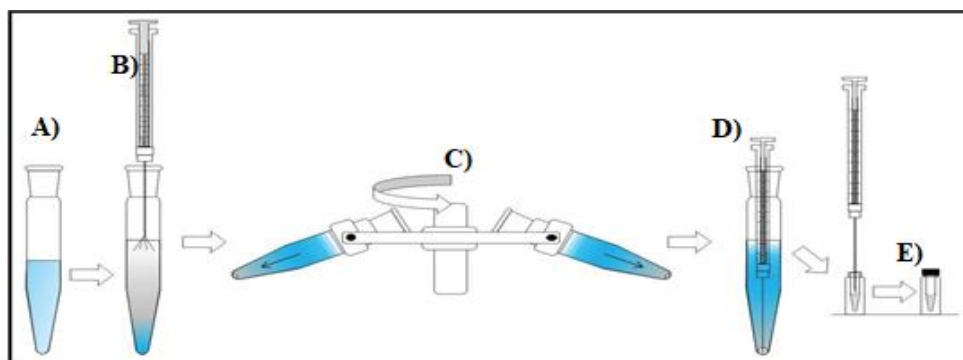
4.5 Análise Cromatográfica por Microextração Líquido – Líquido Dispersiva (MLLD)

A microextração líquido-líquido dispersiva é um procedimento utilizado para preparo de amostra. A metodologia utilizada foi proposta por Martins *et al.* (2012) Trata-se da injeção de dois solventes, em que um é o solvente dispersor na fase aquosa (acetona) e o outro é solvente extrator (tetracloreto de carbono). Além dos solventes foi adicionado NaCl (cloreto de sódio). Segundo Martins *et al.* (2012), o uso de NaCl aumenta o volume de fase sedimentada, pois proporciona a diminuição da solubilidade do solvente extrator.

Os tubos falcon contendo as amostras foram agitados por vórtex e centrifugados por 3 min, com velocidade de 2500 rpm. Após a centrifugação, a fase orgânica permaneceu ao fundo do tubo falcon e foi aspirada por pipeta Pasteur para os tubos de ensaio. As amostras foram

ressuspensas com 300µL de metanol. As etapas de MLLD podem ser observadas na Figura 11.

Figura 11 – Processo de Microextração Líquido – Líquido Dispersiva (MLLD) a) amostra; b) injeção do solvente dispersor, extrator e NaCl; c) centrifugação; d) coleta da parte orgânica; e) transferência para tubo de ensaio para ser ressuspendida e posteriormente submetida a leitura no HPLC.



Fonte: Martins *et al.* (2012)

4.5.1 Análise dos Disruptores Endócrinos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O procedimento de identificação e quantificação dos DEs foi realizado por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A metodologia utilizada para a leitura dos DEs foi baseada nos procedimentos de Verbinnen *et al.* (2010) e Nebot *et al.* (2007). O equipamento utilizado para a leitura foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência munido de um detector de fluorescência (CLAE-Fl), modelo AGILLENT 1200, alocado no Laboratório de Fisiologia do Metabolismo Vegetal da FEIS- UNESP.

As identificações dos picos cromatográficos dos DEs foram efetuados utilizando uma coluna cromatográfica C18 AGILLENT (250 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 µm), munida de coluna guarda C18 AGILLENT ODS 4-Pack (12,5 mm x 4.6 mm ID, partículas de 5,0 µm). A fase móvel foi constituída por um gradiente de eluição (Acetonitrila e Água deionizada - pH~3,0), de acordo com o método proposto por Verbinnen *et al.*, (2010), 25,0 µL por meio de um auto-injetor, modelo AGILLENT 1200.

A validade do método empregado na quantificação dos DEs usados na fortificação da matriz aquosa orgânica (Metanol: Água deionizada 1:1) foram elaboradas por meio de suas curvas analíticas (Figuras 10 e 11), seguindo o método do padrão interno (CASS, 2001). Dessa forma, foram obtidos concomitantemente os limites de detecção (LD) e os limites de

quantificação (LQ) ($\mu\text{g L}^{-1}$) empregando a validação proposta por Ribeiro (2008). O LD (Tabela 2) é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra o qual pode ser detectada sob as condições experimentais estabelecidas. Enquanto o LQ (Tabela 2) é a menor quantidade do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis em condições experimentais (ANVISA, 2003).

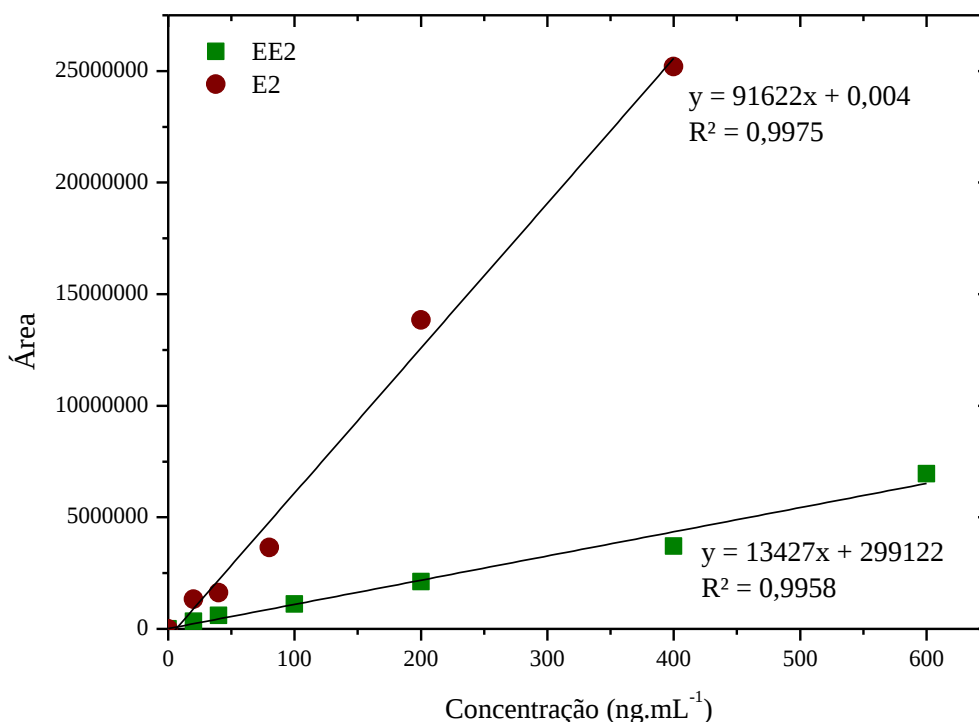
Tabela 2 – Limites de Detecção e Quantificação

	Limite de Detecção ng/L	Limite de Quantificação ng/L
E2	3,39	10,18
EE2	22,19	66,50

Fonte: A Autora.

Pela Figura 12 observa-se as curvas analíticas dos disruptores endócrinos EE2 e E2.

Figura 12 – Curva Analítica para o disruptor endócrino EE2 e E2.



Fonte: A Autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises de caracterização dos adsorventes realizadas e os tratamentos efetuados, os resultados serão apresentados inicialmente pela discussão relacionada à caracterização da matéria prima precursora (LETA) juntamente aos respectivos, MAs (MA_K, MA_P e MA_H) e, em seguida, relacionado aos resultados dos tratamentos realizados nos efluentes EE2 e E2.

5.1 Caracterização dos Adsorventes

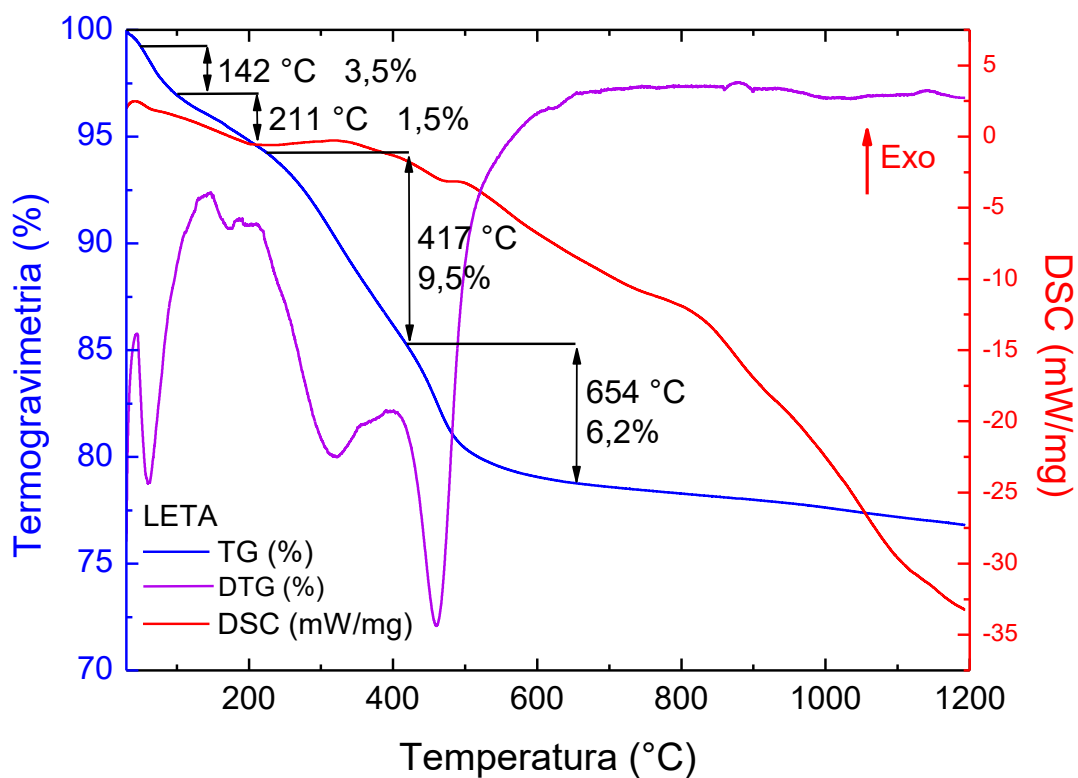
5.1.1 Análise Térmica

A análise térmica do material *in natura* (Figura 13) mostrou quatro fenômenos endotérmicos: entre 44° e 142° C, 142° e 211° C, 224° e 417° C, 417° e 654° C. Segundo Fungaro e Silva (2014) estes fenômenos estão relacionados inicialmente a perdas por evaporação de água (3,5%); o segundo pico é devido às perdas de água de hidratação (1,5%); o terceiro pico é referente à desidratação de hidróxidos e volatilização de matéria orgânica (9,5%); e o quarto pico está relacionado a mudanças na estrutura molecular e formação de algumas fases cristalinas (6,2%). A partir de 654° C, há estabilização e não há picos na curva DTG.

Na literatura, ABO-EL- EINEN *et al.* (2017) utilizaram lodo de ETA como adsorvente para a remoção de metais pesados (Chumbo, Cadmio e Níquel) em soluções aquosas. No processo de preparação do material adsorvente, carbonizaram o lodo nas temperaturas de 100°C, 400°C, 500°C, 600°C e 700 °C, como resposta a este procedimento notaram que em 500°C o material apresentou características de composição mineral favorável para ocorrer adsorção, encontraram os minerais Albita e Ilita que são comprovadamente eficazes como adsorvente (Dehmani *et al.* 2021; Es-sahbany *et al.* 2021; Mirmohamadsadeghi *et al.* 2012;).

Deste modo, a temperatura de queima para ativação térmica do LETA foi definida em 550° C, houve perda de massa de aproximadamente 20% e esta temperatura promoveu mudança na estrutura do LETA, mostrada pelo gráfico da análise espectrometria de difração de raios – X (DRX) sendo possível verificar o aparecimento da fase quartzo que auxilia positivamente na adsorção, conforme explicado por Pereira *et al.* 2013.

Figura 13 – Análise termogravimétrica do LETA.

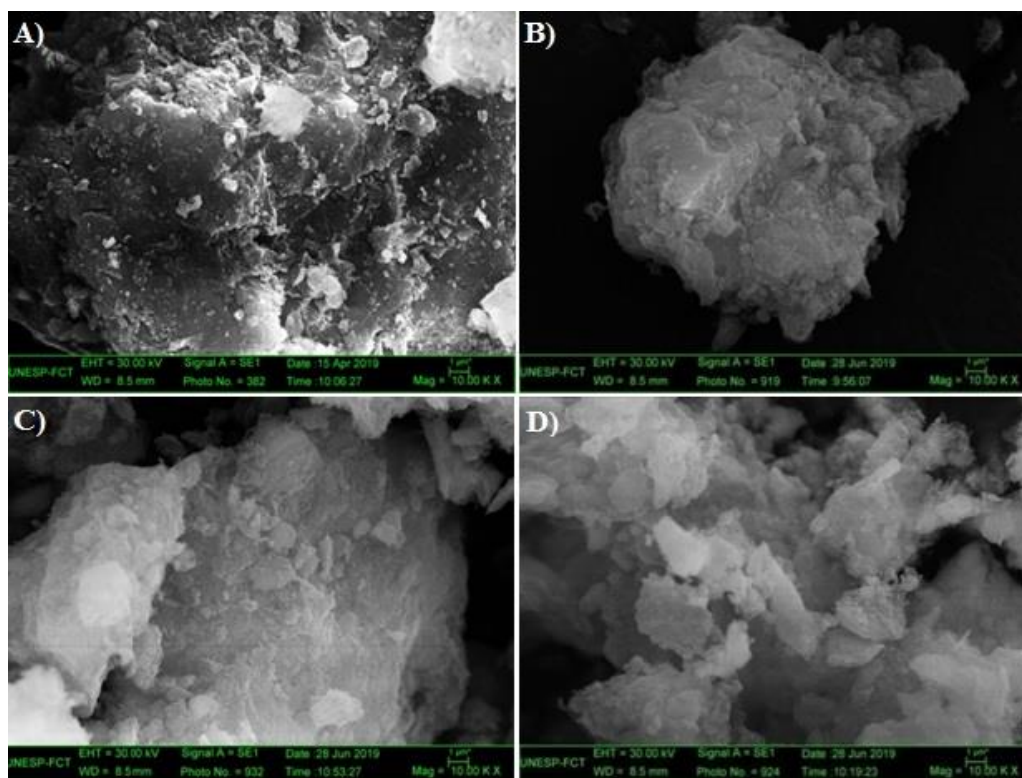


Fonte: A Autora.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Por meio das micrografias apresentadas na Figura 14 (A, B, C, D) é possível notar as mudanças obtidas no material adsorvente após os processos de carbonização e ativação química.

Figura 14 – Micrografias obtidas por MEV: (A) LETA; (B) MA_H; (C) MA_P; (D) MA_K detalhamentos a 1 µm.



Fonte: A Autora.

Pela Figura 14 (A) é possível observar o LETA *in natura*. A superfície é visualmente classificada com uma morfologia laminar, lisa e sem a presença de poro, porém é perceptível uma leve rugosidade.

Após processo térmico, Figura 14 (B), notou-se irregularidade das partículas, apresentando-se com superfície rugosa, o que pode facilitar a adsorção das substâncias. Porém, as mudanças causadas pelo processo térmico não foram tão significativas quanto à combinação carbonização e ativação química, como observado na Figura 14 (C) e Figura 14 (D).

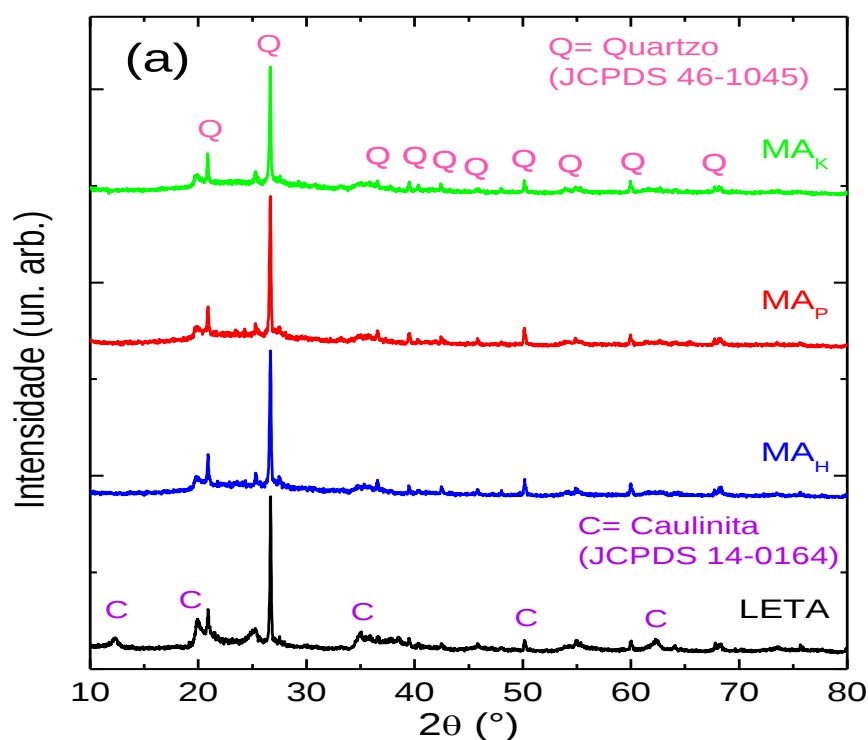
Em ativação com H₃PO₄, Figura 14 (C), percebeu-se mudanças no formato e dimensão dos grãos, formando porções aglomeradas e sobrepostas, com elevada rugosidade e área superficial. No material ativado com KOH, Figura 14 (D), notou-se aglomerados de partículas maiores, com maior rugosidade e área superficial do que as outras micrografias. Conforme Lillo-Ródenas (2008) o KOH proporciona ao processo de ativação química, interação a fusão alcalina quando está em contato com matéria inorgânica. Esse contato permite o aumento da área superficial por meio da modificação da sua estrutura física, contribuindo para a formação de um material adsorvente capaz de maior adsorção.

5.1.3 Espectrometria de Difração de Raios – X (DRX)

No difratograma de Raios-X observado na Figura 15 observou-se a presença das fases caulinita (JCPDS – 14-0164) e quartzo (JCPDS – 46-1045) na amostra do LETA e nos MA(s).

