



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL  
PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – ÁREA SANEAMENTO AMBIENTAL**

**CARLA BASTOS VIDAL**

**DESREGULADORES ENDÓCRINOS PRESENTES EM MATRIZES  
AMBIENTAIS: ANÁLISE POR SPE-HPLC E REMOÇÃO COM  
ARGILA PILARIZADA**

**FORTALEZA**

**2015**

CARLA BASTOS VIDAL

**DESREGULADORES ENDÓCRINOS PRESENTES EM MATRIZES  
AMBIENTAIS: ANÁLISE POR SPE-HPLC E REMOÇÃO COM  
ARGILA PILARIZADA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: Doutor em Engenharia Civil – Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Co-orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

**FORTALEZA**

**2015**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- V691d Vidal, Carla Bastos.  
Desreguladores endócrinos presentes em matrizes ambientais: análise por SPE-HPLC e remoção com argila pilarizada / Carla Bastos Vidal. – 2015.  
159 p. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2015.  
Área de Concentração: Saneamento Ambiental.  
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.  
Coorientação: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos.
1. Saneamento. 2. Micropoluentes. 3. Adsorção. 4. Estação de tratamento de esgotos. I. Título.

---

CDD 628

CARLA BASTOS VIDAL

**DESREGULADORES ENDÓCRINOS PRESENTES EM MATRIZES  
AMBIENTAIS: ANÁLISE POR SPE-HPLC E REMOÇÃO COM  
ARGILA PILARIZADA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: Doutor em Engenharia Civil – Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

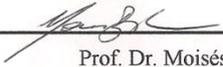
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Co-orientador: Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

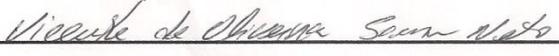
Aprovada em: 03/09/2015

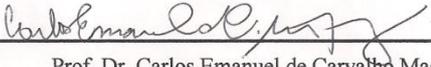
**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. André Bezerra dos Santos (Co-orientador)  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Moisés Bastos Neto  
Universidade Federal do Ceará – UFC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vicente de Oliveira Sousa Neto  
Universidade Estadual do Ceará – UECE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães  
Universidade Estadual do Ceará – UECE

*À minha mãe, aos meus irmãos e ao meu querido esposo.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pelo dom do trabalho.

À minha mãe, pelo amor e educação oferecidos, pela dedicação e pelo incentivo constante em minha vida.

Ao meu querido esposo, Werther, pela paciência, amor e cuidado.

Aos meus irmãos, Sérgio e Daniel pelo incentivo e carinho.

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela excelente orientação, sempre com contribuições indispensáveis.

Ao professor Dr. André Bezerra dos Santos, pela contribuição e suporte durante todo o trabalho da tese.

Ao professor Dr. José Marçal Pires da PUC-RS por me receber calorosamente em seu laboratório e pela ajuda e apoio oferecido com a síntese das zeólitas no início do doutorado.

À professora Dra. Teresa Badosz da The City College of New York pelo apoio e suporte em minha permanência em seu laboratório durante o período do doutorado sanduíche.

Aos meus amigos queridos e companheiros de laboratório (LAT): Allen, Ari, André Gadelha, André Henrique, Juliene (July), Leila (Leilinha), Rouse, Giselle (Gi), Diego (Dieguito), Jefferson (Jeff), Clêrton, Sarah, Wagner, Vicente, Nonato, Natan, Fernando Pedro, Eliezer, Fábio, Mayza, Raquel, Vitor, Pablo (Pablito), Itana, Jhonysson (Jhony), Edmilson, Max, Tiago Coutinho, Daniel, Mário, Crisiane e Lucas.

Agradecimento especial aos amigos para toda vida do grupo de adsorção: Gi e Dieguito

Aos colegas de curso de doutorado, pela agradável convivência.

Aos colegas do Laboratório de Química da The City College of New York: Armani, Lilja, Nikolina, Karifala, Mykola, Javier e Dimitrius pelo apoio e ajuda e apoio durante o período do doutorado sanduíche.

Aos professores do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo conhecimento transmitido.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, pelo auxílio durante o curso de mestrado.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos que de alguma forma foram importantes para a realização deste trabalho.

*"A maior recompensa do nosso trabalho não é o que pagam por ele, mas aquilo em que ele nos transforma".*

*John Ruski.*

## RESUMO

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos (DE) são uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino, sendo encontradas no meio ambiente em concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Os efluentes de ETEs são importantes fontes de lançamento desses compostos no ambiente aquático uma vez que os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não removem totalmente esses micropoluentes. Neste trabalho avaliou-se a eficiência da argila pilarizada utilizando o dióxido de estanho como agente pilarizante para remoção de DE (de diferentes classes) em matrizes ambientais. Foi utilizado o planejamento experimental para avaliação dos fatores que afetaram o processo adsorptivo. Para etapa de otimização do método analítico anteriormente validado foi estudada a eficiência de três cartuchos SPE comerciais. Foram obtidas concentrações afluentes, efluentes e eficiências de remoção em duas estações de tratamento de esgotos que operavam em escala real (UASB + cloração). Por fim, foram realizados experimentos de adsorção de DE em sistemas mono e multicomponentes, assim como de regeneração do adsorvente. Os cartuchos Oasis e Strata-X mostraram elevada eficiência e capacidade seletiva, entretanto apenas o cartucho Strata-X foi o selecionado neste trabalho, uma vez que o mesmo mostrou maiores valores de recuperação (%) de 50 (Sulfamethoxazol); 83 (Trimetoprima); 171 (Diclofenaco); 183 (Estrona); 14 ( $17\beta$ -estradiol) e 82 (Bisfenol-A). O método cromatográfico mostrou-se seletivo para todos os compostos estudados, exceto para o hormônio estriol. Os valores de limite de quantificação ( $1,28$ - $29,97 \text{ ng L}^{-1}$ ) e limite de detecção ( $0,42$ - $9,89 \text{ ng L}^{-1}$ ) obtidos neste trabalho foram considerados baixos. A maioria dos valores de recuperação encontrados foi menor que 100%. Foi possível observar que o esgoto afluente às ETEs estudadas ainda apresentam em seus efluentes quantidades consideráveis de DE, com valores médios efluentes entre  $21,94$ - $311,79 \text{ ng L}^{-1}$  para ETE Aracapé e  $4,41$ - $123,47 \text{ ng L}^{-1}$  para ETE Mondubim, o que evidencia a necessidade de uma etapa de pós-tratamento nas ETEs estudadas. Foram encontradas maiores eficiências de tratamento para os compostos bisfenol A (90,8%) e  $17\alpha$ -etinilestradiol (76,6%) na ETE Mondubim. Já para os compostos sulfametoxazol e estrona foi observado um incremento nos valores efluentes de 18,9 e 28,6%, respectivamente para a ETE Aracapé. A argila pilarizada mostrou maior capacidade de adsorção quando comparada à argila natural, devido ao alargamento do espaço interlamelar da argila e aumento no volume de mesoporos como comprovado pelas técnicas de caracterização. Após análise dos resultados do planejamento fatorial foi fixado os valores ótimos encontrados das variáveis no processo para compor os estudos de cinética e isoterma de adsorção, os quais foram Temperatura –  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Agitação – 300 rpm; Massa do adsorvente: 300 mg e pH – 3. O estudo cinético indicou tempo de equilíbrio de 1 hora, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados. O mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa. A maioria dos compostos DE estudados obteve maior remoção em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes. Os dados experimentais de isoterma de adsorção melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich com exceção aos referentes aos compostos TMP e BPA. Os testes de regeneração do adsorvente indicaram significativa redução da capacidade de adsorção da argila pilarizada no 2º ciclo de adsorção para os compostos TMP e BPA, com redução de 99,5 e 79,2 %, respectivamente. Para os compostos E2 e E1, a adsorção foi afetada após o 3º ciclo.

**Palavras-chave:** Desreguladores Endócrinos; Adsorção; Pilarização de argila; Estação de tratamento de esgotos.

## ABSTRACT

The substances well known as endocrine disruptors (EDs) are recently found in the environmental matrices. These substances may interfere with the normal functioning of the endocrine system in humans and wildlife. Some of these contaminants are ubiquitously present in municipal wastewater effluents and have been shown to impact aquatic organisms at trace concentrations (i.e., ng/L); they usually are not completely removed by conventional wastewater treatment. In this work it was investigated the effect of a pillared SnO<sub>2</sub>- montmorillonite clay as an adsorbent for the removal of EDs (from different groups) frequently present in raw and treated wastewaters. It was used the factorial design as a statistical tool in order to study the parameters that affected the adsorption process. As well as, the development, optimization and validation of an analytical method to determine the EDs in environmental matrices using Solid Phase Extraction (SPE) and liquid chromatography. In the SPE study it was evaluated three different adsorbents, commonly used in the literature, in preconcentration of EDs. The Strata-X and Oasis cartridges showed better selectivity and efficiency, however the Strata-X was selected for further studies, since it showed better recoveries values (%) of 50 (Sulfamethoxazole); 83 (Trimetoprim); 171 (Diclofenac); 183 (Estrone); 14 (17β-estradiol) e 82 (Bisphenol-A). The chromatography method was selective for all studied compounds, except for Estriol. The Detection Limit (1.28-29.97 ng L<sup>-1</sup> and Quantification Limit (0.42-9.89 ng L<sup>-1</sup>) were considered low. Despite the most recovery values are lower than 100%, they are plausible, since they were consistent in all studied samples, fact proven by the precision study. The presence of EDs was conducted in two WWTPs with the same technology (UASB + chlorination) and it was observed that even after biological treatment, it was found considerable amounts of EDs, with average effluent values between 21.94 to 311, 79 ng L<sup>-1</sup> for WWTP Aracapé and 4.41 to 123.47 ng L<sup>-1</sup> for WWTP Mondubim, which highlights the need for a step of post-treatment in the studied WWTPs. The pillared clay showed higher adsorption capacity as compared with natural clay, due to the enlargement of the interlayer space of the clay and increase in mesopore volume as evidenced by the characterization techniques. After analyzing the results of the factorial design was set optimum values of the variables found in the process to make the studies of kinetics and adsorption isotherm, which was temperature - 25 ° C; Agitation- 300 rpm; Mass of adsorbent: 300 mg and pH-3. From the results obtained in kinetic tests, it was observed 1 hour equilibration time, with the model of pseudo-second order which best fit to the data. The intraparticle diffusion mechanism was not the determining step of the speed and mass transfer process. The pillared clay had higher adsorption capacities for the most EDs studied in multicomponent system when compared to single-component studies. The Freundlich model better fits the experimental data, except for TMP and BPA compounds. From the adsorbent regeneration tests, it was observed a significant reduction in adsorption capacity of pillared clay in the 2nd adsorption cycle for compounds TMP and BPA. For E1 and E2 compounds, even after the 3rd cycle was possible to obtain clay adsorption capacity of 1.06 and 4.31 mg g<sup>-1</sup>, respectively.

**Keywords:** Endocrine disruptors; Adsorption; clay pillaring process; Wastewater treatment plant.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> – Cartucho típico empregado em SPE. ....	33
<b>Figura 2</b> – Principais etapas empregadas em SPE visando ao isolamento de um composto (ou classe de compostos). ....	33
<b>Figura 3</b> - Metodologia de pré-concentração utilizada para determinação dos DE. ....	44
<b>Figura 4</b> - Bomba à vácuo utilizado na etapa de filtração. ....	44
<b>Figura 5</b> - Vacuum Manifold utilizado na etapa de extração. ....	46
<b>Figura 6</b> - Cromatógrafo líquido utilizado na detecção dos compostos. ....	46
<b>Figura 7</b> – Curva de ruptura ideal. ....	48
<b>Figura 8</b> – Layout da ETE Aracapé III. ....	53
<b>Figura 9</b> - ETE Aracapé III – a) reatores anaeróbios, b) leitos de secagem, c) unidades de desinfecção, d) gasômetro. ....	54
<b>Figura 10</b> – Amostrador automático utilizado na coleta de amostra. ....	55
<b>Figura 11</b> – Reação de pilarização (argila em contato com o agente pilarizante). ....	56
<b>Figura 12</b> – Curvas de ruptura dos DE nos cartuchos comerciais estudados. ....	71
<b>Figura 13</b> - Cromatogramas do branco e da amostra dopada com $10 \text{ mg L}^{-1}$ dos compostos de interesse. ....	75
<b>Figura 14</b> - Comparação de espectros de absorção UV-Vis para os DE. ....	77
<b>Figura 15</b> – Curvas de calibração dos compostos estudados. ....	79
<b>Figura 16</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto E1 nas duas ETES. ....	84
<b>Figura 17</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto E2 nas duas ETES. ....	84
<b>Figura 18</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto EE2 nas duas ETES. ....	85
<b>Figura 19</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto BPA nas duas ETES. ....	86
<b>Figura 20</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto SMX nas duas ETES. ....	86
<b>Figura 21</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto TMP nas duas ETES. ....	87
<b>Figura 22</b> – Diagrama de <i>blospot</i> para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto DCF nas duas ETES. ....	88
<b>Figura 23</b> - Representação esquemática de uma argila do tipo Montimorilonita. ....	89
<b>Figura 24</b> – Gráfico de distribuição de espécies de Sn em função do pH. ....	90

<b>Figura 25-</b> Difratogramas de Raios-X da argila antes e depois da pilarização. ....	91
<b>Figura 26</b> - Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das argilas. ....	93
<b>Figura 27</b> – Curvas de distribuição dos tamanhos de poros para as argilas. ....	94
<b>Figura 28</b> – Micrografias MEV das amostras Mt (A) e Mt-PIL (B). ....	96
<b>Figura 29-</b> Curvas de titulação potenciométricas para as argilas. ....	96
<b>Figura 30</b> – Distribuição de pK <sub>a</sub> das espécies presentes nas argilas.....	98
<b>Figura 31</b> – Análise de Infravermelho das argilas.....	99
<b>Figura 32-</b> Comparação da adsorção dos DE nas argilas antes e depois da pilarização. Condições: C <sub>0</sub> : 10 mg L <sup>-1</sup> ; massa do adsorvente: 150 mg, pH: 3, volume: 40 mL, temperatura: 28 ± 2 °C, agitação: 300 rpm.....	100
<b>Figura 33</b> - Diagramas de Pareto do efeito padronizado em termos de adsorção de DE. .....	104
<b>Figura 34</b> – Distribuição de espécies dos DE em função do pH. ....	107
<b>Figura 35</b> - Cínética de adsorção dos DEs. Condições: C <sub>0</sub> : 10 mg L <sup>-1</sup> ; massa do adsorvente: 300 mg; pH: 3; volume utilizado: 40 mL; Temperatura: 25 °C. ....	111
<b>Figura 36-</b> Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.....	112
<b>Figura 37</b> - Modelo de difusão intrapartícula com ajuste linear.....	113
<b>Figura 38</b> - Isotermas de adsorção monocomponente e multicomponente para os DE na argila. Condições: C <sub>0</sub> : 0,5-60 mg L <sup>-1</sup> , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 40 mL, pH 3,0 t emperatura: 25 + 2 °C. ....	116
<b>Figura 39</b> - Isotermas de adsorção experimentais e téóricas em sistema monocomponente. ....	118
<b>Figura 40</b> - Ajuste do modelo teórico Langmuir estendido aos dados experimentais em sistema multicomponente. ....	121
<b>Figura 41-</b> Capacidade de adsorção (mg g <sup>-1</sup> ) da argila pilarizada em função do número de ciclos de utilização. Condições: C <sub>0</sub> 40 mg L <sup>-1</sup> , massa do adsorvente: 150 mg.....	124

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Estudos acerca da ocorrência de DE em diferentes matrizes ambientais no Brasil.....	29
<b>Tabela 2</b> – Técnicas de separação/detecção utilizadas na determinação de desreguladores endócrinos em diferentes matrizes ambientais. ....	32
<b>Tabela 3</b> – Propriedades Físico-Químicas dos Desreguladores Endócrinos estudados. ....	42
<b>Tabela 4</b> – Propriedades Físico-Químicas dos cartuchos de SPE. ....	45
<b>Tabela 5</b> – Faixa experimental e níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial. ....	61
<b>Tabela 6</b> – Valores de capacidade de adsorção e recuperação dos cartuchos. ....	66
<b>Tabela 7</b> – Análise de correlação dos parâmetros de adsorção. ....	68
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. ....	71
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros $t_x$ , $t_\delta$ , $t_f$ , $f$ , $\delta$ e percentual de saturação nos cartuchos.....	72
<b>Tabela 10</b> - Valores de similaridade e pureza das amostras. ....	76
<b>Tabela 11</b> – Curvas analíticas e a análise estatística de significância dos parâmetros das curvas.....	80
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros obtidos pela curva analítica. ....	81
<b>Tabela 13</b> - Recuperação (%) dos DE utilizando cartucho Strata-X, concentrações 1000; 100 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ , matriz efluente sanitário, $n=2$ . ....	82
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros estruturais das argilas calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.....	94
<b>Tabela 15</b> - Percentual (m/m) dos elementos encontrados nas argilas. ....	95
<b>Tabela 16</b> - Resultados da titulação potenciométrica: posição do pico e número de grupos (em parênteses; (mmol/g))......	98
<b>Tabela 17</b> - Resultados obtidos no planejamento fatorial.....	101
<b>Tabela 18</b> - Estimativa dos efeitos obtidos nos testes de planejamento experimental. ....	102
<b>Tabela 19</b> - Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de cinética de adsorção. ....	112
<b>Tabela 20</b> – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de isortemas de adsorção em sistemas monocomponente e multicomponente. ....	119
<b>Tabela 21</b> - Comparação das capacidades de adsorção em diferentes adsorventes.....	123
<b>Tabela 22</b> - Valores de capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e recuperação (%) obtidos nos testes de regeneração do adsorvente. ....	124

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1 Desreguladores Endócrinos .....	21
3.1.1 Estrogênios Naturais e Sintéticos .....	22
3.1.2 Fármacos.....	23
3.1.3 Bisfenol A (BPA) .....	25
3.2 Ocorrência de Desreguladores Endócrinos em matrizes ambientais .....	26
3.2.1 Métodos Analíticos.....	30
3.2.2 Extração em fase sólida (SPE) .....	32
3.3 Métodos de remoção de DE em matrizes ambientais .....	35
3.4 Adsorção de DE em matrizes ambientais .....	40
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	42
4.1 Material .....	42
4.2 Desenvolvimento do método analítico.....	43
4.2.1 Etapa de Filtração da amostra ambiental .....	44
4.2.2 Etapa de extração em fase sólida.....	45
4.2.3 Etapa de determinação dos DE presentes na amostra.....	46
4.3 Otimização da etapa de extração em fase sólida.....	47
4.4 Validação do método analítico .....	49
4.4.1 Seletividade .....	50
4.4.2 Linearidade .....	50
4.4.3 Sensibilidade.....	50
4.4.4 Limite de detecção e quantificação .....	51
4.4.5 Precisão.....	51
4.4.6 Exatidão .....	52
4.5 Monitoramento dos DE em estações de tratamento de esgotos sanitários .....	53
4.6 Pilarização da argila.....	55

4.7	Caracterização das argilas .....	56
4.7.1	Espectroscopia no Infravermelho .....	56
4.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	57
4.7.3	Difração de Raios-X (DRX) .....	57
4.7.4	Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	58
4.7.5	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	59
4.7.6	Titulação Potenciométrica .....	59
4.8	Adsorção em batelada .....	60
4.8.1	Eficiência de adsorção em argilas pilarizadas .....	60
4.8.2	Planejamento Fatorial .....	60
4.8.3	Cinética de adsorção .....	61
4.8.4	Isotermas de adsorção.....	62
4.8.5	Regeneração do adsorvente .....	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
5.1	Otimização da etapa de extração em fase sólida.....	65
5.1.1	Eficiência dos cartuchos usando SPE.....	65
5.1.2	Análise de Corelação .....	68
5.1.3	Parâmetros da curva de ruptura para os cartuchos de SPE.....	69
5.1.3.1	Mecanismos de interação dos DE.....	73
5.2	Validação do método .....	75
5.2.1	Seletividade .....	75
5.2.2	Linearidade e Sensibilidade.....	78
5.2.3	Limite de detecção (LD) e Limite de Detecção (LQ).....	80
5.2.4	Precisão e Exatidão.....	81
5.3	Análises das amostras ambientais de ETes na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF). .....	83
5.4	Pilarização da argila.....	89
5.5	Caracterização da argila.....	91
5.6	Eficiência de adsorção da argila pilarizada.....	99
5.7	Planejamento Fatorial .....	100
5.8	Cinética de Adsorção .....	110
5.9	Isotermas de Adsorção .....	114
5.10	Estudos de Regeneração do Material .....	123
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	126

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	128
APÊNDICE A – Resultados das concentrações encontradas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos DE na ETE Aracapé (n=14). .....	151
APÊNDICE B- Resultados das concentrações encontradas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos DE na ETE Mondubim (n=12). .....	152
APÊNDICE C – Tabela de variância ANOVA para o composto TMP .....	153
APÊNDICE D – Tabela de variância ANOVA para o composto SMX.....	154
APÊNDICE E – Tabela de variância ANOVA para o composto BPA.....	155
APÊNDICE F – Tabela de variância ANOVA para o composto E1.....	156
APÊNDICE G – Tabela de análise de variância ANOVA para o composto E2.....	157
APÊNDICE H – Tabela de análise de variância ANOVA para o compost EE2.....	158
APÊNDICE I – Tabela de análise de variância ANOVA para o compost DCF.....	159

## 1. INTRODUÇÃO

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos (DE) são uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino. Essas substâncias são encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  e são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal. Alguns efeitos citados na literatura, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à exposição de espécies de animais aos desreguladores endócrinos. Em alguns casos, esses efeitos podem conduzir ao declínio da população. Em seres humanos, esses efeitos incluem a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e, a endometriose (BILA E DEZOTTI, 2007). Os DE abrangem uma grande faixa de classe de substâncias com estruturas distintas, incluindo hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma grande quantidade de substâncias sintéticas (BILA E DEZOTTI, 2007).

Várias são as substâncias classificadas como desreguladores endócrinos. Dentre elas, substâncias naturais (fitoestrogênios), substâncias químicas sintéticas (alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas e bisfenol A), estrogênios naturais ( $17\beta$ -estradiol, estrona e estriol) e estrogênios sintéticos ( $17\alpha$ -etinilestradiol). Os estrogênios, principalmente  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol, por possuírem alto potencial estrogênico, têm sido classificados como os maiores responsáveis em provocar alterações endócrinas em organismos presentes em águas superficiais (FERREIRA, 2008).

O monitoramento da presença de DE no meio ambiente tem sido realizado em uma grande variedade de estudos em todo mundo. No ambiente aquático, essas substâncias são encontradas nas águas superficiais e subterrâneas, sedimentos marinhos, solo, efluentes e lodo biológico das ETEs e mesmo em água potável. São continuamente introduzidos no meio ambiente em concentrações detectáveis e podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento

de água potável. Os efluentes de ETEs são importantes fontes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático (PESSOA et al. 2014).

Os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não removem totalmente esses micropoluentes (LEITE et al. 2010), representando um risco constante aos humanos e às espécies animais. Os estrogênios naturais são excretados na urina por mulheres, animais fêmeas e, em menor quantidade, por homens na forma de conjugados polares inativos, predominantemente como glucuronides e sulfatos. Porém, estudos demonstram que esses estrogênios são encontrados nas ETEs na forma livre, sugerindo que ocorrem reações de transformação dessas substâncias durante o processo de tratamento de esgotos (SUMPTER E JOHNSON, 2008).

Dentre os processos físicos, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras de remoção dos micropoluentes (FUKAHOLI, et al. 2011), sendo que o carbono ativado é comumente usado na remoção de DE (CHOI et al. 2008; YU et al. 2008; KIM et al. 2010).

Apesar de seu uso extensivo, alguns autores questionam que o carbono ativado de alta qualidade tem custo dispendioso (BABEL E KURNIAWAN, 2003) relativo principalmente ao processo de regeneração. Devido ao alto custo dos adsorventes comerciais, há um crescente interesse na produção de materiais de baixo custo, com elevada capacidade de remoção dos poluentes. Estes adsorventes devem estar disponíveis em grandes quantidades e apresentar custo reduzido. Diversas vantagens como disponibilidade abundante, baixa toxicidade, alto potencial de troca iônica, além de baixo custo, proporcionam que argilas naturais sejam utilizadas como adsorvente alternativo no tratamento de águas residuárias. As argilas comerciais possuem uma capacidade de remoção eficiente, porém limitada, devido a sua característica hidrofílica. Logo, a pilarização das argilas tem recebido bastante atenção, uma vez que permite ampliar a aplicabilidade das argilas (SANTOS, 1989).

Neste contexto, nos últimos anos, nanoestruturas de óxido de estanho como nanotubos, nanopartículas, nanofios e nanotubos têm sido reportados na literatura devido as suas diversas aplicações e funcionalidades (GYFTOPOULOU et al. 2005; SHARMA et al. 2010; SHARMA et al. 2013). A escolha do dióxido de estanho para o

processo da pilarização da argila no presente trabalho foi motivado pela sua importância tecnológica. O dióxido de estanho tem sido utilizado em diferentes estudos devido a sua capacidade de adsorver moléculas orgânicas em fase gasosa (WEBER et al. 2004; MODAL et al. 2010; MENDOZA et al. 2014). Embora o estanho já tenha sido utilizado em estudos anteriores no processo de pilarização da argila (BERRY et al. 1991; HANNUS et al. 1995; PETRIDIS et al. 1997; GYFTOPOULOU et al. 2005), pouco se sabe a respeito da contribuição de seus sítios ativos no processo adsorptivo de poluentes orgânicos, tais como os DE.

Muitos métodos para a análise de DE em amostras líquidas e sólidas foram publicados nos últimos anos, porém ainda há dificuldade na detecção destes compostos nas matrizes ambientais justamente por serem encontrados na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  e pela própria natureza complexa da matriz, necessitando assim de métodos analíticos sensíveis e com baixo limite de detecção, além de técnicas eficientes de remoção de interferentes e pré-concentração da amostra.

Tendo em conta as preocupações mencionadas anteriormente, um dos desafios deste trabalho foi o de desenvolver um método analítico rápido e eficiente para determinação de DE com diferentes classes químicas baseado num único e eficiente passo de pré-concentração por extração em fase sólida (SPE) seguida de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD), demonstrando que esta metodologia pode ser muito útil para o rastreamento desses compostos em amostras ambientais.

Também é foco deste trabalho o desenvolvimento de uma abordagem viável na síntese da argila pilarizada utilizando o dióxido de estanho como agente pilarizante para remoção de DE (de diferentes classes) em matrizes ambientais utilizando o planejamento experimental para otimização e tratamento de dados.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar a remoção por adsorção de diferentes desreguladores endócrinos (DE): Trimetoprima, Sulfametoxazol, Estriol, Bisfenol A, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, Estrona e Diclofenaco em matrizes ambientais utilizando como adsorventes a argila natural e pilarizada.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Realizar estudos de pré-concentração de DE utilizando extração em fase sólida (SPE – *Solid Phase Extraction*) no preparo da amostra;
- Realizar otimização do método analítico, comparando as eficiências de três adsorventes comerciais (cartuchos-SPE), em termos de capacidade de pré-concentração, volume de ruptura e recuperação;
- Desenvolver e validar um método analítico em SPE-HPLC (*Solid Phase Extraction - High Performance Liquid Chromatography*)/DAD (*Diode Array Detector*) utilizando os parâmetros: seletividade, linearidade, sensibilidade, limite de quantificação, limite de detecção, precisão e exatidão;
- Avaliar a presença e remoção de desreguladores endócrinos em duas Estações de Tratamento de Esgotos em escala real localizadas na Região Metropolitana de Fortaleza;
- Proceder a pilarização de uma argila natural utilizando estanho II como agente pilarizante;
- Caracterizar a argila natural e pilarizada utilizando as técnicas de Infravermelho, Microscopia Eletrônica de Varredura, Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, adsorção-desorção de N<sub>2</sub> e Titulação Potenciométrica;
- Estudar os mecanismos de remoção de desreguladores endócrinos com a argila natural e pilarizada;
- Realizar planejamento fatorial a fim de detectar quais parâmetros são mais significativos no processo de adsorção utilizando como resposta à capacidade de adsorção.

- Realizar estudos de isothermas e cinéticas de adsorção e ajuste aos modelos teóricos;
- Realizar estudos de regeneração do material adsorbente após saturação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Desreguladores Endócrinos

Um dos principais enfoques científicos internacionais da última década diz respeito à presença, no meio ambiente, de um grupo específico de compostos químicos caracterizados pela capacidade de simular ou alterar a atividade hormonal de humanos e de outros animais. A estes compostos, denominados genericamente de desreguladores endócrinos (DE) ou disruptores endócrinos, atribui-se a capacidade de desregular o sistema endócrino. Essas substâncias mimetizam a ação de hormônios naturais, inibindo-os ou alterando as funções regulares normais dos sistemas imunológico, nervoso e endócrino (CASTRO, 2002; FERREIRA, 2008; PESSOA, 2012). Não obstante, a tradução do termo *endocrine disrupting chemicals* para o português tem gerado diferentes denominações: perturbadores endócrinos, desreguladores endócrinos, disruptores endócrinos, interferentes endócrinos, dentre outras.

Esses contaminantes apresentam grande diversidade de natureza química e provém das mais variadas fontes, tais como fármacos de uso humano ou animal e produtos de limpeza e de higiene pessoal, que podem ser encontrados em matrizes ambientais como esgoto, corpos receptores, sedimentos, lodo biológico e mesmo em águas de abastecimento. Em geral, os desreguladores endócrinos são compostos muito estáveis e lipofílicos (LEITE et al. 2010; SOUZA, 2011).

As substâncias classificadas como DE, incluindo substâncias naturais e sintéticas, usadas ou produzidas para uma infinidade de finalidades podem ser agrupadas em duas classes (BILA E DEZOTTI, 2007; PESSOA, 2012).

**1. Substâncias sintéticas** - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas; utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, PCB, alquilfenóis e seus subprodutos, HPAs, ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos DES e 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

**2. Substâncias naturais** - fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol e estrogênios naturais, tais como 17 $\beta$ - estradiol, estrona e estriol.

### 3.1.1 Estrogênios Naturais e Sintéticos

Os estrogênios naturais estrona (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2), estriol (E3) e o sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2), desenvolvido para uso médico em terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos, são os que despertam maior preocupação, tanto pela sua potência, como pela quantidade continuamente introduzida no ambiente (BEAUSSE, 2004). Estes hormônios possuem a melhor conformação reconhecida pelos receptores e, portanto, resultam em respostas máximas, sendo considerados como responsáveis pela maioria dos efeitos desreguladores desencadeados pela disposição de efluentes (FERREIRA, 2008).

O uso cada vez maior de pílulas anticoncepcionais resulta em uma maior preocupação em relação aos problemas causados pelos desreguladores endócrinos, uma vez que concentrações muito baixas de 17 $\alpha$ -etinilestradiol têm provocado efeitos alarmantes no processo de reprodução e desenvolvimento de organismos (FERREIRA, 2008).

Os hormônios esteróides são um grupo de compostos biologicamente ativos que são estrogênios naturais, os quais fazem parte da classe dos desreguladores endócrinos. Pesquisas demonstram que os estrogênios estrona e 17 $\beta$ -estradiol são os maiores responsáveis pela atividade estrogênica nos efluentes de ETE, águas naturais, no solo e lodos biológicos em várias partes do mundo (TERNES et al. 1999; KUSTER et al., 2010), uma vez que esses compostos são naturalmente e diariamente excretados na urina humana e, assim, descartados no esgoto doméstico.

Todos os hormônios esteróides exercem sua ação pela passagem através da membrana plasmática e ligando-se a receptores intracelulares (YING et al. 2002). Os hormônios esteróides são um grupo de compostos biologicamente ativos que são sintetizados a partir do colesterol e têm em comum uma estrutura constituída de três anéis hexagonais e um anel pentagonal. Os estrogênios são caracterizados por seu anel fenólico, o qual tem um grupamento hidroxila responsável pela atividade biológica, ou seja, pela atividade estrogênica (FERREIRA, 2008).

Os estrogênios sintéticos geralmente são mais estáveis em água do que os estrogênios naturais e possuem alto potencial estrogênico, conforme estudos de Liu e Liu (2004). Estudos relatam que  $17\alpha$ -etinilestradiol é muito mais resistente à biodegradação em estações de tratamento de efluentes do que os estrogênios naturais devido à presença do grupo etinil (CARGOUËT et al. 2004; SERVOS et al. 2005).

As estruturas dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol são apresentadas na Tabela 1 da seção 4.1 deste trabalho. Comparando as estruturas químicas dessas substâncias, observa-se a semelhança desses estrogênios. A única diferença está no anel de cinco membros, uma vez que na estrutura de  $17\alpha$ -etinilestradiol existe a presença de um grupo etileno e de uma hidroxila ligada a esse anel, enquanto que para  $17\beta$ -estradiol só existe uma hidroxila ligada ao anel de cinco membros. Pode-se verificar que o anel fenólico está presente nas duas estruturas, o qual é responsável pelo encaixe no sítio receptor, podendo, portanto, elucidar atividade estrogênica (FERREIRA, 2008).

### **3.1.2 Fármacos**

Os produtos farmacêuticos são a classe de poluentes orgânicos emergentes que mais têm chamado atenção dos pesquisadores, devido aos números crescentes de utilização de medicamentos. Esses números são considerados alarmantes, uma vez que, após seu uso, grandes quantidades de produtos farmacêuticos podem ser lançadas no meio ambiente aquático, podendo ser detectados em águas residuárias e superficiais em concentrações variando de  $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{L}^{-1}$  (SOUZA, 2011; VIDAL et al. 2015a; NIELSEN et al. 2014; VIDAL et al. 2015b).

Os fármacos abrangem desde princípios-ativos utilizados na formulação de medicamentos, tanto de aplicação veterinária quanto em seres humanos e plantas, além do uso em drogas quimioterápicas, anti-inflamatórios não esteróides, agentes utilizados em diagnósticos (meios de contraste para Raios-X), estimulantes e, em sua maioria, não prescritos (SOUZA, 2011).

São registradas aproximadamente 100.000 substâncias químicas diferentes na União Europeia, das quais 30.000 são comercializadas em quantidades maiores que uma tonelada (BEAUSSE, 2004). Assim, com o constante progresso da medicina, novas

drogas com novas substâncias ativas são disponibilizadas no mercado para o tratamento de animais e humanos.

Os produtos farmacêuticos representam mais de 4.000 moléculas em 10.000 especialidades diferentes (BEAUSSE, 2004). Um dos medicamentos mais consumidos corresponde à classificação dos anti-inflamatórios não esteróides (AINE), com mais de 70 milhões de receitas anuais no mundo (MÉNDEZ-ARRIAGA et al. 2010).

De acordo com Sanderson et al. (2004), produtos farmacêuticos são fabricados com a intenção de causar um efeito biológico, portanto, muitas vezes eles têm comportamento físico-químico que são prejudiciais e característicos dos xenobióticos, além de serem relativamente persistentes, pois são produzidos para serem ativos até alcançarem o seu efeito terapêutico.

Um ponto importante acerca da exposição ambiental por fármacos é que estes são idealmente planejados para que tenham boa estabilidade ou meia-vida prolongada. Tal fato, somado a outras propriedades físico-químicas, conferem a este grupo elevada tendência a bioacumulação. Cerca de 30% dos fármacos desenvolvidos são lipofílicos (hidrossolubilidade < 10%), sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica (GIL E MATHIAS, 2005; SOUZA, 2011).