Porém, após o tratamento térmico e químico ocorreu apenas o quartzo, indicando uma mudança na estrutura do material e comprovando eficácia dos tratamentos realizados. A mudança ocorrida após o tratamento térmico indica que houve desidroxilação da caulinita dando origem à metacaulinita (COSTA; SOUZA, 2019). A presença de metacaulinita e quartzo enquadra-o como um argilomineral, conferindo ao material o seu potencial uso como adsorvente (COSTA, SOUZA, 2019; BRAGA, 2008; GUERRA *et al.*, 2008).

Figura 15 – Difratogramas de Raios-X dos materiais produzidos e do material precursor.



Fonte: A Autora.

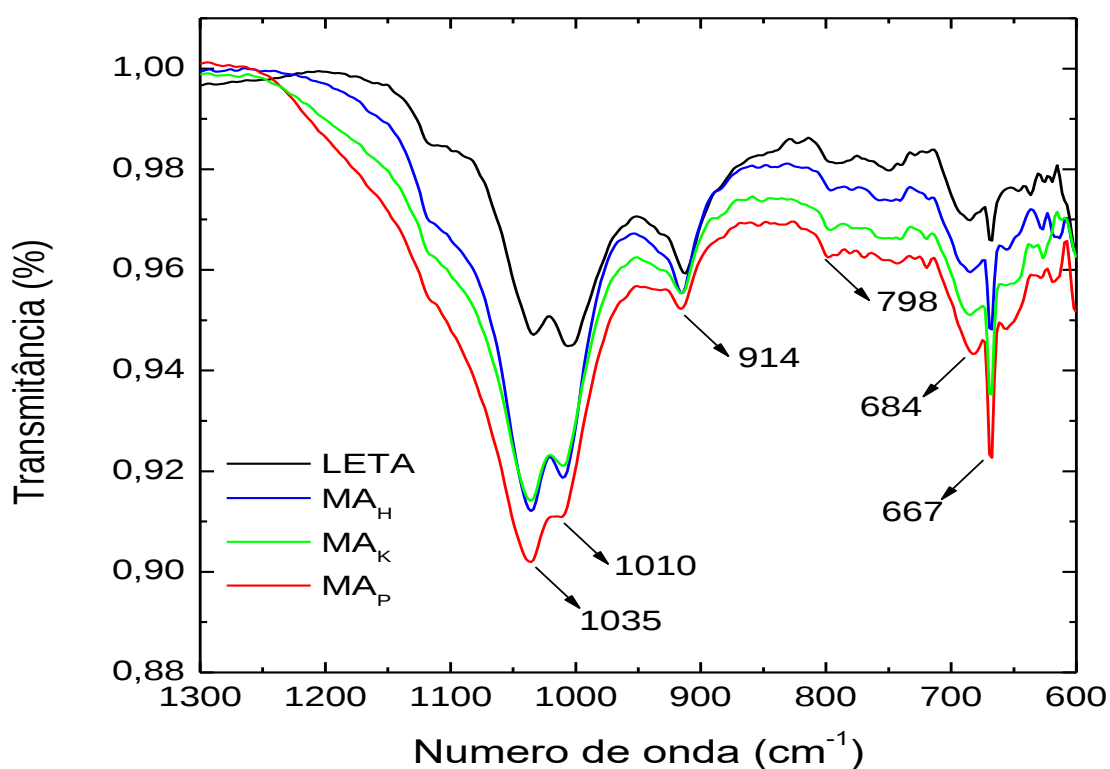
5.1.4 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 16 mostra os espectros de FTIR dos materiais adsorventes e do LETA. Nota-se pouca diferença entre um material e outro, não apresentando deslocamento de banda e nem picos diferentes. Porém, é notável que a intensidade das bandas do LETA é menor em relação

aos MA(s). Esse comportamento é relacionado ao processo térmico e químico empregado, responsáveis por eliminar a matéria orgânica e promover mudanças estruturais no material

As bandas localizadas entre 1.170 cm^{-1} e 1.000 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional do grupamento OH do composto mineral. Contudo, hidrocarbonetos e silicatos também absorvem nesta região. Entre 1.001 cm^{-1} e 1.024 cm^{-1} há um estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al. A banda em 914 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento das ligações Al-OH e das estruturas Si-O-C ou Si-O-Si. Entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , há vibração das ligações Al-O-Si (FEIFEL; LISDAT, 2011).

Figura 16 – Espectros de FTIR do LETA; MA_H; MA_P e MA_K.



Fonte: A Autora.

5.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectrometria de Fluorescência de Raios – X (FRX)

Na análise de EDS (Tabela 3) são mostradas composições elementares dos materiais adsorventes, com predominância dos seguintes elementos: oxigênio (O); carbono (C) (matéria orgânica); silício (SiO_2) (proveniente do leito dos rios); alumínio (Al) (proveniente da adição

de policloreto de alumínio no tratamento na ETA) ; ferro (Fe) e 2% de outros elementos (Mg, P, K, Ca). Por FRX (Tabela 4) verificou-se a ausência de elementos químicos nocivos (Pb e Hg), indicando que o material não apresenta risco à saúde, podendo ser empregado com total segurança.

Tabela 3 – Resultados do EDS

MA_H			MA_P			MA_K		
Elemento	Massa%	Atom. %	Elemento	Massa %	Atom.%	Elemento	Massa %	Atom. %
C K	15,07	21,18	C K	13,75	19,59	C K	13,74	19,76
O K	62,31	65,75	O K	62,01	66,32	O K	60,91	65,72
Mg K	00,58	00,40	Mg K	00,56	00,39	Mg K	00,64	00,46
Al K	08,65	05,41	Al K	07,51	04,76	Al K	08,40	05,37
Si K	10,42	06,26	Si K	12,79	07,79	Si K	11,27	06,93
K K	00,43	00,18	P K	00,07	00,04	K K	01,22	00,54
Ca K	00,15	00,06	K K	00,40	00,18	Ca K	00,17	00,07
Ti K	00,37	00,13	Ca K	00,13	00,06	Ti K	00,53	00,19
Fe K	02,02	00,61	Ti K	00,43	00,15	Mn K	00,07	00,02
			Fe K	02,25	00,69	Fe K	02,95	00,91
			Cu K	00,08	00,02	Cu K	00,11	00,03

Fonte: A Autora.

Tabela 4 – Resultados do FRX.

Elemento	MA_H	MA_P	MA_K
Si%	48,013	48,425	46,701
Al%	26,509	24,616	26,265
Fe%	17,101	17,192	15,668
K%	03,081	03,801	06,400
Ti%	02,930	03,077	02,760
Ca%	01,216	00,763	01,090
Mn%	00,497	00,472	00,463
S%	00,212	00,243	00,252
V%	00,100	-	00,091
Zr%	00,092	00,100	00,086
Cr%	00,060	00,067	00,054
Cu%	00,052	00,046	00,043
Zn%	00,035	00,032	00,032
Sr%	00,032	00,032	00,031
Y%	00,019	00,018	00,018
Nb%	00,019	00,021	00,018
Ni%	00,018	00,023	00,017
Ga%	00,015	00,012	00,011

Fonte: A Autora.

5.1.6 Ponto de Carga Zero: pH-PCz

O ensaio de pH - PCz permitiu conhecer o comportamento da superfície dos materiais adsorventes, determinando o pH em que a superfície permanece neutra. Com este resultado foi possível escolher o pH para preparar as soluções, procurando favorecer o processo de adsorção. Segundo Freitas *et al.* (2015), conhecendo o pH-PCz do adsorvente é possível prever a ionização dos grupos funcionais da superfície e determinar sua interação com a substância presente na solução.

Outro ponto a ser destacado sobre este ensaio é que se o pH da solução for superior ao pH-PCz do material, a superfície do adsorvente será carregada negativamente e interagirá com espécies positivas adsorvendo cátion. Por outro lado, quando o pH da solução for inferior ao pH-PCz, a superfície será carregada positivamente e interagirá com as espécies negativas adsorvendo ânions (FREITAS *et al.*, 2015).

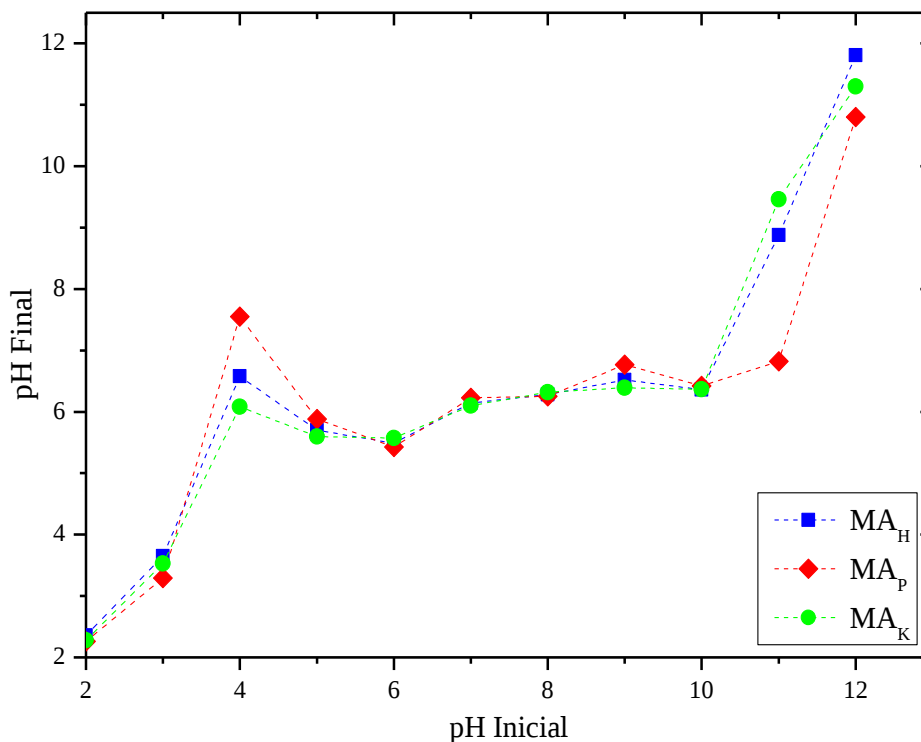
Na Tabela 5 estão os resultados dos ensaios para cada adsorvente. Na Figura 17 pode-se observar o comportamento dos adsorventes após um período de repouso de 24h.

Tabela 5 – pH PCZ dos adsorventes MA_H, MA_P E MA_K.

pH Inicial	pH Final		
	MA _H	MA _P	MA _K
2	2,36	2,26	2,28
3	3,65	3,29	3,53
4	6,58	7,55	6,08
5	5,70	5,88	5,60
6	5,49	5,43	5,57
7	6,14	6,23	6,10
8	6,28	6,25	6,32
9	6,52	6,77	6,39
10	6,36	6,42	6,37
11	8,88	6,82	9,46
12	11,81	10,80	11,30

Fonte: A Autora.

Figura 17 – Ponto de carga zero correlacionando os MA_H , MA_K e MA_P .



Fonte: A Autora.

Conforme os dados, foi possível definir o pH-PCz de todos os MAs dentro de uma faixa de pH neutro, como segue: MA_H pH 6,16; MA_K pH 6,22 e MA_P pH 6,15. Ifelebuegu (2012) testou carvão ativado comercial para a remoção dos hormônios EE2 e E2 em faixa de pH de 3 a 12 e notou que entre pH 3 e 7 houve estabilização da capacidade de adsorção e em pH >8 ocorreu diminuição da adsorção. Zargui, *et al.* (2019) analisaram o comportamento do adsorvente produzido de casca de arroz em pH entre 4 e 9, concluindo que o pH 4 obteve melhor desempenho favorecendo a adsorção do E2 e Estrona.

Neste trabalho, para fins de aplicação dos materiais adsorventes no tratamento de soluções contendo E2 e EE2, foi adotado o pH 5,50 para execução dos experimentos subsequentes.

5.2 Taxa de Adsorção e Eficiência do Tratamento

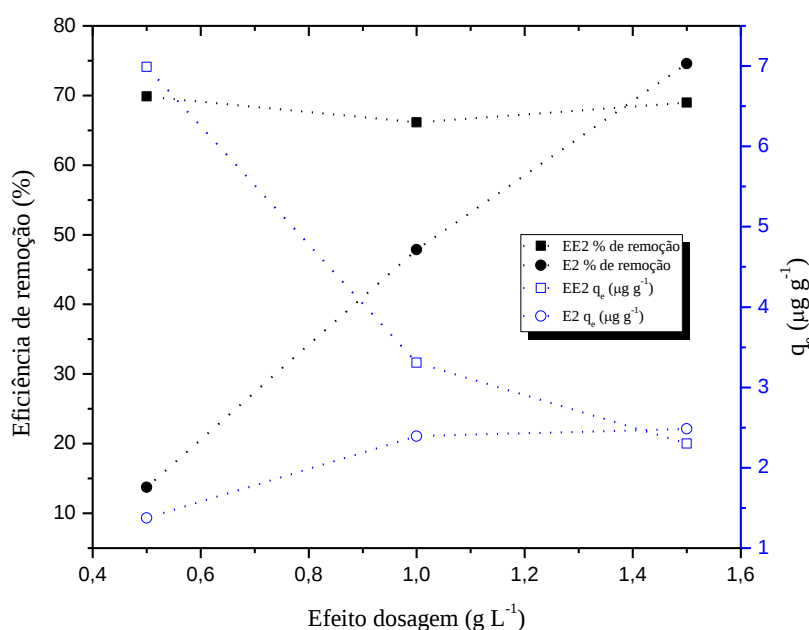
Para verificar a eficiência do tratamento empregado e a taxa de adsorção, foi realizado os seguintes ensaios que serão discutidos com seus respectivos resultados: efeito da massa de adsorvente, ensaio: cinética de adsorção e ensaio: isoterma de adsorção.

5.2.1 Efeito da Massa de Adsorvente

As Figuras 18, 19 e 20, ilustram os efeitos da dosagem mássica de adsorventes na eficiência de remoção nos efluentes E2 e EE2.

Pela Figura 18 é possível visualizar o comportamento dos efluentes EE2 e E2 em relação ao adsorvente MA_H. O Efluente EE2 teve uma pequena variação na eficiência de remoção partindo de 69,89% na massa de 0,5g, 66,15% em 1,0g e 68,99% na massa de 1,5g. A capacidade de adsorção variou de 6,98 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 3,31 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e na maior massa empregada em 2,29 $\mu\text{g.g}^{-1}$. O efluente E2 com a menor massa teve uma eficiência de remoção em 13,75% e capacidade de adsorção em 1,38 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Com a massa intermediária, foi possível remover 47,86% e 2,39 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de capacidade de adsorção. Com a maior massa, foi atingido uma eficiência de remoção de 74,36% e capacidade de adsorção em 2,49 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 18 – Efeito da dosagem do MA_H (tempo de contato de 120 min, pH 5,50 e concentração de EE2 e E2 em $100\mu\text{g.L}^{-1}$). Em azul, efeito sobre a capacidade de adsorção e em preto efeito sobre a eficiência de remoção.

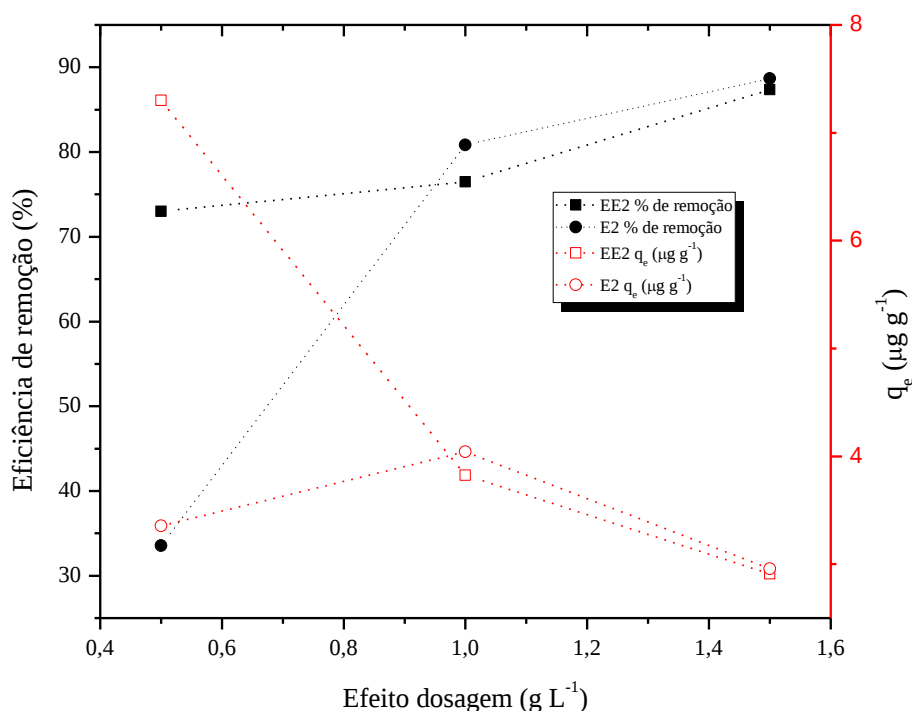


Fonte: A Autora.

Para o MA_P no efluente EE2, a Figura 19 mostra que a eficiência na massa de 0,5g foi de 73,02% e capacidade de adsorção de 7,30 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Com 1g houve 76,47% de eficiência de remoção e capacidade de adsorção em 3,82 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Na dosagem de 1,5g foi atingido 87,35% de eficiência de remoção e capacidade de adsorção em 2,91 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

No efluente E2, o MA_P apresentou os seguintes resultados: para 0,5 g houve 33,55% eficiência de remoção e capacidade de adsorção em 3,35 $\mu\text{g.g}^{-1}$; com 1g obteve-se 80,83% de remoção com 4,04 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de capacidade de adsorção; e, para a dosagem de 1,5g obteve – se 88,67% eficiência de remoção e a capacidade de adsorção em 2,96 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

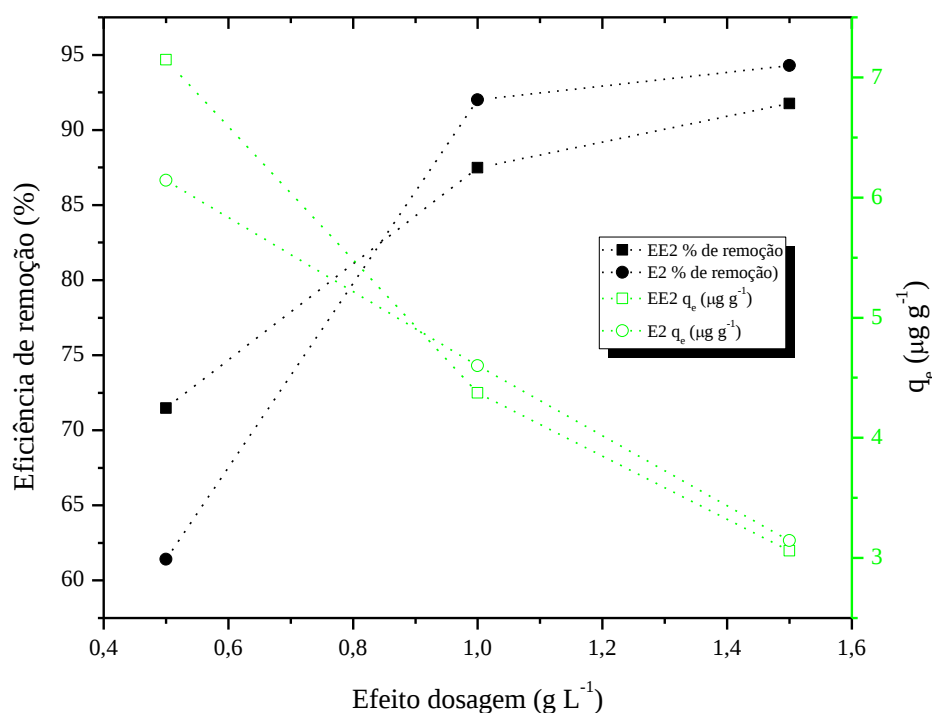
Figura 19 – Efeito da dosagem do MA_P (tempo de contato de 120 min, pH 5,50 e concentração de E2 e EE2 em 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Em vermelho, efeito sobre a capacidade de adsorção e em preto efeito sobre a eficiência de remoção.



Fonte: A Autora.

Conforme mostra a Figura 20, utilizando o adsorvente MA_K para o efluente EE2 obteve-se os seguintes resultados: para 0,5g a eficiência de remoção foi de 71,47%, com capacidade de adsorção em 7,15 $\mu\text{g.g}^{-1}$; em 1,0g houve 87,48% de eficiência de remoção, de com capacidade de adsorção em 4,37 $\mu\text{g.g}^{-1}$; e, com 1,5g a eficiência de remoção ficou em 91,77% e a capacidade de adsorção em 3,06 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Em contato com o efluente E2 obteve-se na massa de 0,5g 61,42% de eficiência de remoção, com capacidade de adsorção de 6,14 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Com 1,0g obteve-se 92,00% de eficiência de remoção, com capacidade de adsorção de 4,60 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Por fim, utilizando a massa de 1,5g houve 94,29% de eficiência de remoção, com capacidade de adsorção de 3,14 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Figura 20 – Efeito da dosagem do MA_K (tempo de contato de 120 min, pH 5,50 e concentração de E2 e EE2 em 100µg.L⁻¹). Em verde, efeito sobre a capacidade de adsorção e em preto efeito sobre a eficiência de remoção.



Fonte: A Autora.

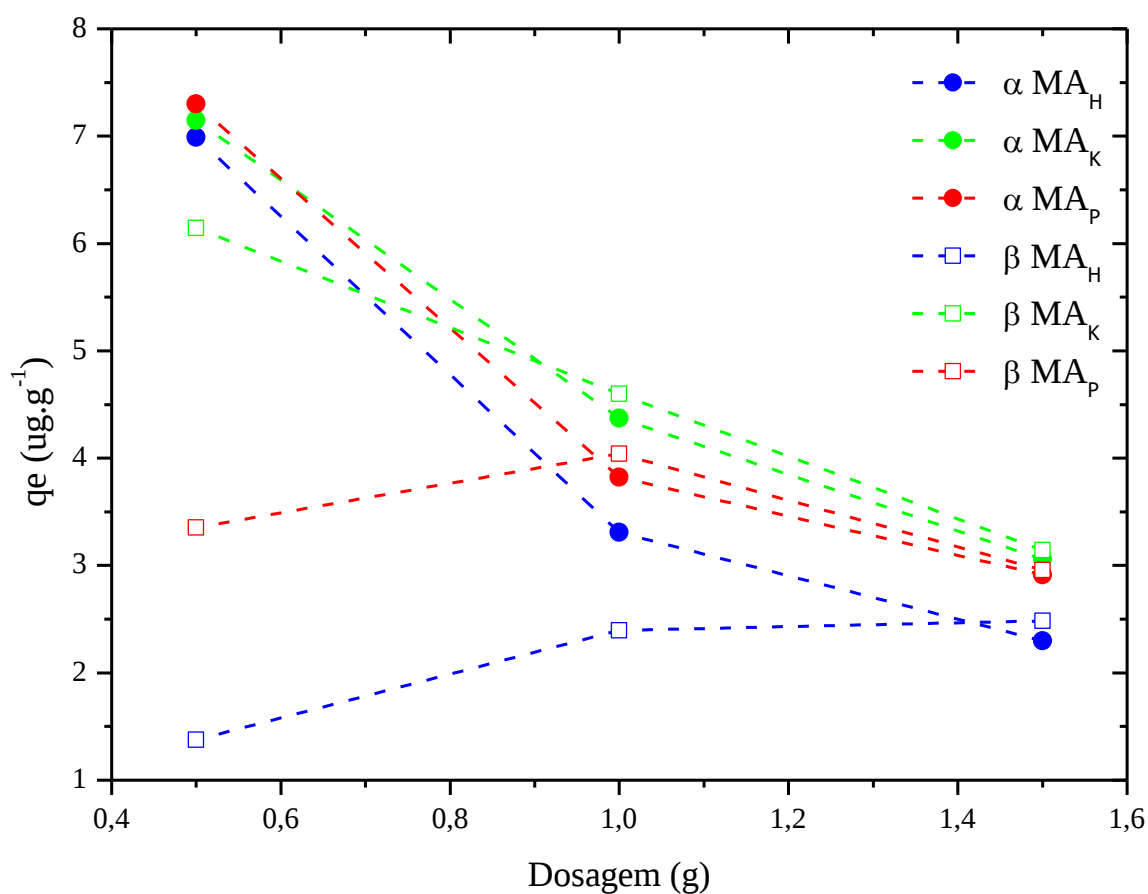
Este experimento foi capaz de demonstrar resultados que determinaram a dosagem escolhida para realizar os ensaios subsequentes. Os resultados mostraram que por se tratar de um experimento utilizando a concentração de adsorvato em 100µg.L⁻¹ que neste estudo é a maior concentração, os adsorventes apresentaram boa capacidade de adsorção e eficiência utilizando a menor massa (0,5g). Comparando os efluentes, o efluente EE2 destacou-se em relação à interação com os adsorventes utilizando a menor massa.

A Figura 21 mostra a comportamento da capacidade adsorptiva em relação à dosagem de adsorvente. Nota-se que com o aumento da dosagem, a capacidade (q_e) diminuiu conforme valores descritos nos parágrafos acima. Este comportamento foi observado em outros trabalhos. Segundo Gupta, Rastogi e Nayak (2009), a menor massa permite que todos os sítios ativos sejam expostos e a adsorção na superfície é saturada rapidamente aumentando o valor de q_e. Entretanto, com a maior massa a disponibilidade de locais de maior energia diminui, com uma fração maior de locais de baixa energia ocupada, resultando em um q_e de valor menor.

Em outro estudo, Ezech *et al.* (2017) afirmam que a diminuição de q_e está relacionada a

sítios ativos que permaneceram insaturados durante a reação de adsorção e há a possibilidade de uma diminuição na área total da superfície de adsorção e ao aumento no cumprimento do caminho de difusão resultante da sobreposição de sítios de adsorção devido ao aumento da dosagem mássica.

Figura 21 – Comparação entre a capacidade adsortiva dos adsorventes em relação aos efluentes.



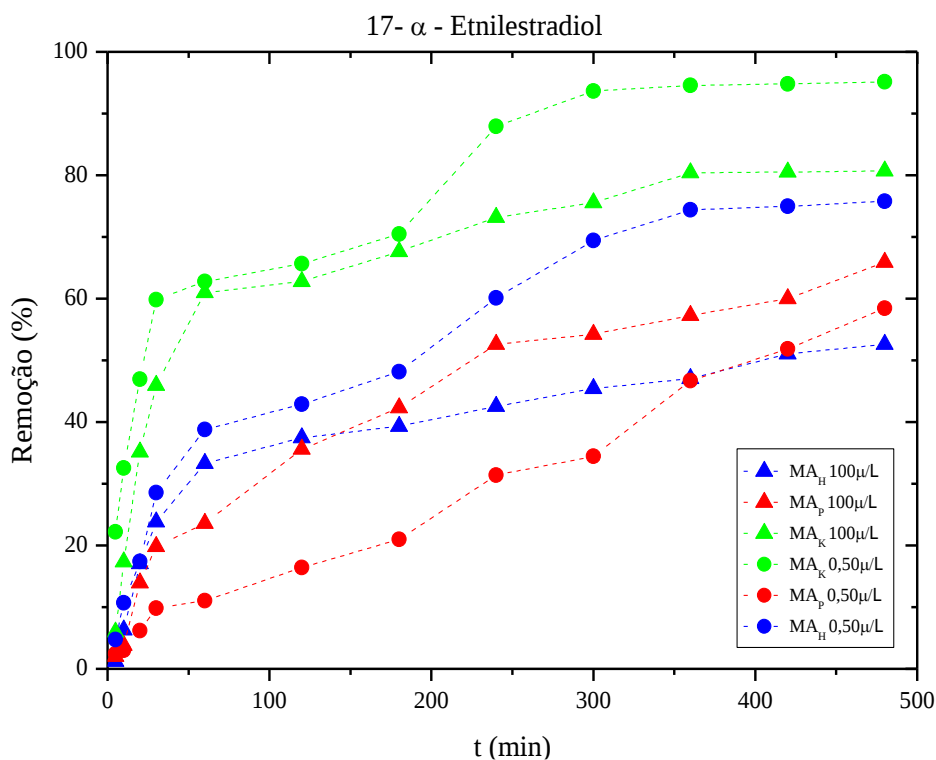
Fonte: A Autora.

Com esta análise experimental foi determinado que a dosagem mássica de 0,5g dos adsorventes é interessante para remoção dos DEs. Assim, não há a necessidade de produzir grande quantidade de cada material, gerando menor quantidade de resíduo após ser utilizado nos experimentos.

5.2.2 Ensaio: Cinética de adsorção ⁶

O estudo cinético adotado para cada efluente foi avaliado em 12 tempos de contato. Um fator importante a ser mencionado diz respeito ao perfil mostrado pelos gráficos das Figuras 22 e 23. Observou-se em todos os adsorventes uma provável adsorção na primeira camada adsorvedora para todos os hormônios entre 0 a 150 min. Em seguida, notou-se que outro processo de adsorção ocorre, pois surge um segundo platô em tempos maiores. Essa característica demonstra que pode ter ocorrido uma saturação de uma camada e subsequente formação de outras, resultados similares foram encontrados por Fernandes *et al.* (2011) em que utilizaram como adsorvente a turfa decomposta e os adsorvatos foram o E2 e EE2.

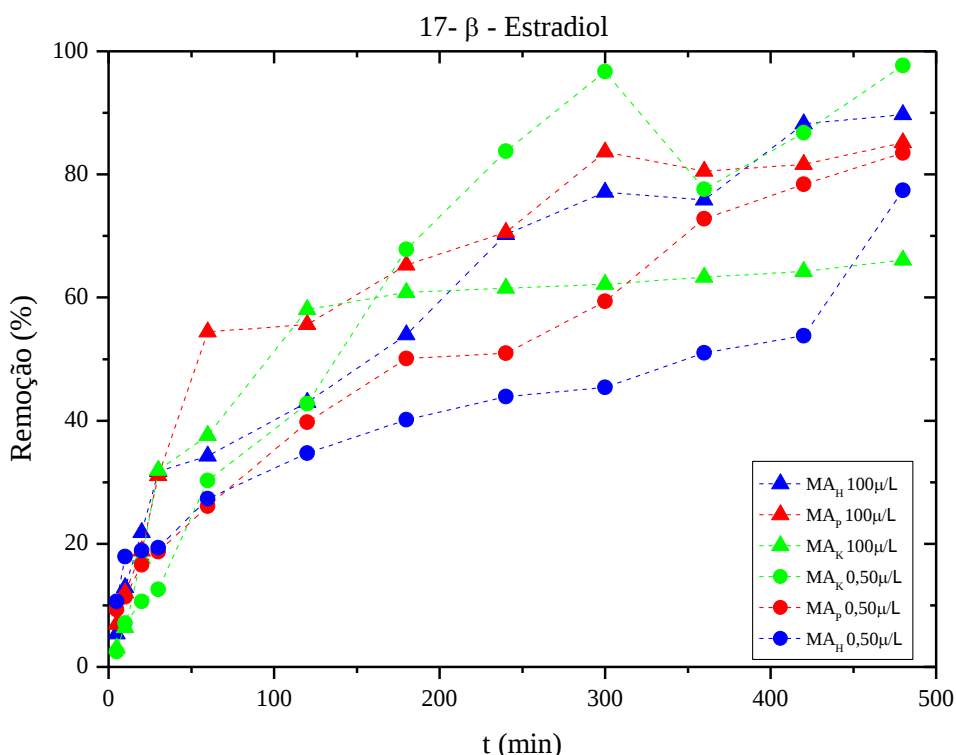
Figura 22 – Cinética de adsorção, 50 mL de solução do efluente EE2 com concentrações de 100µg/L e 0,5µg/L e 0,5g dos adsorventes, temperatura 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.



Fonte: A Autora.

⁶ Para a melhor compreensão do leitor, os gráficos do ensaio de cinética de adsorção estão ampliados no apêndice A.

Figura 23 – Cinética de adsorção, 50 mL de solução do efluente E2 com concentrações de 100µg/L e 0,5µg/L e, 0,5g dos adsorventes temperatura 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.

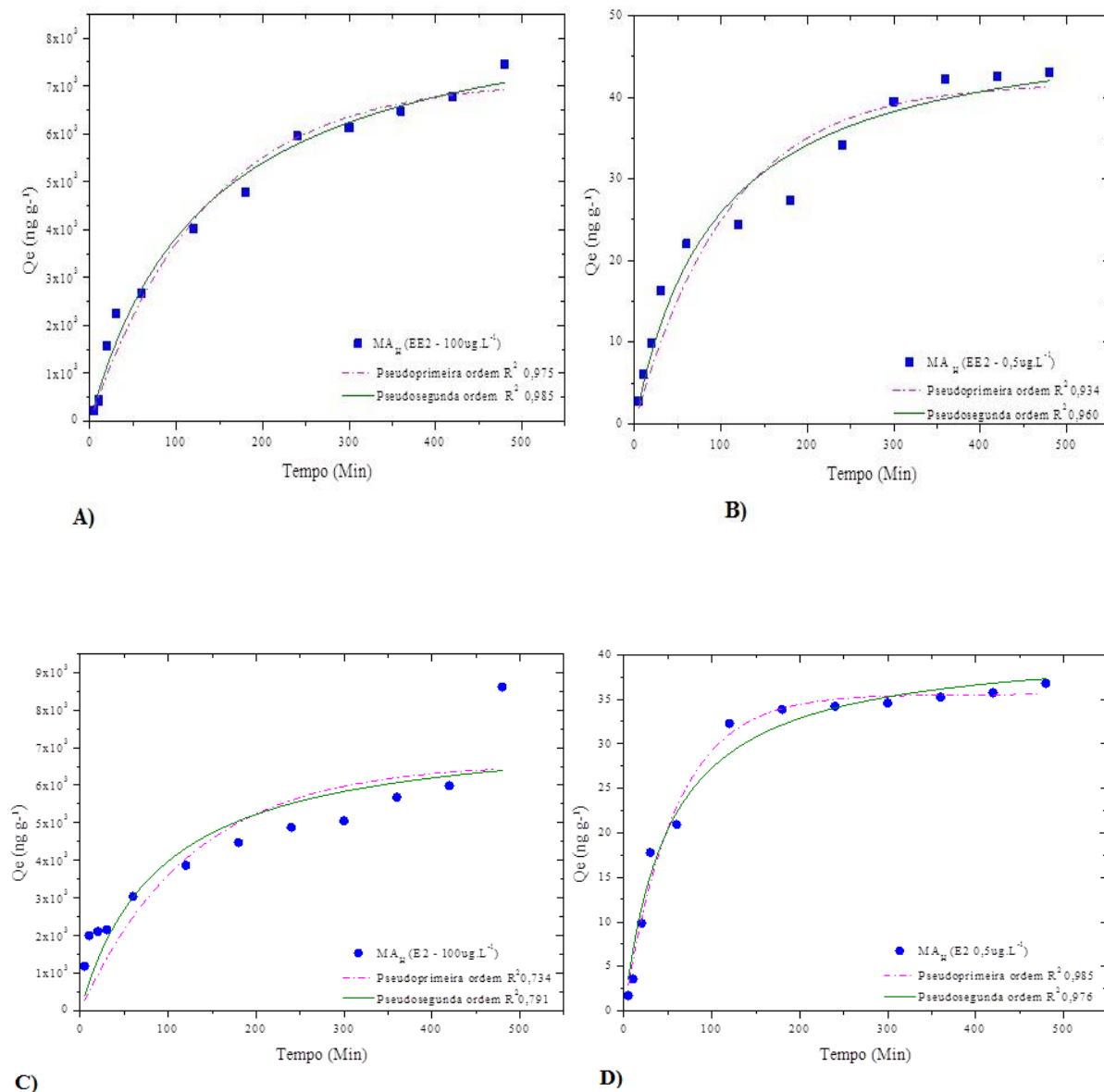


Fonte: A Autora.

Segundo Almeida (2014), o gráfico de q_e em função do tempo indica que a quantidade de íons adsorvida aumenta com o tempo até atingir o equilíbrio, logo, após certo tempo, a capacidade máxima de adsorção é atingida, com este resultado é possível otimizar os próximos experimentos escolhendo o tempo ideal em que a capacidade máxima de adsorção é atingida.