Entre os impactos ambientais mais gritantes associados aos resíduos químicos farmacêuticos, pode-se destacar a genotoxicidade, ou seja, quando causam alterações genéticas. Assim, agentes antimicrobianos como penicilinas, estreptomicina, furazolidonas, ou antiparasitários como Ivermectin®, podem, em um primeiro momento, interferir diretamente no ciclo biológico por inibição do crescimento e, em um segundo momento, exercer efeitos genotóxicos (GIL E MATHIAS, 2005). Eles podem ainda promover o aumento da resistência das bactérias por antibióticos, surgindo novas bactérias multirresistentes (SOUZA, 2011).

O sulfametoxazol (SMX) e a trimetoprima (TMP) são antibióticos muito comercializados no Brasil, são usados para o tratamento de infecções provocadas por bactérias e possuem aplicações médicas semelhantes. É possível comprar os dois compostos em um único medicamento comercializado como Bactrim®, amplamente

utilizado para o tratamento de infecções respiratórias, urinárias, gastrointestinais e outros. Neste medicamento, ambos os fármacos são encontrados na ordem de miligrama (400 mg de SMX e 80 mg de TMP) por drágea, o que evidencia a elevada probabilidade de ocorrer a presença desses antibióticos na natureza e principalmente nos corpos hídricos (LIMA, 2013).

O diclofenaco (DCF) é um fármaco com pronunciadas propriedades antiinflamatória, antirreumática e analgésica, possuindo rápida absorção. Devido a sua ampla diversidade de aplicação, constitui um dos fármacos mais consumido no Brasil e, por conseguinte, a probabilidade de introdução no meio ambiente é elevada. O DCF pode estar na forma de um sal de potássio (K) ou de sódio (Na). É comercializado como Voltaren<sup>®</sup> e Cataflan<sup>®</sup>. Ambos contêm 50 mg do DCF, e são utilizados pela população humana, além de serem aplicados em diversos tratamentos veterinários (LIMA, 2013).

### **3.1.3 Bisfenol A (BPA)**

O BPA é um dos produtos químicos produzidos em maior quantidade em todo o mundo. As estimativas atuais indicam que um volume considerado de BPA é produzido anualmente e cerca de 100 toneladas podem ser liberadas na atmosfera a cada ano (VANDENBERG et al. 2010; RUBIN, 2011).

Dentre as substâncias sintéticas, o bisfenol A se destaca por ser um monômero utilizado na produção de resinas epóxi, policarbonatos e como antioxidante de polímeros, que são utilizados em várias embalagens de alimentos (SILVA E COLLINS, 2011). O BPA pode ainda ser encontrado em adesivos, papéis para fax, tubulações, painéis de carros e produtos eletrônicos. Também estão presentes em revestimentos de latas de conservas e frascos de alimentos para bebês, podendo ser liberado destes, causando problemas para a saúde humana. Alguns polímeros usados no tratamento dentário também contêm bisfenol A. A exposição humana a esse composto é considerável (BERESFORD et al. 2000) e sua atividade estrogênica tem sido relatada (GAIDO et al. 1997; BERESFORD et al. 2000). BPA apresenta elevada toxicidade crônica em testes realizados *in vitro* e *in vivo*, além de serem persistentes no meio ambiente (SILVA E COLLINS, 2011).

Atividade estrogênica do BPA foi primeiro reportada em 1936 (DODDS E LAWSON, 1936), porém seu uso como estrogênio sintético não foi bem sucedido (DODDS et al. 1938). Alguns trabalhos indicam que o BPA pode ser tão eficaz como o estradiol no desencadeamento de algumas respostas do receptor (STAHLHUT et al. 2009; FLINT et al. 2012).

A USEPA - Serviço de controle ambiental dos EUA (United States of Environmental Protection Agency) classifica o BPA como tóxico e, portanto, a mesma orienta para a redução do contato com este composto, substituindo a utilização de materiais que contenham o BPA por outros que não o contenham. Medidas de prevenção já foram tomadas em alguns países europeus e no Canadá. Neste último país, tornou-se proibido a comercialização de mamadeiras de policarbonato (plástico transparente). Tal medida foi seguida pelo Ministério da Saúde brasileiro, visando à minimização da exposição de infantes ao BPA.

### **3.2 Ocorrência de Desreguladores Endócrinos em matrizes ambientais**

O monitoramento da presença de DE no meio ambiente tem sido realizado em uma grande variedade de estudos em todo mundo. No ambiente aquático, essas substâncias são encontradas nas águas superficiais e de subsolo, sedimentos marinhos, solo, efluentes e lodo biológico das ETEs e água potável. São continuamente introduzidos no meio ambiente em concentrações detectáveis e podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento de água potável. Os efluentes de ETEs são importantes fontes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático.

Desbrow et al. (1998), Jobling et al. (1998) e Rodger-Gray et al. (2001) demonstraram que os estrogênios naturais ( $17\beta$ - estradiol e estrona) e sintético ( $17\alpha$ -etinilestradiol) são responsáveis pela maior parte da atividade estrogênica detectada em efluentes de ETE no Reino Unido. A atividade estrogênica também foi detectada em efluentes de ETE da Alemanha (PAWLOWSKI et al. 2004) e Suécia (SVENSON et al. 2003). Os estrogênios estrona,  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol recebem uma atenção especial, pois são contínua e diariamente excretados no esgoto e não são completamente removidos nas ETE (TERNES, 1999). Com isso, são lançados continuamente nos

sistemas aquáticos e podem ser encontrados nas águas superficiais, muitas vezes usadas como suprimento de água potável.

Na Alemanha, os compostos diclofenaco, ibuprofeno e os resíduos de fenazona foram detectados em concentrações em níveis de traços em algumas amostras de água potável (TERNES et al. 1999). Também na Alemanha, foi relatada a ocorrência de sulfametoxazol, em concentrações próximas a 410 ng/L, em amostras de águas subterrâneas em Baden-Württemberg. Sulfametoxazol e sulfametazina também foram detectados em baixas concentrações em algumas amostras de águas subterrâneas na Alemanha e nos EUA (HEBERER, 2002).

Nos Estados Unidos, o composto bisfenol A foi detectado em águas superficiais no estado de Missouri em concentrações variando entre 30 e 50 ng L<sup>-1</sup> (Kassotis et al. (2015).

No Brasil, foram relatados alguns efeitos relacionados à exposição de desreguladores endócrinos no meio ambiente. Fernandez et al. (2002) relataram a exposição de organismos marinhos a compostos orgânicos contendo estanho, o tributilestanho (TBT) e o trifenilestanho (TPT), nos litorais do Rio de Janeiro e Fortaleza, e o desenvolvimento de caracteres sexuais masculinos em fêmeas de moluscos, fenômeno conhecido como “*imposex*”.

Stumpf et al. (1999) detectaram antilipêmicos, anti-inflamatórios e alguns metabólitos em esgotos sanitários bruto e tratado e em rios no estado do Rio de Janeiro. A concentração média da maioria dos fármacos investigados nos esgotos tratados esteve na faixa de 0,1 a 1,0 µg L<sup>-1</sup>. Nos rios, as concentrações médias situaram-se entre 0,02 e 0,04 µg L<sup>-1</sup>, como consequência da remoção incompleta dos fármacos durante sua passagem pela ETE e pelo descarte do esgoto *in natura*.

Koifman et al. (2002) apresentaram os resultados de um estudo epidemiológico, que relaciona a exposição a pesticidas durante os anos 80 e distúrbios reprodutivos, tais como, câncer de mama, ovário e próstata, taxas de avaliação de esperma, observados nos anos 90 em estados brasileiros.

Torres et al. (2002) investigaram a concentração e destino de pesticidas, bifenilas policloradas (PCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia hidrográfica Paraíba do Sul/Guandu, importantes reservatórios de água usados no abastecimento da população. Os resultados indicaram que poluentes industriais, principalmente os HPAs, foram encontrados na água e em sedimentos marinhos.

Na cidade de Araraquara, no estado de São Paulo, Peron (2007) detectou em amostras de esgoto sanitário tratado, em diferentes períodos do ano, a presença de diclofenaco em concentrações variando de 2,12 a 22  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Na cidade de Santa Maria, localizada no estado do Rio Grande do Sul, Brenner (2009) constatou concentrações de sulfametoxazol e de trimetoprima em efluente hospitalar na faixa de 12,5 a 37,3 e 3,65 a 11,30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Em avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas (SP), alguns interferentes como estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e progesterona foram monitorados e frequentemente detectados nas águas superficiais e potável (GHISELLI, 2006). Na mesma região, Raimundo (2007) analisou 34 amostras de água da Bacia do rio Atibaia, observando que 94% delas apresentavam substâncias consideradas desreguladores endócrinos. O composto 17 $\beta$ -estradiol foi encontrado em 35% das amostras, enquanto que o 17  $\alpha$ -etinilestradiol foi constatado em 15% das amostras.

Souza (2008) detectou a presença de estrona, 17  $\beta$ -estradiol e 17  $\alpha$ -etinilestradiol nos períodos secos do ano no rio Guariroba, município de Campo Grande (MS). Os mesmos hormônios foram detectados por Torres et al. (2012) nos rios Piracicaba e Corumbataí, no município de Piracicaba (SP).

Sousa (2011) detectou a presença de desreguladores endócrinos em ETEs localizadas em Fortaleza e em sua região metropolitana com as seguintes faixas de concentrações efluentes: Cafeína (3,0-15,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Disobutil ftalato (0,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Diclofenaco (1,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Bis (2-etil-hexil) ftalato (0,01-8,5  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), Estrona (0,04-1,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), 17  $\beta$ -estradiol (0,03-4,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ),  $\beta$ -Estradiol 17-acetato (0,14-9,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), 17  $\alpha$ -etinilestradiol (1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Colesterol (0,01-6,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), alguns DE também foram detectados em dois corpos receptores (Rio Maranguapinho e Riacho Paupina).

Também em Fortaleza, Pessoa et al. (2014), avaliaram a eficiência de remoção dos DEs e do micropoluinte colesterol (CHOL) em ETEs, assim como os detectaram em águas superficiais, obtendo concentrações médias para os micropoluentes nos efluentes de: 557,4 ng L<sup>-1</sup> (Estrona); 144,4 ng L<sup>-1</sup> (17 β-estradiol); 266,4 ng L<sup>-1</sup> (β-Estradiol 17-acetato); 421,4 ng L<sup>-1</sup> (17 α-etinilestradiol) e 4691,9 ng L<sup>-1</sup> (Colesterol). Os valores máximos obtidos nas águas superficiais foram de: 212,75 ng L<sup>-1</sup> (Estrona); 256,25 ng L<sup>-1</sup> (17 β-estradiol) e 1175 ng L<sup>-1</sup> (Colesterol). Os estrogênios β-Estradiol 17-acetato e 17 α-etinilestradiol não foram detectados.

Alguns estudos a cerca da ocorrência de DE em diferentes matrizes ambientais no Brasil podem ser observados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Estudos acerca da ocorrência de DE em diferentes matrizes ambientais no Brasil.

DE	Ocorrência (ng L <sup>-1</sup> )			Referência
	Efluente de ETE	Água Superficial	Efluente Hospitalar	
DCF	2120- 2200	-	-	Peron (2007)
	1900	-	-	Sousa (2011)
	<7-755	-	-	Brandt (2012)
	-	<14-115	-	Montagner e Jardim (2011)
	<400-1900	-	-	Ghiselli (2006)
SMX	-	-	12500-37300	Brenner (2009)
	-	-	3650- 11300	
TMP	-	<0,2-106	-	Locatelli et al. (2011)
	<1-75			Brandt (2012)
E1	557,4	212,75	-	Pessoa et al. (2014)
	40-1700	-	-	Sousa (2011)
EE2	1000	-	-	Sousa (2011)
	421,4	-	-	Pessoa et al.(2014)
E2	144,4	256,25	-	Pessoa et al. (2014)
	30-4000	-	-	Sousa (2011)
	5.560	1.900– 6.000	-	Ghiselli (2006)
BPA	-	30-50	-	Kassotis et al. (2015)

Fonte: Da Autora (2015).

### 3.2.1 Métodos Analíticos

A detecção e quantificação de DE em matrizes ambientais complexas como esgoto doméstico são procedimentos difíceis e dispendiosos, e uma prática ainda difícil de tornar-se uma análise de rotina para ser exigida pelos órgãos de fiscalização ambiental.

Atualmente, existe disponível na literatura uma grande variedade de procedimentos analíticos que vêm sendo empregados na análise de amostras ambientais como água, solo, sedimento e ar. Dentre as técnicas utilizadas para a determinação de compostos em nível de traços, na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  até  $\text{ng L}^{-1}$ , a grande maioria emprega técnicas cromatográficas para a separação de analitos de interesse, sendo utilizados equipamentos que apresentam elevada seletividade e baixo limite de detecção (PESSOA et al. 2014).

As amostras ambientais são consideradas matrizes complexas devido à presença de uma infinidade de compostos que podem interferir na análise, sendo, portanto, um desafio analítico.

A matriz pode conter espécies que têm propriedades químicas similares às do analito. Essas espécies podem reagir com os mesmos reagentes, tal como o analito, ou podem provocar uma resposta instrumental que não pode ser facilmente distinguida daquela do analito. Esses efeitos interferem na determinação do analito. Se essas interferências são provocadas por espécies estranhas contidas na matriz, então frequentemente são chamadas efeitos de matriz. Esses efeitos podem ser induzidos não apenas pela amostra, como também por reagentes e solventes empregados no preparo da amostra para a determinação (SKOOG et al. 2009).

Alguns fatores devem ser levados em consideração ao selecionar o método de análise, como: disponibilidade, adaptabilidade e capacidade total da técnica instrumental escolhida para a quantificação, tempo de análise e custos envolvidos, seletividade, detectabilidade, precisão, repetibilidade, reprodutibilidade, robustez, faixa de aplicação, dentre outros (GHISELLI, 2006; PESSOA, 2012).

Infelizmente, os métodos utilizando espectrometria de massa estão associados à instrumentação de preço elevado e requerimento de técnicos treinados, o que ainda impede aplicação desses métodos em análises rotineiras (MADUREIRA et al. 2010).

Atualmente, o principal interesse de muitos grupos de pesquisa é o desenvolvimento de métodos analíticos cromatográficos precisos e sensíveis, que permitem a quantificação dos DE em matrizes ambientais em níveis  $\text{ng L}^{-1}$ . O novo desafio é desenvolver métodos que proporcionem a determinação simultânea de compostos de classes químicas distintas como análise de rotina com redução de tempo e custos.

A técnica mais comumente reportada para análise de DE em matrizes ambientais é a Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa no modo *tandem* (CL/EM/EM) devido à sua alta sensibilidade e capacidade para confirmar a identidade de compostos. No entanto, a aplicação desta tecnologia sofisticada e dispendiosa ainda não está disponível em todos os laboratórios (MADUREIRA et al. 2010).

Além da CL/EM/EM, outras técnicas utilizadas para análise de DE são: Cromatografia Gasosa associada à Espectrometria de Massa (CG/EM) (MOL et al. 2000; BRAUN et al. 2003; GHISELLI, 2006), Cromatografia Gasosa associada a Espectrometria de Massa no modo *tandem* (CG/EM/EM) (GROZ et al. 2014), Cromatografia Líquida acoplada a espectrometria de massa (CL/EM) (WIELOGÓRSKA et al. 2015; VITKU et al. 2015) e extração em fase sólida seguida de Cromatografia Líquida com detector de arranjo de diodo (CL/DAD) (BABIC et al. 2006; MADUREIRA et al. 2010).

Algumas técnicas de separação/detecção mais utilizadas na determinação de desreguladores endócrinos em diferentes matrizes ambientais encontram-se sumarizadas na Tabela 2.

Devido à inexistência de uma metodologia padrão algumas referências podem ser utilizadas para a validação do método analítico, tais como: BRASIL, 2003; LANÇAS, 2004; RIBANI, 2004; INMETRO, 2006.

**Tabela 2** – Técnicas de separação/detecção utilizadas na determinação de desreguladores endócrinos em diferentes matrizes ambientais.

DE	Matriz	Técnica	LQ	Referência
E1	Efluente de ETE	CG/EM	117,9 ng L <sup>-1</sup>	Pessoa et al. (2014)
E2	Esgoto sanitário	CL/EM	31,0 ng L <sup>-1</sup>	Queiroz (2011)
	Efluente de ETE	CG/EM	37,6 ng L <sup>-1</sup>	Pessoa et al. (2014)
EE2	Efluente de ETE	CG/EM	4721,4 ng L <sup>-1</sup>	Pessoa et al. (2014)
	Esgoto sanitário	CL/EM	41,3 ng L <sup>-1</sup>	Queiroz (2011)
	Efluente Hospitalar	CL/EM/E M	25,0 ng L <sup>-1</sup>	Lin et al. (2009)
TMP	Esgoto sanitário	CL/EM	3,3 ng L <sup>-1</sup>	Queiroz (2011)
SMX	Esgoto sanitário	CL/EM	5,1 ng L <sup>-1</sup>	Queiroz (2011)
DCF	Esgoto sanitário	CL/EM	29,3 ng L <sup>-1</sup>	Queiroz (2011)
	Esgoto bruto	CL/EM/E M	10 ng L <sup>-1</sup>	Terzic et al. (2008)
	Esgoto Tratado	CG/EM	500 ng L <sup>-1</sup>	Matamoros et al. (2009)
BPA	Esgoto sanitário	CL/EM	7,1 ng L <sup>-1</sup>	Queiroz (2011)
	Água superficial	CL/EM/E M	8,0 ng L <sup>-1</sup>	Kassotis et al. (2015)

Fonte: Da Autora (2015).

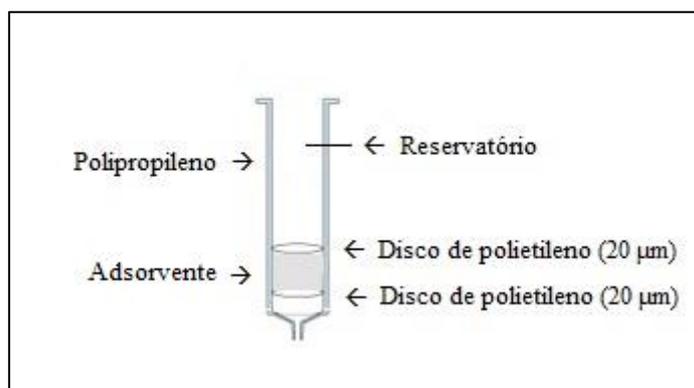
### 3.2.2 Extração em fase sólida (SPE)

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão, também conhecida como cromatografia líquida clássica. Do ponto de vista prático, a SPE, em sua forma mais simples e conhecida, comporta-se como uma cromatografia líquida empregando-se uma pequena coluna aberta, usualmente denominada cartucho de extração, a qual contém a fase sólida (denominada fase estacionária em cromatografia) (LANÇAS, 2004).

A solução contendo o analito de interesse é colocada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo – ou pressionada levemente com uma seringa ou gás – de

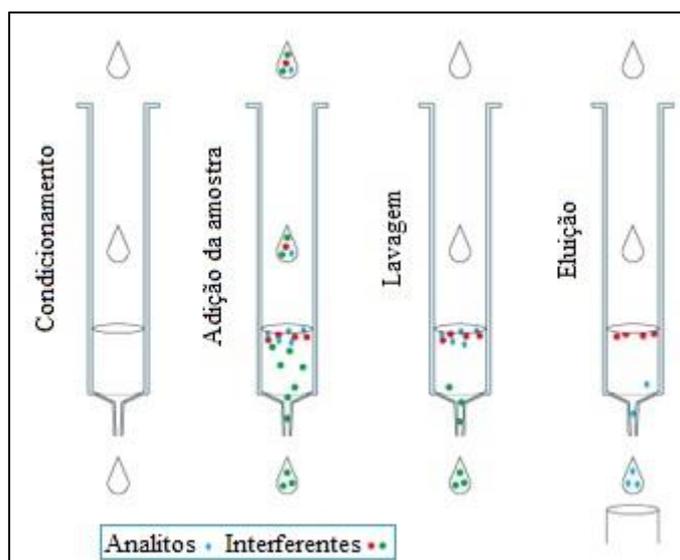
forma a percolar pelo cartucho. Depois de drenada toda a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com um pequeno volume de solvente, de forma a coletar o analito em concentração já apropriada para análise (LANÇAS, 2004). A Figura 1 ilustra um exemplo típico de um cartucho para extração em fase sólida, enquanto a Figura 2 mostra as principais etapas envolvidas na SPE quando o objetivo é isolar um composto (ou classe) presente em uma amostra complexa.

**Figura 1** – Cartucho típico empregado em SPE.



Fonte: Adaptada de Pessoa (2012).

**Figura 2** – Principais etapas empregadas em SPE visando ao isolamento de um composto (ou classe de compostos).



Fonte: Adaptada de Pessoa (2012).

Devido às baixas concentrações dos analitos encontrados nas matrizes ambientais é necessária a realização da etapa de pré-concentração da amostra, sendo a

extração em fase sólida (SPE) uma das técnicas mais utilizada para concentração dos DE (GIROTTTO et al. 2007; PESSOA et al. 2012).

A eficiência da SPE depende das propriedades físico-químicas dos compostos, adsorventes e os solventes utilizados no processo de extração, tais como: a polaridade, a acidez, basicidade e hidrofobicidade. Extrair poluentes com uma vasta gama de estruturas físicas e químicas exige uma variedade de adsorventes para ser usado, a fim de interagir devidamente com todos os compostos alvos presentes nas amostras. Para a seleção de sistema de extração é muito importante estabelecer as relações/interações entre os compostos, adsorventes e solventes de eluição. Assim, a seleção do adsorvente depende basicamente da natureza e das propriedades dos analitos na matriz, assim como a concentração inicial dos analitos, o volume de quebra, a recuperação e a capacidade de adsorção, que são importantes para a etapa de elaboração do método analítico (FONTANALS et al. 2004; REDDY et al. 2005; MOULLEC et al. 2007; BIELICKA-DASZKIEWICZ E VOELKEL, 2009).

As características físicas dos adsorventes, tais como a área superficial, o tamanho da partícula e volume dos poros são propriedades cruciais dos adsorventes (VIDAL et al. 2011; VIDAL et al. 2012). No entanto, a capacidade de extração de adsorventes no leito SPE depende também da capacidade de adsorção, volume de amostra pré-concentrada no cartucho, a natureza e as quantidades de solventes utilizados como eluentes.

Para a extração dos analitos do material da fase sólida, diversos solventes podem ser utilizados, sendo os mais comuns, metanol, acetona, acetonitrila ou ainda uma mistura dos mesmos (PESSOA, 2012).

Uma das grandes desvantagens da SPE é o volume de amostra requerido para a concentração do analito e o tempo demandado. Por exemplo, para uma concentração de 1000 vezes, é necessário um volume de 1 litro de amostra e o tempo da extração pode chegar a 3 horas (WANG et al. 2005).

A escolha do cartucho apropriado para a realização da extração é uma etapa essencial no desenvolvimento analítico. Uns dos cartuchos mais utilizando é a sílica

modificada octadecilsilano (DSC-18) como material da fase sólida (PESSOA et al. 2012, MORAIS et al. 2013). Outro material indicado é resina polimérica mista (produzida a partir dos monômeros hidrofílicos, N-vinilpirrolidona, e lipofílico, divinilbenzeno) disponível comercialmente nos cartuchos Oasis HLB da Waters (QUINTANA et al. 2004; KIM et al. 2007; PEDROUZO et al. 2009), assim como também o Strata-X™ da Phenomenex, o qual é estireno-divinilbenzeno modificado com butirolactona (VIDAL et al. 2015a).

### **3.3 Métodos de remoção de DE em matrizes ambientais**

Nos últimos anos, várias técnicas de tratamento têm sido testadas na remoção de DE em matrizes ambientais, devido ao reconhecimento de que os esgotos domésticos brutos e tratados estão entre as principais fontes de contaminação dos corpos d'água contendo esses compostos (BRANDT, 2012; PESSOA et al. 2014). Isto ocorre porque as ETEs não foram projetadas para eliminar essas substâncias, mas para reduzir sólidos, matéria orgânica e nutrientes. Mesmo assim, é possível a remoção de vários micropoluentes em ETEs, seja por meio de sorção nos lodos ativados, degradação/transformação biológica, transformações químicas, fotodegradação e volatilização, os quais irão depender da tecnologia de tratamento empregada (SOUZA, 2011).

A degradação química pode ocorrer, por exemplo, no processo de hidrólise de substâncias conjugadas dos fármacos e DE. Contudo, é desprezível na maior parte dos casos, já que os processos biológicos são muito mais importantes no fenômeno da desconjugação (CIRJA et al. 2008). Muitas vezes, a ação dos microrganismos na hidrólise de conjugados se inicia antes mesmo da entrada do esgoto na ETE (AQUINO et al. 2013).

A fotodegradação ou fotólise pode ocorrer de forma direta ou indireta. A fotodegradação direta é observada quando a molécula do microcontaminante possui uma ligação química que é clivada quando exposta e excitada pela luz (GURR e REINHARD, 2006). Na fotodegradação indireta, algumas moléculas presentes no meio são excitadas pela luz da mesma forma e, após a clivagem dessas moléculas, são formados radicais livres que podem reagir degradando os DE (GURR e REINHARD,

2006). Porém, na maioria das vezes a fotodegradação é um mecanismo desprezível para a remoção de DE em ETE devido principalmente às configurações das unidades de tratamento (VIRKUTYTE et al. 2010).

Nos sistemas compactos, a área superficial disponível para a incidência solar é pequena, sendo restrita apenas às primeiras camadas da coluna de água em unidades abertas, a exemplo de decantadores e tanques de aeração (BRANDT, 2012). Outros sistemas compactos de tratamento são cobertos, diminuindo ainda mais a importância do referido mecanismo. Contudo, a fotodegradação torna-se relevante em sistemas naturais (por exemplo, lagoas de estabilização), nas quais são empregadas grandes áreas superficiais para a incidência solar. O processo nesse caso pode ser limitado pelos períodos noturnos e pelos dias nublados.

A maioria dos DE possuem estruturas moleculares muito grandes e, por consequência, são pouco voláteis. Por esse motivo, o mecanismo de remoção desses compostos em ETE via volatilização é desprezado em praticamente todas as pesquisas no tema.

A sorção nos lodos e a degradação/transformação biológica são os mecanismos predominantes para remoção e degradação de DE em ETEs.

O termo sorção refere-se ao fenômeno de transferência de massa no qual moléculas passam de uma fase fluida (líquida ou gasosa) e tornam-se associados a uma fase sólida ou líquida. A sorção de compostos orgânicos pode ser dividida nas seguintes categorias (PIGNATELO, 2000): (i) adsorção, que é relacionada à interface entre as fases; (ii) absorção, que ocorre quando moléculas penetram na fase sólida ou líquida além da interface.

A transferência de massa na sorção de compostos presentes em meio aquoso pode ser estimada com o conhecimento do coeficiente de distribuição ou partição sólido-líquido ( $K_d$ ), definido como a relação entre as concentrações de uma substância nas fases líquida e sólida em condições de equilíbrio (AQUINO et al. 2013). No caso dos mecanismos envolvidos na sorção de microcontaminantes em uma ETE, pode-se dizer que, para um composto *i* em condições de equilíbrio entre as fases líquida e sólida,

a concentração na fase sólida ( $C_{i,S}$ ) ou a massa de  $i$  por kg de sólidos ( $C_{i,S} \cdot SS^{-1}$ ) é proporcional à concentração do composto  $i$  na fase líquida ( $C_{i,L}$ ), conforme mostra a Equação 8 (TERNES et al. 2004):

$$C_{i,S} = K_d \cdot SS \cdot C_{i,L} \quad (\text{Equação 8})$$

na qual:

$C_{i,S}$  = concentração do composto  $i$  na fase sólida ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ )

$K_d$  = coeficiente de distribuição sólido-líquido ( $\text{L kg}^{-1}$ )

$SS$  = concentração de sólidos suspensos no esgoto ou produção de lodo por litro de esgoto tratado ( $\text{kg L}^{-1}$ )

$C_{i,L}$  = concentração do composto  $i$  dissolvido na fase líquida ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Nos estudos de balanço de massa de DE em sistemas de lodos ativados, normalmente se desconsidera a liberação de sítios para a sorção devido ao processo de biodegradação (sobre a fase sólida ou no seio líquido), assumindo-se que apenas o lodo recém-gerado é disponível para o processo de sorção dos compostos que adentram continuamente o reator biológico (TERNES et al. 2004). Contudo, tal premissa é uma simplificação do modelo e pode ser aplicada ao sistema de lodo ativado porque o tempo de retenção do lodo no sistema é muito maior do que o TDH e a geração de sólidos no sistema é grande quando comparada à liberação dos sítios para a sorção. Nesse caso, o termo  $SS$  não é a concentração de sólidos totais ( $ST$ ) do lodo, mas sim a quantidade de lodo gerado por unidade de esgoto tratado.

O  $K_d$  depende das características da molécula do composto, assim como do tipo de lodo (primário, aeróbio, anaeróbio, etc.) ou sólidos suspensos em questão. Além disso, está relacionando aos processos de absorção e adsorção, conforme será abordado a seguir (TERNES et al. 2004; AQUINO et al. 2013). Ternes et al. (2004) propuseram um método rápido para a determinação do  $K_d$  para se estimar a contribuição da sorção na remoção de DE em ETE.

Por outro lado, a absorção no lodo biológico é um processo no qual as moléculas presentes em uma determinada fase fluida são transferidas para outra fase, sólida ou líquida. No caso dos microcontaminantes em um sistema de tratamento biológico,

referem-se às interações dos grupos alifáticos e aromáticos da substância presente na fase líquida com a membrana celular lipofílica dos microrganismos presentes na biomassa (lodo) ou com as frações lipídicas presentes nos sólidos suspensos (SUÁREZ et al. 2008). Portanto, a lipofilicidade ou hidrofobicidade é a principal propriedade de um microcontaminante que determina a sua capacidade de absorção nas matrizes sólidas presentes em uma ETE.

Para se quantificar o grau de lipofilicidade de uma substância, é utilizado o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ). O valor de  $K_{ow}$  corresponde ao equilíbrio de partição de um soluto entre uma fase orgânica composta por octanol e uma fase aquosa. Altos valores de  $K_{ow}$  caracterizam compostos hidrofóbicos com grande tendência para sorção em matrizes orgânicas. Normalmente o  $K_{ow}$  é expresso na forma de sua grandeza logarítmica ( $\log K_{ow}$ ).

Micropoluentes que apresentam  $\log K_{ow} < 2,5$  são caracterizados por alta hidrofilicidade e baixa tendência de absorção na biomassa e nas frações lipídicas dos sólidos suspensos. Para aqueles que apresentam o  $\log K_{ow}$  entre 2,5 e 4,0, espera-se uma tendência moderada de absorção nessas matrizes. Já os micropoluentes com  $\log K_{ow} > 4,0$  são altamente hidrofóbicos e têm um grande potencial para serem encontrados sorvidos nos sólidos presentes nos sistemas de tratamento de esgoto (AQUINO et al. 2013).

No caso da adsorção dos microcontaminantes no lodo biológico, a mesma refere-se às interações eletrostáticas dos grupos positivamente carregados dos compostos com as superfícies carregadas negativamente da biomassa ou às forças de interação de Wan der Waals dos grupos alifáticos dos microcontaminantes com as superfícies hidrofóbicas da biomassa e da matéria orgânica em suspensão. Para efeito prático nesse caso, as forças de Wan der Waals são desconsideradas por serem mais fracas do que as interações eletrostáticas, sendo determinantes no processo de adsorção por efeito da hidrofobicidade ou lipofilicidade, conforme já mencionado.

Portanto, a adsorção está relacionada com a capacidade de uma substância estar ionizada ou dissociada na fase aquosa. Moléculas ionizadas negativamente no pH do

efluente tenderão a sofrer repulsão pela biomassa carregada negativamente (SUÁREZ et al. 2008).

Logo, o potencial para a sorção dos microcontaminantes nas matrizes sólidas presentes em ETE é função do caráter lipofílico ( $\log K_{ow}$ ) e da capacidade de ionização das moléculas ( $pK_a$ ), ou seja, é baseada nas propriedades físico-químicas das moléculas. Essas estimativas são razoáveis, mas apresentam desvios do real potencial para a sorção. Muitos fármacos e DE possuem grupos funcionais polares (por exemplo, grupos carboxílicos, aldeídos e aminas), que podem interagir com grupos específicos da matéria orgânica presentes nos sólidos. Portanto, em alguns casos os valores  $\log K_{ow}$  e  $pK_a$  são inadequadas para se estimar os mecanismos de sorção nas matrizes sólidas presentes em ETE (TERNES et al. 2004). Nesses casos, o uso do coeficiente de distribuição sólido-líquido ( $K_d$ ) é mais adequado por se tratar de valores baseados em estudos experimentais (BRANDT, 2012).

A degradação biológica e transformações dos DE pode ocorrer por oxidação biológica aeróbia como no tratamento por lodo ativado, filtros biológicos, lagoas aeradas etc., ou anaerobiamente como, por exemplo, em reatores anaeróbios ou digestores de lodo. De acordo com Birket e Lester (2003), a degradação biológica ocorre a partir da atuação de enzimas intra e extracelulares dos microrganismos. Como no ambiente natural existem influências de fatores ambientais e químicos nos processos de degradação biológica de micropoluentes emergentes em ETEs, tais fatores são descritos a seguir:

- 1) O peso molecular ou o tamanho da molécula pode limitar o transporte ativo nas reações que envolvem enzimas extracelulares. Estas enzimas são excretadas das células em solução ou são liberadas quando células envelhecidas sofrem lise em condições de baixo crescimento. O processo de hidrólise, por exemplo, envolve a regulação da enzima extracelular nas células;
- 2) Moléculas com cadeias de hidrocarbonetos bastante ramificadas são menos susceptíveis à biodegradação do que as com cadeias pouco ramificadas, e cadeias mais curtas não são tão rapidamente degradadas como as cadeias mais longas, quando existem substituintes que os tornam mais resistentes à

degradação (halogênios ou substituições na posição meta do anel aromático, sulfonatos, grupos metóxi e grupos nitro);

- 3) A solubilidade pode resultar em aumento de toxicidade que resulta em dano celular ou inibição enzimática da biomassa;
- 4) Fatores ambientais influenciam no fornecimento de oxigênio dissolvido para as enzimas sensíveis ao oxigênio ou oxigênio-dependentes;
- 5) A temperatura também pode ter um efeito, uma vez que os microrganismos são geralmente mais ativos a temperaturas mais elevadas;
- 6) O pH pode influenciar, visto que são frequentemente necessárias faixas estreitas de pH para o crescimento microbiano;
- 7) A radiação solar também pode ser um fator importante para a degradação fotoquímica e também para o crescimento de microrganismos e algas, principalmente para o tratamento baseado em lagoas de estabilização;
- 8) O tempo de detenção hidráulica (TDH) elevado em ETEs pode permitir mais contato para a degradação. A biodegradação máxima ocorre em função do  $\log K_{ow}$ , e assim, a taxa de biotransformação de compostos muito hidrofóbicos requer TDH maiores para se conseguir sua degradação.

Nos processos biológicos, a eficiência de degradação vem a ser fortemente influenciada pela presença de outros macroconstituintes, o que faz com que a degradação dos DE, além de ocasional, seja apenas parcial (JOSS et al. 2006).

Técnicas fundamentadas em processos de nanofiltração e osmose reversa costumam apresentar uma elevada eficiência na remoção de PhACs (fármacos ativos). Infelizmente, o elevado custo operacional envolvido dificulta o desenvolvimento de rotinas orientadas ao tratamento de grandes volumes de resíduos (CRUZ et al. 2010).

### **3.4 Adsorção de DE em matrizes ambientais**

Sistemas fundamentados em processos de adsorção têm sido propostos como técnica promissora de remoção desses compostos em ambientes aquáticos devido ao baixo custo e elevada seletividade para adsorção de compostos específicos (FUKAHORI et al. 2011; NASCIMENTO et al. 2014), dentre os adsorventes

comumente utilizados para remoção de micropoluentes podemos citar o carbono ativado (VIDAL et al. 2015c).