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos parâmetros: R^2 , q_{exp} (quantidade adsorvida obtida pelos dados experimentais), q_{cal} (quantidade adsorvida obtida pelos modelos matemáticos). Logo, a Figura 24 (A, B, C e D) mostra o comportamento da adsorção em relação ao tempo de contato nos efluentes EE2 e E2 com concentrações de 100µg/L e 0,5µg/L em contato com o adsorvente MA_H. Analisando os ajustes realizados é notável que para o efluente EE2 (Figura 24 A, B) e E2 (Figura 24 C, D) os dados experimentais se adequaram ao ajuste PSO não linear, indicando que a adsorção ocorreu de forma química, ou seja, houve troca ou compartilhamento de elétrons conforme mostra a Tabela 6. Entretanto, no efluente E2 em concentração de 100µg/L (Figura 24 C) tem-se um comportamento diferente, indicando um valor menor de $R^2(0,79)$. Esse comportamento pode indicar um fenômeno distinto àqueles aplicados nesse estudo, por exemplo, difusão intrapartícula. Em relação ao tempo de equilíbrio, para o EE2 e E2 (Figura 22 e 23) foi definido em 120 min.

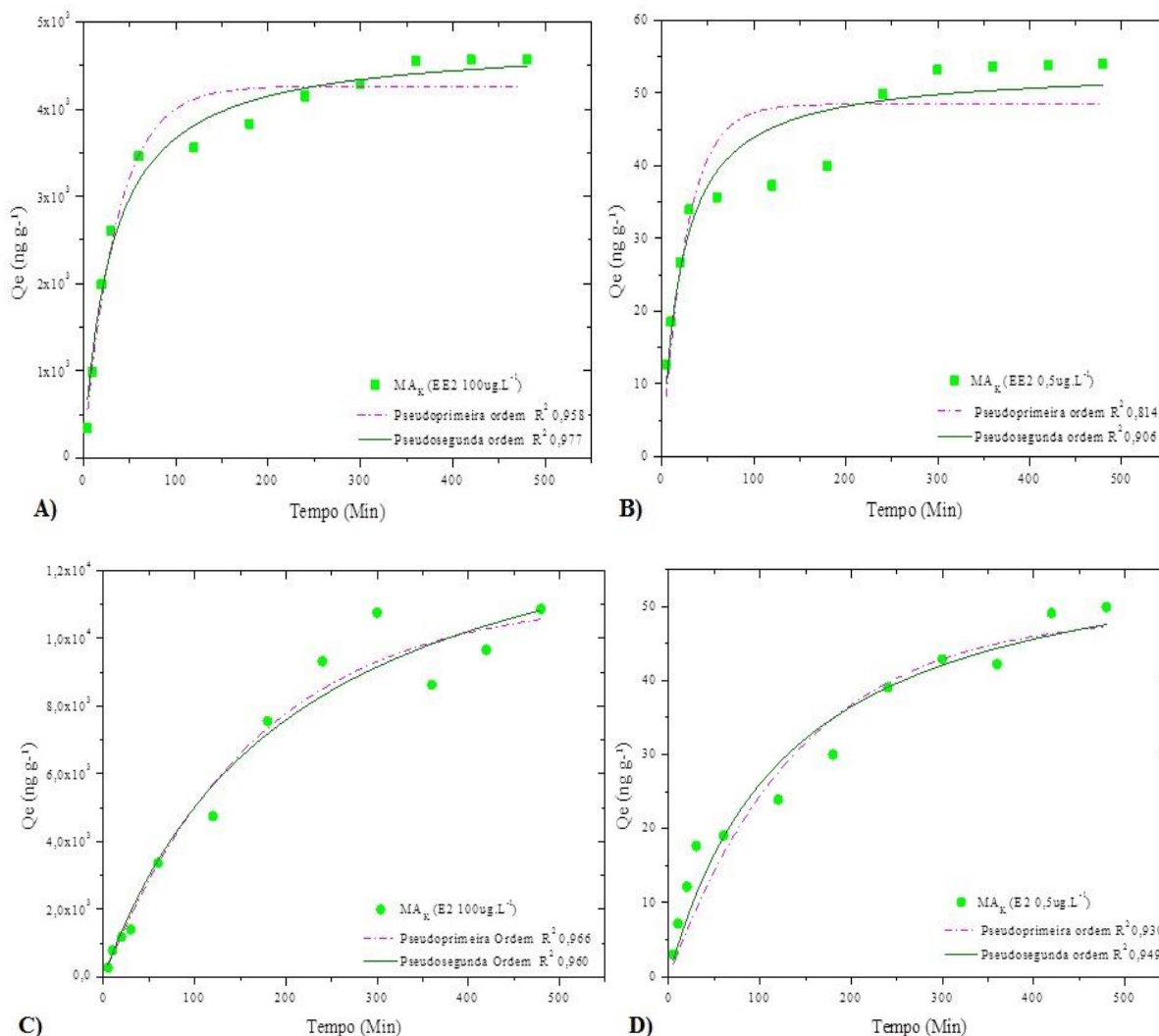
Figura 24 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MA_H em 50 mL de solução do efluente EE2 e E2 (separadamente) com concentrações 100 μ g/L e 0,5 μ g/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50. A e B representam o efluente EE2, C e D representam o efluente E2.



Fonte: A Autora.

A Figura 25 (A, B, C e D) mostra o comportamento de cinética de adsorção para os Efluentes EE2 e E2, em contato com o adsorvente MA_K . Os resultados experimentais no efluente EE2 (Figura 25 A, B) e no efluente E2 (Figura 25 C, D) ajustaram-se ao modelo PSO. O MA_K obteve os maiores resultados para q_{exp} e q_{cal} , podendo ser comparados na Tabela 6, indicando maior desempenho como adsorvente e melhor desempenho adsorvendo o E2. O tempo de equilíbrio foi definido em 120 min, podendo ser observado pelas Figuras (22 e 23).

Figura 25 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MA_K em 50 mL de solução do efluente EE2 e E2 (separadamente) com concentrações 100µg/L e 0,5µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH 5,50 A e B representam o efluente EE2, C e D representam o efluente E2.

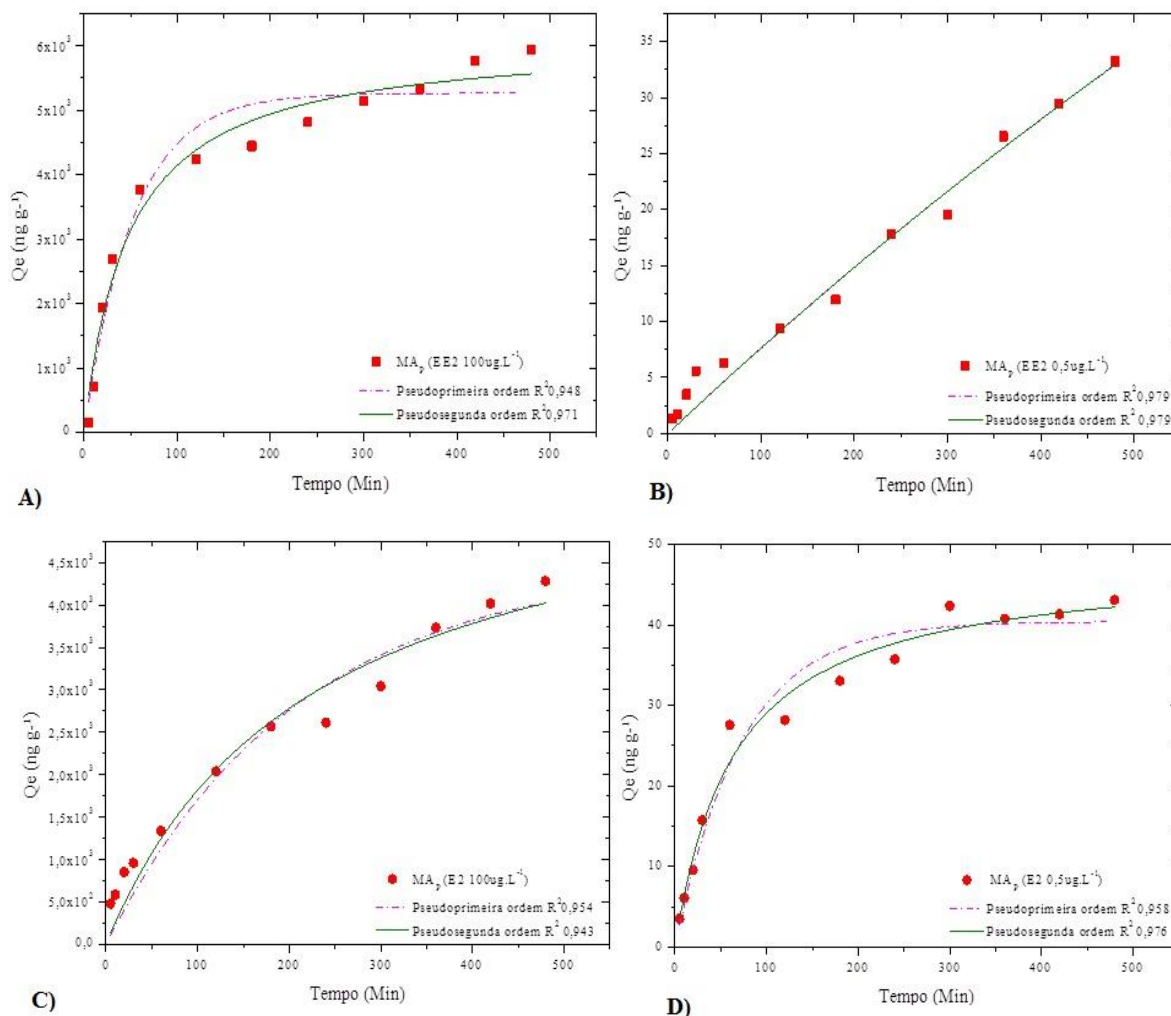


Fonte: A Autora.

A Figura 26 (A, B, C, D) mostra o comportamento da adsorção para os efluentes EE2 e E2 com concentrações de 100µg/L e 0,5µg/L em contato com o adsorvente MA_P. Analisando os dados experimentais e confrontando com os dados obtidos por regressão não linear, nota-se que o ajuste adequado para os dados é o PSO, pois, os parâmetros calculados e experimentais ficaram aproximados (Tabela 6), em comparação aos outros adsorventes, observa-se que o desempenho do MA_P foi menor para a remoção no efluente EE2.

Figura 26 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MA_P em 50 mL de solução do efluente EE2 e E2 (separadamente) com concentrações 100µg/L e 0,5µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH

5,50. A e B representam o efluente EE2, C e D representam o efluente E2.



Fonte: A Autora.

Analisando a Figura 26 (B) nota-se que não tem delimitado o platô indicando um ponto de equilíbrio pode-se entender por meio desta que não houve saturação do sítio ativo, indicando que poderia continuar adsorvendo caso o tempo fosse aumentado.

O tempo de equilíbrio foi definido para os efluentes EE2 e E2 em todos os MAs em 120 min. Este valor condiz com o trabalho de Honório *et al.* (2020) que trabalharam a adsorção do E2 em casca de arroz e com Ifelebuegu (2012) que analisou a adsorção dos hormônios E2 e EE2 em carvão ativado e obteve resultados similares.

Tabela 6 – Parâmetros envolvidos na cinética de adsorção.

Efluente -Adsorvente	Conc. ($\mu\text{g/L}$)	PPO			PSO			
		$q_{e,\text{exp}}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$q_{1,\text{cal}}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R^2	K_1 (1/min)	q_2, cal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	K_2 ($\mu\text{g/g} \cdot \text{min}$)	R^2
α - MA_K	0,5	0,054	0,048	0,814	3,74E-02	0,053	8,653E-04	0,906
	100	4,570	4,260	0,959	2,80E-02	4,776	6,901E-06	0,977
α - MA_P	0,5	0,033	0,140	0,979	5,59E-04	0,256	1,206E-06	0,979
	100	5,940	5,261	0,948	1,91E-02	6,116	3,432E-06	0,972
α - MA_H	0,5	0,043	0,042	0,934	9,08E-03	0,050	2,110E-04	0,960
	100	7,450	7,134	0,975	7,38E-03	9,085	8,044E-07	0,985
β - MA_K	0,5	0,050	0,049	0,930	6,88E-03	0,061	1,231E-04	0,950
	100	11,000	11,226	0,966	5,90E-03	15,579	3,051E-07	0,961
β - MA_P	0,5	0,043	0,040	0,959	1,38E-02	0,048	3,216E-04	0,977
	100	4,280	4,480	0,943	4,79E-03	5,912	7,518E-07	0,955
β - MA_H	0,5	0,730	0,036	0,986	1,73E-02	0,041	4,715E-04	0,976
	100	8,610	6,581	0,734	7,94E-03	7,607	1,442E-06	0,791

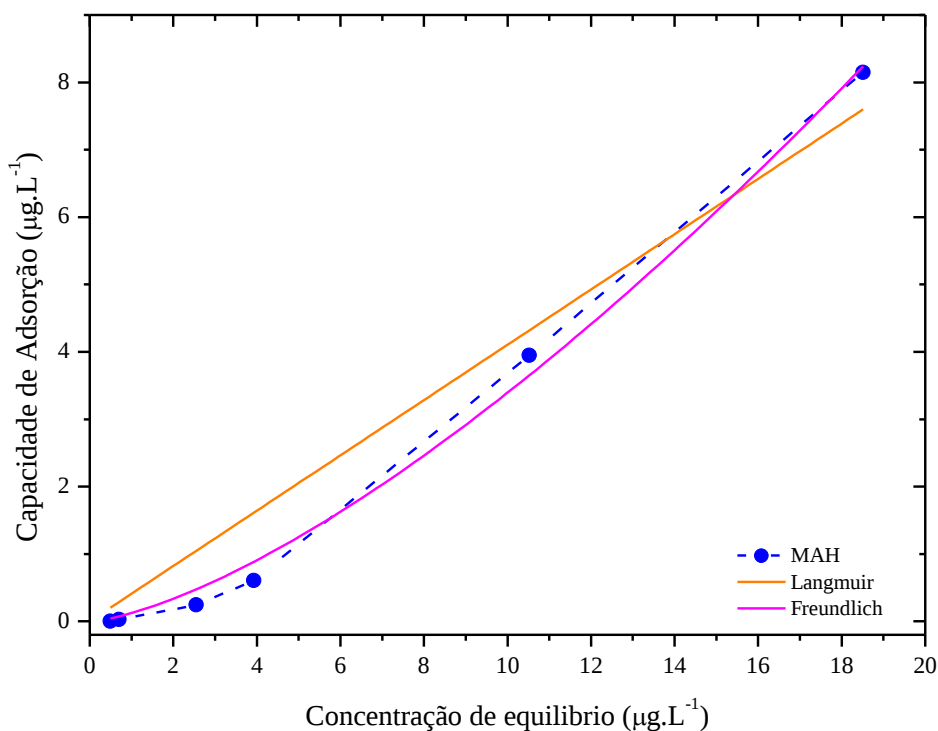
Fonte: A Autora.

5.2.3 Ensaio: Isoterma de Adsorção

Foi verificado o ajuste por regressão não linear para os adsorventes MA_H, MA_P e MA_K, nos respectivos efluentes EE2 e E2. As Figuras 27, 28, 29, 30, 31 e 32 e a Tabela 7 mostram o comportamento dos dados experimentais de isoterma de adsorção, ajustados aos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich.

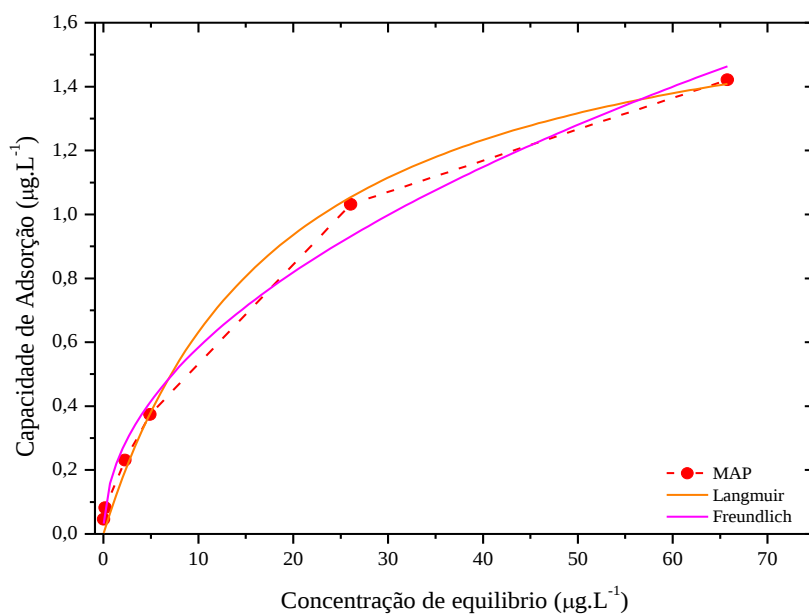
Os resultados referentes ao Efluente EE2 em contato com o MA_H e MA_K são mostrados pela Figura 26 e 27. Tem-se melhor ajuste ao modelo de Freundlich, com $R^2 = 0,995$ e erro de estimado em 0,034, subsequente, $R^2 = 0,996$ e erro estimado em 0,014. Segundo Rashtbari *et al* (2020), a isoterma de Freundlich é uma equação empírica que assume que o processo de adsorção ocorre em superfícies heterogêneas com distribuição não uniforme do calor de adsorção.

Figura 27 – Isoterma de Adsorção, efluente EE2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L, temperatura de 25°C (± 3°C) e pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA_H.