Nielsen et al. (2014) estudaram a adsorção dos micro poluentes carbamazepina e sulfamethoxazol utilizando dois carvões ativados comerciais, um produzido a partir da casca do coco e outro a partir da madeira. Os autores encontraram valores de capacidade de adsorção de 1,41 e 26,55  $\text{mmol g}^{-1}$  de carbamazepina e sulfamethoxazol, respectivamente, no carbono obtido a partir da madeira e valores de 1,27 e 7,51  $\text{mmol g}^{-1}$  de carbamazepina e sulfamethoxazol, respectivamente, no carbono obtido a partir da casca do coco. Li et al. (2011) encontraram resultados similares também em carbono ativado com valores de capacidade de adsorção na faixa de 280  $\text{g g}^{-1}$ . Segundo os autores, o elevado valor de capacidade de adsorção para o composto carbamazepina está relacionada com a elevada hidrofobicidade do mesmo.

Vidal et al. (2015c) estudaram a adsorção de alguns desreguladores endócrinos em carbono ativado modificado com ácido sulfúrico. Os autores encontraram elevada capacidade de adsorção para o composto trimetoprima após modificação (0,8  $\text{mmol g}^{-1}$ ), porém para os compostos sulfamethoxazol (0,4  $\text{mmol g}^{-1}$ ) e diclofenaco (0,6  $\text{mmol g}^{-1}$ ) a capacidade de adsorção foi menor quando comparado com o carbono não modificado (1,1 e 1,5  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente). Essa perda de eficiência para os dois últimos compostos foi explicada pelo considerável aumento na hidrofobicidade do material após modificação, a qual não foi favorável para a adsorção dos compostos sulfamethoxazol e diclofenaco.

Outros materiais comumente utilizados como adsorventes na remoção de desreguladores endócrinos são as zeólitas sintéticas (CABRERA-LAFAURIE et al. 2014), materiais poliméricos (JOSEPH et al. 2011), argilas (WANG et al. 2015) e argilas pilarizadas (VIDAL et al. 2015b; CABRERA-LAFAURIE et al. 2015).

Diversas vantagens como disponibilidade abundante, baixa toxicidade, alto potencial de troca iônica, além de baixo custo, proporcionam que argilas naturais sejam utilizadas como adsorvente alternativo no tratamento de águas residuárias. As argilas comerciais possuem uma capacidade de remoção eficiente, porém limitada, devido a sua

característica hidrofílica. Logo, a pilarização das argilas tem recebido bastante atenção, uma vez que permite ampliar a aplicabilidade das argilas (SANTOS, 1989).

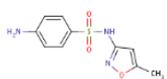
Nos últimos anos, nanoestruturas de óxido de estanho como nanotubos, nanopartículas, nanofios e nanopilares têm sido reportados na literatura devido as suas diversas aplicações e funcionalidades (GYFTOPOULOU et al. 2005; SHARMA et al. 2010; SHARMA et al. 2013). A escolha do dióxido de estanho para o processo da pilarização da argila no presente trabalho foi motivado pela sua importância tecnológica. O dióxido de estanho tem sido utilizado em diferentes estudos devido a sua capacidade de adsorver moléculas orgânicas em fase gasosa (WEBER et al. 2004; MODAL et al. 2010; MENDOZA et al. 2014). Embora o estanho já tenha sido utilizado em estudos anteriores no processo de pilarização da argila (BERRY et al. 1991; HANNUS et al. 1995; PETRIDIS et al. 1997; GYFTOPOULOU et al. 2005), pouco se sabe a respeito da contribuição de seus sítios ativos no processo adsorptivo de poluentes orgânicos.

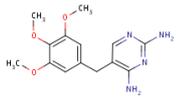
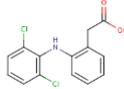
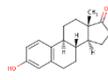
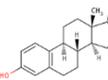
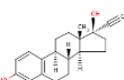
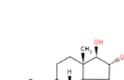
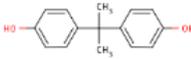
## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

Foram utilizados os seguintes padrões: hormônios (Estrona - E1 (99%), 17  $\beta$  estradiol - E2 (98%), 17  $\alpha$ -etinilestradiol - EE2 (99,4%), Estriol – E3 (97%)); Fármacos (Sulfametoxazol - SMX (98%), Trimetoprima - TMP (98%), Diclofenaco - DCF (98%) e Bisfenol A – BPA (97%) obtidos da Sigma-Aldrich. Os solventes utilizados foram: acetona, metanol e acetonitrila grau HPLC da VETEC. As propriedades físico-químicas dos DE estudados estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** – Propriedades Físico-Químicas dos Desreguladores Endócrinos estudados.

Categoria	DE	Fórmula Molecular	MM*	Solubilidade (mg. L <sup>-1</sup> a 25 °C)	logK <sub>ow</sub>	pKa	Estrutura Molecular
Fármacos	SMX	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	253,3	610	0,89	(1) 1,6 (2) 5,7	

	TMP	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	290,3	400	0,91	(1) ~3.2 (2) 6,6-7.34	
	DCF	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	296,1	2,4	4,51	4,2	
Hormônios	E1	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270,4	0,8 – 12,4	3,43	10,4	
	E2	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	272,4	3,9 -13,3	4,01	10,4	
	EE2	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	296,4	11	3,67	10,4	
	E3		288,4	441	2,45	10,4	
Plástico	BPA	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228,1	120	3,32	10,2	

\*MM – Massa Molar (g/mol); a- Ji et al. 2011; b- Chemicalize, 2014; c -Sotelo et al. 2014.

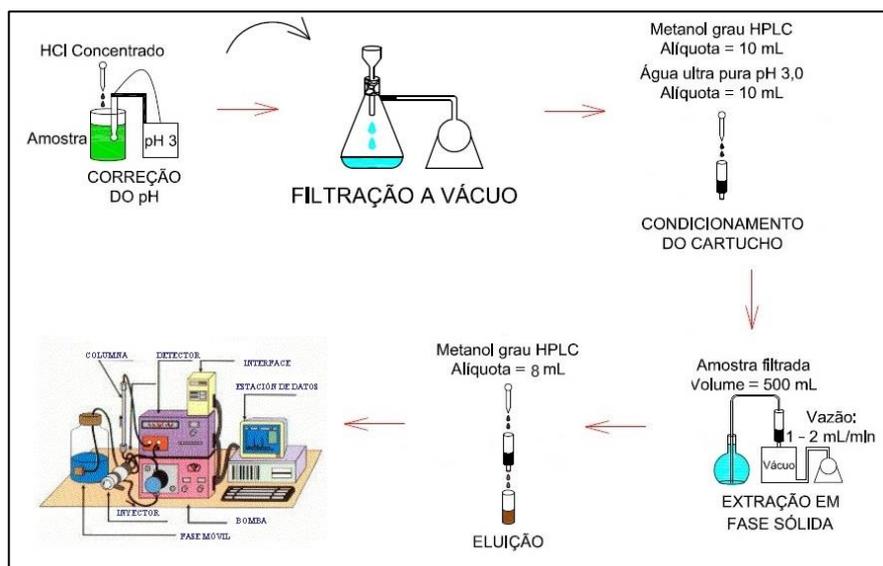
Fonte: Da Autora (2015).

A argila utilizada neste trabalho foi do tipo Montmorilonita e foi fornecida pela empresa Bentonisa do Brasil localizada em Campina Grande (PB). A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila foi de 0,108 mol/100 g a qual foi estimada utilizando o método do acetato de amônio (VIDAL et al. 2012).

## 4.2 Desenvolvimento do método analítico

A metodologia de pré-concentração utilizada para determinação dos DE em efluentes de estação de tratamento foi adaptada de Pessoa (2012), sendo realizada em quatro etapas: acidificação da amostra → filtração à vácuo → extração em fase sólida do filtrado → análise do eluato em HPLC-DAD (Figura 3).

**Figura 3-** Metodologia de pré-concentração utilizada para determinação dos DE.



Fonte: Adaptada de Pessoa (2012).

As etapas do método analítico serão mais detalhadas nos itens a seguir.

#### 4.2.1 Etapa de Filtração da amostra ambiental

Durante a etapa de filtração, um volume de 500 mL das amostras foi filtrado utilizando um sistema com bomba à vácuo e papel de filtro de fibra de vidro com diâmetro 47 mm e porosidade 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore) (Figura 4).

**Figura 4** - Bomba à vácuo utilizado na etapa de filtração.

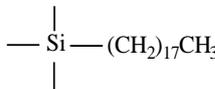
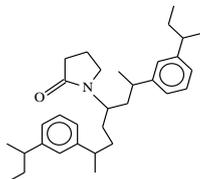
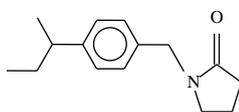


Fonte: Da Autora (2015).

#### 4.2.2 Etapa de extração em fase sólida

Os seguintes cartuchos comerciais foram utilizados nesta pesquisa: Sílica modificada (octadecilsilano) - DSC-18 (Supelco) e dois cartuchos poliméricos, um divinilbenzeno-N-vinilpirrolidona - Oasis<sup>®</sup> HLB (Waters) e um estireno-divinilbenzeno modificado com butirolactona - Strata-X<sup>™</sup> (Phenomenex). As propriedades físico-químicas dos cartuchos estão presentes na Tabela 4.

**Tabela 4** – Propriedades Físico-Químicas dos cartuchos de SPE.

Parâmetros	DSC-18	Oasis <sup>®</sup> HLB	Strata <sup>™</sup> -X
Area Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	463	823	818
Diâmetro do poro (Å)	73,0	82,0	88,0
Volume de poro (mL g <sup>-1</sup> )	0,850	1,34	1,26
Tamanho da partícula (µm)	53	30,3	28
Massa do adsorvente (mg)	500	200	200
Natureza do adsorvente	Sílica	Polímero	Polímero
Grupo Funcional			

Fonte: Da Autora (2015).

Para a realização da etapa de extração dos analitos foi empregado o processador manual Vacuum Manifold (modelo Speed Mate 12; da marca Applied Separations), conforme ilustrado na Figura 5, o qual era conectado a uma bomba de vácuo (modelo VP-24; marca MFS) que mantinha um fluxo médio de 1,5 - 2 mL min<sup>-1</sup>. O fluxo foi mantido com o auxílio de reguladores de fluxo (marca: Embramed).

**Figura 5** - Vacuum Manifold utilizado na etapa de extração.



Fonte: Da Autora (2015).

#### 4.2.3 Etapa de determinação dos DE presentes na amostra

A identificação e quantificação dos compostos presentes no eluato (extrato obtido após eluição do cartucho de SPE) foram realizadas utilizando-se um cromatógrafo líquido Shimadzu (20A Prominence) (Figura 6) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (215 nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), desgaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4  $\mu$ m), com eluição por gradiente (Acetonitrila/HCl 0,1%): aumento de 10 até 100% de acetonitrila em 10 minutos, retornando a 10% em 4 minutos. O fluxo inicial foi de 1,0 mL min<sup>-1</sup> e após 5 minutos de corrida o fluxo foi aumentado para 2,0 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 20  $\mu$ L.

**Figura 6** - Cromatógrafo Líquido utilizado na detecção dos compostos.



Fonte: Da Autora (2015).

### 4.3 Otimização da etapa de extração em fase sólida

Como forma de otimização da metodologia analítica para concentração de DE presentes em efluentes de ETEs por meio da extração em fase sólida (SPE) foi realizado estudo do tipo de material adsorvente do cartucho.

Foi realizado estudo de eficiência dos três cartuchos comerciais citados anteriormente (seção 4.2.2), a fim de selecionar o cartucho mais eficiente para determinação dos DE, a avaliação dos cartuchos foi realizada em termos de: volume de quebra (volume do *breakpoint*), capacidade de adsorção e recuperação.

O experimento foi realizado como descrito a seguir: 1 L de solução multicomponente dos DE estudados, na concentração em torno de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de cada composto (para alguns compostos os valores reais de concentração variaram devido à solubilidade dos compostos em água), foi bombeada com fluxo ascendente de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  para o cartucho de SPE (previamente condicionado com 10 mL de metanol e 10 mL de solução de ácido clorídrico  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). A temperatura utilizada foi a ambiente ( $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o pH utilizado para este estudo foi 2, uma vez que estudos anteriores determinaram que esse é o pH ideal para pré-concentração dos compostos utilizados no presente trabalho, uma vez que favorece as estruturas moleculares da maioria dos compostos estudados (GIROTTI et al. 2007; SOUZA, 2011; PESSOA, 2012).

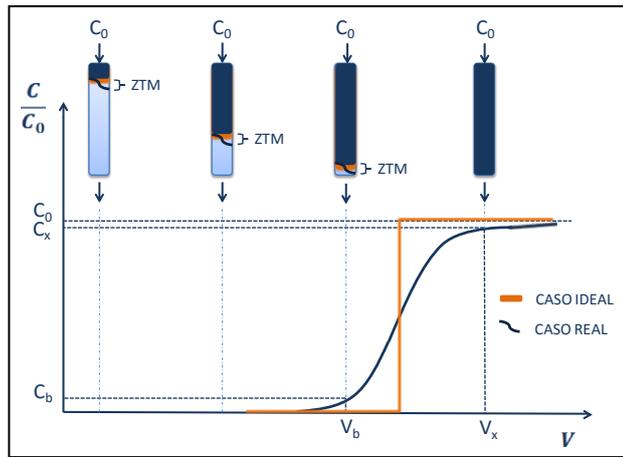
Foram coletadas alíquotas de 10 mL na saída do cartucho a cada 10 minutos e as mesmas eram injetadas (20  $\mu\text{L}$ ) em HPLC-DAD, a fim de determinar as concentrações de saída dos DE ao longo do volume de amostra percolada pelo cartucho.

A partir desses dados foi possível construir as curvas de ruptura, as quais são a relação entre a concentração final na saída do cartucho e a concentração inicial ( $C/C_0$ ), assim como os parâmetros de retenção, onde estão inclusos volume de quebra e capacidade de adsorção.

Uma curva de ruptura ideal é ilustrada na Figura 7, na qual  $C_0$  é a concentração inicial afluyente à coluna de adsorção (cartucho SPE). O ponto de ruptura (*breakpoint*)

$(C_b, V_b)$  acontece quando a concentração de saída é igual a 5% de  $C_o$ , sendo assim  $V_b$  é o volume de ruptura ou volume de quebra, após o qual o adsorvente já começa a perder eficiência de adsorção. A coluna atingiu completa saturação, quando a concentração  $C_x$  aproxima de  $C_o$ . A região do gráfico entre  $C_x$  (ponto de exaustão) e  $C_b$  (*breakpoint*) é chamada de zona de transferência de massa (ZTM) e o tempo para estabilizar a ZTM é chamado de  $t_x$  e pode ser calculado pela Equação 1 (BIELICKA-DASZKIEWICZ e VOELKEL, 2009; SOUSA et al. 2010; NASCIMENTO et al. 2014).

**Figura 7** – Curva de ruptura ideal.



Fonte: Nascimento et al. 2014.

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:  $F_m$  é o fluxo em  $\text{mL min}^{-1}$  e  $V_x$  é o volume de exaustão.

O tempo requerido para movimentar a ZTM ao longo da coluna é chamado de  $t_\delta$  e dado pela Equação 2, já o tempo requerido para a formação total da ZTM até final da coluna,  $t_f$  é dado pela Equação 3.

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad (\text{Equação 2})$$

$$t_f = (1 - F)t_\delta \quad (\text{Equação 3})$$

onde:  $F$  é capacidade de adsorção fracional e é dado pela Equação 4 o percentual de saturação é obtido pela equação 5.

$$F = \int_{V_b}^V \frac{(C_o - C)d_v}{C_o(V_x - V_b)} \quad (\text{Equação 4})$$

$$\%S = \left[ 1 - \left( \frac{\delta(F-1)}{D} \right) \right] \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

onde:  $\delta$  é o comprimento da ZTM (cm), D é a profundidade do adsorvente (cm).

A capacidade de adsorção dos compostos nos cartuchos de SPE, desconsiderando a porosidade, é dada pela Equação 6 (COONEY, 1998):

$$Q = \frac{C_o \times V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left( 1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (\text{Equação 6})$$

onde:  $m_s$  é a massa de adsorvente utilizada.

Foram realizados testes do coeficiente de correlação bivariada de Pearson (r) a fim de identificar a correlação linear entre os parâmetros de adsorção e as propriedades físico-químicas do adsorvente e DE.

Os dados foram obtidos através do teste de Spearman, utilizando o programa estatístico SPSS 17.0 (SPSS para Windows, Chicago, IL). Diferenças foram consideradas significativas para  $p < 0,05$ .

#### **4.4 Validação do método analítico**

Após otimização do método analítico procedeu-se para a etapa de sua validação. Para validação do método analítico envolvido na análise das amostras ambientais (efluente de ETE) contendo os DE, recorreu-se aos parâmetros tais como: seletividade, linearidade, sensibilidade, limite de quantificação, limite de detecção, precisão e exatidão.

Devido à inexistência de sistemas de validação que assegurem a confiabilidade dos procedimentos analíticos adotados para a determinação dos DE, a validação do método analítico foi realizada seguindo os critérios de documentos usualmente utilizados (ANVISA, 2003; INMETRO, 2011) e literatura científica (RIBANI et al. 2004; HUBER, 2007).

#### **4.4.1 Seletividade**

A seletividade do método foi obtida por comparação da matriz ambiental e da matriz ambiental adicionada dos analitos com concentrações conhecidas, a fim de verificar a existência de algum interferente na matriz ambiental, ou seja, alguma substância que elua no mesmo tempo de retenção dos compostos de interesse (coeluição), para isso foram utilizados os tempos de retenções, espectros de absorção e pureza dos picos.

#### **4.4.2 Linearidade**

Para comprovar a linearidade do método analítico foram construídas curvas de calibração com oito níveis de concentrações dos DE estudados, sendo a faixa de trabalho entre 0,05 e 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , faixa essa ideal tendo em vista as concentrações que esses compostos normalmente são encontrados nos efluentes de estação de tratamento e os LD e LQ do método analítico utilizado.

As curvas analíticas obtidas por padronização externa com superposição da matriz foram analisadas em triplicatas e a linearidade foi avaliada pelo método de regressão linear, sendo calculado o coeficiente de correlação linear (R), devendo este apresentar um valor igual ou superior a 0,99, recomendando pela ANVISA (ANVISA, 2003).

#### **4.4.3 Sensibilidade**

A sensibilidade foi expressa pela inclinação da curva de calibração obtida por regressão linear, conforme Equação 7 e foi determinada simultaneamente aos testes de linearidade.

$$S = \frac{dx}{dc} \quad (\text{Equação 7})$$

onde: S é a sensibilidade; dx é a variação da resposta e dc é a variação da concentração.

#### 4.4.4 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) podem ser determinados por três maneiras diferentes: método visual, método de relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros na curva analítica. Selecionou-se inicialmente o método visual, realizando-se injeções de soluções padrões com diferentes concentrações. Após chegar a um valor aproximado do limite de detecção, foi aplicado o procedimento analítico para calcular o LD e LQ, a partir do método baseado em parâmetros da curva analítica, uma vez que esse método é considerado de maior confiabilidade, pois leva em consideração o intervalo de confiança da regressão linear (RIBANI et al. 2004). LD e LQ foram calculados utilizando as Equações 8 e 9, respectivamente.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 8})$$

onde: s é a estimativa do desvio padrão da resposta, que pode ser a estimativa do desvio padrão do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e S é a inclinação (“*slope*”) ou coeficiente angular da curva analítica.

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Equação 9})$$

onde: s e S foram definidos na equação anterior;

#### 4.4.5 Precisão

A precisão é geralmente expressa como desvio padrão absoluto (s) ou desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV, %). A

precisão foi avaliada a partir dos valores referentes a repetibilidade com amostra do branco (INMETRO, 2011).

Em métodos de análise de traços ou impurezas são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. O “s” e o “CV” podem ser obtidos utilizando-se a Equação 10 e a Equação 11, respectivamente (ANVISA, 2003).

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{Equação 10})$$

onde:  $\bar{x}$  é a média aritmética de um pequeno número de medições;  $x_i$  é o valor individual de uma medição;  $n$  é o número de medições.

$$CV(\%) = \left(\frac{s}{\bar{x}}\right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 11})$$

#### 4.4.6 Exatidão

A exatidão foi estimada por meio dos estudos de recuperação (Rec, %), o qual foi realizado utilizando o cartucho Strata-X (selecionado na etapa de otimização do método), em três níveis de concentrações diferentes de DE em amostras de efluente de estação de tratamento de esgoto: 0,05; 0,1 e 1  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Os estudos de recuperação foram realizados em triplicata para cada concentração. A recuperação dos DE foi realizada utilizando 8 mL de metanol como eluente. Os valores de Rec (%) foram obtidos utilizando equação 12.

$$Rec (\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 12})$$

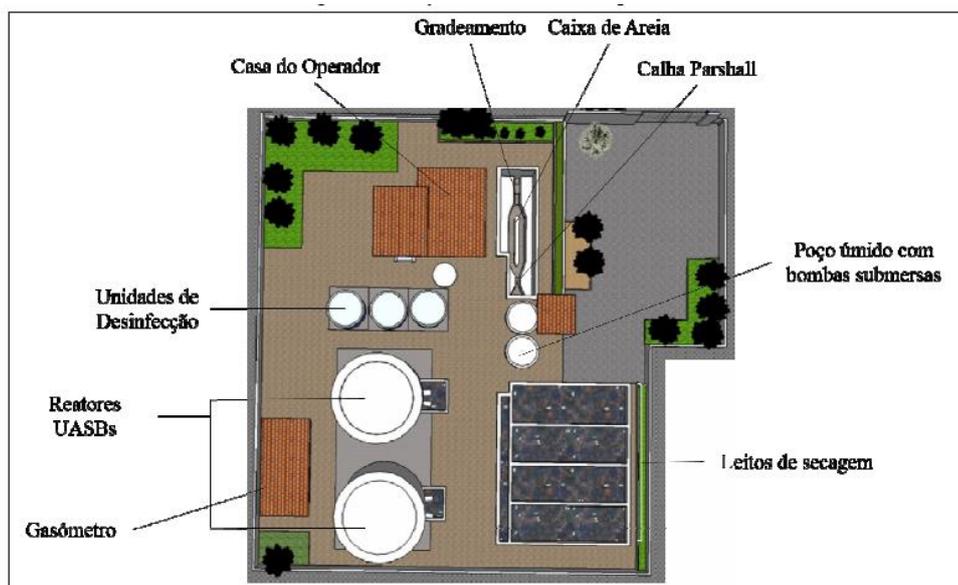
onde: Rec (%) é o percentual de recuperação do analito adicionado;  $C_1$  é a concentração determinada na amostra adicionada;  $C_2$  é a concentração determinada na amostra não adicionada, no caso de amostra sintética isenta do analito (branco);  $C_3$  é a concentração adicionada do analito (teórica).

#### 4.5 Monitoramento dos DE em estações de tratamento de esgotos sanitários

As coletas das amostras ambientais foram realizadas a partir do mês de agosto de 2013 na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Aracapé III, localizada no município de Fortaleza, Ceará, Brasil (3°50'2,29"S; 38°35'1,99"O), no bairro Aracapé e ETE Novo Mondubim II, no bairro pequeno Mondubim, as quais possuem como tecnologia de tratamento reatores de manto de lodo e fluxo ascendente (UASB) seguidos de cloração.

A ETE Aracapé III é composta por dois reatores UASB, construídos em fibra de vidro, com volume de 120 m<sup>3</sup> cada e capacidade média de tratamento de até 8,9 L/s (32 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>), projetada para atender a um conjunto habitacional com população de 6.145 habitantes. Além destes reatores, esta ETE possui uma estação elevatória com duas bombas submersas de 5 CV cada, uma unidade de desinfecção, leitos de secagem, unidades de tratamento de odores composta por dois *schrubers* operados com solução de hipoclorito de cálcio, casa de gerador com uma unidade de geração a diesel de 25 CV, além de uma estrutura para abrigo do gasômetro e outra para abrigo de uma motobomba a biogás. As Figuras 8 e 9 a seguir apresentam o layout e imagem *in loco* da estação, respectivamente.

**Figura 8** – Layout da ETE Aracapé III.



Fonte: Araújo (2014).

**Figura 9** - ETE Aracapé III – a) reatores anaeróbios, b) leitos de secagem, c) unidades de desinfecção, d) gasômetro.



Fonte: Araújo (2014).

A ETE Novo Mondubim II é composta por tratamento preliminar (grade), poço de sucção, bombas submersíveis, com 1 módulo de reator UASB e tanque de cloração. A ETE foi inicialmente projetada para atender um conjunto habitacional com população de 3.250 habitantes. No ano de 2008 foi elaborado um projeto de ampliação da rede de distribuição para um acréscimo de 667 habitantes e vazão média de  $1,27 \text{ L s}^{-1}$ . Somando o projeto inicial e a ampliação em 2008 resultou-se em uma vazão média total de projeto de  $7,47 \text{ L s}^{-1}$ .

Durante as coletas das amostras foram utilizados recipientes de alumínio com volume de 10 litros, sendo transferidos para frasco de vidro âmbar os quais continham 10 mL de formaldeído por litro de amostra para impedir a biodegradação dos analitos de interesse. Foi utilizado um amostrador automático da marca ISCO serie 6712 (Figura 10), o qual permitiu realizar a coleta composta do afluente e efluente. A eficiência da tecnologia calculada segundo a Equação 13.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(\text{Conc.Afluente} - \text{Conc.Efluente})}{\text{Con.Afluente}} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

**Figura 10** – Amostrador automático utilizado na coleta de amostra.



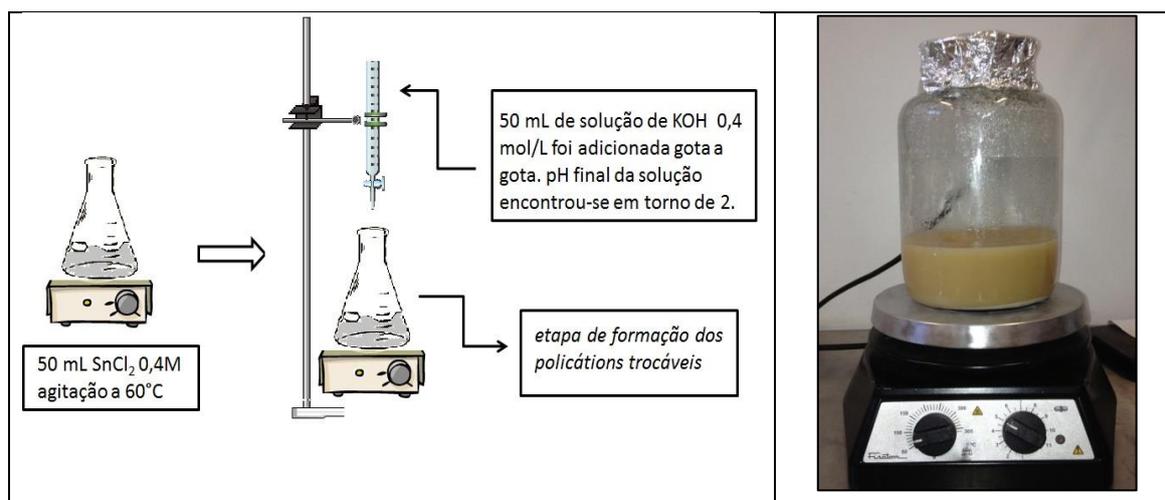
Fonte: <http://www.clean.com.br/site/isco-serie-6712>, acessado em 30 abril, 2015.

#### **4.6 Pilarização da argila**

O agente pilarizante foi preparado seguindo metodologia adaptada de Petridis e Bakas, 1997. Inicialmente, um volume de 50 mL de solução de cloreto de estanho ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi mantido em agitação até atingir temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . Logo após, 50 mL de solução de  $\text{KOH}$   $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  foram adicionados gota a gota à solução aquecida de  $\text{SnCl}_2$ , até que um pH final da solução em torno de 2 era obtido.

5,0 g da argila, na sua forma natural, foram deixadas por alguns instantes (até solução atingir  $60^\circ\text{C}$ ) em agitação com 400 mL de água destilada, a seguir foram adicionados 100 mL do agente pilarizante e deixado mais 24 horas em agitação a  $60^\circ\text{C}$  (Figura 11). Após a reação, a argila foi filtrada, lavada e depois calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 3 h para estabilização dos pilares.

**Figura 11** – Reação de pilarização (argila em contato com o agente pilarizante).



Fonte: Da Autora (2015).

## 4.7 Caracterização das argilas

Para uma melhor compreensão da ação do adsorvente assim como o melhor conhecimento dos caminhos da reação, a quantidade e a natureza dos sítios ativos, é essencial utilizar técnicas de caracterização que permitam sua detecção e determinação.

As argilas (pilarizada e não-pilarizada) foram submetidas a testes de caracterização por diferentes técnicas, objetivando melhor compreensão de sua estrutura, em particular da natureza e da quantidade de seus sítios ativos. As técnicas utilizadas neste trabalho para caracterização das argilas serão detalhadas nos subitens a seguir.

### 4.7.1 Espectroscopia no Infravermelho

A fim de identificar os principais grupos funcionais presentes nas superfícies dos adsorventes foram realizadas análises na região espectral do infravermelho. Esta técnica consiste de uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem as bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro Nicolet Magna-IR 830 utilizando o método de refletância total atenuada. As análises foram realizadas nas amostras em pó, sem adição de KBr, pelo laboratório de Química Ambiental da The City College of New York, USA.

#### **4.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica eficiente para determinar o tamanho e a forma de partículas suportadas, mas pode também gerar informações da composição das partículas através da análise da energia dos Raios-X produzidos pela interação dos elétrons com a matéria.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento Zeiss Supra 55 com resolução de 5 nm a 30 kV. As amostras foram previamente secas e metalizadas com ouro, no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da The City College of New York.

#### **4.7.3 Difração de Raios-X (DRX)**

Dentre as várias técnicas de caracterização de sólidos, a difração de Raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em argilominerais. Isto é possível porque nestes materiais os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de Raios-X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química, portanto, não poderia ser utilizada para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais. Por outro lado, na caracterização de argilas, o elevado teor de quartzo da amostra e sua facilidade de orientar-se resultam em picos bem definidos e de grande intensidade desta fase cristalina, prejudicando muitas vezes a identificação e caracterização das demais fases.

O equipamento utilizado foi um difratômetro (Philips X'Pert X-ray diffractometer) com uma radiação CuK $\alpha$   $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  para a fase cristalina, com potência de 1600 W (40 kV, 40 mA). As análises foram realizadas pelo laboratório de Raios-X da The City College of New York, USA.

Para estimar o tamanho das partículas de cristais muito pequenos da argila, a fórmula de Scherrer foi utilizada (Equação 14) (LANGFORD E WILSON, 1978).

$$L = \frac{\beta\lambda}{b \cos \theta} \quad (\text{Equação 14})$$

onde:  $\beta$  é um coeficiente que depende da forma do cristalino. Para partículas em que não se conhece a forma do cristalino, utiliza-se o valor de 0,9;  $b$  é a largura a meia altura do pico de difração;  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado do Raio-X;  $L$  é a dimensão do cristalino.

#### **4.7.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

Com o objetivo de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente foi realizada análise de fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda. A técnica consiste em incidir em feixe Raios-X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas do átomo), que são características para cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um cristal analisador (de acordo com lei de Bragg) e captadas por um detector (CIENFUEGOS E VAITSMAN, 2000).

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda (modelo ZMS Mini II, Rigaku) pelo Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

#### 4.7.5 Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

Através das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> determinou-se as características texturais das argilas antes e depois da modificação. As isotermas de nitrogênio foram medidas a -196 °C usando equipamento *Surface area and porosity analyzer* (micromeritics ASAP 2020). Antes de cada medida as amostras foram degasadas a 120 °C a vácuo de 4 mmHg. A área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) foi calculada a partir das isotermas pela técnica de BET (BRUNAUER et al. 1938). A distribuição dos poros (PSD) foi calculada utilizando o método BJH, descrito por Barret, Joyner e Halenda (1951). As análises foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental da The City College of New York, USA.

#### 4.7.6 Titulação Potenciométrica

A medida do potencial zeta é um indicador importante da carga elétrica da superfície de materiais macroscópicos ou particulados. Em adsorção essa medida é importante para o conhecimento do intervalo de pH na qual a carga elétrica da superfície do material é negativa, positiva e nula. A concentração do íon determinante do potencial na qual o potencial zeta é zero é definida como potencial de carga zero, pHzpc.

As medidas das titulações potenciométricas foram realizadas em um equipamento DMS Titrimo 716 automatic titrator (Metrohm) no Laboratório de Química Ambiental da The City College of New York, USA.

As medidas foram realizadas da seguinte maneira, 0,05 g do adsorvente foram adicionadas a 25 mL de solução de NaNO<sub>3</sub> 0,01 M em um container mantido a 25 °C sob agitação, em ambiente inerte durante aproximadamente doze horas. Após período, deu-se início a titulação com NaOH 0,1 M numa faixa de pH de 3 a 10 nas amostras previamente acidificadas (SEREDYCH e BANDOSZ, 2011).

Os dados experimentais foram transformados em isoterma de ligação de prótons,  $\vartheta$ , a qual representa o total de sítios protonados, os quais são relacionados a distribuição de pKa utilizando equação integral (JAGIELLO e BANDOSZ, 1994). A solução para

essa equação foi obtida utilizando procedimento numérico segundo literatura (CONTESCU E JAGIELLO, 1993; JAGIELLO e BANDOSZ, 1994; JAGIELLO, 1994; SEREDYCH e BANDOSZ, 2011).

## **4.8 Adsorção em batelada**

### **4.8.1 Eficiência de adsorção em argilas pilarizadas**

A fim de comparar a eficiência de remoção dos DE nas argilas antes e após pilarização foi realizado estudo inicial das capacidades de adsorção - estudo em batelada. Os testes foram realizados da seguinte maneira: 150 mg dos adsorventes foram adicionados aos frascos de vidros contendo 40 mL de efluente real (efluente da ETE Aracapé filtrada). A solução padrão dos sete DE foi adicionada ao efluente real a fim de se obter concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  dos contaminates na solução; o pH foi ajustado para 3 utilizando HCl 0,1 M. Os frascos foram agitados em incubadora rotatória a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 horas a 300 rpm. Após 24 horas, as amostras foram filtradas e o filtrado foi analisado no sistema HPLC. A capacidade de adsorção (Q) foi calculada utilizando Equação 15.

$$Q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{w} \quad (\text{Equação 15})$$

onde: Q é a quantidade de DE adsorvida em mg por g de adsorvente, V é o volume da solução (L),  $C_0$  é a concentração inicial de DE ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração final de DE ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e w é a massa do adsorvente (g).

### **4.8.2 Planejamento Fatorial**

Devido aos resultados obtidos no teste inicial de adsorção com as argilas (pilarizada e não pilarizada), item 5.6, foi selecionada a argila pilarizada para realização do planejamento fatorial.

Para o planejamento fatorial foi utilizado o software (STATGRAPHICS Centurion, StatPoint technologies, Inc, VA 20186, USA) consistindo de  $32 + 3$  (pontos centrais), sendo os experimentos realizados em duplicata e os pontos centrais em

triplicata. A fim de determinar os fatores que influenciaram na adsorção dos DE na argila pilarizada e investigar a variação dos efeitos nos vários parâmetros, o planejamento fatorial completo foi escolhido para este trabalho. Foram variados cinco fatores: pH, massa do adsorvente, concentração inicial dos DE, velocidade de agitação e temperatura em dois níveis e ponto central como ilustrado na Tabela 5. Análise de variância (ANOVA) foi realizada a fim de determinar significâncias ( $P < 0.05$ ) entre os tratamentos aplicados.

**Tabela 5** – Faixa experimental e níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial.

Fatores	Símbolo	Níveis		
		-1	0	+1
Temperatura (°C)	A	25	45	65
Agitação (rpm)	B	100	200	300
Concentração Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	C	5	55	105
Massa de adsorvente (mg)	D	100	200	300
pH	E	3	6	9

Fonte: Da Autora (2015).

Com base nos resultados ótimos das variáveis de adsorção (pH, temperatura, agitação, concentração inicial dos DE e massa do adsorvente) obtidos no planejamento fatorial, os mesmos foram fixados para os testes de isoterma e cinética de adsorção.

#### 4.8.3 Cinética de adsorção

A fim de estudar a taxa de remoção dos DEs na solução a ser tratada em relação ao tempo de contato, assim como determinar os mecanismos de adsorção presentes no sistema estudado foi realizado estudo de cinética de adsorção. Frascos de 125 mL contendo 300 mg da argila pilarizada foram colocados em contato com 40 mL de efluente real dopado com os compostos em sistema multicomponente em pH 3 sob agitação de 300 rpm em incubadora rotatória a temperatura de 25 °C. Durante a agitação, 20 µL do sobrenadante foram coletadas nos intervalos de tempo de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 horas. Logo depois de coletadas, as amostras foram imediatamente analisadas em HPLC-DAD. Os dados experimentais obtidos do ensaio cinético foram

ajustados aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem (Equação 16), pseudo-segunda ordem (Equação 17) e difusão intrapartícula (Equação 18).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (\text{Equação 16})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 17})$$

$$q_t = K_d \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 18})$$

onde:

$q_e$ : Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg adsorvato/ g adsorvente).

$q_t$ : Quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg adsorvato/ g adsorvente).

$K_1$ : Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min)

$K_2$ : Constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

$K_d$ : Constante da velocidade para difusão dentro da partícula ( $\text{g/mg min}^{0,5}$ )

$C$ : Constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ )

#### 4.8.4 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase líquida e nas partículas dos adsorventes em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionadas à concentração do soluto na fase sólida  $Q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em função da concentração do soluto na fase líquida  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) foram descritas utilizando os modelos monocomponentes de Langmuir (Equação 19), Freundlich (Equação 20) e o modelo multicomponente de Langmuir (Equação 21).

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{Equação 19})$$

onde:

$q_e$  quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

$q_{\max}$  capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

$C_e$  concentração no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);

$K_L$  constante de equilíbrio (L mg<sup>-1</sup>).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 20})$$

onde:

$q_e$  quantidade de soluto adsorvido (mg g<sup>-1</sup>);

$C_e$  concentração de equilíbrio em solução (mg L<sup>-1</sup>);

1/n Constante de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície;

$K_f$  constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L mg<sup>-1</sup>).

$$q_i = \frac{Q_{\max} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (\text{Equação 21})$$

onde:

Para  $i = 1, 2, \dots, n$  onde  $i$  e  $j$  representam os compostos.

$Q_{\max}$ ,  $K_i$  e  $K_j$ : constante de capacidade de Langmuir em sistema monocomponente.

$C_i$ : concentração final do soluto no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>),

A soma dos quadrados dos erros (SQE) (Equação 22) é a função erro mais utilizada na literatura. SQE fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (GUNAY, 2007).

$$\sum (q_e - q_{cal})^2 \quad (\text{Equação 22})$$

onde:

$q_e$  é a capacidade de adsorção experimental obtida pelos estudos em batelada;

$q_{cal}$  é a capacidade de adsorção estimada pelo modelo teórico.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 300 mg de adsorvente em frascos de vidro de 125 mL contendo 40 mL da solução multicomponente dos DEs e monocomponente numa faixa de concentração de 0,5-60 mg L<sup>-1</sup>, em pH 3,0 sob agitação de 300 rpm. Os frascos foram mantidos sob agitação durante 7 horas até atingirem o equilíbrio em temperatura 25 °C e em seguida, as concentrações residuais (em equilíbrio) foram analisadas.

#### **4.8.5 Regeneração do adsorvente**

Foi realizado estudo de regeneração do material a fim de verificar a eficiência do mesmo ao passar por ciclos de adsorção.

Foram estudados 3 ciclos de adsorção em batelada e para cada ciclo, foram utilizados 40 mL de solução contendo os DEs (multicomponente) em concentração de 40 mg.L<sup>-1</sup> utilizando 250 mg da argila pilarizada. A argila depois de adsorvida era então regenerada com 10 mL de metanol sob agitação de 300 rpm em temperatura ambiente durante 6 horas, a fim de recuperar os compostos adsorvidos no material sólido. A solução de metanol contendo os DE recuperados a cada ciclo era analisada no HPLC/DAD e o percentual de recuperação era então calculado utilizando a Equação 12.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Otimização da etapa de extração em fase sólida**

Nos trabalhos reportados na literatura, diversos são os fatores considerados para otimização do processo de extração em fase sólida de compostos orgânicos dissolvidos em meio aquoso. Dentre eles se encontram o tipo de material adsorvente, o volume da amostra, o volume e a composição do solvente de eluição, a temperatura da extração, o pH e a quantidade de sais dissolvidos na amostra (FONTANALS et al. 2004). Para este trabalho, no entanto, foi estudado na etapa de otimização no método analítico, a eficiência/seleção do tipo de material adsorvente no cartucho SPE. Foram testados três adsorventes comerciais: uma sílica modificada (octadecilsilano)-DSC-18, dois polímeros, um divinilbenzeno-N-vinilpirolidona - Oasis® HLB e um estireno-divinilbenzeno modificado com butirrolactona - Strata™-X. A avaliação/eficiência dos cartuchos estudados foi realizada utilizando os seguintes parâmetros: volume de quebra, capacidade de adsorção e recuperação, os quais serão mais detalhados nos subitens a seguir.

#### **5.1.1 Eficiência dos cartuchos usando SPE**

Os valores das capacidades de adsorção dos cartuchos são mostrados na Tabela 6, os mesmos foram determinados utilizando a Equação 6 para  $C/C_0 = 0,5$ . Os resultados mostraram que as eficiências de capacidade de adsorção dos cartuchos Oasis e Strata-X foram superiores a encontrada para o cartucho C-18.

É possível observar (Tabela 6) que o cartucho Strata-X é o mais eficiente, em termos de capacidade de adsorção, com valores de  $Q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de 2,85 (Sulfamethoxazol); 18,35 (Trimetoprima); 17,09 (Diclofenaco); 6,59 (Estrona); 3,5 ( $17\beta$ -estradiol) e 6,34 (Bisfenol-A).

Para todos os compostos estudados, as melhores eficiências dos cartuchos com SPE, utilizando a capacidade de adsorção como parâmetro-resposta, corresponderam aos maiores percentuais de recuperação.

**Tabela 6** – Valores de capacidade de adsorção e recuperação dos cartuchos.

Cartuchos	Compostos	Q (mg g <sup>-1</sup> )	Recuperação (%) n=3
C18	SMX	0,771	0,35
	TMP	6,867	21,69
	DCF	6,052	18,00
	E1	4,208	52,13
	E2	1,233	39,49
	BPA	3,919	6,09
Oasis	SMX	4,165	37,46
	TMP	20,424	73,77
	DCF	17,266	158,90
	E1	9,244	174,49
	E2	3,294	141,70
	BPA	9,681	80,29
Strata	SMX	2,854	50,02
	TMP	18,352	82,66
	DCF	17,088	171,14
	E1	6,588	183,32
	E2	3,506	145,65
	BPA	6,339	82,31

Fonte: Da Autora (2015).

De acordo com os resultados da Tabela 6, a capacidade de adsorção dos compostos nos cartuchos seguiu a ordem:

Para o cartucho C-18 → Trimetoprima > Diclofenaco > Estrona > Bisfenol A > 17 β-estradiol > Sulfamethoxazol.

Para cartucho Oasis → Trimetoprima > Diclofenaco > Bisfenol A > Estrona > Sulfamethoxazole > 17 β-estradiol.

Para o cartucho Strata X → Trimetoprim > Diclofenaco > Estrona > Bisfenol A > 17  $\beta$ -estradiol > Sulfamethoxazol.

Por outro lado, pode-se notar que a capacidade de adsorção dos cartuchos para os fármacos e Bisfenol A, seguiu a ordem: Oasis > Strata-X > C18, já para hormônios a ordem foi Strata-X > Oasis > C18.

Os cartuchos Oasis e Strata mostraram bons resultados de recuperação (70-120 %), com exceção do fármaco sulfametoxazol (37-50 %). Já o cartucho C-18, não mostrou bons resultados de recuperação com valores variando de 0,35 a 52,13%, mostrando-se ineficiente para pré-concentração dos compostos estudados.

Em relação ao estudo de recuperação com o cartucho Strata, resultados de 50 (Sulfamethoxazol); 83 (Trimetoprima); 171 (Diclofenaco); 183 (Estrona); 14 (17 $\beta$ -estradiol) e 82 (Bisfenol-A) foram obtidos, indicando satisfatória eficiência de pré-concentração (Tabela 6). Entretanto, uma explicação plausível para os elevados valores de recuperação com o referido cartucho, para Diclofenaco e Estrona não é dada, possivelmente isso ocorreu devido ao efeito matriz, efeito memória ou erros indeterminados.

Diversos pesquisadores têm estudado a eficiência de recuperação de DE usando SPE, por exemplo, Huang et al. (2011) estudaram vários tipos de cartuchos de SPE (LC-18, Oasis HLB, Sep-Pak C18 e ENVITM-18) para a avaliação da eficiência da extração de DE (estrona, 17  $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e estriol) em água, na concentração de 1 mg L<sup>-1</sup>, utilizado 10 mL de acetona como solvente de eluição. Os resultados mostraram pobres recuperações para o cartucho LC-18 (13,6 -38,6 %) e bons resultados para o cartucho Oasis HLB com recuperações médias variando de 82,0 a 94,9 %.

Liu et al. (2004) analisaram diversos tipos de materiais adsorventes visando um alto valor de recuperação de estrogênios, sendo que o cartucho que apresentou melhor recuperação foi o Oasis HLB, chegando a um valor de 118 % para os estrogênios E1, E2 e EE2. Este resultado pode ser confirmado por Ghiselli (2006) que encontrou valores ótimos de recuperação com esse material. O cartucho C-18 da Supelco, o qual emprega sílica modificada, também apresentou valores aceitáveis de recuperação, maior que 80%

(LIU et al., 2004). Segundo Lanças (2004), a faixa recomendável da análise de recuperação é de 70-120 %.

### 5.1.2 Análise de Correlação

Muitas vezes precisamos avaliar o grau de relacionamento entre duas ou mais variáveis. É possível descobrir com precisão, o quanto uma variável interfere no resultado de outra. As técnicas associadas à Análise de Correlação representam uma ferramenta fundamental para essa avaliação. A correlação de Pearson foi utilizada para avaliar o grau de associação entre as medidas. Essa técnica expressa um índice de associação linear entre duas variáveis.

O estudo estatístico de correlação (Tabela 7) mostrou que a recuperação está diretamente relacionada com a capacidade de adsorção Q ( $r_s = +0,536$ ,  $p = 0,012$  ( $p < 0,05$ )) e com a área superficial do material adsorvente ( $r_s = +0,501$ ,  $p=0,021$  ( $p<0,05$ )).

**Tabela 7** – Análise de correlação dos parâmetros de adsorção.

		Q (mg g <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)	V <sub>b</sub> (mL)	C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Anéis Aromáticos	t <sub>δ</sub> (min)	Área Superficial	Log K <sub>ow</sub>
Q (mg g <sup>-1</sup> )	r <sub>s</sub>	1,000	0,536*	0,583**	0,803**	-0,461*	0,510*	0,395	
	p		0,012	0,005	0,000	0,036	0,018	0,076	
	N	21	21	21	21	21	21	21	
Recuperação (%)	r <sub>s</sub>	0,536*	1,000	0,396	0,175	0,111	0,429	0,501*	
	P	0,012		0,076	0,449	0,631	0,052	0,021	
	N	21	21	21	21	21	21	21	
V <sub>b</sub> (mL)	r <sub>s</sub>	0,583**	0,396	1,000	0,578**	0,202	-0,007	0,098	
	p	0,005	0,076		0,006	0,379	0,977	0,672	
	N	21	21	21	21	21	21	21	
C <sub>o</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	r <sub>s</sub>	0,803**	0,175	0,578**	1,000	-0,437*	0,253	0,000	
	p	0,000	0,449	0,006		0,048	0,268	1,000	
	N	21	21	21	21	21	21	21	
Anéis Aromáticos	r <sub>s</sub>	-0,461*	0,111	0,202	-0,437*	1,000	-0,422	0,000	
	p	0,036	0,631	0,379	0,048		0,057	1,000	
	N	21	21	21	21	21	21	21	
t <sub>δ</sub> (min)	r <sub>s</sub>	0,510*	0,429	-0,007	0,253	-0,422	1,000	0,101	
	p	0,018	0,052	0,977	0,268	0,057		0,662	
	N	21	21	21	21	21	21	21	
Área Superficial	r <sub>s</sub>	0,395	0,501*	0,098	0,000	0,000	0,101	1,000	
	P	0,076	0,021	0,672	1,000	1,000	0,662		
	N	21	21	21	21	21	21	21	
Q (poliméricos)	r <sub>s</sub>	-	-	-	-	-	-	-	0,567
	P								0,034

---

\*Correlação ao nível de significância de 0,05 \*\* Correlação ao nível de significância de 0,01.

---

Fonte: Da Autora (2015).

Estes resultados estão em consonância com os dados da literatura, uma vez que uma das características de um bom adsorvente é a elevada área superficial, pois assegura assim maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis para as moléculas dos DE (RUTHVEEN, 1984; VIDAL et al. 2012; VIDAL et al. 2015a). Sendo assim, elevada área superficial tipicamente se correlaciona com alta capacidade de adsorção. Fato que o cartucho C-18 com menor área superficial, comparado com os outros cartuchos estudados, apresentou menor capacidade de adsorção, assim como menor recuperação.

### 5.1.3 Parâmetros da curva de ruptura para os cartuchos de SPE

O volume de ruptura ( $V_b$ ) (ou volume de quebra) é outro parâmetro importante para determinar a eficiência de uma coluna de adsorção, no presente estudo, a “coluna de adsorção” é o cartucho de SPE.  $V_b$  também é obtido a partir da curva de ruptura, como também mostrado na Figura 5. O ponto da curva em que foi detectado na saída do cartucho a concentração referente a 5% da concentração de entrada (concentração inicial,  $C_0$ ) é o volume de ruptura (POOLE et al. 2000). As curvas de ruptura dos DE nos cartuchos podem ser observadas na Figura 12.

As curvas obtidas foram também utilizadas para obtenção dos parâmetros de volume de exaustão e de ruptura (Tabela 8). Os resultados de  $V_b$  para o cartucho C-18 foram superiores a 100 mL para todos os compostos. Comportamento similar foi observado para os outros dois cartuchos Oasis e Strata.

De acordo com a análise de correlação (Tabela 7), este comportamento pode ser devido ao fato do volume de ruptura depender da concentração inicial da solução (BIELICKA-DASZKIEWICZ E VOELKEL, 2009). Os volumes de ruptura estão diretamente relacionados à concentração inicial ( $r = 0,578$ ,  $p = 0,006$  ( $p < 0,05$ )), e a capacidade de adsorção ( $r = 0,583$ ,  $p = 0,005$  ( $p < 0,05$ )) (Tabela 5). Em outras palavras,

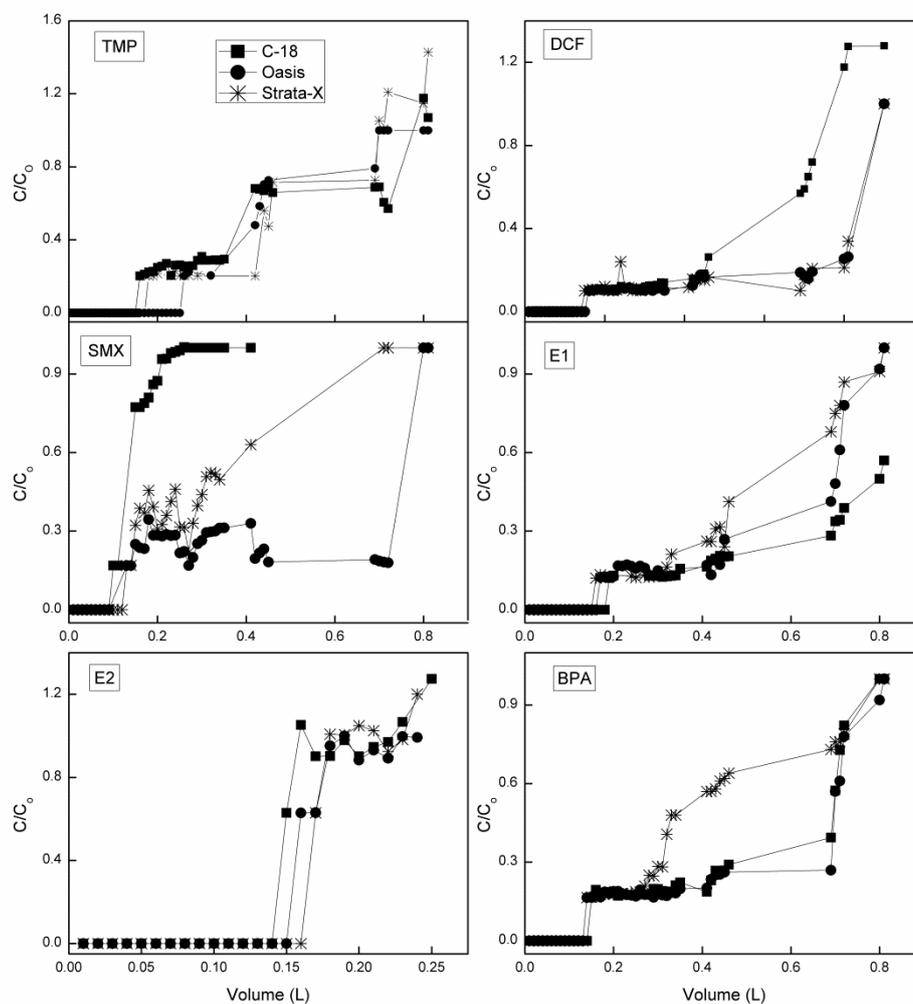
quanto maior é a concentração inicial de DE na solução aquosa, maior é o volume de ruptura e de capacidade de adsorção dos cartuchos.

O valor do volume de ruptura indica também o “tempo de serviço”. Para o cartucho C-18, o tempo de serviço foi de 100 min, enquanto para os cartuchos Oasis e Strata-X foram de 130 min. Em geral, um aumento nos volumes de ruptura aumenta também a capacidade de adsorção do cartucho (Tabelas 6 e 8).

O volume de ruptura depende também da variedade de compostos presentes na solução a ser pré-concentrada pelo adsorvente cartucho, uma vez que existe efeito competição pelos sítios disponíveis no material adsorvente do cartucho de SPE (VIDAL et al. 2015a).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 9, pode-se concluir que, quanto maior é a concentração inicial de DE, maior é o volume de ruptura e, conseqüentemente, o volume de exaustão, especialmente para os compostos trimetoprima e estrona, porém a diferença dos valores de volume de ruptura dos compostos nos diferentes cartuchos, não foi grande, com valores máximos de 130 mL.

**Figura 12** – Curvas de ruptura dos DE nos cartuchos comerciais estudados.



Fonte: Da Autora (2015).

**Tabela 8** - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura.

Cartuchos	Compostos	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	V <sub>b</sub> (mL)	V <sub>x</sub> (mL)
C18	SMX	3,085	100	250
	TMP	11,840	160	800
	DCF	7,120	160	800
	E1	4,250	190	1000
	E2	4,250	140	220
	BPA	4,610	150	800
Oasis	SMX	3,085	130	800
	TMP	11,840	260	700
	DCF	7,120	160	1000
	E1	4,250	170	810
	E2	4,250	150	240
	BPA	4,610	140	810
Strata	SMX	3,085	130	710
	TMP	11,840	180	700

DCF	7,120	150	1000
E1	4,250	160	810
E2	4,250	160	230
BPA	4,610	140	800

Fonte: Da Autora (2015).

Os valores obtidos a partir das curvas de ruptura foram usados para calcular os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\delta$ ,  $t_f$ ,  $f$  e porcentagem de saturação dos cartuchos (Tabela 9).

**Tabela 9** - Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\delta$ ,  $t_f$ ,  $f$ ,  $\delta$  e percentual de saturação nos cartuchos.

Cartucho	Composto	$t_x$ (min)	$t_\delta$ (min)	$t_f$ (min)	F	$\delta$ (cm)	% SAT
C18	SMX	250,0	150,0	60,1	0,6	0,5	131,6
	TMP	800,0	640,0	218,5	0,7	0,8	137,6
	DCF	800,0	640,0	218,5	0,7	0,8	137,6
	E1	1000,0	810,0	276,8	0,7	0,8	138,3
	E2	220,0	80,0	36,3	0,5	0,3	119,8
	BPA	800,0	650,0	216,4	0,7	0,8	137,1
Oasis	SMX	800,0	670,0	209,9	0,7	0,8	135,6
	TMP	700,0	440,0	180,8	0,6	0,6	134,8
	DCF	1000,0	840,0	268,3	0,7	0,8	136,7
	E1	810,0	640,0	222,7	0,6	0,8	137,9
	E2	240,0	90,0	40,8	0,5	0,3	120,5
	BPA	810,0	670,0	216,0	0,7	0,8	136,4
Strata-X	SMX	710,0	580,0	188,9	0,7	0,8	136,2
	TMP	700,0	520,0	192,0	0,6	0,7	137,8
	DCF	1000,0	850,0	264,1	0,7	0,8	135,9
	E1	810,0	650,0	221,1	0,7	0,8	137,6
	E2	230,0	70,0	32,5	0,5	0,2	116,5
	BPA	800,0	660,0	213,6	0,7	0,8	136,4

Fonte: Da Autora (2015).

Para o cartucho C-18, o tempo total para estabelecer a zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi, no máximo, para o composto estrona (1000 min) e no mínimo para o 17 $\beta$ -estradiol (220 min). O tempo necessário para mover a zona inferior da coluna de

adsorção ( $t_{\delta}$ ) situou-se entre 80 e 810 min. O tempo necessário para a formação inicial da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situou-se entre 36 e 218 min.

Para o cartucho Oasis, o tempo total para estabelecer a zona de adsorção primária foi, no máximo, para o composto diclofenaco (1000 min) e no mínimo para o composto  $17\beta$ -estradiol (240 min.). O parâmetro  $t_{\delta}$  situou-se entre 90 e 840 min. O tempo necessário para a formação inicial da zona de adsorção primária situou-se entre 40,8 e 268,3 min. Já para o cartucho Strata-X, o tempo total para estabelecer a zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi, no máximo, para o diclofenaco (1000 min) e no mínimo para  $17\beta$ -estradiol (230 min.) O tempo necessário para mover a zona inferior da coluna de adsorção ( $t_{\delta}$ ) situou-se entre 70 e 850 min. O tempo necessário para a formação inicial da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situou-se entre 32,5 e 264,1 min.

Estudo de correlação indicou que o tempo necessário para mover a zona inferior da coluna de adsorção ( $t_{\delta}$ ) está diretamente relacionado com a capacidade de adsorção de Q ( $r = 0,510$ ,  $p = 0,018$ , ( $p < 0,05$ )), bem como os outros parâmetros ( $t_x$ ,  $t_f$  e  $f$ ), logo, quanto maior os valores de  $t_x$ ,  $t_{\delta}$ ,  $t_f$  e  $f$ , maior a eficiência dos cartuchos em termos de capacidade de adsorção.

De acordo com os resultados, os cartuchos Oasis e Strata-X mostraram boa eficiência e capacidade seletiva, sugerindo que podem ser utilizados para a técnica de SPE em aplicações analíticas ambientais. Neste trabalho, o cartucho Strata-X foi selecionado para as etapas futuras, uma vez que o mesmo mostrou valores de recuperações maiores quando comparado ao cartucho Oasis.

### **5.1.3.1 Mecanismos de interação dos DE**

As soluções aquosas contendo os DE foram acidificadas a pH 3, já que o pH afeta a eficiência de adsorção (LIU et al. 2004; PESSOA, 2012). Geralmente, a especiação de compostos fracamente ácidos em soluções aquosas depende das propriedades da solução, como por exemplo, o seu valor de pH. A acidificação da solução aquosa diminui a dissociação dos solutos fracamente ácidos, o que pode

provocar um aumento da eficiência de adsorção, uma vez que compostos na forma não-dissociada ligam-se fortemente aos adsorventes poliméricos e silicatos (LIU et al. 2004; PESSOA, 2012).

Os fármacos e o BPA em sua forma neutra são mais facilmente adsorvidos por adsorventes do tipo silicato, como o cartucho C-18, do que suas formas catiônicas ou aniônicas, visto que a adsorção para esses compostos ocorre predominantemente através de interações hidrofóbicas (BOREEN et al. 2004; LORPHENSRI et al. 2006; JOSEPH et al. 2011; VIDAL et al. 2015a).

A ligação de hidrogênio é um mecanismo de adsorção de compostos orgânicos. Por exemplo, a substituição do grupo  $-OH$ , presentes nos compostos fenólicos e os grupos nitro, presentes na superfície dos adsorventes poliméricos (como os cartuchos Oasis e Strata) podem formar ligações de hidrogênio. A ligação de hidrogênio pode também formar-se entre os compostos fenólicos de superfície do adsorvente já adsorvida e os compostos fenólicos ainda dissolvidos em solução. Assim, a existência dos grupos substituintes  $-OH$  nos compostos fenólicos é vantajosa para a adsorção nos adsorventes poliméricos aminados (FAN et al. 2011).

O parâmetro  $\log K_{ow}$  mede a hidrofobicidade dos compostos pela partição entre octanol e água. Geralmente, os compostos com  $\log K_{ow}$  acima de 2,5 preferencialmente tendem a se acumular em fases sólidas em vez de permanecerem solúveis em fase aquosa (SCHÄFER et al. 2011). Os valores de  $\log K_{ow}$  para os hormônios (descritos na Tabela 1) são acima de 2,5. Portanto, espera-se que as interações hidrofóbicas sejam predominantes no processo adsorativo dos hormônios.

No entanto, neste trabalho,  $\log K_{ow}$  está inversamente relacionado com a capacidade de adsorção  $Q$  ( $r_s = -0,471$ ,  $p = 0,31$  ( $p > 0,05$ )) (Tabela 5), por isso, pode-se supor que as interações hidrofóbicas não são mecanismos de adsorção predominantes para hormônios, neste trabalho, mas podendo está presente de forma minoritária.

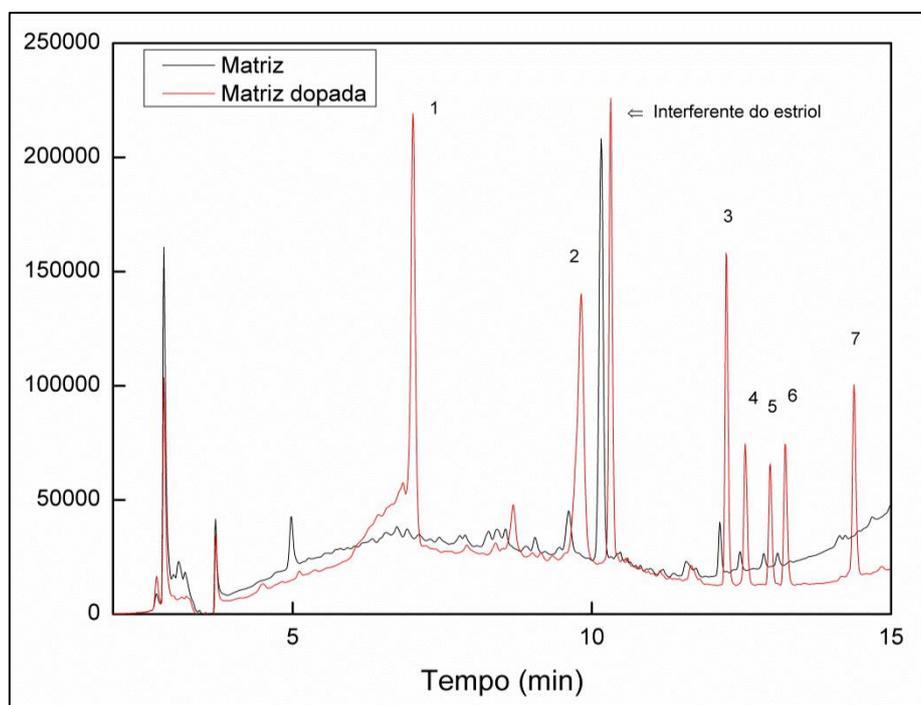
## 5.2 Validação do método

### 5.2.1 Seletividade

O estudo da seletividade de um método analítico reside em verificar a presença de interferentes, possíveis coeluições dos compostos na matriz ambiental. Sendo assim, foi realizada coleta de uma amostra de efluente em uma estação de tratamento, a fim de avaliar por meio de comparações entre os tempos de retenção dos sinais cromatográficos observados e de seus espectros de absorção obtidos em 190-800 nm. A identificação dos compostos presentes na amostra ambiental foi realizada com comparações com banco de dados de padrões, contendo tempo de retenção e espectro de absorção na região do UV-Vis obtidos nas mesmas condições.

Na Figura 13 podemos observar os cromatogramas, do branco (amostra ambiental não dopada com os analitos) e da amostra dopada, sobrepostos. É possível observar a presença de picos no tempo de retenção dos analitos em estudo quando comparamos com a amostra ambiental dopada com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  dos analitos.

**Figura 13-** Cromatogramas do branco e da amostra dopada com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  dos compostos de interesse.



Fonte: Da Autora (2015).

Pelas análises de similaridade e pureza dos picos podemos comprovar que todos componentes (picos) presentes na amostra não dopada eram realmente correspondentes aos compostos estudados, exceto para o composto estriol ( $T_R = 10,2$ ), o qual, pelo teste de similaridade do detector, foi tido como um interferente (Tabela 10).

**Tabela 10** - Valores de similaridade e pureza das amostras.

Pico	Compostos	Tempo de Retenção	Similaridade (%)	Pureza do Pico (%)
1	TMP	6,906	96,49	100
2	SMX	9,59	88,79	100
3	BPA	12,12	98,42	100
4	E2	12,46	96,78	100
5	EE2	12,85	96,67	100
6	E1	13,08	96,07	100
7	DCF	14,21	96,48	100

Fonte: Da Autora (2015).

O detector da rede dos diodos, também conhecido como *Diode Array Detector* (DAD), fornece um espectro ultravioleta (UV) dos constituintes eluídos, enquanto funciona como um detector de varredura no UV/Visível de múltiplos comprimentos de onda. Os sinais dos fotodiodos individuais são processados para originar um espectro da amostra. Uma vez que os espectros são gerados ao mesmo tempo, o DAD pode contribuir para a identificação do constituinte correspondente ao pico de absorção. O DAD pode funcionar para recolher dados em um ou mais comprimentos de onda através do cromatograma, ou recolher um espectro completo em um ou mais analitos numa só análise. Se dois compostos têm espectros diferentes, é possível distingui-los mesmo tendo tempos de eluição similares. Outra aplicação comum do DAD é a determinação da pureza do composto, em que o *software* que acompanha o detector calcula a taxa de absorção através do pico.

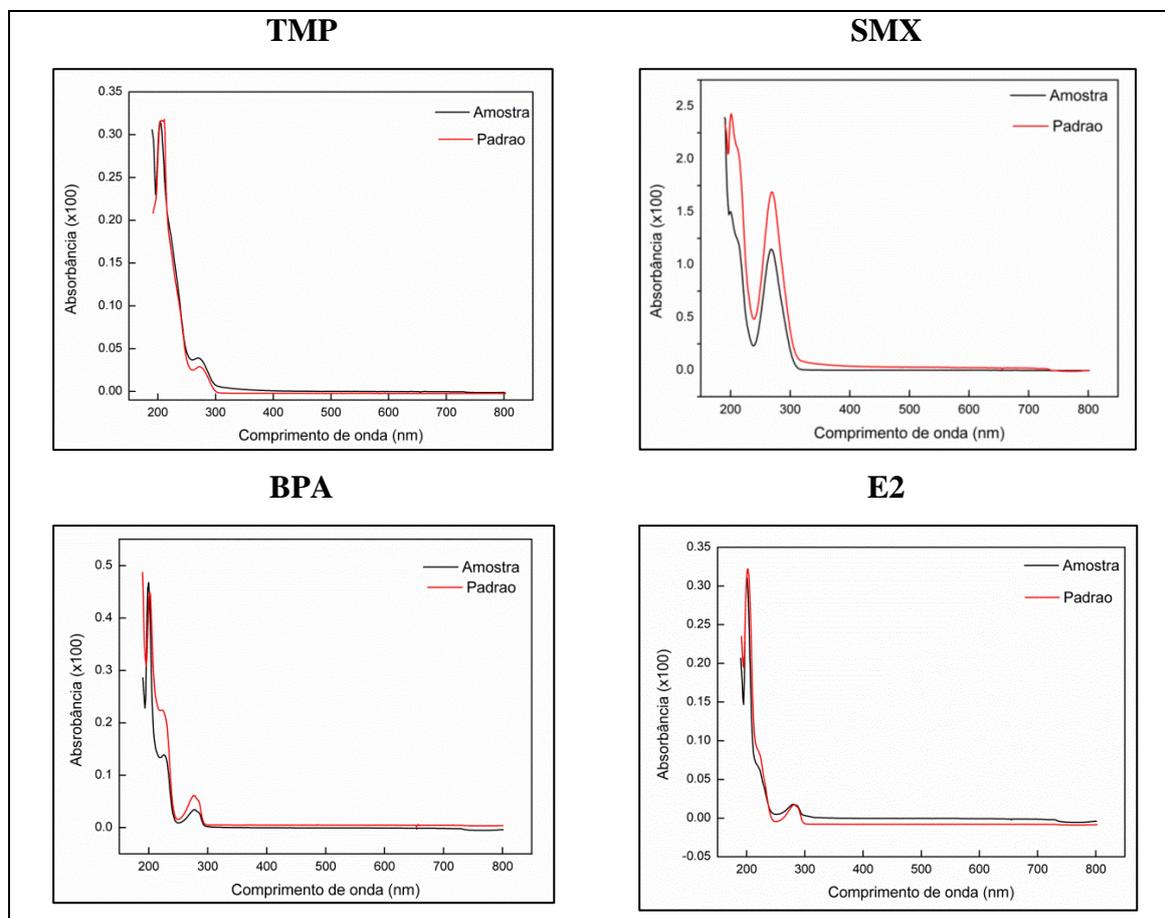
A similaridade é calculada a partir da comparação dos espectros de absorção dos compostos na amostra com os espectros do padrão dos compostos salvo no banco de dados do *software* do equipamento. O espectro resultante é um gráfico onde são relacionados a absorção versus comprimento de onda (nm). A absorção no UV/Visível em moléculas orgânicas é restrita a certos grupos funcionais (cromóforos), que contêm

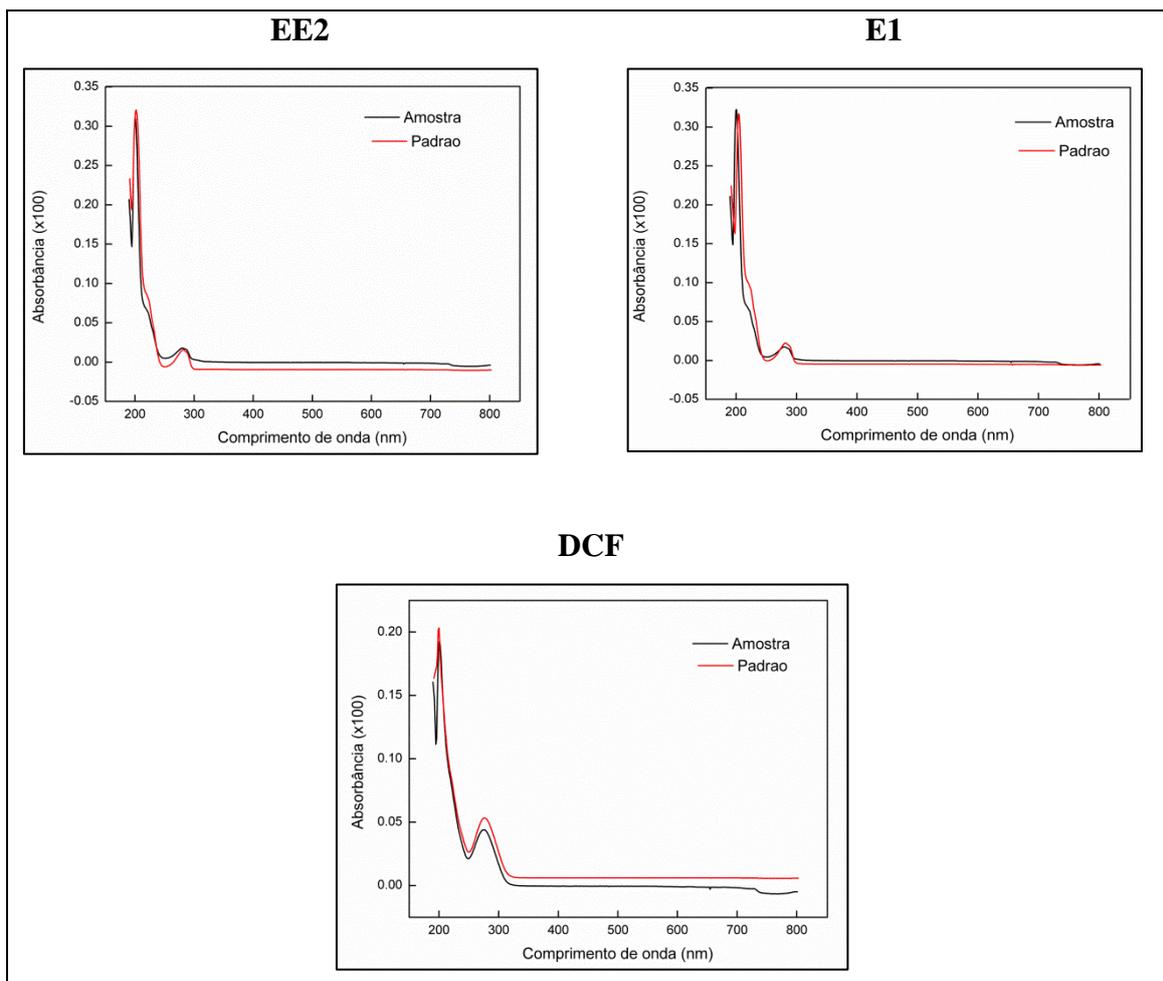
elétrons de valência com energia de excitação baixa. Os espectros UV/Visível podem ser usados para identificação qualitativa de moléculas e espécies atômicas, pois são característicos de uma determinada estrutura molecular.