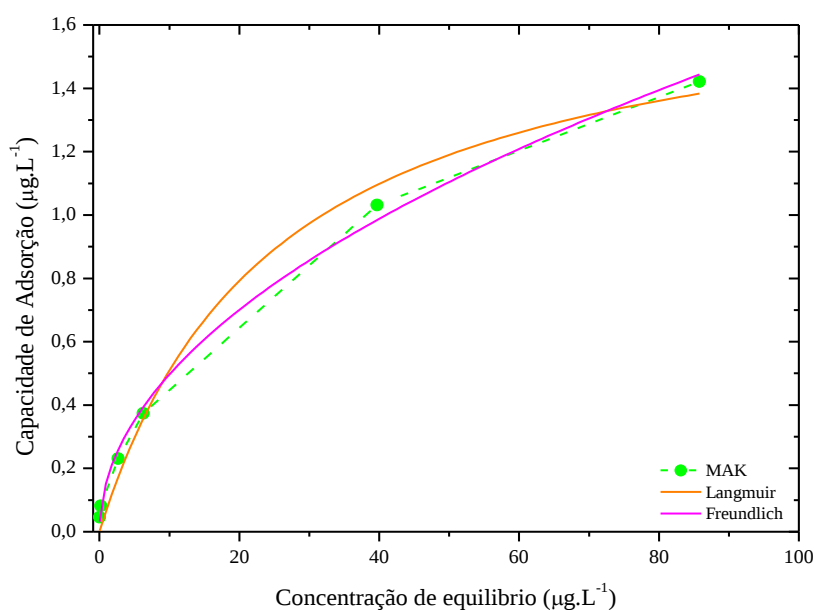
Fonte: A Autora.

Figura 28 – Isoterma de Adsorção, efluente EE2 com concentrações em níveis, 0,5 $\mu\text{g/L}$; 1 $\mu\text{g/L}$; 5 $\mu\text{g/L}$; 10 $\mu\text{g/L}$; 50 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA_p .



Fonte: Autora, 2020.

Figura 29 – Isoterma de Adsorção, efluente EE2 com concentrações em níveis 0,5 $\mu\text{g/L}$; 1 $\mu\text{g/L}$; 5 $\mu\text{g/L}$; 10 $\mu\text{g/L}$; 50 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA_K .



Fonte: A Autora.

O perfil de isoterma apresentado na Figura 27 para o MA_H enquadra-se na classificação S1 definida por Gilles *et al.* (1960), em que, prevê que o adsorvente possui maior afinidade pelo solvente do que pelo adsorvato. McCabe *et al.* (2005) acrescentam que por apresentar uma curvatura côncava, a isoterma é desfavorável para ao processo de adsorção. Entretanto, Gilles *et al.* (1960) afirmam que em maiores concentrações, a taxa de adsorção passa a aumentar juntamente com a concentração, passando a representar a reta, ou seja, uma relação linear entre os parâmetros envolvidos na adsorção.

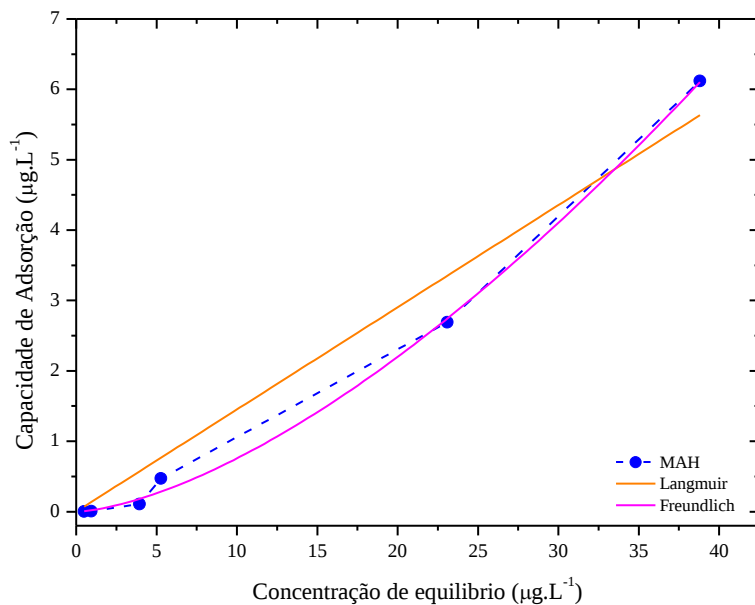
Na Figura 28, é apresentado o perfil de isoterma para o MA_P. As taxas de adsorção obtiveram melhor ajuste ao modelo de Langmuir com R^2 0,994 e erro estimado em 0,008. Segundo Rashtbari *et al.* (2020), o modelo isotérmico de Langmuir define que a adsorção é homogênea e com uma camada de adsorvato mantendo a energia igual em toda a superfície do adsorvente. O perfil mostrado pela Figura 28 e 29 enquadra-se na classificação de Isoterma L2 definida por Gilles *et al.* (1960), a curvatura inicial mostra que quanto mais os locais no substrato são preenchidos, se torna cada vez mais difícil para uma molécula de soluto encontrar um sítio ativo disponível.

Para o Efluente E2 obteve-se para os adsorventes MA_H (Figura 30), MA_P (Figura 31) e MA_K (Figura 32), ajuste para a isoterma de Freundlich, indicando novamente a heterogeneidade do adsorvente e por conseguinte a adsorção em multicamadas com valores de $R^2 = 0,998$ e erro estimado em 0,0057; $R^2 = 0,999$ e erro estimado em 0,0034 e $R^2 = 0,997$ e erro estimado em 0,025 respectivamente.

Os perfis apresentados nas Figuras 30 e 31 são classificadas como ao modelo S1 definido por Gilles *et al.* (1960). A Figura 32 ilustra a adsorção utilizando o adsorvente MA_K. Analisando o perfil do gráfico é possível classificar a isoterma como C1. Segundo Gilles *et al.* (1960), a linearidade indica que o número de sítios ativos para adsorção permanece constante, ou seja, quanto mais adsorve, mais sítios ativos são criados.

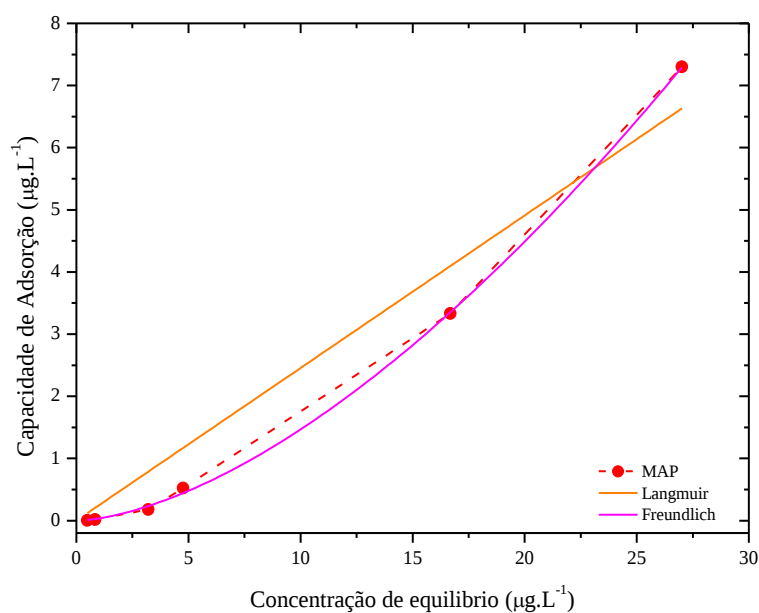
Na literatura, Guo *et al.* (2020) obteve bons resultados na adsorção de Quinestrol utilizando solo como material adsorvente para disruptores endócrinos e seus resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Freundlich. Fernandes *et al.* (2011), utilizando turfa decomposta como adsorvente na remoção de EE2 e E2, comprovaram a eficiência de seu material adsorvente na remoção dos hormônios descritos, e obtiveram melhor ajuste de dados ao modelo de Freundlich, com R^2 em torno de 0,99 e 0,92 respectivamente. Indicando que os resultados obtidos neste trabalho são consistentes com os estudados na literatura.

Figura 30 – Isoterma de Adsorção, efluente E2 com concentrações em níveis 0,5 $\mu\text{g/L}$; 1 $\mu\text{g/L}$; 5 $\mu\text{g/L}$; 10 $\mu\text{g/L}$; 50 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA_H.



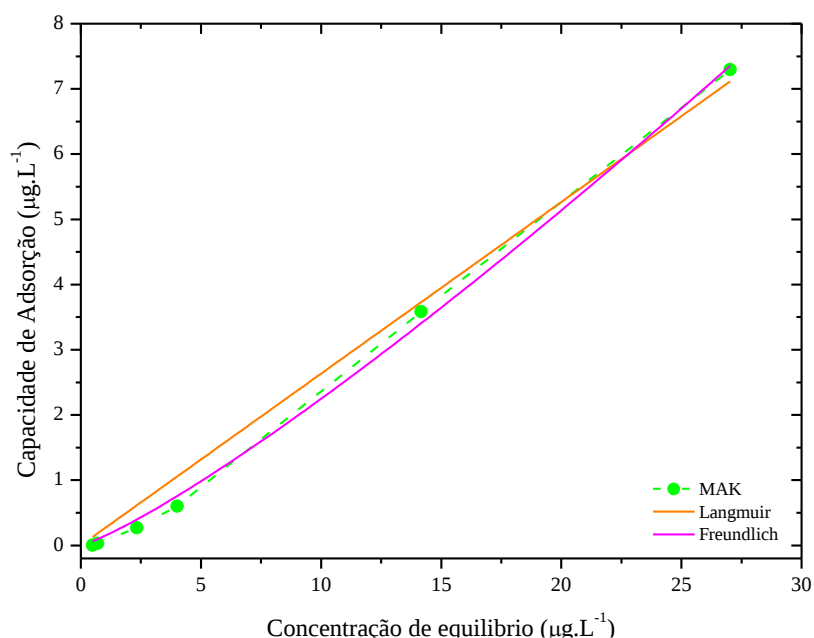
Fonte: A Autora.

Figura 31 – Isoterma de Adsorção, efluente E2 com concentrações em níveis 0,5 $\mu\text{g/L}$; 1 $\mu\text{g/L}$; 5 $\mu\text{g/L}$; 10 $\mu\text{g/L}$; 50 $\mu\text{g/L}$ e 100 $\mu\text{g/L}$, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) pH ajustado em 5,50 e 0,5g e MA_P.



Fonte: A Autora.

Figura 32 – Isoterma de Adsorção, efluente E2 com concentrações em níveis 0,5 µg/L; 1µg/L; 5µg/L; 10µg/L; 50µg/L e 100µg/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) pH ajustado em 5,50 e 0,5g de MA_K.



Fonte: A Autora.

Tabela 7 – Parâmetros dos ajustes não lineares de Isotermas de Adsorção.

EE2						
	Langmuir			Freundlich		
	q _{max} (µg.g ⁻¹)	K _l (L.µg ⁻¹)	R ²	K _f	n	R ²
MAH	4,650	0,0882	0,949	0,1232	0,694	0,995
MAP	1,807	0,0537	0,994	0,1897	2,048	0,987
MAK	1,788	0,0397	0,987	0,1582	2,014	0,996
E2						
MAH	2,899	0,0005007	0,958	0,0218	0,649	0,998
MAP	3,986	0,0006159	0,945	0,0357	0,619	0,999
MAK	1,810	0,0145485	0,987	0,1444	0,838	0,997

Fonte: A Autora.

6. CONCLUSÃO

A partir do lodo de ETA e tratamentos de ativação física e química impostos, produziu-se três adsorventes nomeados de MA_H, MA_P e MA_K. A caracterização dos adsorventes permitiu verificar que o tratamento térmico e químico empregado em cada material promoveu alterações importantes para torná-los bons adsorventes.

Por meio do ensaio de pH_{pcz} foi possível definir o pH de trabalho para realizar os ensaios posteriores em 5,50. Posteriormente, por meio do ensaio de efeito da dosagem mássica, definiu-se a quantidade de adsorvente para a realização dos ensaios de cinética e isoterma de adsorção em 0,5 g de cada adsorvente, pois com essa quantidade a taxa de adsorção de cada MA trabalhou de forma otimizada.

Com relação a cinética de adsorção, esta teve um tempo máximo de 480 min, com análise em 12 tempos de contatos, verificando que o tempo de equilíbrio foi definido em 120 min e os dados se ajustaram de forma não linear ao modelo de PSO, indicando que a interação entre o adsorvente e o adsorvato tratou-se de ligação química (quimissorção).

No que se refere as isotermas, os dados experimentais para o EE2 (MA_K e MA_H) e E2 (MA_K, MA_P, MA_H) obtiveram melhor ajuste ao modelo de Freundlich, entretanto, para o efluente EE2 com adsorvente MA_P, os dados obtiveram melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Por fim a eficiência de remoção foi avaliada em experimento realizado com 0,5g de adsorvente sob agitação constante por 120 min, onde foi possível obter para o EE2 com o MA_H (69,89%), MA_P (73,02%) e MA_K (71,47%), para o E2 obteve-se com MA_H (13,75%), MA_P (33,55%) e MA_K (61,42%). Com estes resultados foi possível comprovar a eficácia dos adsorventes produzidos na remoção dos hormônios EE2 e E2 atingindo os objetivos propostos por este trabalho.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos- Classificação. 2 ed. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S.. Resíduos de estações de tratamento de água e a ISO 24512: desafio do saneamento brasileiro. **Eng Sanit Ambient**, São Carlos, v. 18, n. 2, p.115-122, 09 maio 2013
- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Destinação e disposição final de lodo gerado em eta - Lei 12.305/2010. In: ASSEMBLÉIA NACIONAL DA ASSEMAE, 45., 2015, Poços de Caldas - Mg. **Anais...** . Poços de Caldas: Assemae, 2015. p. 1 - 8. Disponível em: <<http://www.trabalhosassemae.com.br/sistema/repositorio/2015/1/trabalhos/103/151/t151t1e1a2015.pdf>>. Acesso em: 17 jul. 2019.
- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; Leito de drenagem: sistema natural para redução de volume de lodo de estação de tratamento de água. **Eng Sanit Ambient**, São Carlos, v. 13, n. 1, p.54 – 62, jan/mar 2008.
- AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Characterization of water treatment plant's sludge and is safe disposal options. **Procedia: Environmental Sciences**, India, v. 35, p.950-955, 2016.
- AL-GHOUTI, M. A.; A. DA'ANA, D. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, **Journal of Hazardous Materials**, Volume 393, 2020, 122-383, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- ALQAM, M.; JAMRAH, A.; DAGHLAS, H. Utilization of cement incorporated with Water Treatment Sludge. **Jordan Journal of Civil Engineering**. [s. L.], p. 268-277. 15 maio 2011.
- ALVES, Thiago Caíque; GIRARDI, Rúbia; PINHEIRO, Adílson. Micropoluentes Orgânicos: ocorrência, regulamentação e remoção. **Rega**, Porto Alegre, v. 14, n. 1, p.1-20, nov. 2016.
- ABO-EL-ENEINA, S. A.; SHEBL, A.; EL-DAHAB, S. A. A.. Drinking water treatment sludge as an efficient adsorbent for heavy metals removal. **Applied Clay Science**, Cairo, Egito, n. 146, p.343-349, 2017.
- BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Problemática dos metais nos resíduos gerados em estações de tratamento de água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. **Anais João Pessoa: Abes**, 2001. p. 1 - 8.
- BENLALA, A.; ELMOUSSAOUITI, M.; DAHHOU, M.; ASSAFI, M. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. **Applied Clay Science**, [s. L.], v. 118, p.171-177, 6 out. 2015.
- BERGMANN, C., MACHADO, F. M., & LIMA, E. C. (2015). **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. Pelotas - RS: Springer. doi:10.1007/978-3-319-18875-1

BORGES, R. M.; MINILLO, A.; LEMOS, E. G. M.; PRADO, H. F. A.; TANGERINO, E. P. Uso de filtros de carvão ativado granular associado a microorganismos para remoção de fármacos no tratamento de água de abastecimento. **Engenharia Sanitária Ambiental**, [s. L.], v. 21, n. 4, p.709-720, dez. 2016.

BRASIL. Decreto nº 6514, de 22 de julho de 2009.

BRASIL. Política Nacional do Meio Ambiente: Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução Nº 357**, 2005, 27p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução Nº430**, 2011, 9p.

BRASIL. **Lei nº 9 433**. Brasília, Diário Oficial da União, 1997.

BRASIL. **Lei nº 9.605**. Brasília, Diário Oficial da União, 1998. BRASIL. **Lei nº 12.305**. Brasília, Diário Oficial da União, 2010.

BRASIL, J.; BELLI, T. J.; LIZ, M.s; LOBO-RECIO, M. A. Remoção de estrógenos por lodo ativado sob diferentes condições usando experimentos em batelada. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, Brasil, v. 32, n. 2, p.421-432, jun. 2015. Disponível em: <dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20150322s00003667>. Acesso em: 30 de maio 2019.

BEGALI, M., S; Sousa, R. ; OLIVEIRA, F.; ODA, T.; Benfica, J. (2019). **Aplicação do carvão ativado produzido a partir do lodo biológico da indústria de polpa celulósica na adsorção do corante azul de metileno**. 1575-1581. 10.5151/cobecic2019-EST17.

CAMPESTRINI, I.; JARDIM, W. F.. Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science Of The Total Environment**, [s. L.], v. 576, p.374-380, 2017.

CARGOUET, M.; PERDIZ, D.; SOUALI, A. M.; KAROLAK, S. T.; LEVI, Y. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). **Science of the Total Environment**, [s. L.], v. 324, p.55-66, 2004.

CHEN, H.; MAI, X.; DAI, H.. Reuse of water purification sludge as raw material in cement production. **Cement & Concrete Composites**, [s. L.], v. 32, p.436-439, 27 fev. 2010.

CHERKASOV, N.. Liquid-phase adsorption: Common problems and how we could do better. **Journal Of Molecular Liquids**, [s. L.], v. 301, n. 1, p.1-7, 2020.

CORREIA, C. C.; FONTOURA, M.. A influência da exposição ambiental a disruptores endócrinos no crescimento e desenvolvimento de crianças e adolescentes. **Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo**, [s. L.], v. 10, n. 2, p.186-192, 14 abr. 2015.

COSIN, S.; KOZIEVITCH, V. F. J.; SANTOS, P. S.. Influência de alguns aditivos na

resistência após secagem de misturas taguá de Jarinu – SP/ lodo de ETA. In: ANNUAL MEETING OF THE BRAZILIAN CERAMIC SOCIETY, 48., 2004, Curitiba. **Proceedings...**Curitiba: ..., 2004. p. 1 - 9.

COSTA, E. C.; BARBOSA, C. D. A. E. S.; GARCIA, H. L.; C. A. B. GARCIA. Pó das Sementes de Moringa oleifera como Adsorvente de Poluentes Metálicos. **Scientia Plena**, [s. L.], v. 10, n. 9, p.1-9, 09 set. 2013.

COSTA, P. D. de; FURMANSKI, L. M.; DOMINGUINI, L.. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, [s. L.], v. 7, n. 4, p.1272-1285, 3 mar. 2015.

DEHMANI ,Y.; EL KHALKI, O. ; MEZOUGANE, H., ABOUARNADASSE, S.; Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays. **Chemical Data Collections**,2021,100674,ISSN 2405-8300, <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100674>.

DEVI, P.; SAROHA, A. K.. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, [s. L.], v. 578, p.16-33, 2017.

DI BERNARDO, L., & PAZ, L. P.. **Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água**. 1ª Edição. São Carlos: LDiBe, vol. 1, 2008, 878 p.

DIAS, J. M.; ALVIM – FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVEIRA- UTRILLA, J.; SANCHEZ – POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, **Journal of Environmental Management**, Volume 85, Issue 4, 2007, Pages 833-846, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.031>.

DHARUPANEEDI, S. P.; NATARAJ, S. K; NADAGOUDA, M.; REDDY, K. R.; SHUKLA, S. S.; AMINABHAVI, T. M.; Membrane-based separation of potential emerging pollutants, **Separation and Purification Technology**, Volume 210, 2019, Pages 850-866, ISSN 1383-5866.

ES-SAHBANY, H. ; HSISSOU, R.; EL HACHIMI, M. L., ALLAOUI, M.; NKHILI, S. ; ELYOUBI, M. S. Investigation of the adsorption of heavy metals (Cu, Co, Ni and Pb) in treatment synthetic wastewater using natural clay as a potential adsorbent (Sale-Morocco), **Materials Today: Proceedings**, 2021,ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.1100>

EZEH, K; OGBU, I.; AKPOMIE, K.; OJUKWU, N; IBE, J. Utilizing the Sorption Capacity of Local Nigerian Sawdust for Attenuation of Heavy Metals from Solution: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Investigations. **Pacific Journal of Science and Technology**. 18. 251-264, 2017.

FANGMEIER, M.; HOEHNE, L.. Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio. **Revista Destaques Acadêmicos**, [s. L.], v. 4, n. 4, p.41-49, 2012.

FEODOROV, Valentin. Modern technologies of treatment and stabilization for sewage sludge from water treatment plant. **Procedia: Agriculture and Agricultural Science**, Bucharest,

Romania, n. 10, p.417-430, 2016.

FEIFEL, S. C.; LISDAT, F. Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers. **Journal Of Nanobiotechnology**, [s. L.], v. 59, n. 9, p.1-12, 2011.

FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17 β - estradiol e 17 β - etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfas decompostas como material adsorvente. **Química Nova**, [s. L.], v. 34, n. 9, p.1526-1533, 10 jun. 2011.

FERREIRA FILHO, S. S.; WAELKENS, B. E. Minimização da produção de lodo no tratamento de águas de abastecimento mediante uso do cloreto de polialumínio e sua disposição em estações de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, [s. L.], v. 14, n. 3, p.317-326, set. 2009.

FERREIRA, I. L. L.; ARRUDA, A. T. S.; CALFAS, J. F.; TORQUATO, R. S.; SILVA, A. C. Aproveitamento do lodo da estação de tratamento de água para crescimento de mudas florestais e frutíferas. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL EM CIÊNCIAS DO AMBIENTE E SUSTENTABILIDADE NA AMAZÔNIA, 5º, 2018, Manaus. **Anais** [s.L.]: Edua, 2018. p. 1 - 8.

FERREIRA, M. G. M.. **Remoção da atividade estrogênica de 17 β - estradiol e de 17 β - etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. 2008. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FOUST, A.S., WENZEL, L. A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. **Princípio das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982

FREITAS, F. B. A.; CÂMARA, M. Y. F; MARTINS, D. F. F. Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas. In: 5º Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química. **Blucher Chemistry Proceedings**, V. 3, n. 1, 2015.

GARCÍA-GONZÁLEZ, A.; ZAVALA-ARCE, R. E.; AVILA-PÉREZ, P.; RANGEL-VAZQUEZ, N. A.; SALAZAR-RÁBAGO, J.J.; GARCÍA-RIVAS, J.L.; GARCÍA-GAITÁN, B. Experimental and theoretical study of dyes adsorption process on chitosan-based cryogel, **International Journal of Biological Macromolecules**, Volume 169, 2021, Pages 75-84, ISSN 141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.100>.

GOMES, S. C.; ZHOU, J. L.; LI, W.; LONG, G.. Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. **Resources, Conservation & Recycling**, [s. L.], v. 145, p.148-159, 2019.

GOMES, M.C. S.; LEITE, F.D.S. A.; IMPOSSETTO, D. F.; SANCHES, L. F. Reaproveitamento de semente de maracujá para a produção de carvão ativado com ativação química. In: XXXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS ENEMP 2019, 2019, Belém. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2019. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp-2019/papers/reaproveitamento-de-semente-de-maracuja-para-a-producao-de-carvao-ativado-com-ativacao-quimica>> Acesso em: 28 dez. 2020.

GUPTA, V. K.; ARSHI, R.; ARUNIMA N., Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material, **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 342, Issue 1, 2010, Pages 135-141, ISSN 0021-9797, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.065>.

HO, Y. S.; MCKAY, G.. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation And Recycling**, [s. L.], v. 25, p.171-193, 1999.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, [s. L.], v. 30, n. 3, p.695-706, 7 fev. 2007.

HUANG, C. H.; WANG, S. Y.. Application of water treatment sludge in the manufacturing of lightweight aggregate. **Construction And Building Materials**, [s. L.], v. 43, p.174-183, 15 mar. 2013.

IFELEBUEGU, A; Removal of Steroid Hormones by Activated Carbon Adsorption—Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Environmental Protection**. 3. 469-475. 10.4236/jep.2012.36057 (2012).

KATAYAMA, Victor Takazi; MONTES, Caroline Palacio; FERRAZ, Thadeu Hiroshi; MORITA, Dione Mari. Quantificação da produção de lodo de estações de tratamento de água de ciclo completo: uma análise crítica. **Engenharia Sanitária Ambiental**, São Paulo, v. 20, n. 4, p.559-569, out. 2015.

KIZINIEVIC, O.; ZURAUSKIENE, R.; KIZINIEVIC, V; ZURAUSKAS, R.. Utilization of sludge waste from water treatment for ceramic products. **Construction And Building Materials**, [s. L.], v. 41, p.464-473, 28 jan. 2013.

KYZAS, G. Z.; FU, J.; LAZARIDISS, N. K.; BIKIARIS, D. N.; MATIS, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. **Journal of Molecular Liquids**, [s. L.], v. 209, p.87-97, 2015.

LANGMUIR, I. A adsorção de gases nas superfícies de planos de vidro, mica e platina. **Journal of the American Chemical Society**, 1918 40 (9), 1361-1403. DOI: 10.1021 / ja02242a004.

L. SOBRINHO, O. P.; SILVA, L. F. B. da; PEREIRA, A. I. S.; CANTANHEDE, E. K. P.; CARLOS, M. A. S.; SILVA, J. R.; SIQUEIRA, L. F. S. Uma proposta de aula experimental utilizando mesocarpo de babaçu (*Orbignya speciosa*) na remoção do azul de metileno de soluções aquosas. **Educación Química**, [s. L.], v. 26, p.314-318, 11 ago. 2015.

LAI, K. M.; JOHSON, K. L.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. **Environmental Science & Technology**, [s. L.], v. 34, n. 18, p.3890-3894, 2000.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento da água**. Campinas: Átomo. 2010.

LIU, Qing - Song; ZHENG, Tong; WANG, Peng; GUO, Liang. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave - induced phosphoric acid activation. **Industrial Crops And Products**, China, v. 31, p.233-238, jan. 2010.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J.. Caracterização estrutural de argilas utilizando DRX com luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, Guarapuava, v. 5, n. 4, p.1-8, out. 2013.

MEGDA, C. R.; SOARES, L. V.; ACHON, C. L. Propostas de aproveitamento de lodos gerados em etas. In: CONGRESSO NACIONAL BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23. Campo Grande. **Anais...**Campo Grande: Abes, 2005. p. 1 – 7

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. L.], v. 40, n. 9, p.1097-1110, 11 jul. 2017.

MONTEIRO, S. N.; ALEXANDRE, J.; MARGEM, J. I. Incorporation of sludge waste from water treatment plant into red ceramic. **Construction And Building Materials**, [s. L.], v. 22, p.1281-1287, 29 mar. 2007.

MORAIS, E. D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía utilizando ácido fosfórico, acetato de sódio e hidróxido de potássio como ativantes**. 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MORAIS, R. **Produção de carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais precursores**. 2017. Dissertação de mestrado (Mestre em Ciências). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúlo de caju**: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. Dissertação de mestrado (Mestre em Saneamento Ambiental) – Departamento de engenharia hidráulica e ambiental da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MIRMOHAMADSADEGHI, S. ; KAGHAZCHI, T. ; SOLEIMANI, M.; ASASIAN, N. An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater, **Applied Clay Science**, Volumes 59–60, 2012, Pages 8-12, ISSN 0169-1317, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.016>.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. NEBOT, C.; GIBB, S. W.; BOYD, K. G.. Quantification of human pharmaceuticals in water samples by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s. L.], v. 598, p.87-94, 2007.

NETO, J. F. D.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R.. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. L.], v. 9, n. 1, p.51-59, 06 jul. 2014.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante azul de metileno. **Revista Matéria**, [s. L.], v. 23, n. 4, p.1-14, 14 fev. 2018.

- PAN, J. R.; HUANG, C.; LIN, S. Reuse of fresh water sludge in cement making. **Water Science And Technology**, Taiwan, v. 50, n. 9, p.183-188, 2004.
- PEREIRA, P. M.; LEMOS, V. P.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. C. F. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia. **Cerâmica**. Volume 59 (2013). Páginas 170-180, ISSN 1678-4553, <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000100021>
- RAZALI, M.; ZHAO, Y.Q., BRUEN, M. Effectiveness of a drinking-water treatment sludge in removing different phosphorus species from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**. Volume 55. Issue 3. 2007. Pages 300-306, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.12.004>.
- RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; NANDAGOPAL, G.; SELVARAJU, N.. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. L.], v. 2, p.398-414, 13 jan. 2014.
- REALI, M. A. P. (Rio de Janeiro). Rede Cooperativa de Pesquisas (Org.). **Noções Gerais de Tratamento e Disposição Final de Lodos de Estações de Tratamento de Água**. Rio de Janeiro: ABBES, 1999. 240 p.
- REGKOUZAS, P.; DIAMADOPOULOS, E. Adsorption of selected organic micro-pollutants on sewage sludge. **Chemosphere**, [s. L.], v. 224, p.840-851, jun. 2019.
- ROUQUEIROL, F.; ROUQUEIROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: **principles, methodology and applications**. Academic Press. Marceille – France, 1999. 467p
- ROHN-GLOWACKI, K.; COOK, I.; LEYH, T.; KADLUBAR, S.; FALANY, C. Potent Inhibition of Human Sulfotransferase 1A1 by 17 -Ethinylestradiol: Role of 3'-Phosphoadenosine 5'-Phosphosulfate Binding and Structural Rearrangements in Regulating Inhibition and Activity. **Drug metabolism and disposition: the biological fate of chemicals**. 40. 1588-95. 10.1124/dmd.112.045583. (2012).
- SILVA, E. T. da; MELO, W. J. de; TEIXEIRA, S. T.. Chemical attributes of a degraded soil after application of water treatment sludges. **Science Agriculture**, Piracicaba/ Brasil, v. 62, n. 6, p.559-563, dez. 2005.
- SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 10., 2016, Porto Alegre. **Assessment of efficiencies of osmosis reverse technology and nanofiltration in a water treatment plant** . [s. L.]: Abes, 2016. 8 p.
- SISWOYO, E.; QONIAH, I.; LESTARI, P.; FAJRI, J. A.; SANI, R. A.; SARI, D. G.; BOVING, T. Development of a floating adsorbent for cadmium derived from modified drinking water treatment plant sludge. **Environmental Technology & Innovation**, Indonesia, v. 14, p.1-9, 22 jan. 2019.
- SOARES, L. A.; ALEXANDRINO, A. C.; SILVA, M. M. S.; M. M. L. DUARTE. Síntese e caracterização de carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana de açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. **Anais...**Fortaleza: Abeq, 2016. p. 1 - 8.

SOARES, L. V.; ACHON, C. L.; MEGDA, C. R. Impactos ambientais provocados pelo lançamento in natura de lodos provenientes de estações de tratamento de água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004. **Anais...** Florianópolis: Ictr - Nisam - USP, 2004. p. 248 - 257.

SPOSITO, J. C. V.; MONTAGNER, C. C.; CASADO, M.; MARTÍN, L. N. C; SOLORZANO, J. C. J.; PINA, B.; GRISOLIA, A. B. Emerging contaminants in Brazilian rivers: occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, [s. L.], v. 209, p.696-704, 7 jun. 2018.

SOUZA, T. F.; JESUS E. de,. Obtenção e caracterização de carvão ativado sintetizado a partir da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis*) visando à remoção de fenol. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, Volume 1, 2017, Pages 1280-1288, ISSN 2359-1757, <http://dx.doi.org/10.1016/chemeng-cobeqic2017-232>.

STRECK, G.; Chemical and biological analysis of estrogenic, progestagenic and androgenic steroids in the environment. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, Volume 28, Issue 6, 2009, Pages 635-652, ISSN 0165-9936, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.03.006>.

SYAFIUDDIN, A., FULAZZAKY, M. A, SALMIATI, S. Adsorção de nanopartículas de prata pelos materiais adsorventes sintéticos e naturais: uma revisão exclusiva. **Nanotecnologies Environmental** . Eng. 5, 1 (2020). <https://doi.org/10.1007/s41204-019-0065-3>

TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A.; SOUZA, A; ALESSIO, P.; SOUZA, S. A; SOUZA N. R. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, [s. L.], v. 53, p.561-565, 04 maio 2011.

TORRES, N. H. ; AGUIAR, M. M. ; FERREIRA, L. F. R. ; AMÉRICO, AMÉRICO, J. H. P; MACHADO, Â. M. ; CAVALCANTI, E. B. ; TORNISIELO, V. L. . Detection of hormones in surface and drinking water in TOR Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. **Environmental Monitoring and Assessment (Print)**, v. 187, p. 1-13, 2015.

TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; FERREIRA, L. F. R.; NAZATO, C.; MARANHOS, L. A.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Fármacos no ambiente. **Revista de Estudos Ambientais**, [s. L.], v. 14, n. 4, p.67-75, dez. 2012.

TSUTIYA, M. T. ; HIRATA, A. Y. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21., 2001, João Pessoa. **Anais** João Pessoa: Abes, 2001. p. 1 - 9.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Drinking water treatment plant residuals management technical report**: Summary of residuals generation, treatment, and disposal at large community water systems. [S. L.]: Drinking Water Industry Report, 2011. 378 p.

UNIVERSITÁRIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. 256p. Volume único. Fortaleza-CE. URBAN, R. C.. **Metodologias para gerenciamento de lodo de ETA e ETE**. 2016. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

VERBINNEN, R. T.; NUNES, G. S.; VIEIRA, E. M.. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. **Química Nova**, [s. L.], v. 33, n. 9, p.1837-1842, 24 ago. 2010.

WANG, M.; LI, G.; HUANG, L.; XUE, J.; LIU, Q.; BAO, N; HUANG, J. Study of ciprofloxacin adsorption and regeneration of activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* impregnated with H₃PO₄ and sodium benzenesulfonate, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Volume 139, 2017, Pages 36-42, ISSN 0147-6513, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.006>.

WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p.156-167, 2013.

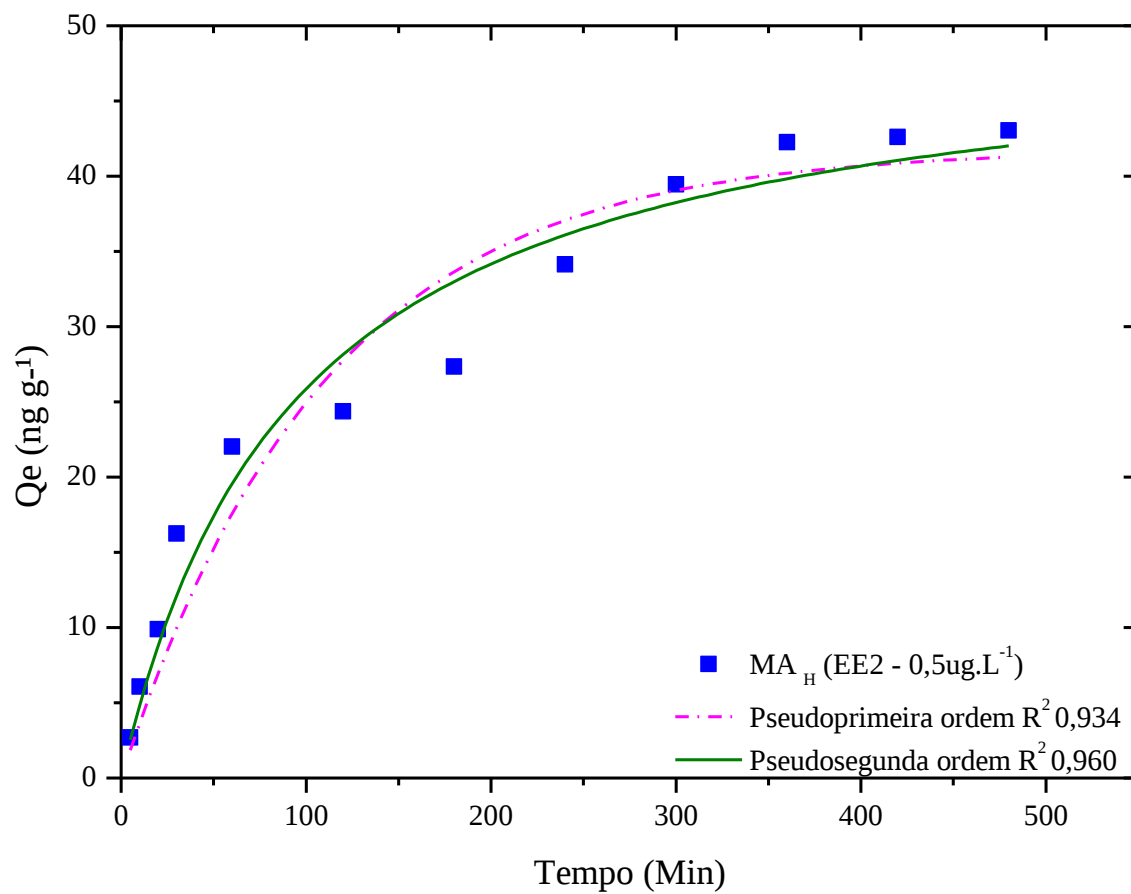
WU, F. C.; TSENG, R. L.; HU, C. C.. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s. L.], v. 80, p.95-106, 20 jan. 2005.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. J. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, [s. L.], v. 28, p.545-551, 06 set. 2002.