Neste trabalho, foi possível observar semelhança (similaridade) dos picos acima de 96% para todos os compostos e pureza dos picos acima de 99.6% (Tabela 10). Podemos também observar na Figura 14 as comparações inequívocas dos espectros de absorção sobrepostos para os compostos estudados com os padrões.

Logo, o método cromatográfico mostrou-se seletivo para todos os compostos estudados, exceto para o hormônio estriol, o qual não foi estudado nas etapas seguintes do presente trabalho.

**Figura 14** - Comparação de espectros de absorção UV-Vis para os DE.





Fonte: Da Autora (2015).

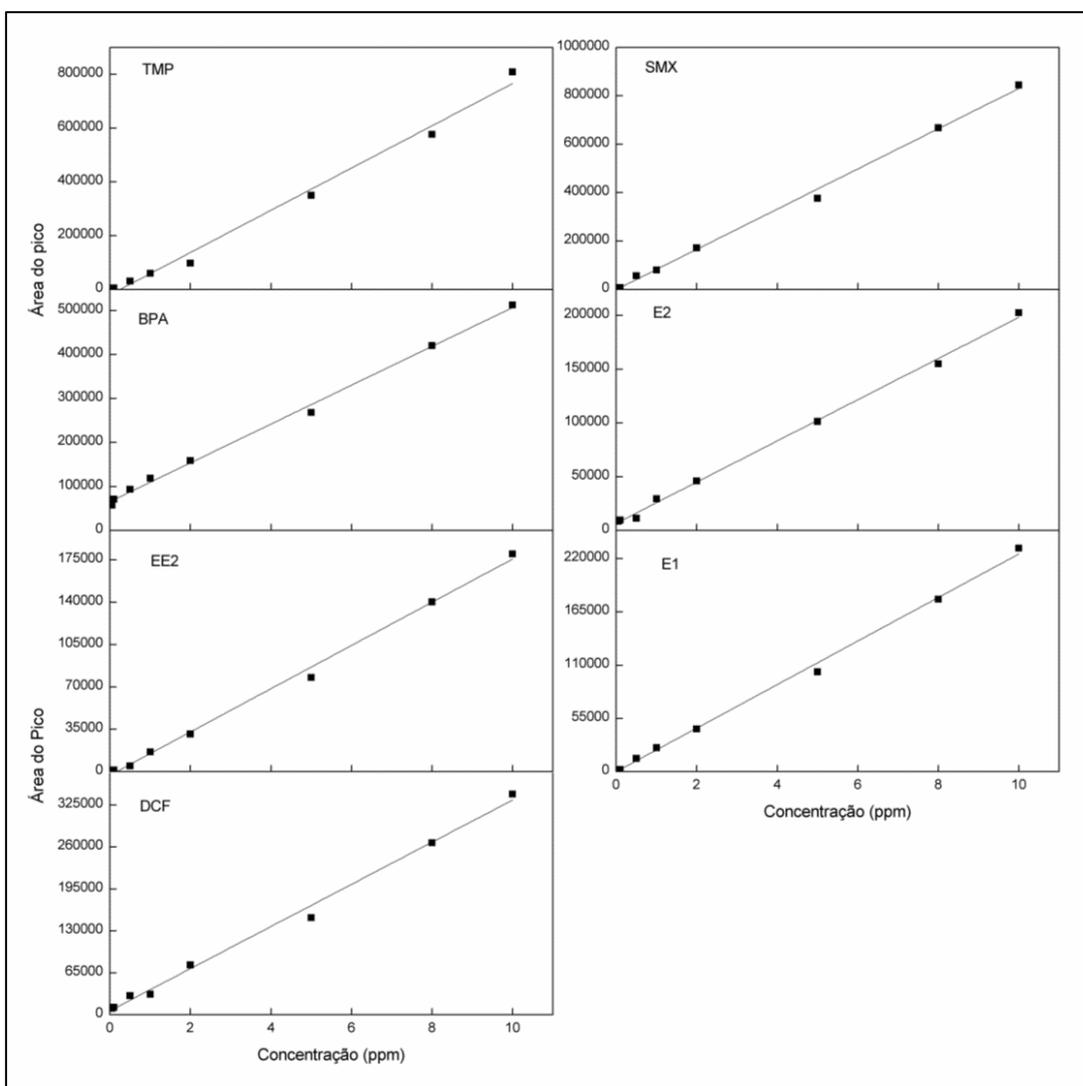
## 5.2.2 Linearidade e Sensibilidade

Os valores de coeficiente de correlação linear ( $R$ ) obtidos a partir das curvas analíticas para cada composto estudado estão sumarizados na Tabela 11. Percebe-se que para todos os compostos estudados, os valores de  $R$  foram superiores a 0,99, o que atende as exigências da ANVISA (ANVISA, 2003).

Idealmente, as curvas de calibração deveriam passar pela origem ponto (0,0), porém, isso não foi observado para todas as curvas obtidas (Figura 15). Desta forma, levaram-se em consideração os valores dos desvios referentes a cada parâmetro das equações das retas (coeficientes lineares e angulares) obtidas por regressão linear (Tabela 11). Para que o coeficiente linear e/ou angular seja estatisticamente significativo, o valor de  $t$  calculado (razão entre o valor do parâmetro e o desvio) deve ser maior que o valor tabelado para o  $t$  de Student (LIGIERO et al. 2009). Em um

modelo linear, o número de graus de liberdade (GL) é dado por  $GL = N - 2$ , onde  $N$  é o número de pontos da curva. Para um limite de confiança de 95% e  $GL = 6$  o  $t$  de Student tabelado é igual a 2,447; desta forma, os valores dos coeficientes lineares foram considerados estatisticamente não significativos para as curvas, e, portanto não sendo utilizados nas equações das retas para os cálculos das concentrações, com exceção dos compostos Bisfenol A e 17 $\beta$ -estradiol, os quais obtiveram coeficientes lineares significativos para as curvas.

**Figura 15** – Curvas de calibração dos compostos estudados.



Fonte: Da Autora (2015).

**Tabela 11** – Curvas analíticas e a análise estatística de significância dos parâmetros das curvas.

DE	Equação da Reta	R	N <sup>1</sup>	DP (coef. ang.)	DP (coef. linear)	t <sub>cal</sub> (coef. ang.)	t <sub>cal</sub> (coef. linear)
TMP	y = 78580x – 20054	0,9912	8	3025,56	14909,27	25,97*	1,34**
SMX	y= 83098x -583,26	0,9969	7	2072,67	10918,77	40,09*	0,05*
BPA	y = 44123x – 65511	0,9971	8	975,49	4806,96	45,23*	13,62*
E2	y = 19150x + 6711,7	0,9978	8	365,84	1802,80	52,34*	3,72*
EE2	y = 17869x – 2952,1	0,9967	8	419,27	2066,06	42,61*	1,43**
E1	y = 22500x -101,57	0,9975	8	463,48	2283,92	48,54*	0,04**
DCF	y = 32664 + 6179,8	0,9947	8	972,07	4790,13	33,60*	1,29**

<sup>1</sup>-Número de pontos utilizados na curva de calibração; \*-Significativo; \*\*- Não Significativo; DP- Desvio Padrão; R- Coeficiente de Correlação.

Fonte: Da Autora (2015).

### 5.2.3 Limite de detecção (LD) e Limite de Detecção (LQ)

Um dos grandes desafios no desenvolvimento e validação de método analítico para determinação de DE em matrizes ambientais é justamente a obtenção de baixos valores de LQ e LD, uma vez que esses compostos são encontrados no ambiente em concentrações baixas na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  até  $\text{ng L}^{-1}$  (VIDAL et al. 2015a). Os valores de LQ e LD obtidos neste trabalho podem ser visualizados na Tabela 12, os quais são considerados baixos quando comparados com outros métodos analíticos da literatura.

Queiroz (2011) validou um método analítico para determinação de DE em esgoto sanitário utilizando metodologia de extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, e encontrou valores de LQ para os hormônios E2 e EE2 de 31,0 e 41,3  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente, valores esses acima dos encontrados no presente trabalho. O mesmo autor encontrou valores de LQ para os fármacos TMP, SMX, DCF e para o composto BPA valores de 3,3; 5,1; 29,3 e 7,1  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente, valores esses também acima do encontrado neste trabalho.

Pessoa (2012) determinou a presença de hormônios nos efluentes e afluentes de estações de tratamento de esgotos em Fortaleza/CE utilizando extração em fase sólida e

cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, encontrando valores de LQ para E1, E2 e EE2 acima do encontrado neste trabalho de 117,9; 37,6 e 4721,44 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Azzouz et al. (2010) utilizando extração em fase sólida e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para determinação de hormônios em água encontraram valores de LD variando de 0,05-0,06 ng L<sup>-1</sup>. Já no presente trabalhos, os valores de LD para hormônios variaram entre 1-10 ng L<sup>-1</sup>.

A sensibilidade foi expressa pelo coeficiente angular da curva analítica, pode-se observar pelos dados da Tabela 12 que a sensibilidade foi maior para os fármacos (Sulfametoxazol e Trimetoprima) do que para os hormônios (Estrona, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e 17 $\beta$ -estradiol).

**Tabela 12** - Parâmetros obtidos pela curva analítica.

<b>DE</b>	<b>Faixa Linear (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>Coef. Angular</b>	<b>LD (ng/L)</b>	<b>LQ (ng/L)</b>	<b>CV (%)</b>
SMX	10 <sup>3</sup> -50	83098	0,42	1,28	0,58
TMP	10 <sup>3</sup> -50	78580	0,79	2,40	7,56
DCF	10 <sup>3</sup> -50	32664	8,40	25,45	11,95
E1	10 <sup>3</sup> -50	22500	6,44	19,52	3,07
EE2	10 <sup>3</sup> -50	17868	9,89	29,97	3,44
E2	10 <sup>3</sup> -50	19150	1,39	4,22	0,60
BPA	10 <sup>3</sup> -50	44123	5,68	17,20	2,79

Fonte: Da Autora (2015).

#### 5.2.4 Precisão e Exatidão

Para o estudo da precisão, os coeficientes de variação (obtidos a partir dos valores referentes a repetibilidade com amostra do branco) foram considerados adequados (iguais ou inferiores a 20%) conforme recomendado pela ANVISA. Como todos os valores de CV (%) mostraram-se inferiores ao estabelecido, o método proposto foi considerado preciso (Tabela 12).

A exatidão do método exprime a concordância entre o valor real do analito e o valor determinado pelo processo analítico, que pode ser expressa pelos testes de recuperação, os quais foram realizados utilizando amostras ambientais dopadas em três níveis de concentração ( $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Os resultados da Tabela 13 mostram bons resultados de recuperação. Segundo a Association of Official Analytical Chemists (AOAC) (1998), o valor aceitável de recuperação dependerá do percentual de analito que foi adicionado em relação à amostra como um todo, relação massa/volume (m/v) do analito, que para a faixa de concentração adicionada à amostra em estudo,  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , o percentual m/v deve ser de 10-8 %, o que resulta em uma faixa de recuperação aceitável de 60 a 115%. Para o presente trabalho, podemos notar que apenas um valor excedeu 100%, isto acontece porque a recuperação esperada depende da matriz da amostra, do procedimento de processamento das amostras e da concentração do analito.

Apesar da maioria dos valores de recuperação encontrada ser significativamente menores que 100%, os mesmos podem ser considerado aceitável devido o nível de concentração dos analitos presentes nas amostras (da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Fato comprovado pelo estudo de recuperação (Tabela 13).

**Tabela 13** - Recuperação (%) dos DE utilizando cartucho Strata-X, concentrações 1000; 100 e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , matriz efluente sanitário, n=2.

DE	1000 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	100 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	50 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
SMX	124,1±24,8	52,29±3,0	41,4±11,6
TMP	112,3±0,3	62,72±15,7	36,6±2,7
DCF	44,2±6,3	50,14±0,7	28,4±15,2
E1	51,2±4,1	77,08±4,9	25,8±13,5
EE2	65,4±0,9	50,77±5,3	34,1±9,7
E2	69,6±1,6	15,93±1,5	13,6±6,6
BPA	96,9±3,8	90,59±1,2	68,5±18,8

Fonte: Da Autora (2015).

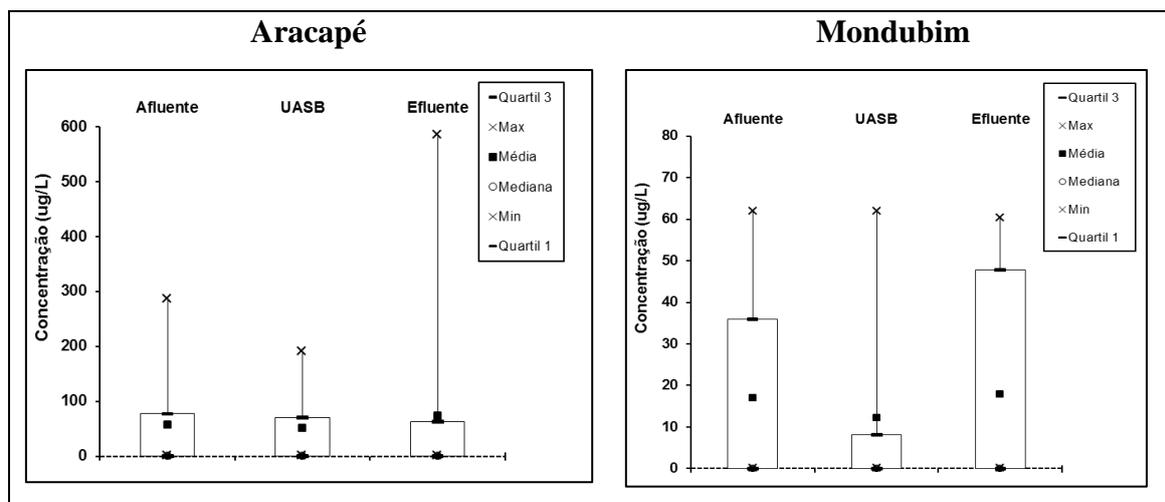
### 5.3 Análises das amostras ambientais de ETEs na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF).

Análises quantitativas e qualitativas dos DE foram realizadas antes, logo após tratamento biológico UASB e depois do tratamento final (após etapa de cloração). As amostras de esgoto afluyente coletadas referem-se ao esgoto coletado após a passagem do tratamento preliminar, no qual apenas os materiais mais grosseiros e areia eram removidos. Já a amostra de esgoto UASB refere-se ao esgoto coletado logo após tratamento com reator UASB antes de passar pelo processo de cloração. As amostras do esgoto efluente referem-se ao esgoto coletado ao final do tratamento.

Para a ETE Aracapé III, a concentração máxima do DE estrona (E1) no afluyente à ETE foi de  $285,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluyente, pós-UASB e efluente variando de 0-  $285,2$ ; 0-  $190,7$  e 0-  $584,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 16). Pode-se também observar que após o tratamento UASB houve remoção da concentração do hormônio E1 e, em seguida, um aumento da concentração do mesmo no efluente final (após etapa de cloração). Esse comportamento, provavelmente pode ser explicado pelas reações de oxidação-redução do composto E1 que sob condições anaeróbias (R=O) pode sofrer redução à E2 (R-OH), o qual pode sofrer oxidação novamente à E1 após etapa de cloração. Em termos de remoção total do tratamento, não foi obtido resultado satisfatório, havendo um incremento de 28,6 %.

Já na ETE Mondubim, a remoção desse composto mostrou-se diferente, com percentual de remoção de 0,0 % e com valores de concentração bem abaixo dos encontrados na ETE Aracapé, valores de afluyente e efluente variando de 0- $61,8 \mu\text{g L}^{-1}$  e 0-  $60,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 16), os quais foram acima dos encontrados por Pessoa (2012).

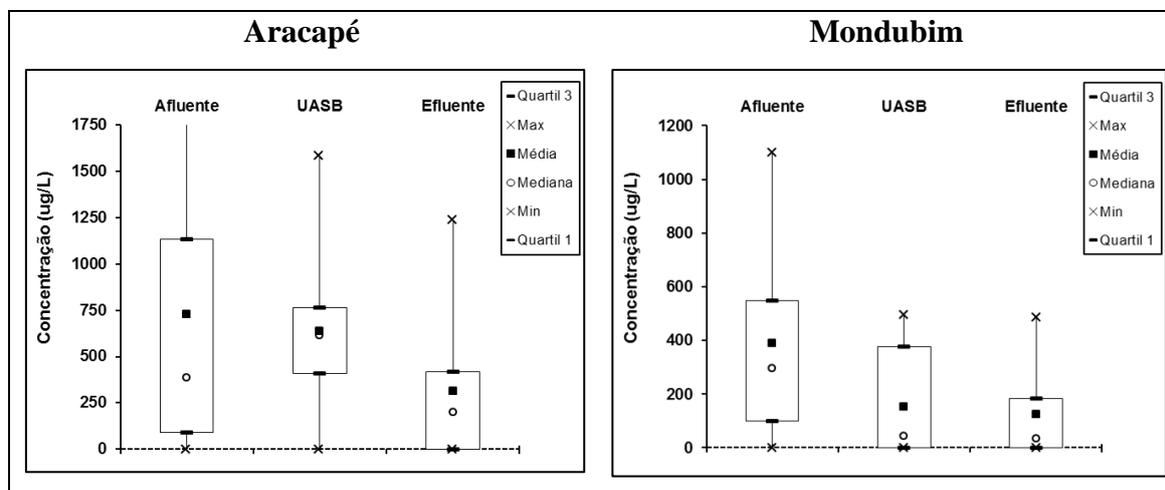
**Figura 16** – Diagrama de *bloxpot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto E1 nas duas ETEs.



Fonte: Da Autora (2015).

Para o hormônio E2, a concentração máxima encontrada no afluente da ETE Aracapé foi de 3203,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 3203,8; 0- 1583,3; 0- 1240,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 17). Em termos de remoção total foi obtido valor de 57,12 %. Já para a ETE Mondubim foi encontrado valor máximo do hormônio E2 de 1099,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 1099,83; 0- 495,4; 0- 484,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 17). Em termos de remoção total, a ETE Mondubim mostrou-se ligeiramente menos eficiente que a ETE Aracapé, com percentual de remoção de 55,9 %.

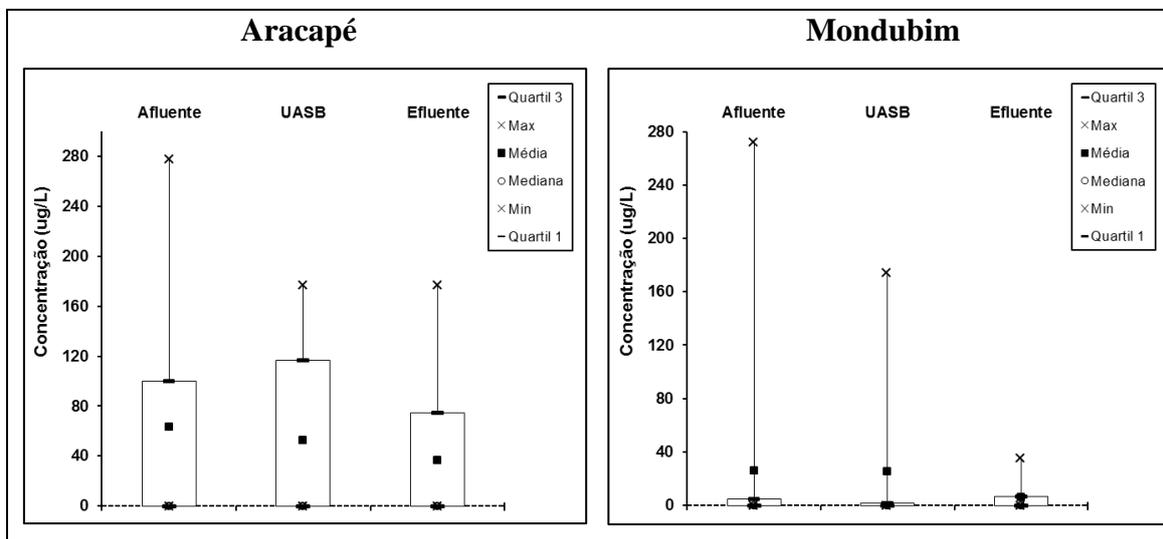
**Figura 17** – Diagrama de *bloxpot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto E2 nas duas ETEs.



Fonte: Da Autora (2015).

Para o hormônio EE2, a concentração máxima encontrada no afluente da ETE Aracapé foi de 273,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 273,0; 0- 177,1; 0- 177,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 18). Em termos de remoção total foi obtido valor de 42,0 %. Já para a ETE Mondubim foi encontrado valor máximo do hormônio EE2 de 272,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 272,1; 0- 174,1; 0- 35,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 18). Em termos de remoção total, a ETE Mondubim mostrou-se mais eficiente que a ETE Aracapé, com percentual de remoção de 76,6 %.

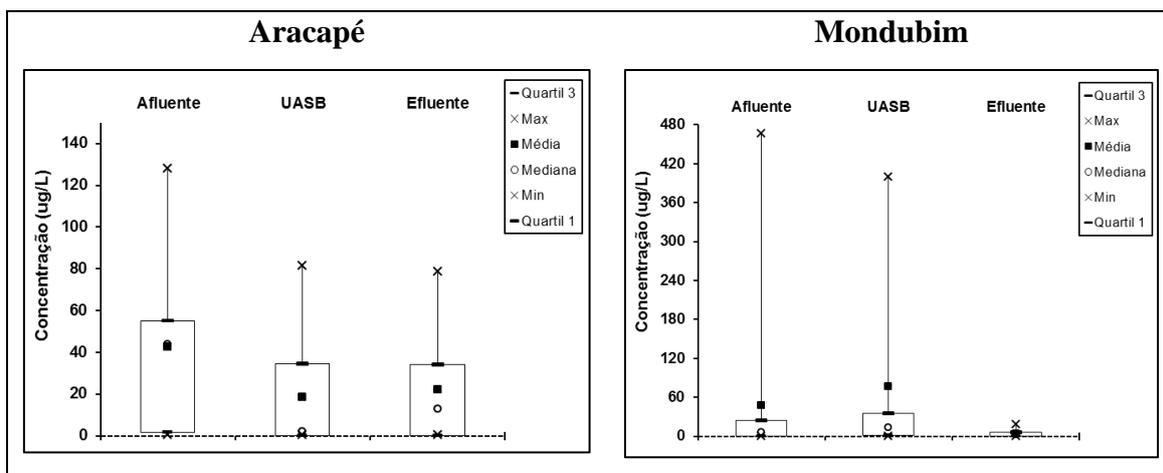
**Figura 18** – Diagrama de *bloxpot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto EE2 nas duas ETES.



Fonte: Da Autora (2015).

Para o composto BPA, a ETE Aracapé apresentou em seu afluente uma concentração máxima de 127,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0-127,6; 0- 81,2; 0- 78,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 19). Em termos de remoção total foi encontrado valor de 48,5 %. Para a ETE Mondubim, o tratamento mostrou-se satisfatório, havendo remoção de 90,8%.

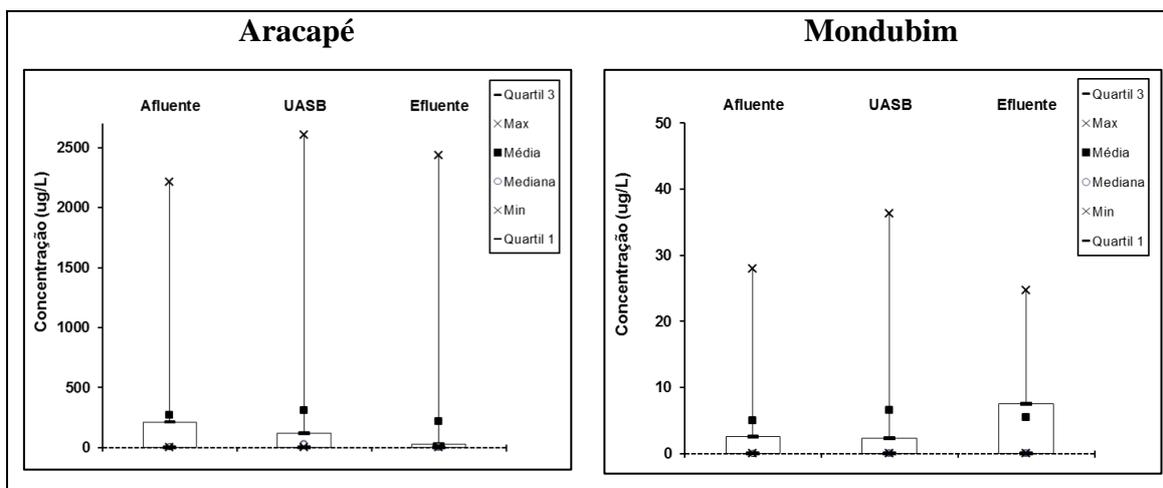
**Figura 19** – Diagrama de *bloxpot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto BPA nas duas ETEs.



Fonte: Da Autora (2015).

Para o fármaco SMX, a concentração máxima encontrada no afluente da ETE Aracapé foi de 2214,5  $\mu\text{g. L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 2214,5; 0- 2606,4; 0- 2435,2  $\mu\text{g. L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 20). Em termos de remoção total, foi obtido incremento de 18,9 % no efluente final. Comportamento diferente foi encontrado na ETE Modubim, em que houve inicialmente um aumento na concentração do SMX após reator UASB e pequena remoção após etapa de cloração. Sendo assim, houve um incremento de 7,3 % no efluente final.

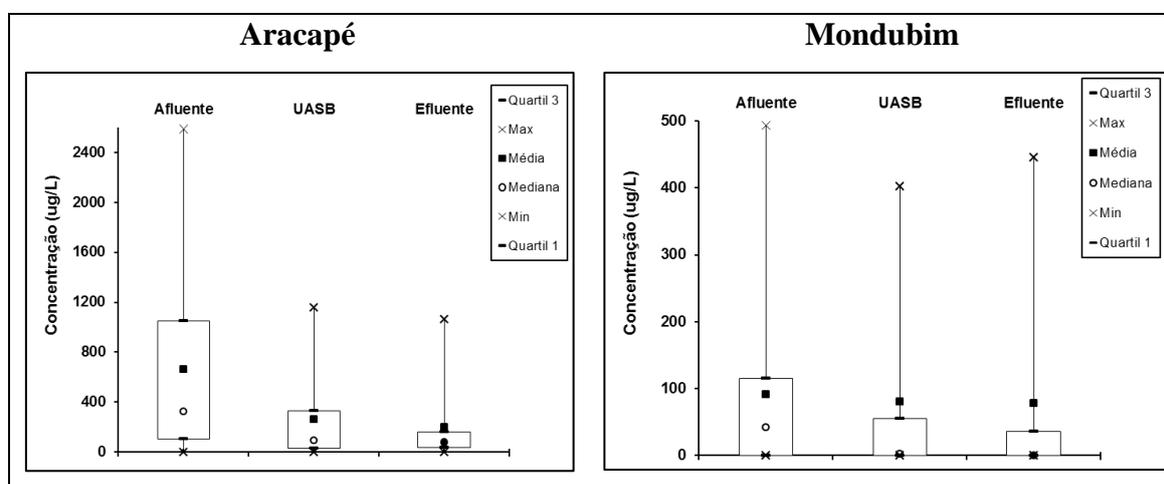
**Figura 20** – Diagrama de *bloxpot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto SMX nas duas ETEs.



Fonte: Da Autora (2015).

Para o composto TMP, a concentração máxima encontrada no afluente da ETE Aracapé foi de 2587,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 2587,-; 0- 1158,4; 0- 1059,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 21). Em termos de remoção total foi obtido valor de 70,3 %. Já para a ETE Mondubim foi encontrado valor máximo do fármaco TMP de 493,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 493,7; 0- 401,7; 0- 445,8  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 21). Em termos de remoção total, a ETE Mondubim mostrou-se menos eficiente que a ETE Aracapé, com percentual de remoção de 14,8 %.

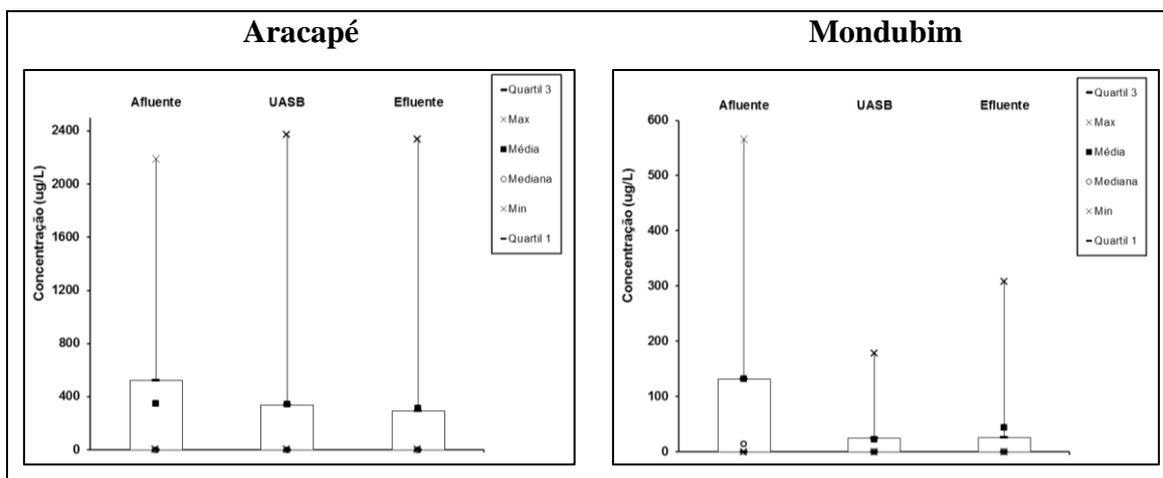
**Figura 21** – Diagrama de *bloxpot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto TMP nas duas ETEs.



Fonte: Da Autora (2015).

Para o antiinflamatório DCF, a concentração máxima encontrada no afluente da ETE Aracapé foi de 2190,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 2190,0; 0- 2369,5; 0- 2330,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 22). Em termos de remoção total, foi encontrada eficiência de apenas 10,4 % no efluente final. Já para a ETE Mondubim foi encontrado valor máximo do DCF de 566,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ , sendo as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente variando de 0- 566,2; 0- 178,5; 0- 308,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (Figura 22). Em termos de remoção total, a ETE Mondubim mostrou-se bem mais eficiente que a ETE Aracapé, com percentual de remoção de 66,6 %.

**Figura 22** – Diagrama de *boxplot* para as concentrações do afluente, pós-UASB e efluente para o composto DCF nas duas ETEs.



Fonte: Da Autora (2015).

Pode-se observar que o comportamento das duas ETEs, apesar de serem iguais quanto ao tipo de tratamento – UASB + cloração, foram diferentes para alguns compostos e também quanto à eficiência de remoção. Tal comportamento pode acontecer devido a algumas diferenças das duas ETEs, como o tempo de detenção hidráulica, tipo de inóculo e carga afluente de hormônio.

Nos Apêndices A e B estão representados os valores das concentrações dos DE em  $\mu\text{g L}^{-1}$  obtidas em todas as coletas realizadas nas duas ETEs, sendo apresentadas as concentrações no afluente, pós-UASB e efluente sanitário.

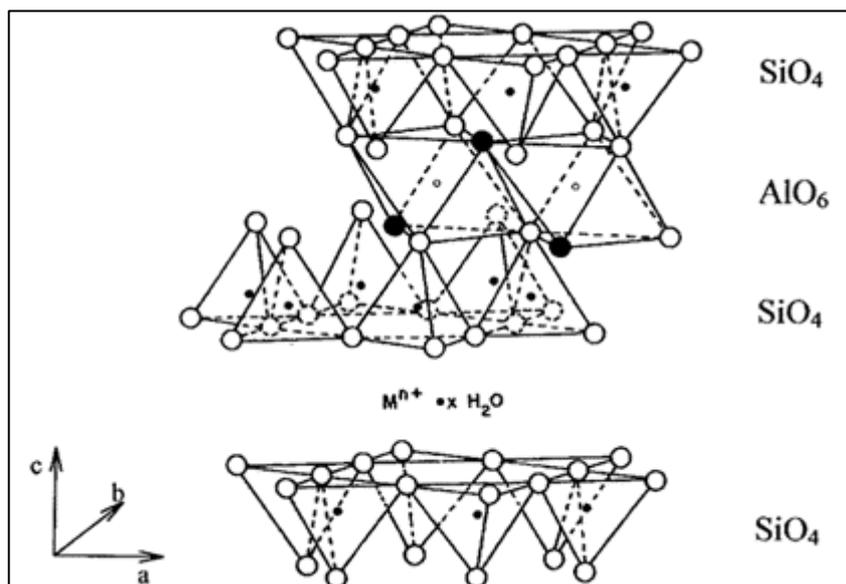
É possível observar pelos resultados apresentados acima que para as duas ETEs estudadas nesse trabalho, mesmo após tratamento biológico, ainda apresentam em seus efluentes quantidades consideráveis de todos os DE aqui estudados, necessitando assim de uma etapa de pós-tratamento para a eliminação desses compostos dos efluentes dessas ETEs antes que os mesmo sejam lançados nos corpos hídricos. Tal fato justifica a investigação de opções de pós-tratamento como a argila pilarizada como potencial material adsorvente desses compostos, a qual será descrita adiante.