ZARGUI, M. H.; ROUDBARI, A.; JORFI, S.; JAARFARZADEH, S. Removal of Estrogen Hormones (17 β -Estradiol and Estrone) from Aqueous Solutions Using Rice Husk Silica. **Chemical And Biochemical Engineering Quarterly**, s. L.], v. 33, n. 2, p.281-293, 2019. 64-78, ISSN 0001-8686.

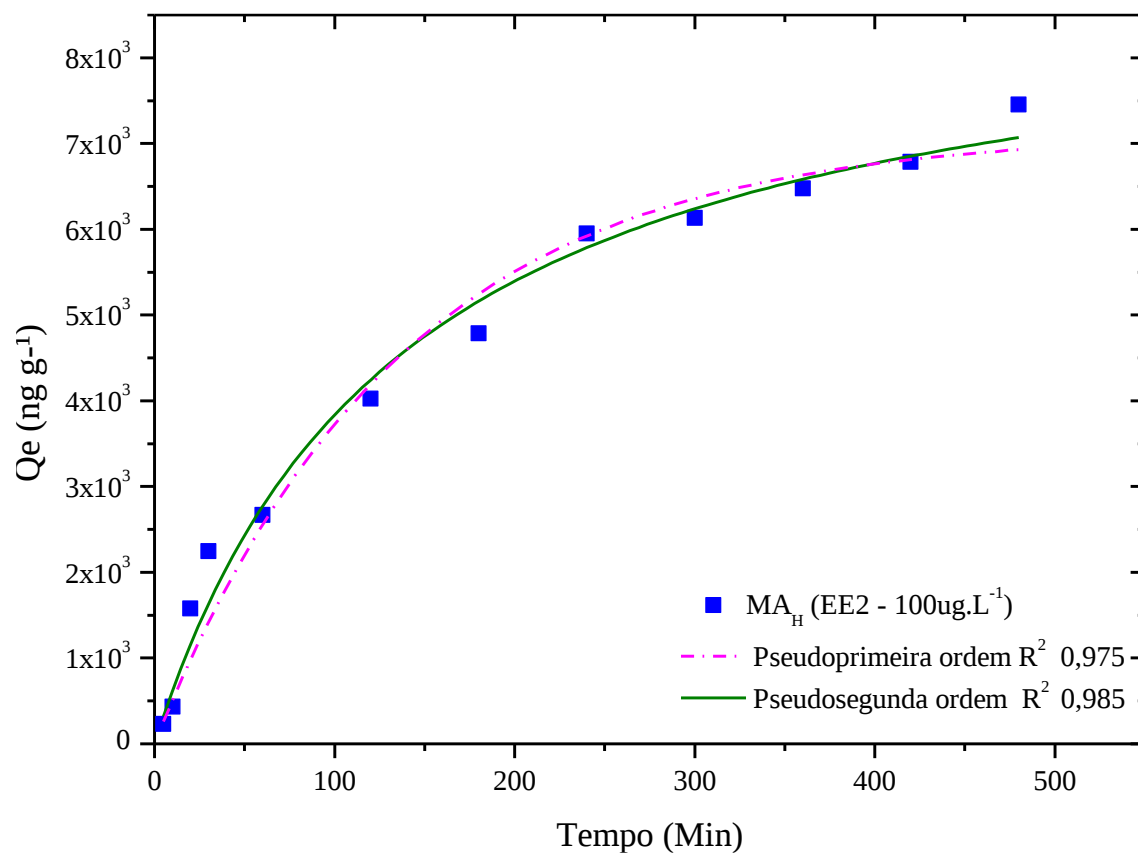
APENDICE A – Gráficos do ensaio de cinética de adsorção

Figura 33 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



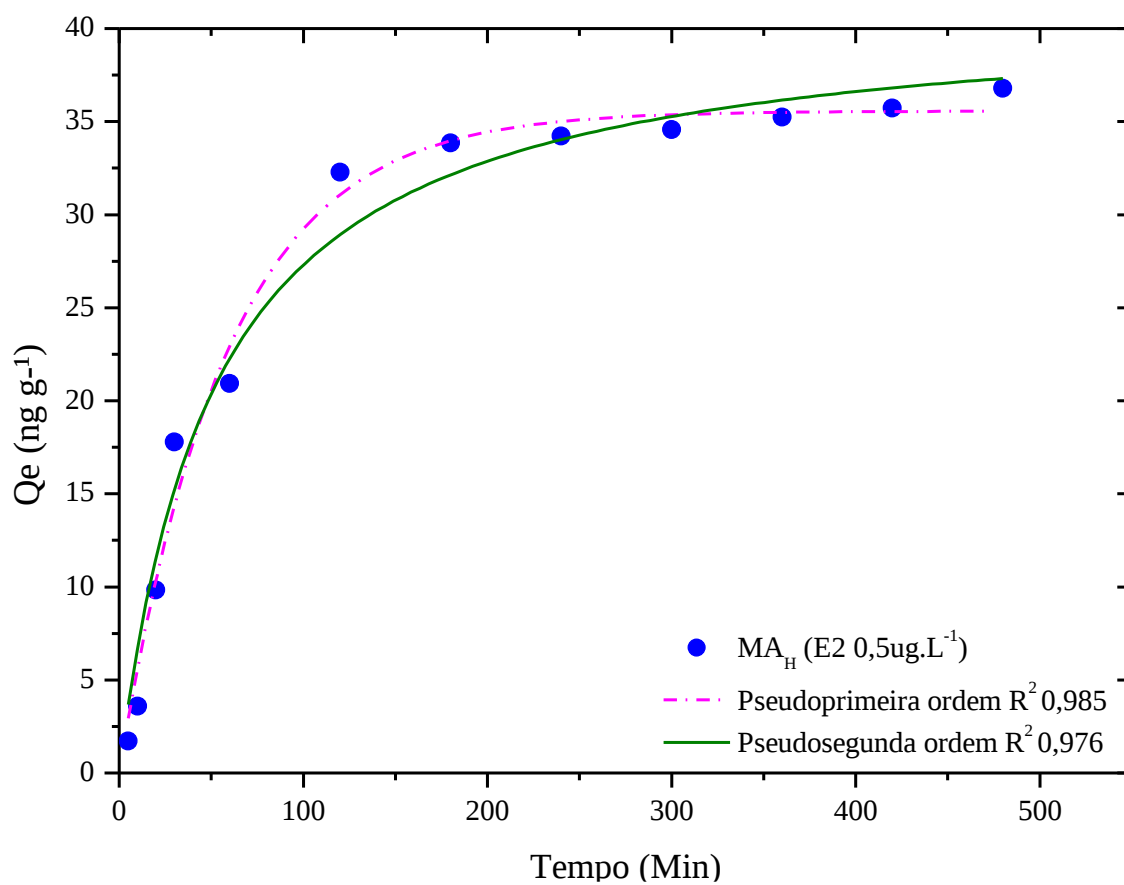
Fonte: A Autora.

Figura 34 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração 100ug/L, temperatura de 25°C ($\pm$ 3°C) e pH 5,50.



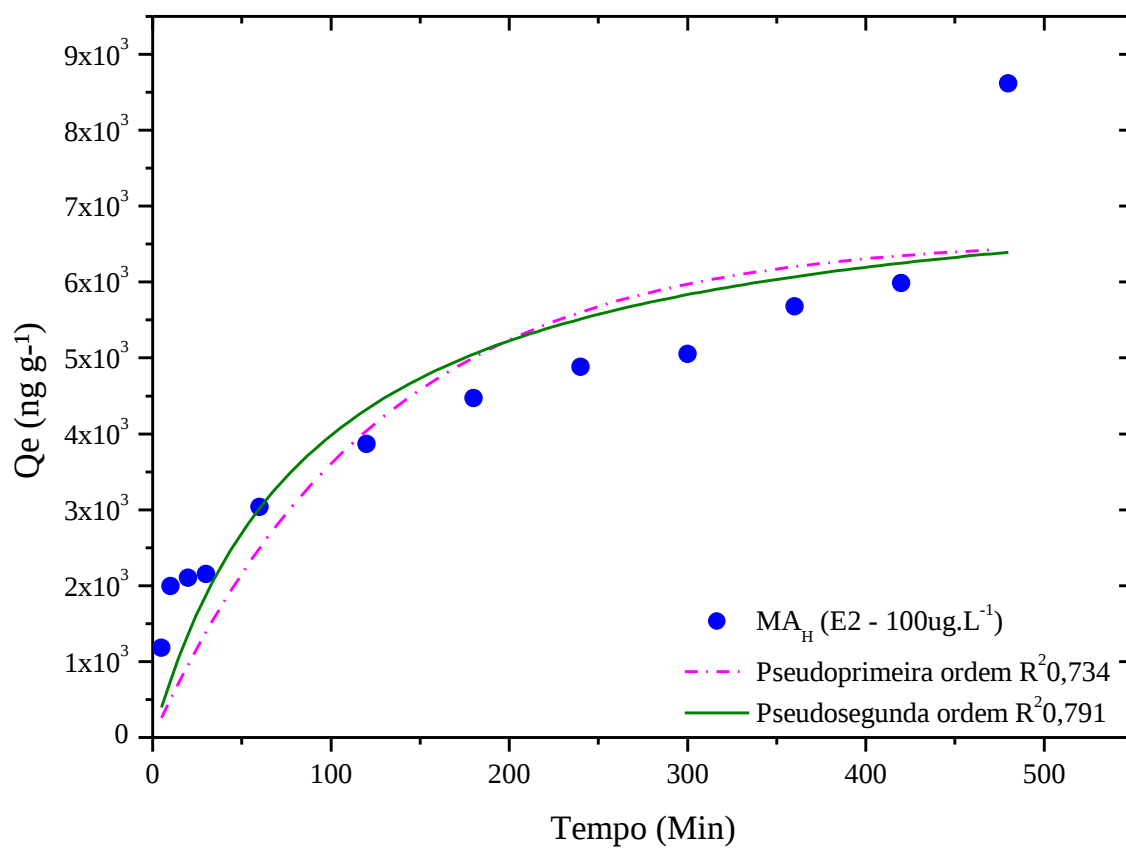
Fonte: A Autora.

Figura 35 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



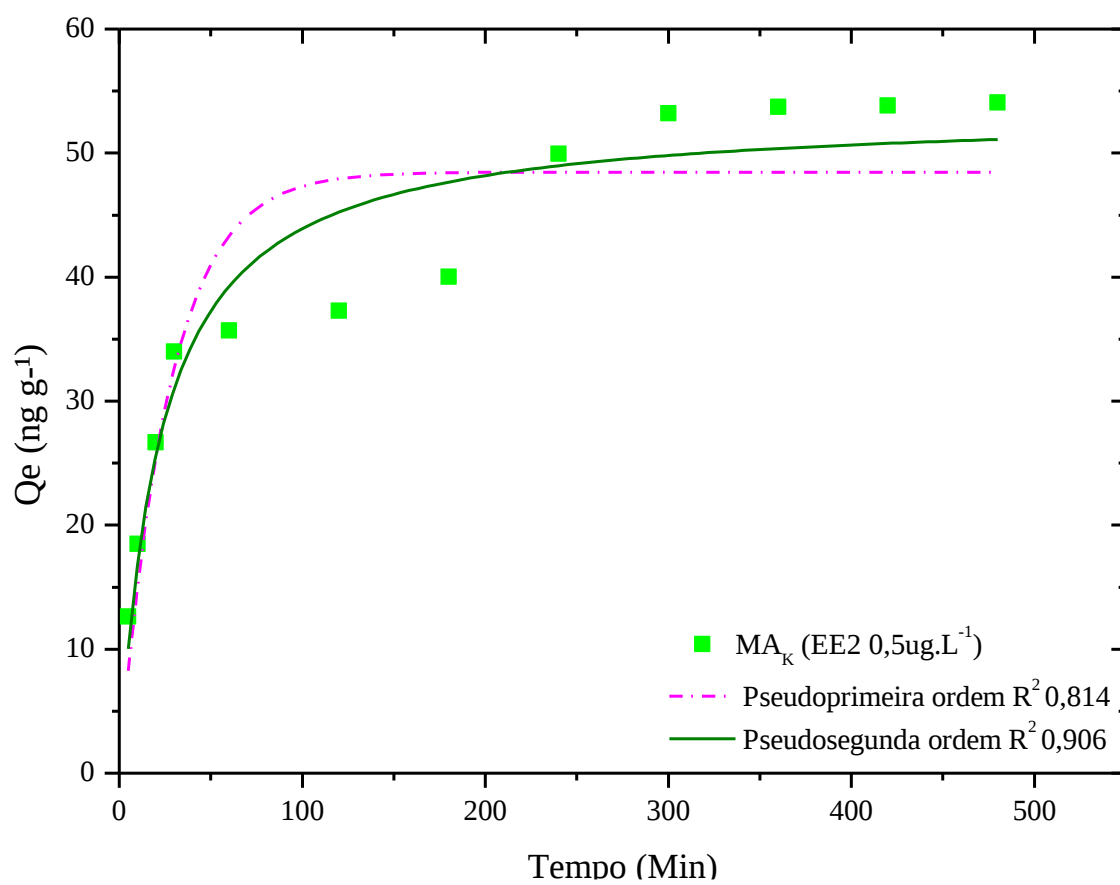
Fonte: A Autora.

Figura 36 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAH em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração 100ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



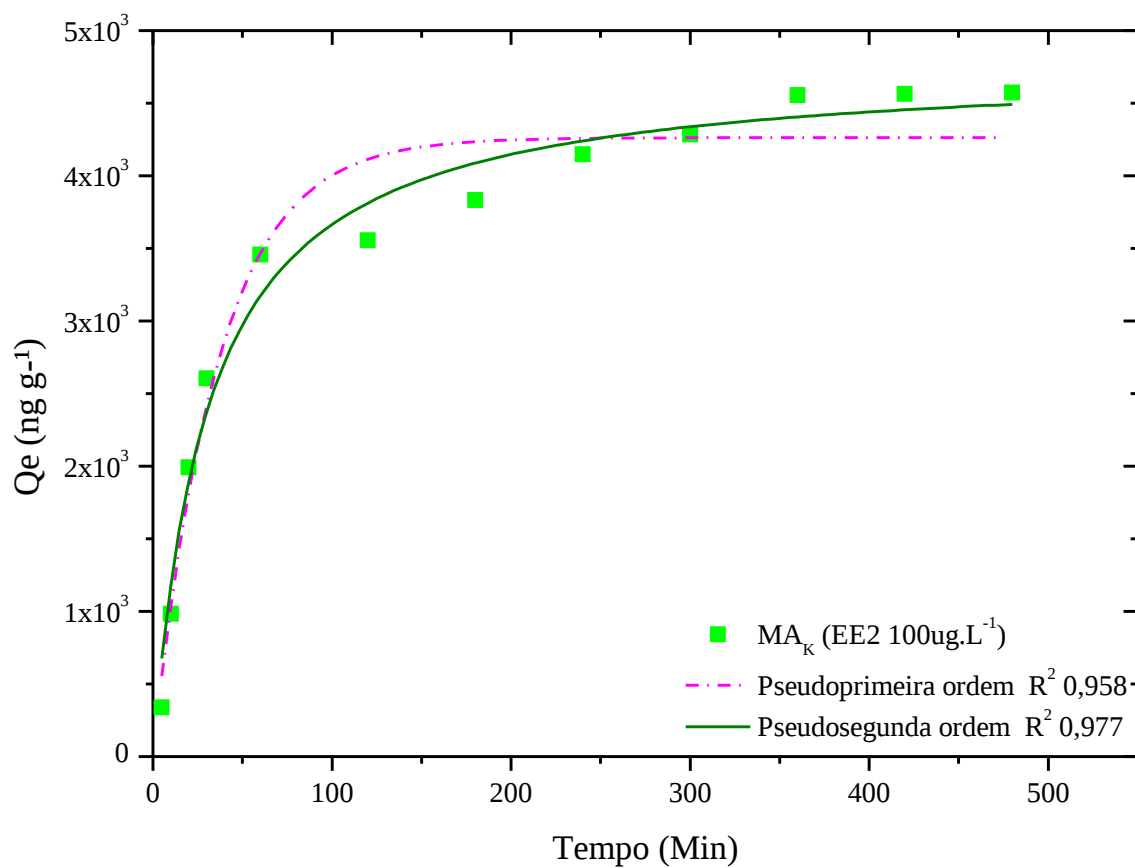
Fonte: A Autora.

Figura 37 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50 .