## 5.4 Pilarização da argila

Os argilominerais são formados mais frequentemente pelos seguintes elementos: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio. Estes elementos apresentam-se em esferas de coordenação e os argilominerais são classificados em grupos de acordo com o arranjo tridimensional destas esferas. Todos os tipos de estrutura cristalina dos argilominerais conhecidos apresentam-se em esferas de coordenação em grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxônio ao redor de pequenos cátions, principalmente  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , ocasionalmente  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , nos grupos tetraédricos e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , ocasionalmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Li}^{+}$  nos grupos octaédricos (GOMES, 1988).

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos, de modo análogo formam folhas octaédricas. As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar os vários tipos de argilominerais conhecidos. No presente trabalho foi utilizado argilomineral do tipo Montimorilonita, o qual tem a configuração lamelar 2:1, ou seja, 1 folha octaédrica de  $\text{Al}_2\text{O}_6$  entre 2 folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  (Figura 23) (GOMES, 1988).

**Figura 23** - Representação esquemática de uma argila do tipo Montimorilonita.

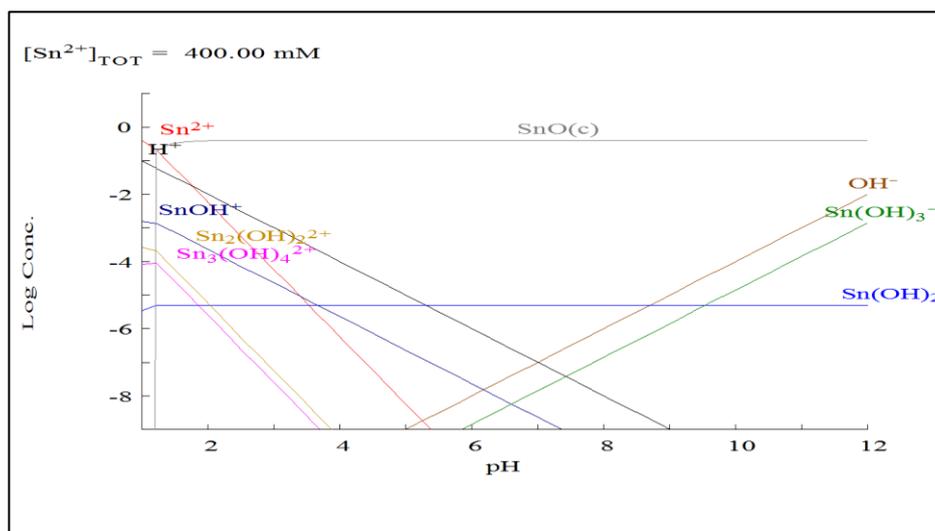


Fonte: Pergher e Fornes (2009).

As argilas podem ser submetidas ao processo de pilarização, que proporcionam melhoria nas suas propriedades, tais como maior espaçamento basal e estabilidade térmica. No processo de pilarização, primeiramente ocorre a preparação do agente pilarizante e a pilarização propriamente dita, na qual é feita a intercalação tanto de cátions organometálicos complexos, como de polihidroxicações. Neste trabalho foi utilizado o estanho (II) na etapa de formação dos policátions trocáveis. Como comentado previamente no item 4, Material e Métodos, o pH final da solução do agente pilarizante foi 2. De acordo com Petridis e Bakas (1997) a espécie predominante neste pH será o  $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$ , porém em pH 2, as espécies  $\text{SnOH}^+$  e  $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}$  também são esperadas em solução (Figura 24). Com o aquecimento (etapa de calcinação), o policátion sofre desidratação e desidroxilação formando complexos óxido-metálicos ( $\text{SnO}/\text{SnO}_2$ ), os quais atuam como pilares mantendo as lamelas sílico-aluminas separadas e criando espaços intercamadas (ou galerias) e interpilares de dimensões moleculares.

O principal objetivo a ser alcançado ao se produzir uma argila pilarizada a partir de uma argila natural é conseguir o maior espaçamento basal possível e estabilidade térmica. Obtêm-se, assim, adsorventes estáveis com grandes áreas específicas e com volume e distribuição de poros adequados à adsorção.

**Figura 24** – Gráfico de distribuição de espécies de Sn em função do pH.

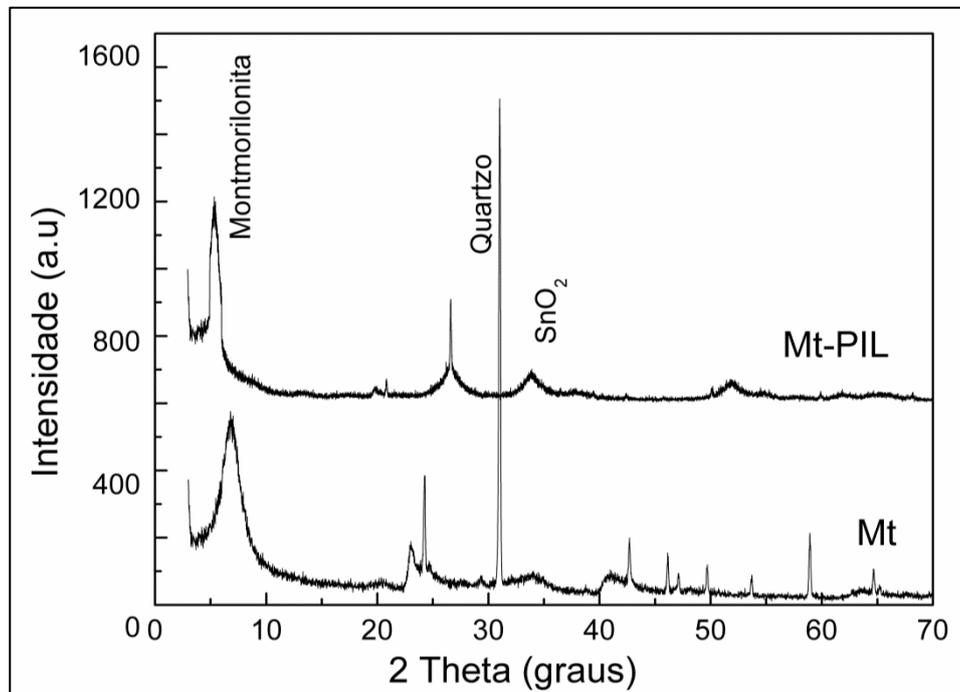


Fonte: Da Autora (2015).

## 5.5 Caracterização da argila

Na Figura 25 encontram-se os difratogramas das argilas. Para a argila bruta (Mt), o pico indicado no plano de difração 001,  $2\theta = 6.6^\circ$ , é característico da argila montmorilonita e corresponde a um espaçamento basal de 1.33 nm. É possível ainda observar um pico de difração relativo ao quartzo presente na Mt,  $2\theta = 31^\circ$ . Após processo de pilarização com estanho (Mt-PIL) o pico característico da argila montmorilonita desloca para menor ângulo ( $2\theta = 4.1^\circ$ ), o qual corresponde a um espaçamento basal de 2.16 nm. Resultados similares também foram encontrados por Chen et al. (2013); Jalil et al. (2013). Além disso, um pico de difração em  $2\theta = 33,8$ , correspondente ao  $\text{SnO}_2$ , foi encontrado na Mt-PIL, indicando a existência dessas espécies na argila após pilarização. A fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho das partículas de cristais muito pequenos e foi encontrado tamanho de 19 nm para Mt, sendo que após a pilarização houve aumento do tamanho da partícula do cristal para 21 nm (LANGFORD E WILSON, 1978).

**Figura 25-** Difratogramas de Raios-X da argila antes e depois da pilarização.



Fonte: Da Autora (2015).

As isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  dos adsorventes podem ser visualizadas na Figura 26. Para a amostra Mt, a isoterma tem forma típica para

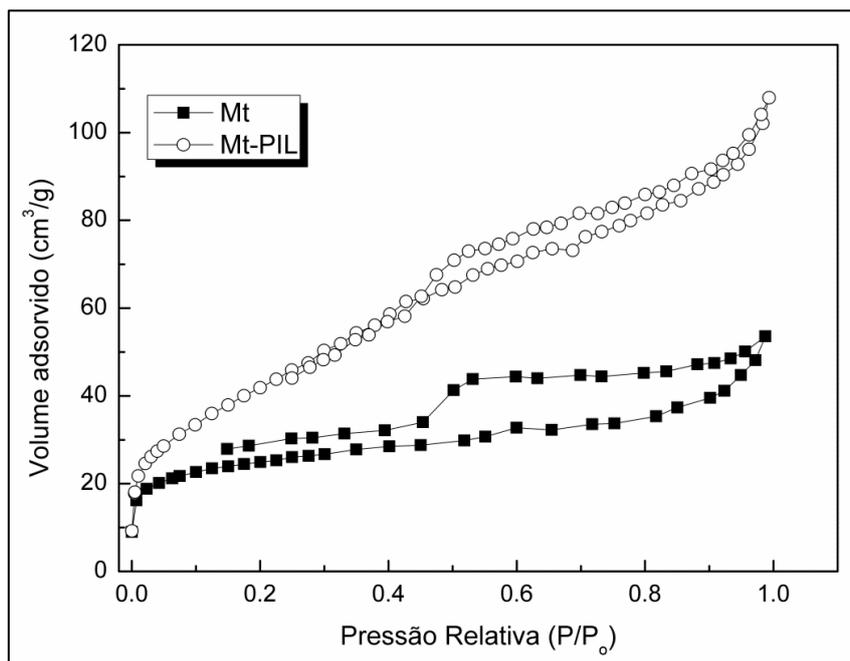
adsorventes dos argilominerais com baixa adsorção de  $N_2$  a baixas pressões relativas, evidenciando pequena contribuição dos microporos na estrutura do material. Já em altas pressões, os mesoporos são preenchidos (JALIL et al. 2013). Por outro lado, a isoterma da amostra Mt-PIL ilustra maior capacidade de adsorção de  $N_2$  em baixas pressões quando comparado com a Mt. Isso ocorre devido ao aumento do tamanho de microporos na argila após a pilarização. Esses microporos estão presentes nas camadas separadas pelos pilares de dióxido de estanho. Além disso, a forma da isoterma da Mt-PIL também indica um aumento significativo também no volume de mesoporos, o qual pode ser devido à precipitação de óxidos de estanho na superfície da argila.

Resultados similares foram encontrados por Petridis e Bakas (1997), em que os referidos autores intercalaram estanho (II) em argila do tipo montmorilonita pela reação parcial de solução hidrolisada de  $SnCl_2$  sob condições aeróbias, a fim de estudar a dinâmica dos átomos de estanho na superfície da argila. Eles encontraram como resultados, utilizando a técnica Mosbauer, que 75% dos cátions  $Sn^{2+}$  oxidam para +4 com concomitante hidrólise e condensação que levaram a precipitação de  $SnO_2$  na superfície da argila. As espécies restantes de  $Sn^{2+}$  encontravam-se nos espaços interlamelares da argila. Entretanto, no presente estudo somente espécies de  $Sn^{+4}$  foram encontradas tanto na formação dos pilares quanto precipitados na superfície da argila, como sugerido nos resultados de difração de Raios-X.

A isoterma de adsorção da Mt é do tipo II segundo classificação da IUPAC (Sing et al. 1985), a qual sugere que o material é predominantemente mesoporoso. Para a argila pilarizada também se observa um perfil de isoterma classificada do tipo II, porém com aumento significativo da adsorção de  $N_2$  a baixas pressões relativas em comparação com a Mt, indicando também a presença de microporos (ROUQUEROL et al. 1999).

As isotermas para ambos adsorventes ilustram também histereses de adsorção demonstrando assim a presença de mesoporos, as quais podem ser classificadas com tipo H4 para a Mt e H3 para Mt-PIL (SING et al. 1985). O pequeno “vazio” entre a isoterma de adsorção e dessorção da argila pilarizada indica uma significativa limitação cinética para as espécies de  $N_2$  entrarem nos pequenos poros, o que pode ser novamente atribuído à formação de pequenos espaços entre as camadas da argila.

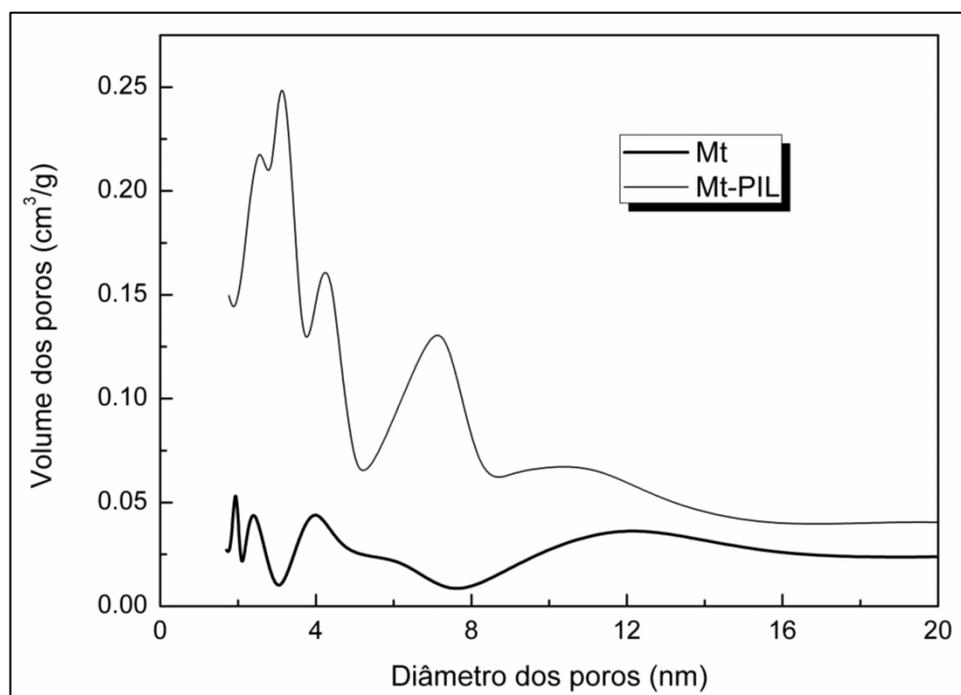
**Figura 26** - Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das argilas.



Fonte: Da Autora (2015).

Detalhes da porosidade das argilas estão presentes na Figura 27 como gráfico de distribuições de tamanho de poros, *Pore Size Distributions* (PSDs). A argila Mt-PIL é predominantemente mesoporosa com tamanho de poros entre 2-5 nm. Era esperado que essa alteração no tamanho de poros resultasse em um efeito positivo na adsorção física dos DE. Resultados similares foram encontrados por Li et al. (2012), os quais sintetizaram uma argila pilarizada com estanho e encontraram mesoporos na faixa de 2 nm e área superficial de  $154 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Figura 27** – Curvas de distribuição dos tamanhos de poros para as argilas.



Fonte: Da Autora (2015).

Os parâmetros estruturais das argilas calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio estão ilustrados na Tabela 14. Como pode ser observado, a área superficial e volume de poros da argila aumentam quase duas vezes após processo de pilarização, o qual pode ser associado não somente ao processo de pilarização em si, mas também à precipitação de óxidos de estanho na superfície da argila.

**Tabela 14-** Parâmetros estruturais das argilas calculados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio.

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mes}$ ( $cm^3/g$ )	$V_t$ ( $cm^3/g$ )
Mt	84	0,038	0,045	0,083
Mt-PIL	156	0,058	0,109	0,167

Fonte: Da Autora (2015).

A análise de Fluorescência de Raios-X foi realizada com intuito de identificar e semi-quantificar os elementos presentes nas amostras. A relação Si/Al foi obtida a partir dos dados percentuais (Tabela 15), sendo encontrado valores de 8 e 9,7 para Mt e Mt-

PIL, respectivamente. Como esperado, os teores de sódio e cálcio tiveram seus valores reduzidos a zero após pilarização da argila devido à substituição desses cátions pelos policátions de Sn. De acordo com os resultados, uma concentração de 53,6% de estanho foi encontrada na argila após pilarização.

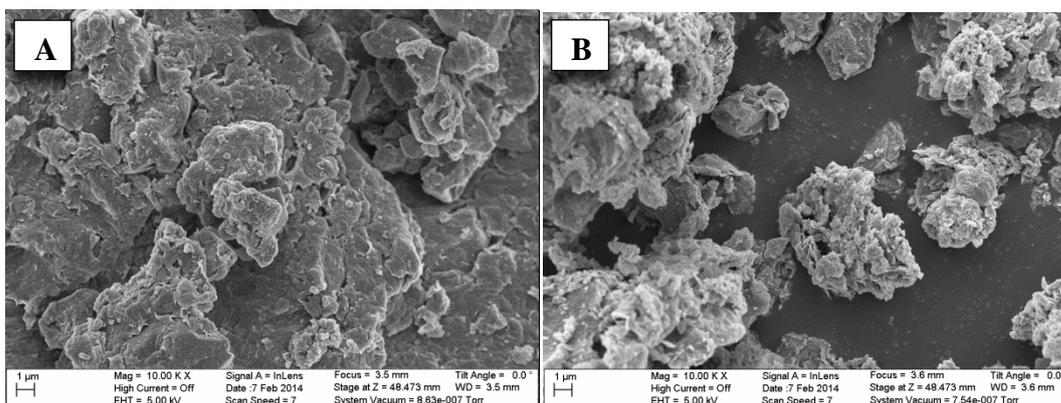
**Tabela 15-** Percentual (m/m) dos elementos encontrados nas argilas.

Elemento	Mt	Mt-PIL
Sn	-	53,6
Si	57,7	27,0
Al	7,2	2,8
Fe	29,3	13,7
Ca	2,7	-
K	0,7	-
Mn	0,1	-
Cl	0,4	1,8
Ti	1,9	1,1

Fonte: Da Autora (2015).

As micrografias das amostras podem ser visualizadas na Figura 28. As imagens revelam as variações morfológicas dos materiais. É possível observar que a superfície da amostra Mt (Figura 28A) consiste predominantemente de partículas agregadas e superfície suavizada, as quais são típicas de argilas montmorilonitas (CHEN et al. 2013; JALIL et al. 2013). A imagem da amostra Mt-PIL (Figura 28B) ilustra uma estrutura com partículas maiores, concordando com os dados de difração de Raios-X, uma vez que após a pilarização com o estanho houve aumento no tamanho da partícula do cristal. É possível verificar agregados de partículas não uniformes, sugerindo que a pilarização com estanho influenciou na morfologia encontrada.

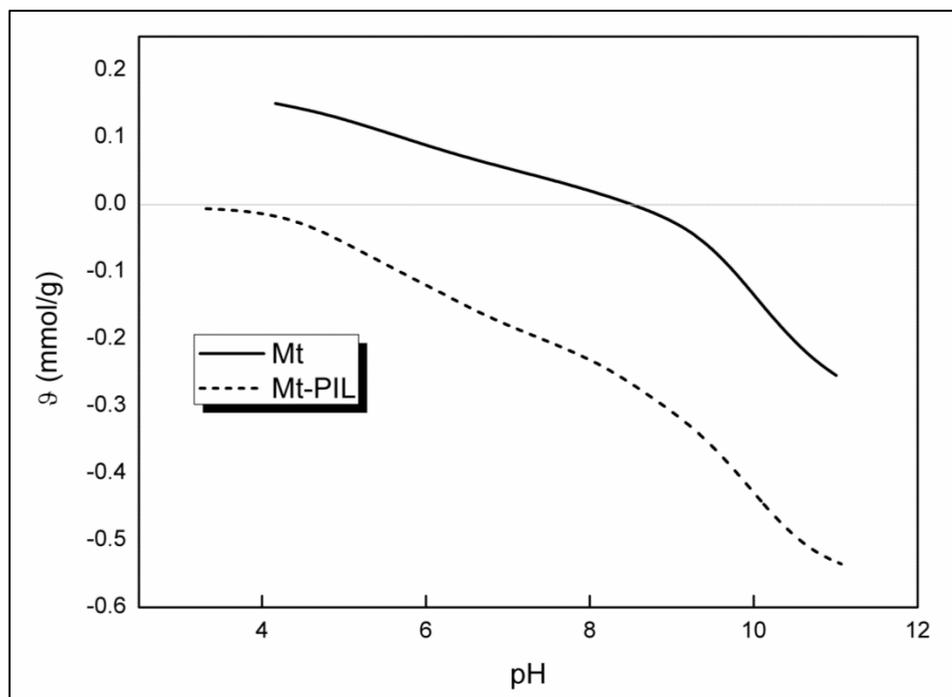
**Figura 28** – Micrografias MEV das amostras Mt (A) e Mt-PIL (B).



Fonte: Da Autora (2015).

Os valores de potencial de carga zero (pHpzc) das argilas antes e após pilarização foram avaliadas a partir das curvas de titulação (Figura 29), nas quais os valores de pHpzc correspondem ao pH onde a curva cruza o eixo x ( $\vartheta=0$ ). Os valores obtidos foram de 8,8 e 3,3 para Mt e Mt-PIL, respectivamente, evidenciando um aumento significativo na acidez da superfície da argila após pilarização, que está atribuído à introdução das espécies de estanho, as quais possuem caráter ácido.

**Figura 29-** Curvas de titulação potenciométricas para as argilas.



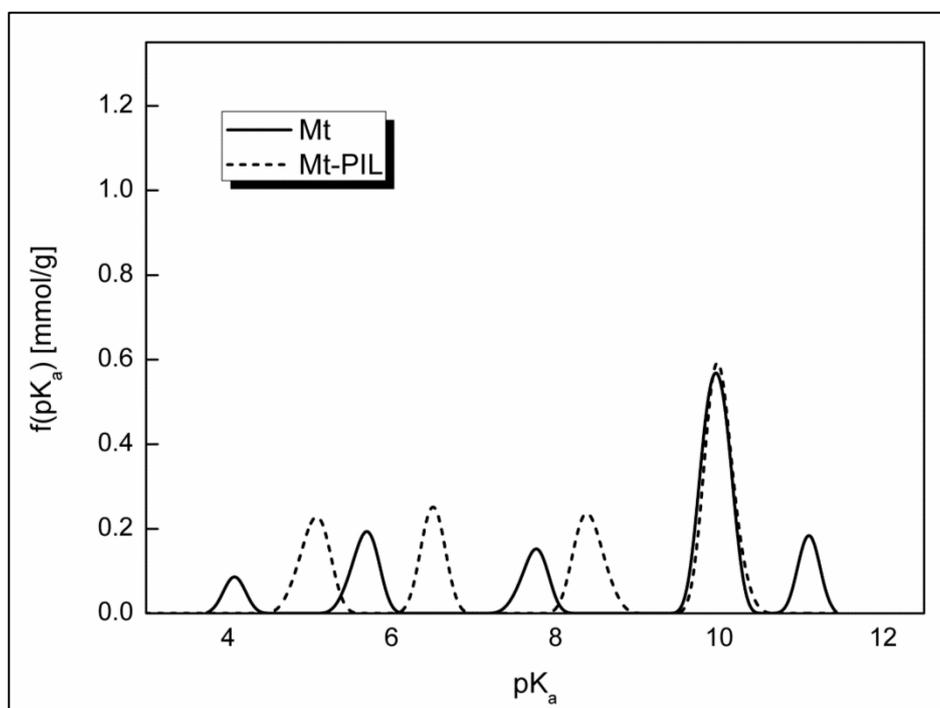
Fonte: Da Autora (2015).

A acidez de Bronsted e Lewis das argilas pilarizadas está relacionada com a estrutura das camadas lamelares das argilas, assim como os centros ácidos introduzidos na forma de pilar (BANDOSZ et al. 1998). Sabe-se que, quando pilares são constituídos por óxidos de metais ou hidróxidos, tais como hidróxi-alumínio ou policátions de hidróxi-zircónio, as propriedades ácidas da superfície da argila são intensificadas (BANDOSZ et al. 1998). Neste trabalho, o mesmo comportamento foi observado usando óxido de estanho como pilar.

A distribuição de pKa das espécies presentes na superfície da argila Mt revelou a presença de cinco picos (Figura 30). O primeiro pico pode ser atribuído aos grupos (OH) presentes nas estruturas tetraédricas e/ou nas unidades octaédricas (BANDOSZ, 1998). O segundo pico (pKa 5,67) pode ser atribuído aos grupamentos silanois e o terceiro pico (pKa 7,74) correspondente ao grupamento terminal OH coordenado ao cátion  $Al^{3+}$  da unidade octaédrica (BANDOSZ, 1998). O quarto pico (pKa 9,96) está relacionado a acidez fraca associada aos grupos siloxanos (BANDOSZ, 1998). O quinto pico (pKa 11,09) pode ser atribuído as moléculas da água nos espaços lamelares da argila. De acordo com Bergaya et al. (2006) e Liu et al. 2011, as moléculas da água presentes entre as lamelas da argila podem se comportar como um sítio ácido de Lewis e aceitar um par de elétrons, revelando-se com valor de pKa em torno de 11,5. No entanto, até o presente momento, a acidez referente às moléculas de água confinadas e os efeitos de confinamento das argilas porosas ainda não foram revelados claramente. Já na argila após pilarização não foi notada a presença desse quinto pico, uma vez que não existe a presença de água nessa amostra devido à etapa de calcinação, levando a uma superfície mais hidrofóbica.

Alguns estudos indicam que os sítios ácidos em montmorilonita têm valores de pKa de 5,6 e 8,2 (BENESI, 1956; BENESI, 1957; BAILEY, 1968; HIRSCHLER e SCHNEIDER, 1961; SOLOMON et al. 1971; BERGAYA et al. 2006), os valores encontrados neste trabalho de 5,67 e 7,74 estão em concordância com os valores encontrados na literatura.

**Figura 30** – Distribuição de  $pK_a$  das espécies presentes nas argilas.



Fonte: Da Autora (2015).

No caso da amostra Mt-PIL, um deslocamento do primeiro e segundo pico para valores mais altos ( $pK_a$  de 4,86 e 6,41, respectivamente) foram encontrados em comparação com a argila inicial. Significante aumento no número de grupos que representam essas espécies também foi observado (Tabela 16), o que pode ser devido à presença do óxido de estanho, o qual possui acidez elevada (VIDAL et al. 2015b). Gyftopoulou et al. (2005) estudaram argilas pilarizadas com estanho para hidrocrackeamento de combustíveis líquidos pesados. Eles descobriram que a incorporação do óxido de estanho nos sítios ácidos da argila é responsável pela atividade de hidrocrackeamento, que é geralmente atribuído à maior acidez da superfície do adsorvente.

**Tabela 16-** Resultados da titulação potenciométrica: posição do pico e número de grupos (em parênteses; (mmol/g)).

Amostras	$pH^a$	$pK_a$ 4-5	$pK_a$ 5-6	$pK_a$ 6-7	$pK_a$ 7-8	$pK_a$ 8-9	$pK_a$ 9-10	$pK_a$ 10-11	Total
Mt	7,7	4,07 (0,028)	5,67 (0,08)		7,74 (0,060)		9,96 (0,251)	11,09 (0,061)	0,480

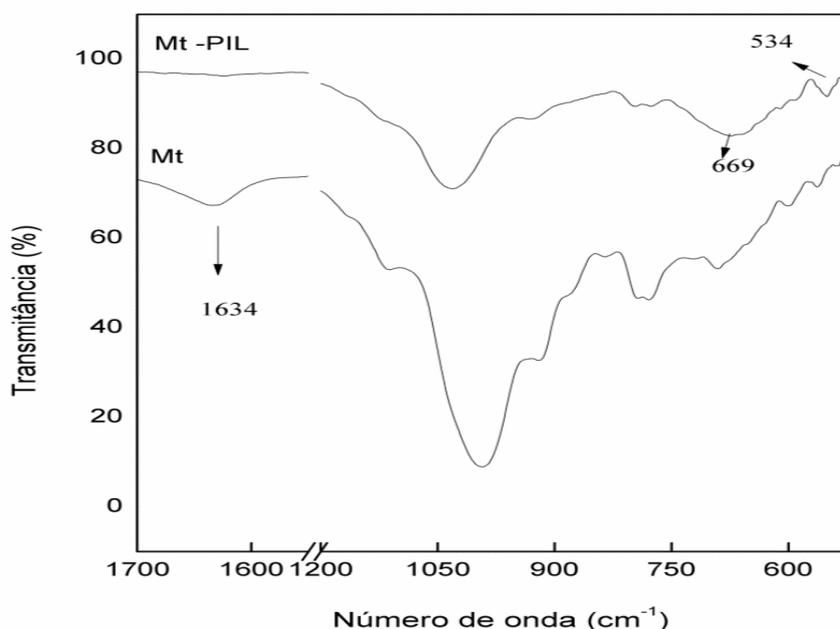
Mt- PIL	5,5	5,59 (0,10)	6,54 (0,111)	8,18 (0,13)	9,68 (0,283)	0,625
---------	-----	----------------	-----------------	----------------	-----------------	-------

<sup>a</sup>pH inicial das argilas em suspensão usadas para titulação.

Fonte: Da Autora (2015).

A Figura 31 ilustra os espectros de Infravermelho das argilas antes e depois do processo de pilarização. Para a amostra Mt, a banda de absorção em  $1634\text{ cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de deformação da água; já a banda de absorção em  $1000\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de estiramentos do grupo Si-O (PAROLO et al. 2010). As bandas de absorção em  $534$  e  $669\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de estiramentos do grupo Sn-O no Sn-OH e Sn-O-Sn (NAKAMOTO et al. 1986; KUMAR et al. 2011).

**Figura 31** – Análise de Infravermelho das argilas.



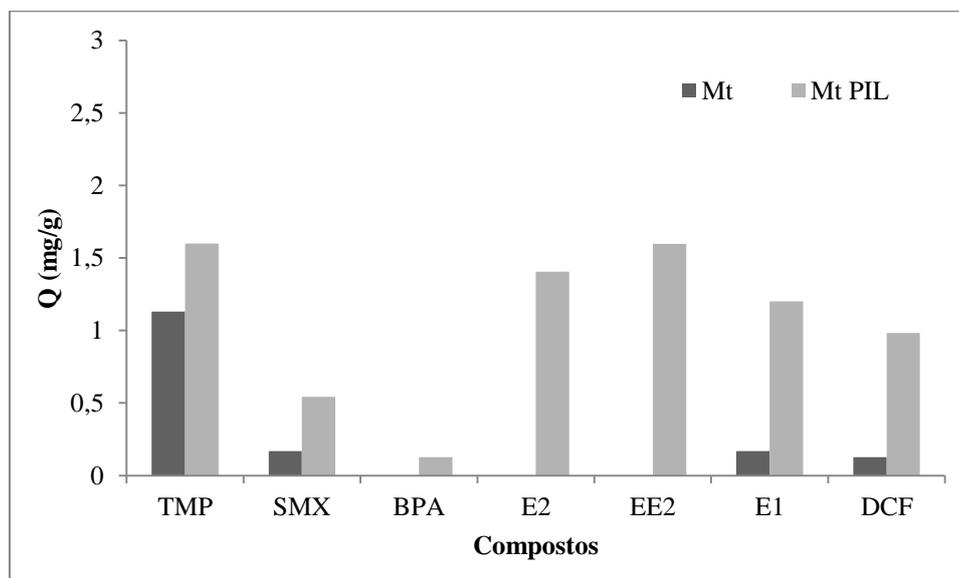
Fonte: Da Autora (2015).

## 5.6 Eficiência de adsorção da argila pilarizada

Estudos iniciais de adsorção foram realizados a fim de avaliar a eficiência do processo de pilarização da argila em termos de capacidade de adsorção das argilas utilizando matriz ambiental real. A Figura 32 ilustra os valores de capacidade de adsorção dos sete compostos nas argilas antes e depois da modificação com estanho. De acordo com os resultados pode-se perceber que após o processo de pilarização há um aumento significativo na capacidade de adsorção dos compostos, inclusive para os

compostos BPA, E2 e EE2 que não foram adsorvidos na argila inicial. Os DE seguiram ordem de capacidade de adsorção: TMP > EE2 > E2 > BPA > E1 > DCF > SMX.

**Figura 32-** Comparação da adsorção dos DE nas argilas antes e depois da pilarização. Condições:  $C_0$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa do adsorvente: 150 mg, pH: 3, volume: 40 mL, temperatura:  $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ , agitação: 300 rpm por 24 horas.



Fonte: Da Autora (2015).

## 5.7 Planejamento Fatorial

Com intuito de estudar as interações entre as variáveis do processo adsorptivo de forma mais rápida e econômica evitando a abordagem tradicional que consiste em estudar uma variável por vez, foi utilizado o planejamento fatorial neste trabalho. Este consiste de uma ferramenta estatística cuja abordagem utilizada é variar todos os fatores ao mesmo tempo, dessa forma é possível estudar o sistema com menor número de experimentos e ainda entender como as variáveis influenciam na resposta (MONTGOMERY, 2001).

Dentre os fatores que influenciam na adsorção, podem ser citados: pH, concentração inicial do adsorvato, massa do adsorvente, agitação e temperatura (COONEY, 1998). Esses cinco fatores foram variados na etapa de planejamento fatorial (Tabela 5), a fim de selecionar as melhores condições para adsorção dos DE na argila pilarizada. Os resultados obtidos a partir do planejamento fatorial podem ser

visualizados na Tabela 17. É possível observar que, dependendo das condições empregadas no processo, a capacidade de adsorção de cada composto muda. Algumas mudanças nas condições do processo podem favorecer a adsorção de um composto em relação a outro.

**Tabela 17** - Resultados obtidos no planejamento fatorial.

Fatores					Capacidade de Adsorção (mg/g)						
A	B	C	D	E	TMP	SMX	BPA	E1	E2	EE2	DCF
-	+	-	+	+	0,95	0	0	0,36	0,56	0,37	0
-	+	+	+	-	20,37	1,75	1,18	2,10	3,94	0,69	14,88
-	+	-	+	-	0,96	0	0	0,29	0,41	0,3	0,32
-	+	+	-	+	27,89	0,61	0,08	0	0	0	0,31
+	-	+	-	+	0,94	0	0	0,24	0,81	0	0
+	+	-	-	-	0,95	0	0	0,17	0,25	0	0,08
-	-	+	+	-	17,58	0	0,17	0	1,94	1,76	3,13
-	-	+	-	+	7,18	0	0,16	0,67	2,26	1,14	0,43
+	-	-	-	-	1,43	0,05	0	0,27	0,36	0,22	0
+	+	-	+	-	0,52	0	0	0,14	0,01	0	0,52
+	-	+	+	-	8,42	0	0	0,87	3,14	0	4,55
+	-	-	-	+	0,30	0	0	0,32	0,58	0,24	0
+	+	-	-	+	20,69	1,21	0,63	0,62	3,25	0	5,56
-	+	+	-	-	36,89	0,75	0,16	1,33	58,46	0	10,16
-	-	-	-	-	3,10	0	0	0,24	0,35	0,14	0,26
0	0	0	0	0	9,81	0,06	0,21	3,89	2,24	0,77	0,31
-	+	-	-	+	18,91	0,48	0,9	3,95	3,8	0	1,08
0	0	0	0	0	10,55	0,22	0,19	3,56	2,79	3,36	0,39
-	-	-	-	+	1,88	0,05	0	0,27	0,42	0,31	0
-	+	+	+	+	18,91	0,48	0,9	3,95	3,8	0	1,08
0	0	0	0	0	9,29	0,29	0,18	4,08	2,46	0	0,38
+	+	+	-	+	1,96	0,35	0	0	0,78	0	0
-	-	+	+	+	16,76	1,23	1,44	0	1,56	0	2,06
+	-	-	+	+	0,35	0	0	0,26	4,23	0,22	0
-	+	-	-	-	3,25	0,17	0	0,37	0,62	0,25	0,47
+	+	+	-	-	21,67	0	0	0	0,1	0	7,92
+	-	+	+	+	5,68	0,05	0,24	2,14	7,66	0,48	0,41
+	-	+	-	-	20,69	1,21	0,63	0,62	3,25	0	5,56
+	+	+	+	+	5,80	0,13	0	1,96	5,53	6,50	0
+	+	-	+	+	0,36	0	0,01	0,2	0,12	0,17	0
-	-	+	-	-	30,96	0,33	0,05	0	0	0	5,32
+	+	+	+	-	9,08	0,36	0	1,98	5,89	4,05	15,97
+	-	-	+	-	0,57	0	0	0,29	0,38	0,25	0,88
-	-	-	+	-	1,34	0,03	0	0,34	0,48	0,29	0,19
-	-	-	+	+	1,36	0,01	0	0,23	0,37	0,29	0

A- Temperatura (°C), B- Agitação (rpm), C- Concentração Inicial (mg L<sup>-1</sup>), D-Massa de adsorvente (mg), E- pH

Fonte: Da Autora (2015).

Os resultados foram analisados através do *software* STATGRAPHICS®, e as estimativas dos efeitos foram determinadas. O efeito de um fator é definido pela mudança observada na resposta devido à alteração no nível do fator. Os efeitos do erro padrão associado são mostrados na Tabela 18.

**Tabela 18** - Estimativa dos efeitos obtidos nos testes de planejamento experimental.

	TMP		SMX		BPA		E1		E2		EE2		DCF	
	Est.	Erro												
A	-6,81	1,86	-0,16	0,16	-0,22	0,12	-0,25	0,51	-2,66	3,32	0,41	0,45	0,11	0,85
B	4,41	1,86	0,21	0,16	0,07	0,12	0,67	0,51	3,73	3,32	0,44	0,45	2,22	0,85
C	12,12	1,86	0,33	0,16	0,22	0,12	0,47	0,51	5,18	3,32	0,72	0,45	3,90	0,85
D	-5,60	1,86	-0,07	0,16	0,08	0,12	0,38	0,51	-2,20	3,32	0,82	0,45	0,43	0,85
E	-2,99	1,86	-0,03	0,16	0,14	0,12	0,38	0,51	-2,74	3,32	0,11	0,45	-3,70	0,85
AB	-1,58	1,86	-0,12	0,16	-0,10	0,12	-0,66	0,51	-4,29	3,32	0,73	0,45	0,11	0,85
AC	-5,98	1,86	-0,22	0,16	-0,19	0,12	0,22	0,51	-2,93	3,32	0,52	0,45	-0,48	0,85
AD	0,87	1,86	-0,21	0,16	-0,21	0,12	0,32	0,51	4,40	3,32	0,58	0,45	-0,03	0,85
AE	-0,41	1,86	0,02	0,16	-0,10	0,12	-0,21	0,51	3,94	3,32	0,27	0,45	0,02	0,85
BC	-0,12	1,86	-0,01	0,16	-0,12	0,12	0,18	0,51	3,50	3,32	0,54	0,45	1,38	0,85
BD	-3,80	1,86	-0,03	0,16	-0,04	0,12	0,19	0,51	-3,67	3,32	0,66	0,45	0,47	0,85
BE	3,21	1,86	0,03	0,16	0,01	0,12	0,19	0,51	-3,74	3,32	0,11	0,45	-1,58	0,85
CD	-0,09	1,86	0,17	0,16	0,27	0,12	0,89	0,51	-1,82	3,32	0,72	0,45	1,12	0,85
CE	-7,08	1,86	-0,19	0,16	-0,06	0,12	-0,12	0,51	-4,05	3,32	0,09	0,45	-4,19	0,85
DE	1,91	1,86	-0,03	0,16	0,02	0,12	0,00	0,51	3,70	3,32	-0,02	0,45	-0,90	0,85

Fonte: Da Autora (2015).

Para o composto TMP, é possível observar que os fatores principais A (temperatura); D (massa do adsorvente) e E (pH) têm efeito negativo na adsorção, ou seja, a medida que são aumentados os níveis desses parâmetros a capacidade de adsorção para este composto diminui. Para os compostos SMX e E2, similar

comportamento foi observado, sendo que os fatores A, D e E também se mostraram negativos, porém com valores menores quando comparados ao composto TMP. Já para os compostos BPA e E1 apenas o fator A teve efeito negativo, sendo os outros efeitos considerados positivos. Para o composto DCF apenas o fator E teve efeito negativo.

De acordo com Cooney (1998), em geral, a capacidade de adsorção diminui com aumento da temperatura, decorrente da energia vibracional das moléculas adsorvidas, a qual aumenta com aumento da temperatura, tornando-se mais propícias a dessorção em elevadas temperaturas. Logo, nesse caso, o processo de adsorção é exotérmico, ou seja, um aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo a adsorção. Contudo, em soluções, a solubilidade do adsorvato no solvente também deve ser levada em consideração. Sabe-se que a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente é maior quanto menor for a solubilidade do adsorvato no meio líquido, ou seja, quanto maior for sua hidrofobicidade (FREITAS et al. 2005).

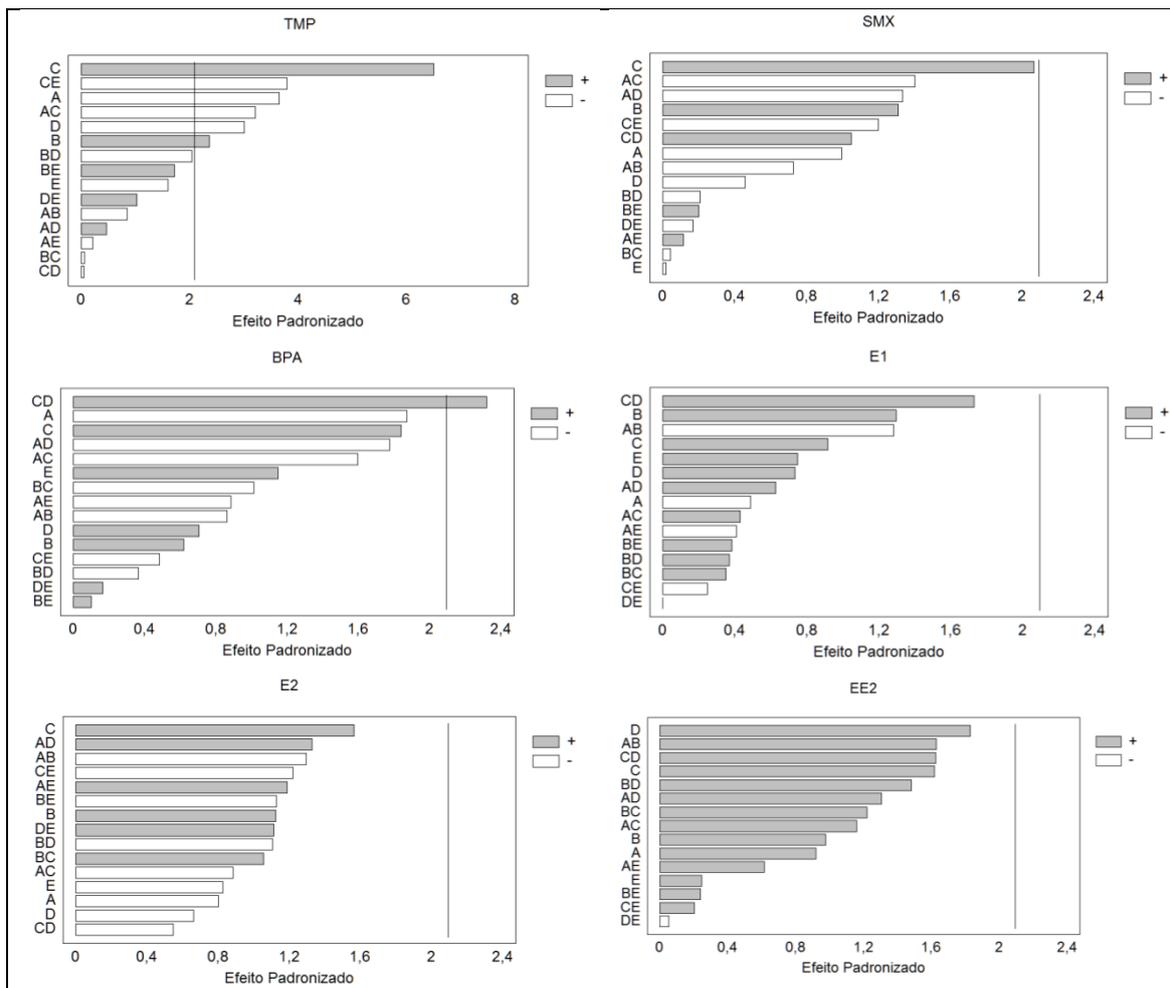
Para todos os compostos os fatores B (agitação) e C (concentração inicial do adsorvato) teve efeito positivo, sendo esses efeitos mais pronunciados para os compostos TMP, DCF e E2. Já é bastante discutido na literatura o efeito positivo da concentração inicial nos processos adsorptivos, uma vez que uma concentração de entrada mais alta proporciona uma maior força motriz para que o processo de adsorção ocorra, gerando a transferência de massa por difusão (RUTHVEN, 1984). A agitação na adsorção é importante no sentido de diminuir a resistência à camada externa (barreira física formada ao redor da partícula); com o aumento da agitação a camada se torna menor (COONEY, 1998).

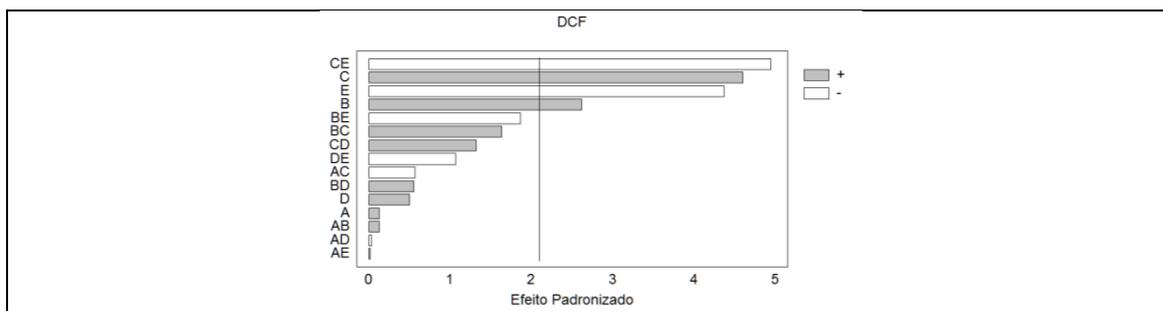
Para sistemas aquosos, o pH é um dos fatores mais relevantes no processo adsorptivo, sendo extremamente importante a análise da distribuição de espécies dos adsorvatos e o conhecimento do potencial de carga zero do adsorvente, a fim de selecionar o pH mais favorável para processo, assim como prever o mecanismo de adsorção envolvido. No presente trabalho, o pH teve efeito negativo para todos os compostos, exceto para os compostos BPA, E1 e EE2. Ou seja, para a maioria dos compostos aqui estudados, a condição ácida ( $\text{pH} < 7$ ) mostra-se mais favorável para adsorção. De acordo com os resultados da titulação potenciométrica comentados anteriormente, foi possível obter valor de  $\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 3$  para a argila pilarizada, ou seja,

acima desse valor a argila se encontra carregada negativamente, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Já abaixo desse valor, a argila se encontra carregada positivamente, favorecendo a adsorção de espécies aniônicas.

Para analisar a significância de cada efeito foram gerados os diagramas de Pareto (Figura 33). O teste t de Student foi realizado para determinar se os efeitos calculados foram significativamente diferentes de zero. Estes valores para cada efeito são mostrados no diagrama de Pareto por colunas horizontais (PONNUSAMI et al. 2007). Para o nível de confiança de 95% e trinta e um graus de liberdade, o t-valor é 2,04. Os valores que excederem uma linha de referência, ou seja, aqueles que correspondem ao intervalo de confiança de 95% são considerados significativos (MATHIALAGAN e VIRARAGHAVAN, 2005).

**Figura 33** - Diagramas de Pareto do efeito padronizado em termos de adsorção de DE.





Fonte: Da Autora (2015).

Pode-se observar que, para o composto TMP, todas as variáveis estudadas são influentes no processo de adsorção com 95% de confiança, com exceção do pH. Isto significa que não há diferença estatística significativa na resposta ao se variar o valor de pH nessa faixa de valores, sendo que uma informação valiosa para o entendimento do mecanismo de adsorção desse composto na argila pilarizada. O composto TMP em pH 3 e 6 se encontra em sua forma catiônica, já em pH 9 a forma neutra predomina (Figura 34), já a argila pilarizada possui sua superfície negativa para valores de pH acima de 3 (Figura 29), uma vez que o pH não teve efeito significativo na adsorção desse composto, pode-se supor que a interação eletrostática não é o mecanismo de adsorção predominante para TMP.

Baseados nos resultados de titulação potenciométrica, após processo de pilarização a argila adquiriu grupos ácidos na forma de  $\text{SnO}_2$  além do aumento da porosidade entre as camadas da argila. Tal fato é decorrente da presença de grupamentos  $-\text{NH}_2$  e da piridina (base de Lewis) na molécula TMP, espécies essas, bastante prováveis de interagir com os grupos ácidos resultantes da presença da fase de  $\text{SnO}_2$  (ácidos de Lewis) na argila pilarizada. Além disso, a estrutura química linear da molécula TMP pode facilitar a entrada da molécula nos espaços lamelares.

Pode-se ainda observar a interação entre fatores, ou seja, a medida de como os efeitos de um fator depende dos níveis de um ou mais outros fatores. A ausência de interação significa que os efeitos combinados destes fatores são apenas a soma do efeito individual de cada um (sobre a variável dependente). Já a existência de interação entre fatores revela um efeito sinérgico ou antagônico sobre a variável dependente. Para o composto TMP, observa-se que o efeito de interação dos fatores concentração inicial-

pH (CE) e concentração inicial-temperatura (AC) é negativa, ou seja, a variação dos fatores, individualmente, aumenta o valor da resposta, ao passo que uma variação simultânea dos fatores provoca redução na resposta. Observou-se que a variável mais influente na resposta foi a concentração inicial.

Para o composto BPA, apesar de nenhum fator principal mostrar-se estatisticamente significativo, a interação dos fatores concentração inicial-massa do adsorvente (CD), possui efeito positivo na adsorção desse composto. Uma maior massa do adsorvente contribui para maiores áreas disponíveis de sítios ativos para adsorção. Novamente, o pH não mostrou efeito significativo para esse composto, possivelmente pelo fato de que mais uma vez o composto BPA se apresenta em sua forma neutra entre o pH 3-9 não sendo observado melhora na adsorção em pH ácido, no qual o adsorvente apresenta superfície neutra.

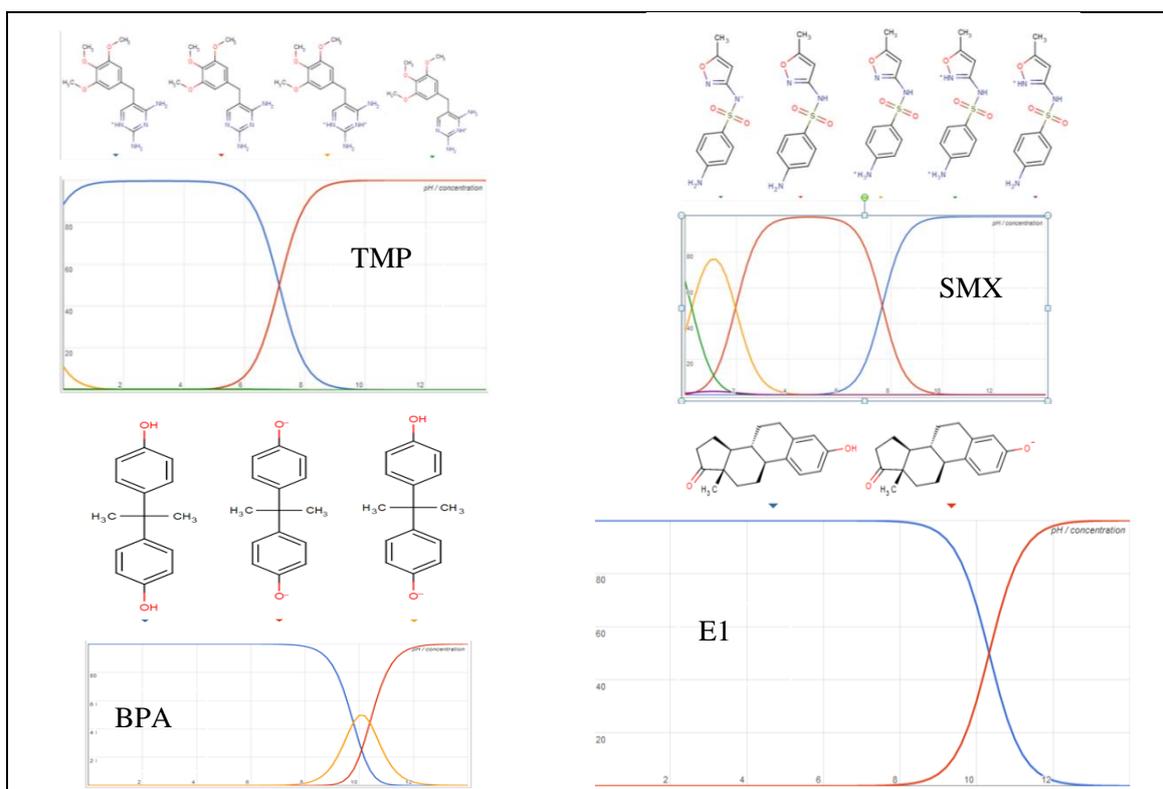
Para o composto DCF, as variáveis principais concentração inicial, agitação e pH são significativas no processo, sendo que as duas primeiras variáveis possuem efeito positivo, já o pH possui efeito negativo na adsorção. Como discutido anteriormente, para as variáveis concentração inicial e agitação é esperado influência positiva. Por outro lado, para o pH, observa-se efeito negativo em pH mais explicado pela repulsão eletrostática entre as moléculas de DCF, a qual possui forma negativa em elevados pHs, e a argila pilarizada. Sendo assim, a adsorção é mais favorável em pH 3 para este composto, na qual a forma da molécula DCF se encontra neutra.

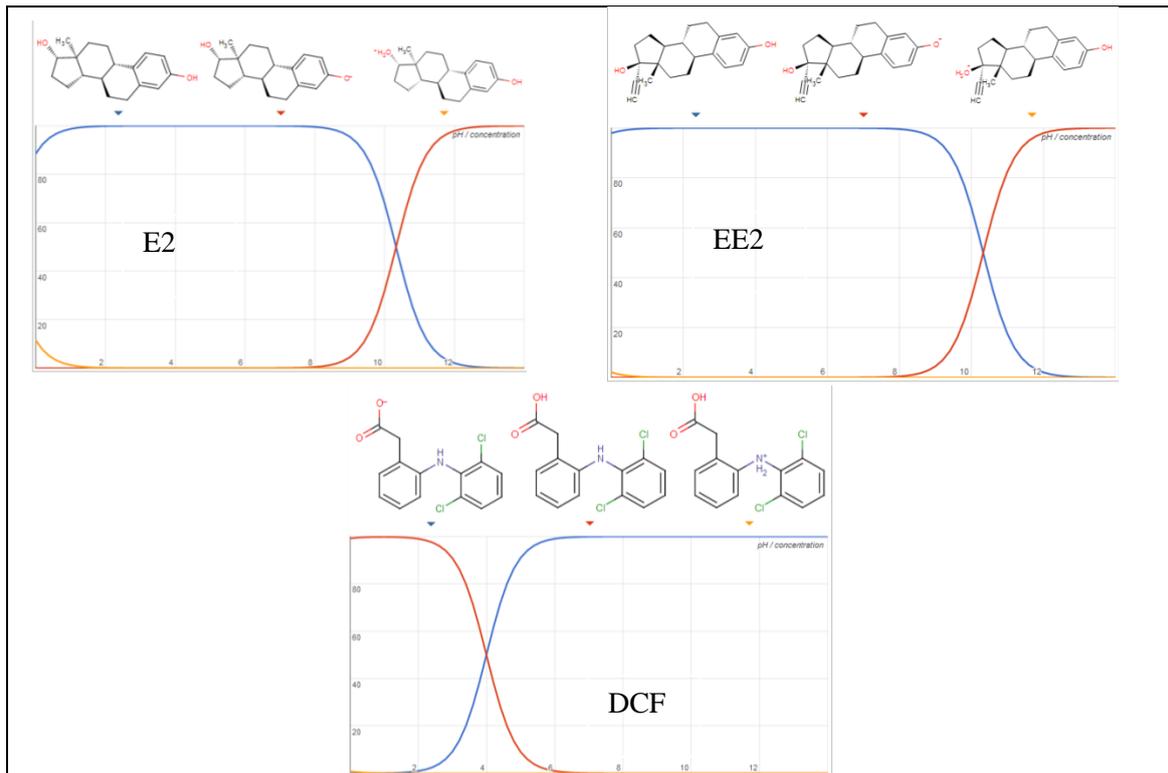
Para o composto SMX, nenhum fator mostrou-se estatisticamente significativo, sendo o efeito positivo do fator concentração inicial o mais próximo da linha de referência. Dentre os sete compostos estudados no presente trabalho, o SMX mostrou capacidade de adsorção de apenas  $0,54 \text{ mg g}^{-1}$  (Figura 32), sendo considerado o segundo composto com menor capacidade de adsorção, ou seja, a argila não se mostra eficiente para este composto. Isso pode ser atribuído a alguns fatores como sua elevada solubilidade em relação aos demais, levando o mesmo a permanecer na solução ao invés de adsorver na argila, que após o processo de calcinação ganha característica hidrofóbica. A estrutura geométrica da molécula também desfavorece, podendo limitar o acesso dessas moléculas ao interior da argila pilarizada. Além disso, o caráter ácido do

SMX pode vir a favorecer interações de repulsão dessas moléculas com a superfície ácida da argila pilarizada. Em pH de 3 a 6,5, o SMX possui 9% das espécies na forma catiônica e 91% na forma neutro, sendo que em pH 9 a forma aniônica prevalece (Figura 34).

Para os hormônios (E1, E2 e EE2) nenhum fator mostrou-se estatisticamente significativo. Isto não significa que os fatores aqui estudados não afetem o processo de adsorção desses compostos, mas somente que os valores estudados no presente trabalho não há diferença estatística significativa na resposta (capacidade de adsorção). Apesar disso, a argila pilarizada quando comparada à argila não pilarizada (Figura 32) possui boa capacidade de adsorção em relação à adsorção dos hormônios. Isso acontece devido a esses hormônios possuírem solubilidades baixas, favorecendo assim a adsorção na superfície hidrofóbica do material pilarizado.

**Figura 34** – Distribuição de espécies dos DE em função do pH.





Fonte: CHEMICALIZE (2014).

Os modelos matemáticos codificados empregados para o planejamento fatorial completo foram:

$$Q_{TMP} = -0,50 + 0,05A + 0,05B + 0,40C - 0,02D - 0,75E - AB - (Equação 16)$$

$$0,003AC + AD - 0,004AE - BC - BD + 0,005BE - CD - 0,02CE +$$

$$0,003DE$$

$$Q_{SMX} = -0,92 + 0,02A + 0,002B + 0,01C + 0,002D + 0,03E - AB - (Equação 17)$$

$$AC - AD + AE - BC - BD + BE + CD - CE - DE$$

$$Q_{BPA} = -1,04 + 0,02A + 0,002B + 0,01C + 0,001D + 0,06E - AB - (Equação 18)$$

$$AC - AD - 0,001AE - BC - BD + BE + CD - CE + DE$$

$$Q_{EI} = 0,47 + 0,02A + 0,01B - 0,02C - 0,01D + 0,1E - 0,0002AB + (Equação 19)$$

$$0,0001AC + 0,0001AD - 0,002AE + BC + BD + 0,0004BE +$$

$$0,0001CD - 0,0004CE + DE$$

$$Q_{EE2} = 0,31 - 0,19A + 0,12B + 0,17C - 0,06D - 1,18E - 0,001AB - (Equação 20)$$

$$0,001AC + 0,001AD + 0,03AE + 0,0003BC - BD - 0,006BE - CD -$$

$$0,01CE + 0,006DE$$

$$Q_{EE2} = 5,59974 - 0,08A - 0,02B - 0,03C - 0,01D - 0,1E + AB + (Equação 21)$$

$$0,0003*AC + 0,0001AD + 0,002AE + 0,0001BC + BD + 0,0002BE$$

$$+ 0,0001CD + 0,0003CE - DE$$

$$Q_{DCF} = -5,13 + 0,01A + 0,01B + 0,1C + 0,001D + 0,97E + AB - (Equação 22)$$

$$0,0002AC - AD + 0,0001AE + 0,0001BC + BD - 0,003BE + CD -$$

$$0,01CE - 0,002*DE$$

As Equações 16-22 apresentam modelos matemáticos lineares que descrevem o comportamento do sistema. Com o uso dessas equações pode-se calcular a capacidade de adsorção dos DE através da substituição das variáveis pelos seus valores codificados (-1 ou +1). Essas equações são importantes, pois resumem toda a informação do planejamento realizado de forma compacta e através delas podem ser calculados todos os resultados da Tabela 19 com bastante exatidão. As tabelas de análise de variância (ANOVA) das Equações 16-22 estão apresentadas nos Apêndices C-I, respectivamente.

Após análise dos resultados do planejamento fatorial foram fixados os valores ótimos das variáveis no processo a fim de compor os estudos de cinética e isoterma de adsorção, levando em conta os efeitos significantes, uma vez que os testes foram realizados em solução multicomponente. Para isso, foi levada em consideração a magnitude do valor de cada efeito na resposta e alguns fatores de ordem prática. Os valores ótimos gerados pelo *software* STATGRAPHICS® levando em conta todos os compostos foram: Temperatura – 25 °C; Agitação – 300 rpm; C<sub>o</sub> – 105 mg L<sup>-1</sup>; Massa do adsorvente: 300 mg e pH – 3. Todos os valores indicados pelo programa foram mantidos com exceção da concentração inicial, a qual foi fixada em 10 mg L<sup>-1</sup>, uma vez que esses compostos são encontrados no ambiente em baixas concentrações.

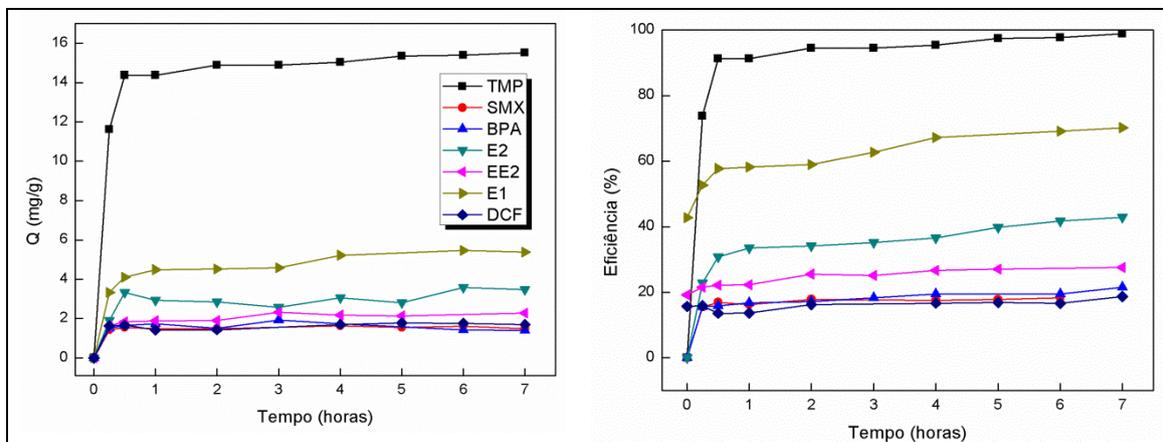
## 5.8 Cinética de Adsorção

O estudo cinético de adsorção é importante para compreensão da interação adsorvente/adsorvato, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação e taxa de adsorção inicial. O estudo cinético também estabelece os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais. Tempos esses necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato. A Figura 35 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos DEs pela argila pilarizada e foi verificado tempo de equilíbrio de 1 hora para todos os compostos.

É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção, nos primeiros 30 minutos, para todos os compostos. Em 30 minutos, a remoção (%) passa a ser em torno de 91,2 (TMP), 17 (SMX), 16 (BPA), 30,8 (E2), 22,2 (EE2), 57,7 (E1) e 13,6 (DCF) correspondendo um aumento em torno de 70% em relação aos 15 minutos iniciais. O tempo necessário para se alcançar o equilíbrio foi de 60 minutos com aumento (%) de 8,45 (TMP), 8,20 (SMX), 36,40 (BPA), 39,16 (E2), 30,14 (EE2), 21,63 (E1) e 37,60 (DCF) em relação ao tempo de 30 minutos.

**Figura 35** - Cínética de adsorção dos Des na argila pilarizada. Condições:  $C_0$ : 10 mg L<sup>-1</sup>; massa do adsorvente: 300 mg; pH: 3; volume utilizado: 40 mL; Temperatura: 25 °C.



Fonte: Da Autora (2015).

Segundo Fernandes (2005), a cinética de adsorção é rápida inicialmente em virtude do processo de adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem alta microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais lenta quando comparada com adsorvente preferencialmente meso e macroporosos. No presente trabalho, houve aumento do volume de poros, principalmente relacionados aos mesoporos, após a pilarização, favorecendo a rápida cinética de adsorção dos DEs na argila.

Segundo Melo et al. (2014), um tempo de equilíbrio rápido, além de ser interessante para o processo de adsorção de maneira geral, pode indicar que as interações químicas entre adsorvente e adsorvato controlam o processo de adsorção e não a difusão intrapartícula.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados com objetivo de determinar o comportamento cinético do processo, bem como o mecanismo que controla a adsorção.

As constantes  $K_1$  e  $K_2$  (Tabela 19) foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, das equações lineares das retas obtidas. Os

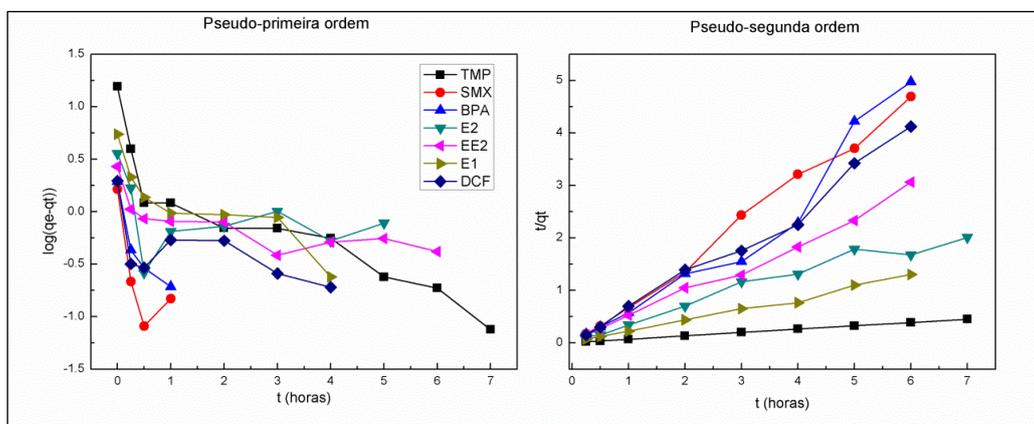
resultados mostraram que os valores da capacidade de adsorção experimental ( $Q_e$ ) apresentaram concordância com os valores da capacidade de adsorção teórica ( $Q_c$ ) calculados para o modelo pseudo-segunda ordem. Fato corroborado pelos valores de  $R^2$  e função do erro (SQE) que justificam a representação dos dados pelo modelo de segunda ordem. Foi observado que para o modelo de pseudo-primeira ordem, apesar dos valores  $Q_e$  e  $Q_c$  concordarem não houve ajuste do modelo na faixa de tempo estudada (Figura 36) fato corroborado pelos valores de  $R^2$ . Segundo Moreira (2008), na maioria dos casos, a equação de primeira ordem não se ajusta bem para toda faixa de tempo, e geralmente é aplicável para os minutos iniciais do processo de adsorção.

**Tabela 19-** Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de cinética de adsorção.

DEs	Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem				Difusão Intrapartícula		
	$Q_e$ (mg/g)	$Q_c$ (mg/g)	$K_1$ (min)	$R^2$	SQE	$Q_c$ (mg/g)	$K_2$ (L/mg.min)	$R^2$	SQE	$K_d$	$R^2$	C
TMP	15,59	15,56	0,55	0,826	0,000	15,51	0,683	1,000	0,012	0,66	0,947	13,8
SMX	1,64	1,64	2,12	0,484	0,000	1,55	43,31	0,995	0,004	0,04	0,839	1,46
BPA	1,94	0,87	2,08	0,775	1,131	1,42	2,87	0,982	0,000	0,19	0,470	1,50
E2	3,58	3,12	0,13	0,091	0,210	3,45	0,79	0,964	0,001	0,46	0,390	2,31
EE2	2,71	2,38	1,85	0,572	0,104	3,06	2,33	0,996	0,000	0,27	0,920	1,59
E1	5,46	5,42	0,55	0,775	0,002	5,59	0,59	0,996	0,044	0,85	0,860	3,31
DCF	1,97	1,81	0,31	0,381	0,023	1,76	4,46	0,996	0,0035	0,2	0,560	1,25

Fonte: Da Autora (2015).