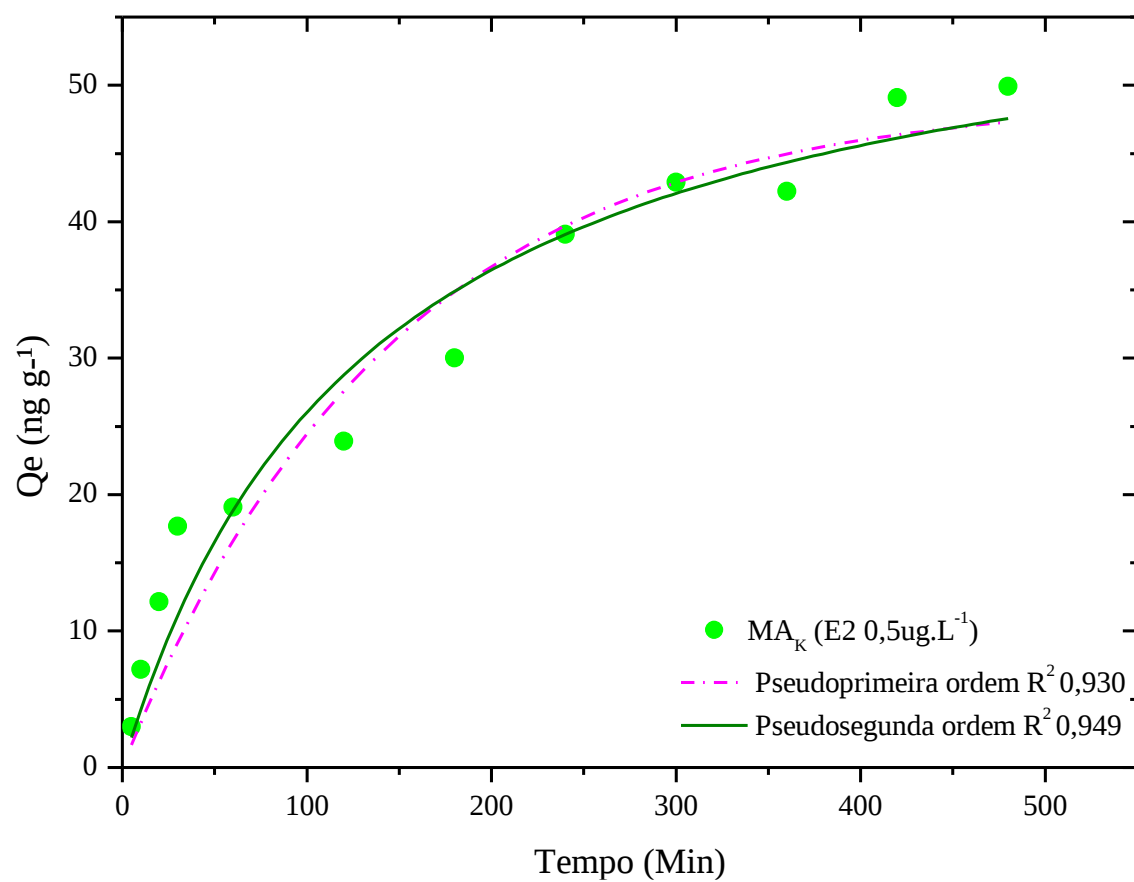
Fonte: A Autora.

Figura 38 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50 .



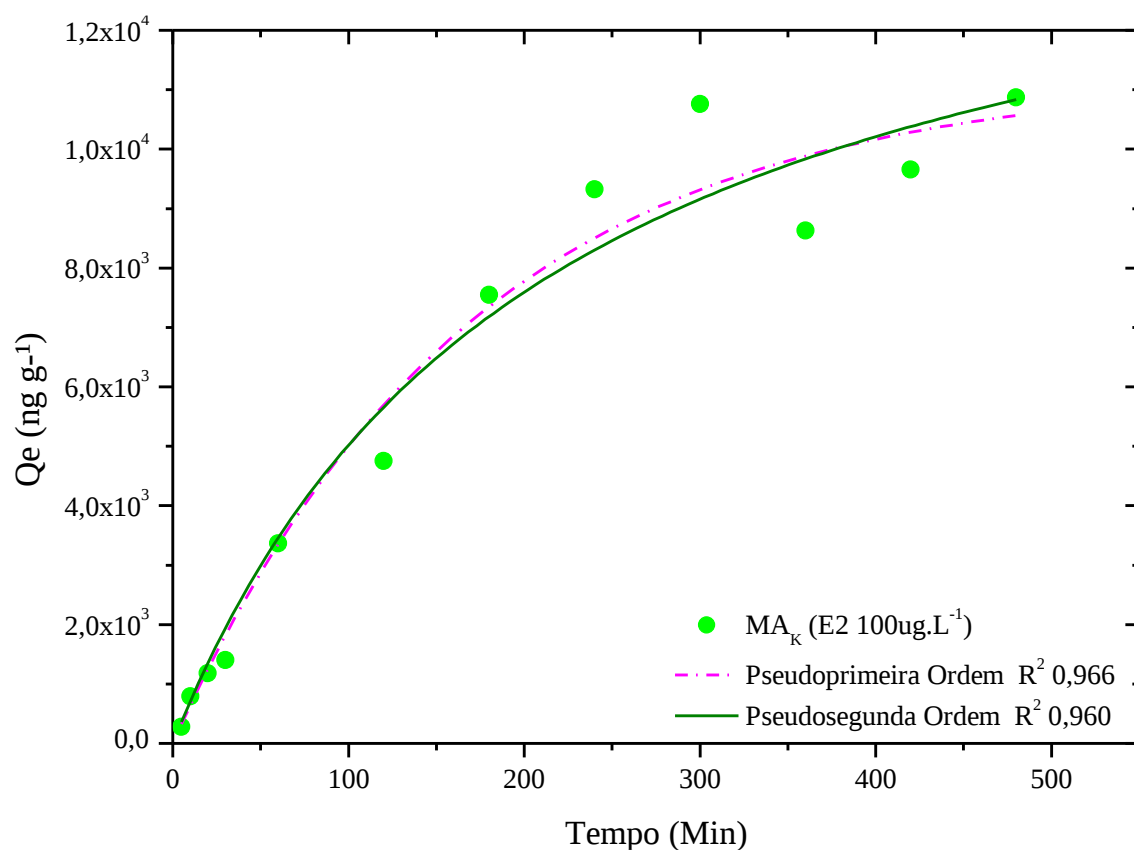
Fonte: A Autora.

Figura 39 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 0,5 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50 .



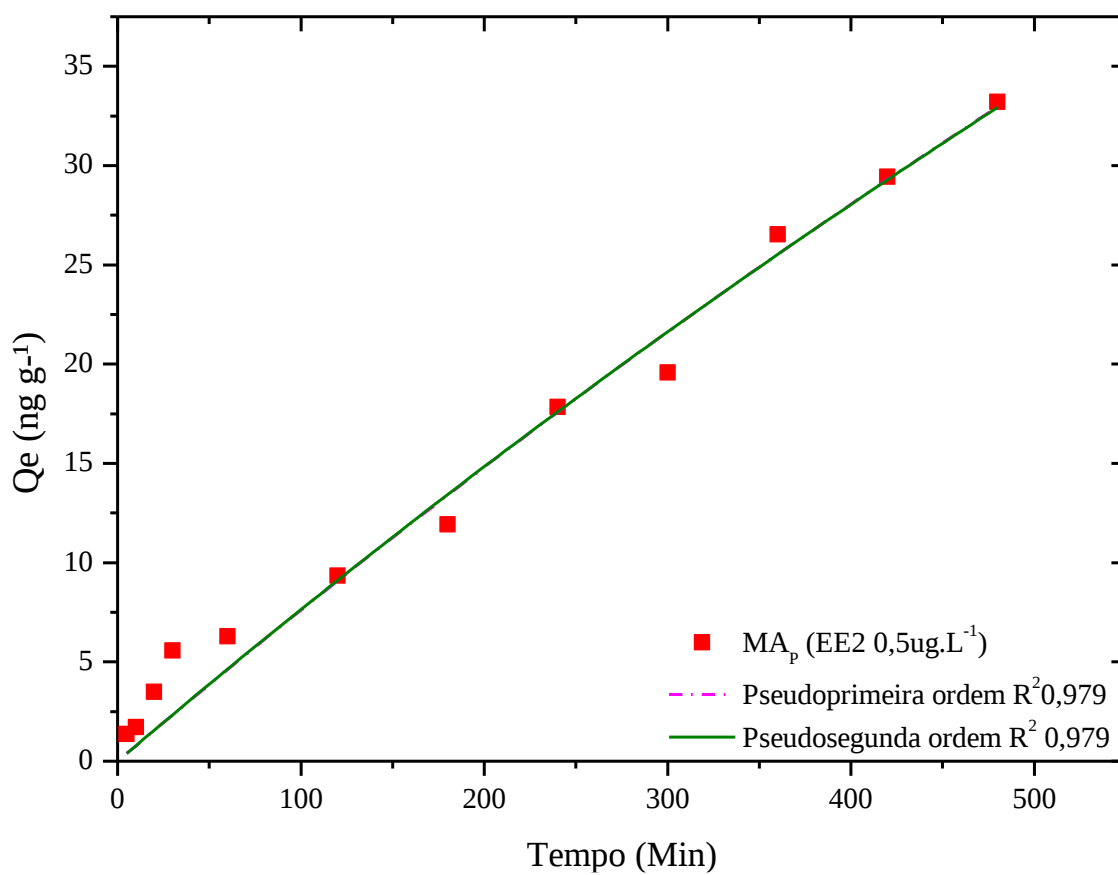
Fonte: A Autora.

Figura 40 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAK em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50 .



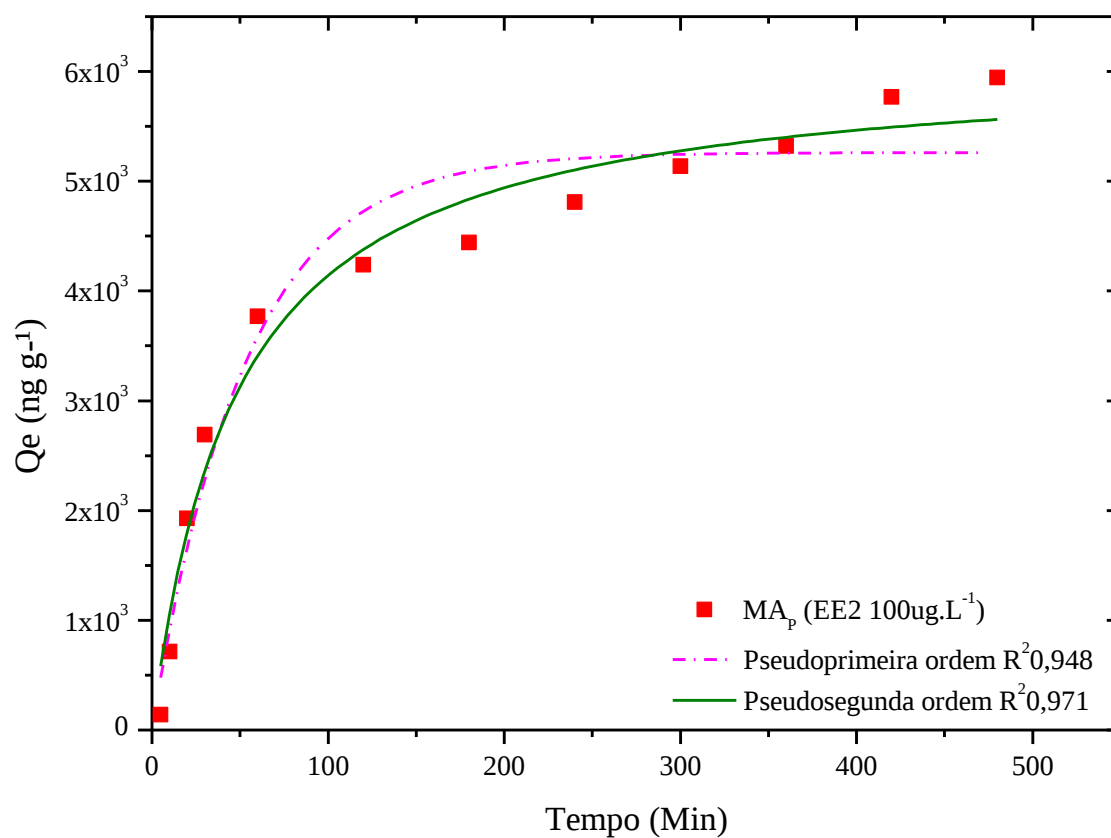
Fonte: A Autora.

Figura 41 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



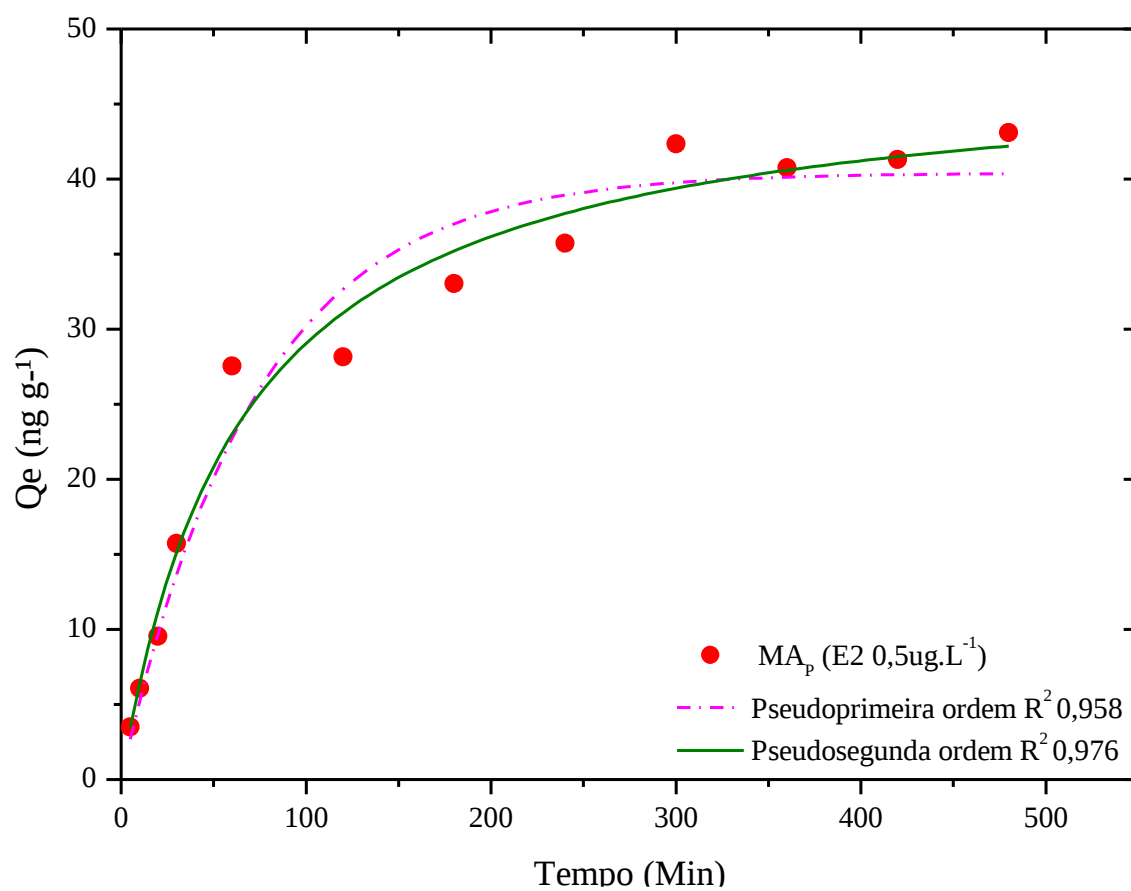
Fonte: A Autora.

Figura 42 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente EE2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



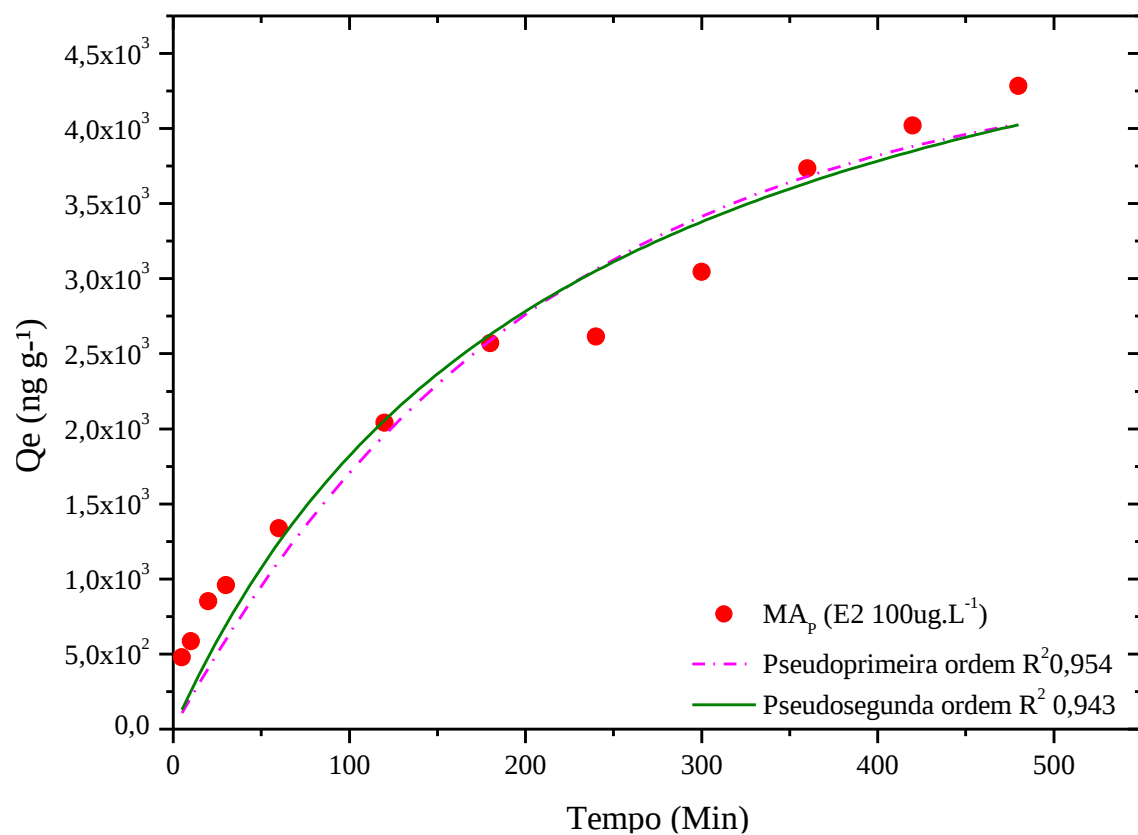
Fonte: A Autora.

Figura 43 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 0,5ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



Fonte: A Autora.

Figura 44 – Ensaio cinético utilizando 0,5g de MAP em 50 mL de solução do efluente E2 com concentração de 100 ug/L, temperatura de 25°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e pH 5,50.



Fonte: A Autora.