**Figura 36-** Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

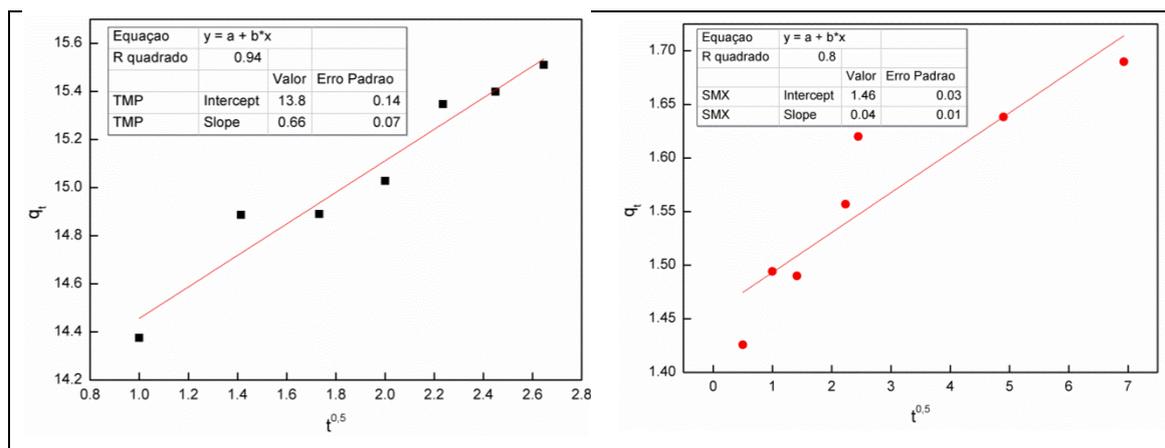


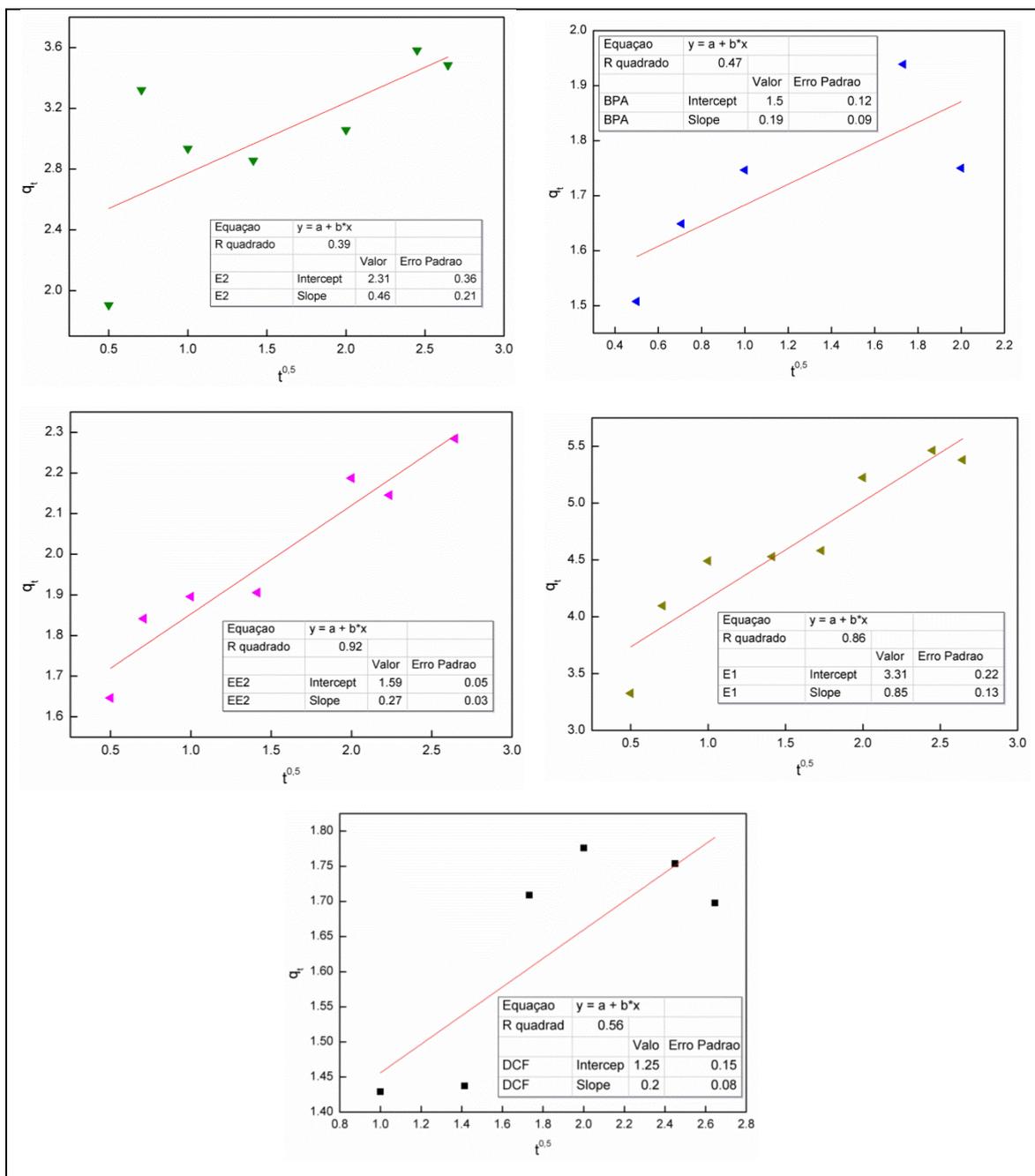
Fonte: Da Autora (2015).

De acordo com Weber e Morris (WEBER et al. 1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo e o valor do coeficiente de difusão intrapartícula ( $K_d$ ) pode ser obtido da inclinação (slope) e o valor de C da intercepto da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0.5}$ . Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior a camada limite, maior o valor de C e maior será a resistência a transferência de massa. O valor de C diferente de zero indicou que as retas dos gráficos  $q_t$  versus  $t^{0.5}$  não passaram pela origem para os sistemas (Figura 37). Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, logo outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Segundo MacKay (1996), o mecanismo de adsorção de um adsorvato em sólidos porosos pode ser descrito como: (a) Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente; (b) Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção (difusão intrapartícula); (c) Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

**Figura 37 - Modelo de difusão intrapartícula com ajuste linear.**





Fonte: Da Autora (2015).

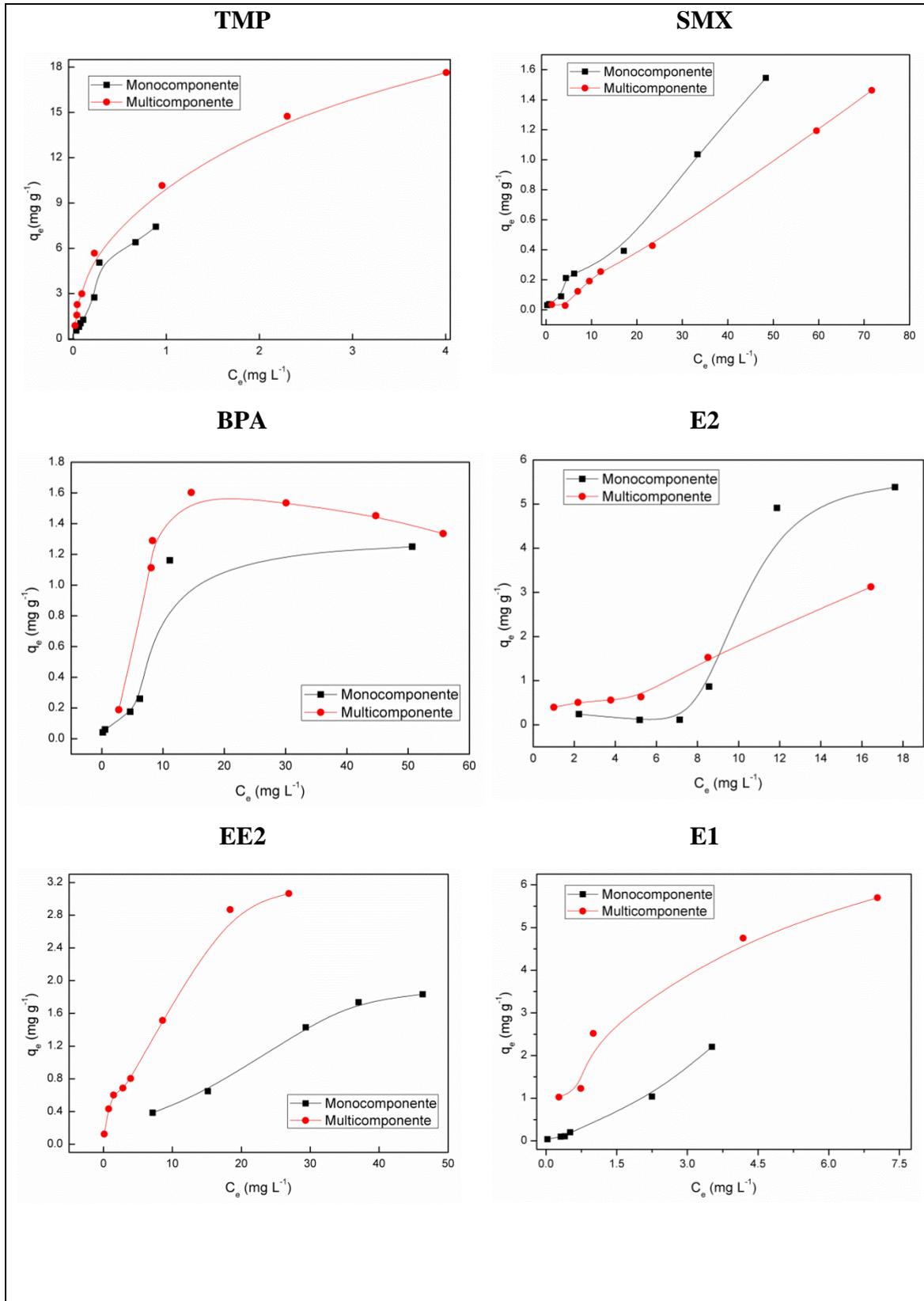
## 5.9 Isotermas de Adsorção

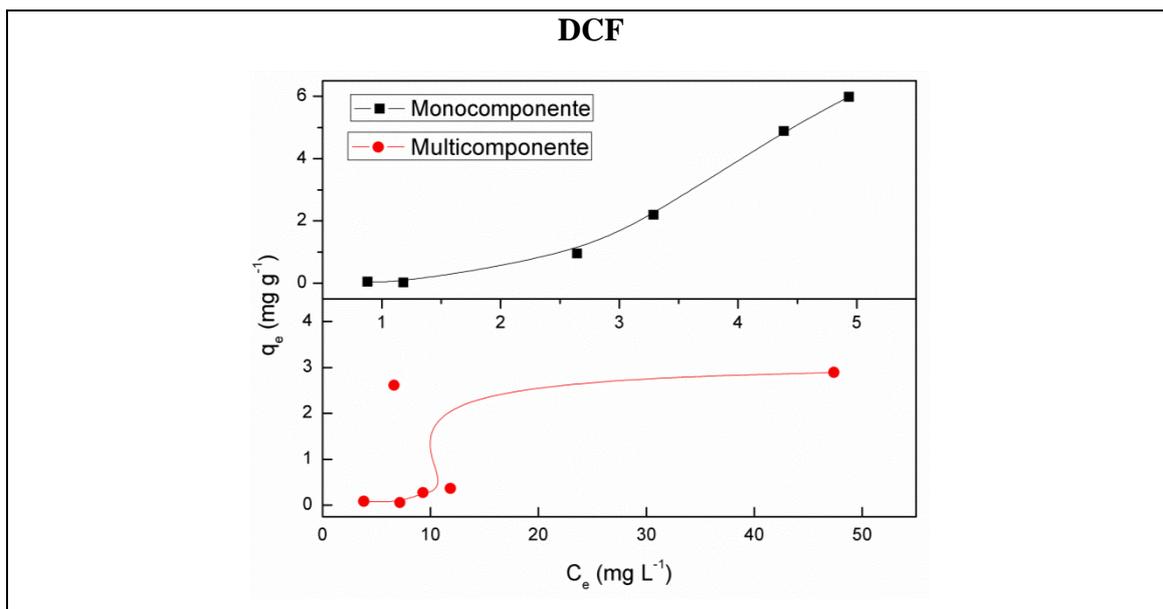
O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise do processo de adsorção. Quando uma determinada quantidade de argila entra em contato com um dado volume de um líquido contendo solução dos DE, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, as moléculas dos DE tendem a fluir do meio aquoso para a superfície da argila até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio é dito

que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. As isotermas de adsorção dos DE na argila pilarizada foram obtidas construindo-se as curvas de concentração do composto na fase sólida ( $q_e$ ) em função da concentração do composto na fase líquida ( $C_e$ ) à temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Foram realizados testes tanto em sistema monocomponente, com a presença de apenas um DE, como em sistema multicomponente, com a presença de todos os DE competindo pelos mesmos sítios de adsorção (Figura 38).

De acordo com a Figura 38, pode-se observar que os compostos TMP, BPA, E1, EE2 e DCF obtiveram capacidades de adsorção maiores em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes, o que pode indicar que esses compostos não sofrem efeito de competição quando em presença dos outros DE em solução. De acordo com os resultados obtidos nos testes de planejamento fatorial, quanto maior a concentração de entrada, ou número inicial de moléculas presente em solução, maior será o aumento no gradiente de concentração, ou seja, a difusão acontece de forma que as moléculas do meio mais concentrado passam para o meio menos concentrado até estabelecer o equilíbrio (RUTHVEN, 1984). Já para os compostos SMX e E2, os valores de capacidades de adsorção mostraram-se levemente menores em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes, o que pode indicar que esses compostos têm mais afinidade pelos sítios de adsorção do que os outros compostos.

**Figura 38** - Isotermas de adsorção monocomponente e multicomponente para os DE na argila. Condições:  $C_0$ : 0,5-60  $\text{mg L}^{-1}$ , massa do adsorvente: 300 mg, volume utilizado: 40 mL, pH 3,0 e temperatura:  $25 \pm 2$   $^{\circ}\text{C}$ .



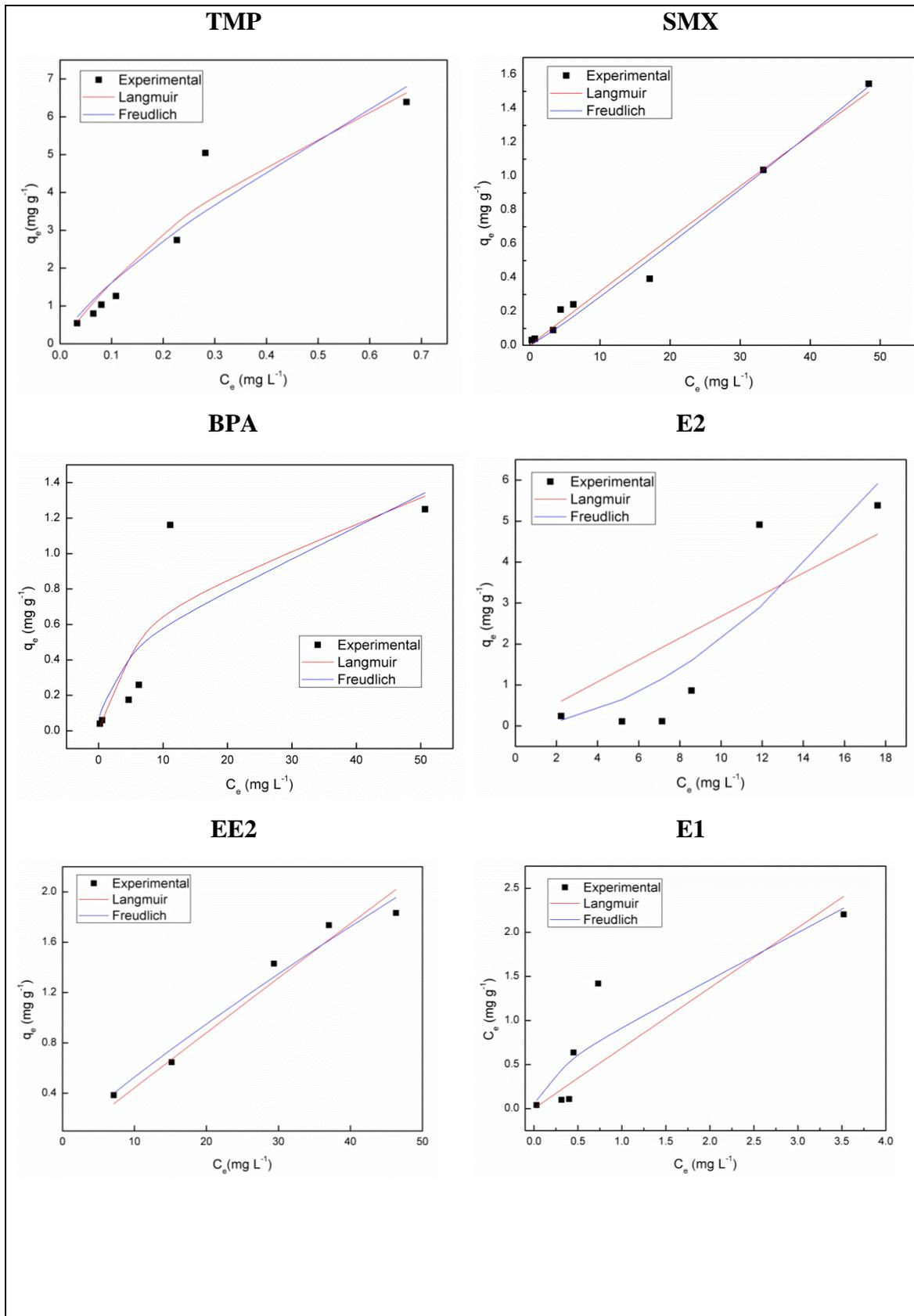


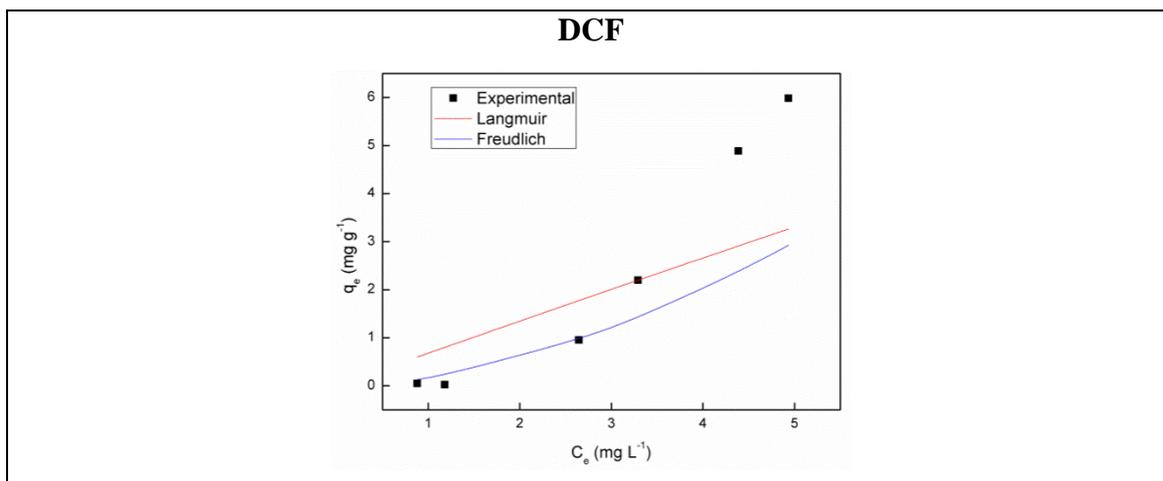
Fonte: Da Autora (2015).

Aplicando uma modelagem com equações de isothermas, a relação  $q_e$  versus  $C_e$  pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada (COONEY, 1998; NASCIMENTO et al. 2014). Neste trabalho, foram utilizados os modelos teóricos de isoterma de adsorção de Langmuir (Equação 19) e Freundlich (Equação 20) para descrever os dados experimentais dos sistemas monocomponente bem como o modelo de Langmuir estendido (Equação 21) para descrever os dados experimentais em sistema multicomponente.

As isothermas experimentais são comparadas aos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich referentes à adsorção dos DE em sistema monocomponente na Figura 39 e os parâmetros obtidos pelos modelos teóricos podem ser visualizados na Tabela 22.

**Figura 39** - Isotermas de adsorção experimentais e teóricas em sistema monocomponente.





Fonte: Da Autora (2015).

**Tabela 20** – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de isotermas de adsorção em sistemas monocomponente e multicomponente.

		TMP	SMX	BPA	E1	E2	EE2	DCF
	$Q_{\text{exp(mono)}}$	6,39	1,55	1,25	2,20	5,38	1,83	5,95
<b>Langmuir</b>	$Q_{\text{máx}}$	14,4	40,00	1,72	200	300	100	100
	$K_L$	1,27	$8 \times 10^{-4}$	0,07	$3,5 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	0,01
	$R^2$	0,965	0,988	0,890	0,834	0,699	0,993	0,653
	SQE	2,26	0,03	0,30	1,03	10,60	0,07	$2 \times 10^{-31}$
	$K_f$	9,18	0,02	0,19	0,97	0,03	0,08	0,17
<b>Freundlich</b>	$n$	1,33	0,93	2	1,47	0,55	1,19	0,55
	$R^2$	0,953	0,990	0,857	0,874	0,821	0,995	0,993
	SQE	3,00	0,03	0,40	0,704	6,29	0,05	$1,3 \times 10^{-29}$
	$Q_{\text{exp(multi)}}$	17,64	1,46	1,60	5,70	3,12	3,06	4,40
<b>Langmuir Estendido</b>	$R^2$	0,992	0,999	0,893	0,789	0,953	0,989	0,851
	SQE	0,30	$3 \times 10^{-5}$	0,06	0,86	0,03	0,02	0,09
	$Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$	2,76	0,94	1,28	2,59	0,58	1,67	0,74

Fonte: Da Autora (2015).

De acordo com a Figura 39 e os dados da Tabela 20 pode-se concluir que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich em sistema monocomponente, com exceção dos compostos TMP e BPA. O modelo de Freundlich

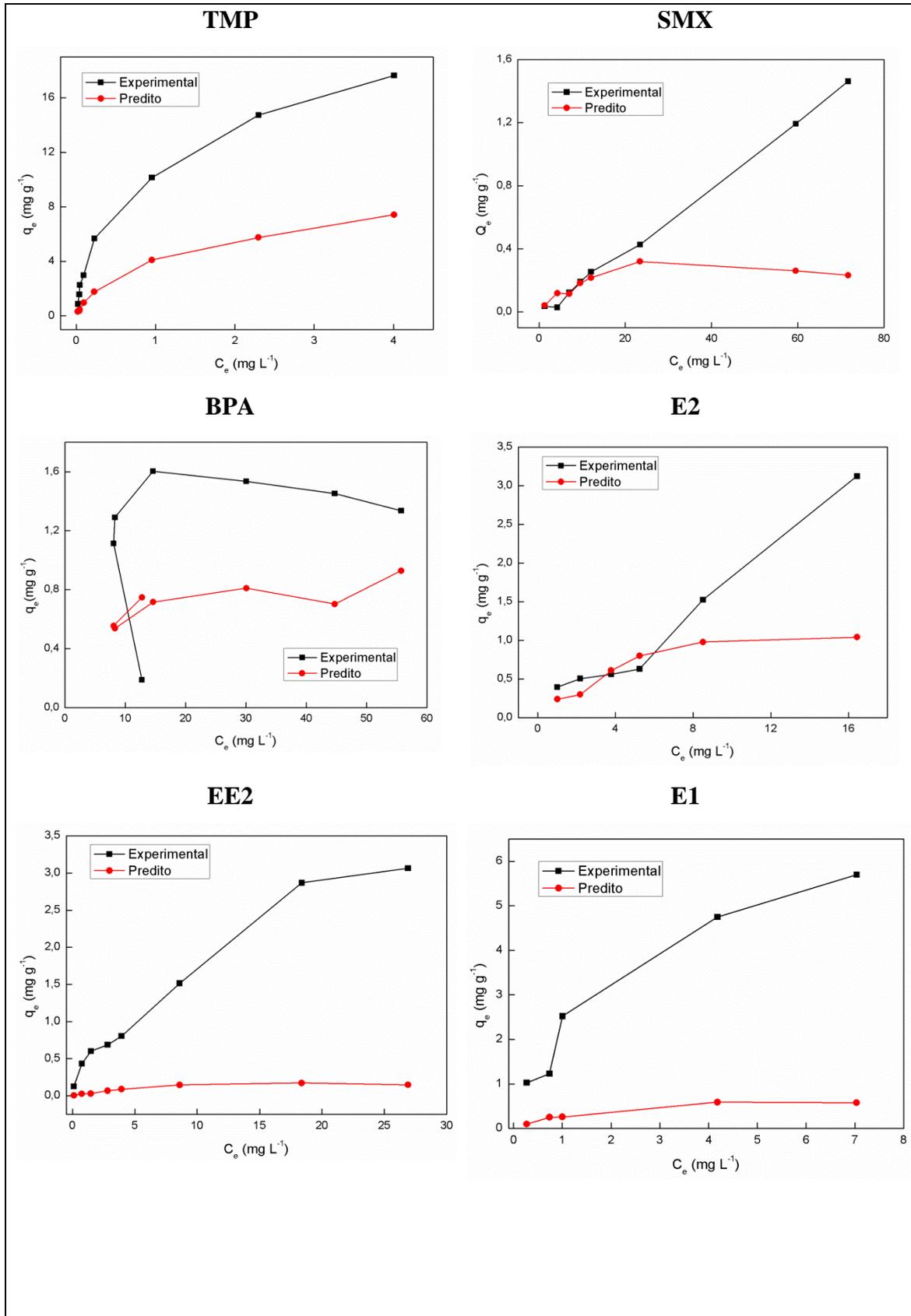
pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009). Já o modelo de Langmuir apresenta alguns pressupostos: (a) Existe um número definido de sítios; (b) Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (c) A adsorção ocorre em uma monocamada; (d) Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al. 2014).

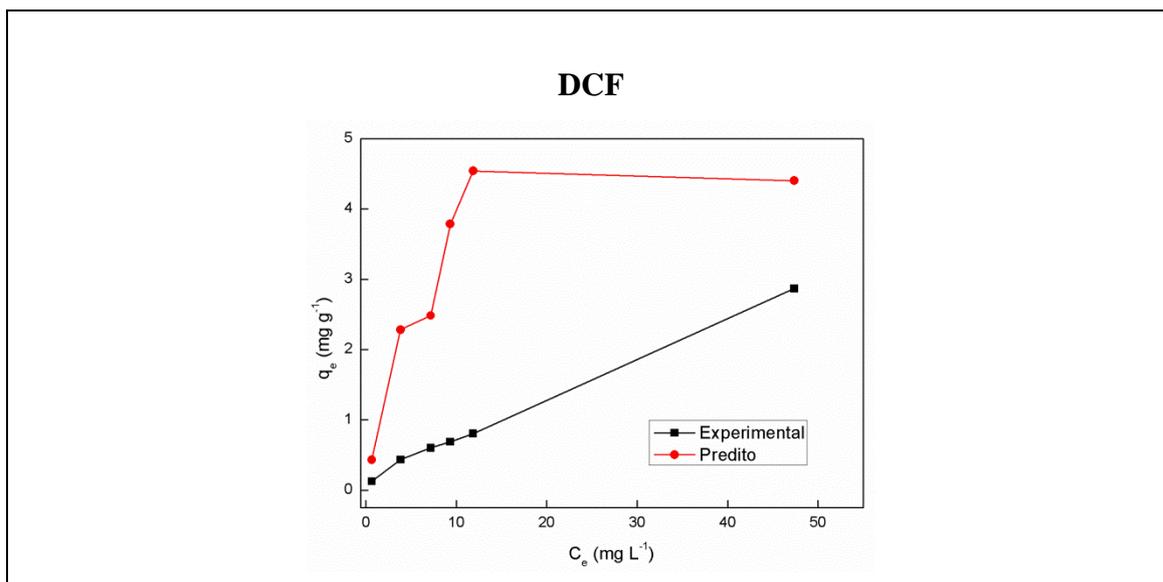
A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada na equação de Langmuir. De acordo com Cooney (1998), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos enérgicos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (DELLE-SITE, 2001). No presente trabalho, os valores de  $n$  para os DE estudados foram maiores que 1, sugerindo uma interação forte entre adsorvente e adsorvato, com exceção do observado para os compostos SMX, DCF e E2, os quais apresentaram valores abaixo de 1, o que pode indicar interação não tão forte entre adsorvente-adsorvato para esses compostos quando comparada com os outros DE.

A Figura 40 ilustra os ajustes das isotermas experimentais multicomponentes com o modelo de Langmuir estendido, de acordo com os parâmetros obtidos pelo os ajustes (Tabela 20). Pode-se observar que para os compostos TMP, SMX e EE2, os ajustes ao modelo se mostraram melhores com maiores valores de  $R^2$  e menores valores de SQE.

**Figura 40** - Ajuste do modelo teórico Langmuir estendido aos dados experimentais em sistema multicomponente.





Fonte: Da Autora (2015).

Segundo Teixeira (2015) uma das formas de avaliar o comportamento de um composto químico quando em presença de outros compostos no processo adsorptivo é calculando a razão  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$ , sendo  $Q_{\text{multi}}$  a capacidade experimental de adsorção do composto em sistema multicomponente e  $Q_{\text{mono}}$  a capacidade experimental em sistemas monocomponentes. De acordo com o autor, quando  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  for maior que 1, a sorção é promovida pela presença de outros compostos. Já quando  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  for igual a 1 não existe interação observável. No entanto, quando  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  é menor que 1, a sorção é suprimida pela presença de outros compostos.

No presente trabalho, foi possível observar que os valores  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  da argila para os compostos SMX, E2 e DCF mantiveram-se menores que 1, sendo provável que para esses compostos o efeito competição foi mais pronunciado, ou seja a presença de outros compostos desfavorece a adsorção do SMX, E2 e DCF. Já para os outros DE estudados a razão  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  manteve-se maior que 1, indicando que a presença de outros compostos no meio favorece a adsorção dos mesmos, como discutido no começo dessa seção.

Li et al. (2014) encontraram resultados diferentes do presente trabalho ao estudarem o efeito competição dos compostos BPA e EE2 quando na presença dos compostos E1, E2 e E3 no processo adsorptivo em sedimentos. Os autores observaram efeito antagônico na adsorção quando os cinco compostos estavam presentes no

sistema, indicando efeito competição dos compostos BPA e EE2 quando na presença dos outros DE.

Existem vários trabalhos na literatura que estudam a capacidade de adsorção de diferentes materiais para adsorção dos DE em meio líquido. A Tabela 21 traz um comparativo das capacidades de adsorção experimentais em diferentes adsorventes. É importante ressaltar que apesar de muitos trabalhos reportados na literatura apresentarem adsorventes com capacidade de adsorção superior à encontrada no presente trabalho, os mesmos trabalham com concentrações iniciais dos DE mais elevadas, o que favorece um aumento na capacidade de adsorção, como já foi explicado na seção 5.7 do presente trabalho.

**Tabela 21-** Comparação das capacidades de adsorção em diferentes adsorventes.

Adsorvente	DE	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Resina Amberlite XAD-7	TMP	75	15,88	Dominguez-Vargas et al. (2013)
Argila montmorillonita	TMP	290,3	60,0	Bekçi et al. (2007)
Carbano ativado pulverizado	TMP	50	200,0	Kim et al. (2010)
Carbano ativado granular		50	50,0	
Poliamida 612	EE2	6	25,4	Han et al. (2013)
Carbano ativado granular	DCF	15	63,7	Sotelo et al. (2012)
Carbano ativado granular		50	233,9	Sotelo et al. (2014)
CNTs-C/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SMX	2	7,0	Wang et al. (2015)
CNTs-N/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			7,4	
CNTs-C/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	E2	2	19,3	
CNTs-N/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			20,0	
Carbano ativado	BPA	10	8,0	Haro (2013)

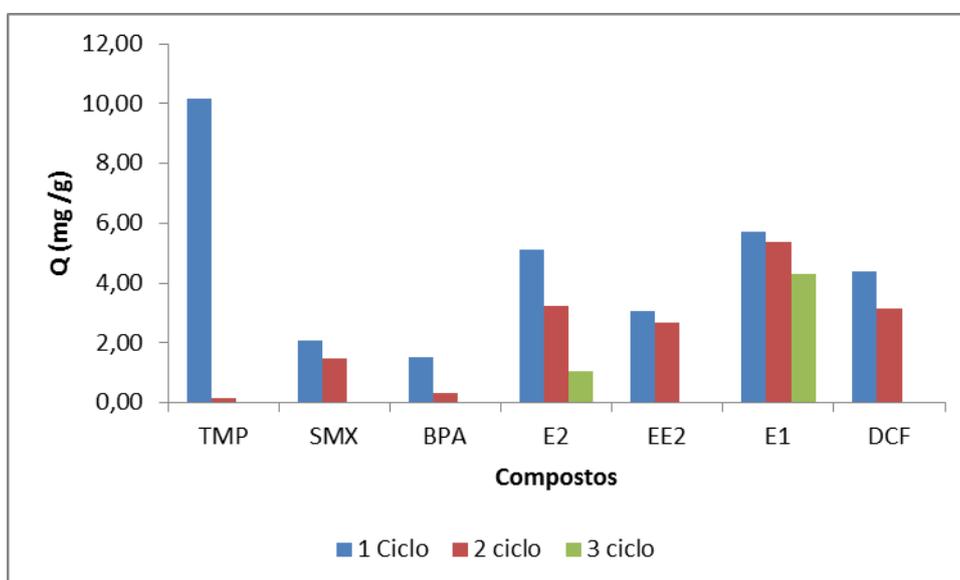
Fonte: Da Autora (2015).

### 5.10 Estudos de Regeneração do Material

O estudo de regeneração e reutilização do adsorvente configura uma etapa importante no processo adsorvente, uma vez que possibilita a redução de custos no tratamento a ser empregado, assim como minimiza a geração de resíduos sólidos. Foram realizados três ciclos de regeneração do material, e, em seguida, a recuperação dos DE adsorvidos. Pode-se observar pela Figura 41 uma significativa redução da capacidade de

adsorção da argila pilarizada já no 2º ciclo de adsorção para os compostos TMP e BPA, com redução (%) de 99,5 e 79,2 %, respectivamente. Já para os outros compostos, a capacidade de adsorção se manteve próxima em termos de valores da encontrada no 1º ciclo, com redução (%) de 30,14 (BPA), 36,27 (E2), 5,97 (E1), 12,42 (EE2) e 28,47 (DCF). Para os compostos E2 e E1, mesmo após o 3º ciclo foi possível obter uma capacidade de adsorção da argila de 1,06 e 4,31 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Fato corroborado com altos valores obtidos de recuperação desses compostos (quando comparado aos outros) após cada ciclo (Tabela 22).

**Figura 41-** Capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) da argila pilarizada em função do número de ciclos de utilização. Condições: C<sub>0</sub> 40 mg L<sup>-1</sup>, massa do adsorvente: 150 mg.



Fonte: Da Autora (2015).

**Tabela 22-** Valores de capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) e recuperação (%) obtidos nos testes de regeneração do adsorvente.

	1º Ciclo		2º ciclo		3º ciclo	
	Q (mg g <sup>-1</sup> )	Rec (%)	Q (mg g <sup>-1</sup> )	Rec (%)	Q (mg g <sup>-1</sup> )	Rec (%)
TMP	10,15	24,90	0,15	2,73	0,00	0,00
SMX	2,09	11,70	1,46	1,28	0,00	0,00
BPA	1,54	6,08	0,32	4,30	0,00	0,00
E2	5,10	86,85	3,25	50,40	1,06	0,00
EE2	3,06	18,50	2,68	14,60	0,00	0,00

---

E1	5,70	90,49	5,36	75,11	4,31	0,00
DCF	4,39	53,15	3,14	5,83	0,00	0,00

---

Fonte: Da Autora (2015).

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os cartuchos Oasis e Strata-X mostraram boa eficiência e capacidade seletiva, podendo ser utilizados para pré-concentração dos DE em esgotos sanitários. Sendo que o Strata-X mostrou valores de recuperações maiores, portanto mais indicado à pré-concentração de DE.

O método cromatográfico mostrou-se seletivo para todos os compostos estudados, exceto para o hormônio estriol. Os valores de LQ e LD obtidos neste trabalho foram considerados baixos quando comparados com outros métodos analíticos da literatura, o que representa um avanço da detecção de DE. Apesar de a maioria dos valores de recuperação encontrados ser significativamente menor que 100%, os mesmos são aceitáveis por se repetirem em todas as amostras, evidenciando a consistência do método, fato comprovado pelo estudo da precisão.

O comportamento das duas ETEs, apesar de possuírem a mesma tecnologia de tratamento (UASB seguido de cloração), mostrou-se diferente quanto à eficiência de remoção para alguns DE, além de que os esgotos afluentes possuíam presença e concentrações de DE completamente distintas. Foram encontradas maiores eficiências de tratamento para compostos bisfenol A (90,8%) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol (76,6%) na ETE Mondubim. Para os compostos sulfametoxazol e estrona foi observado um incremento nos valores efluentes de 18,9 e 28,6%, respectivamente para a ETE Aracapé. Foi possível observar em ambas ETEs que o esgoto efluente ainda necessitava de uma etapa de pós-tratamento para remoção de DE.

A argila pilarizada utilizando o estanho como agente pilarizante mostrou maior capacidade de adsorção quando comparada à argila natural, devido ao alargamento do espaço interlamelar da argila e aumento no volume de mesoporos, os quais foram comprovados pelas técnicas analíticas de caracterização.

O planejamento experimental mostrou-se uma técnica interessante ao estudar as interações entre as variáveis do processo adsorptivo de forma mais rápida e econômica. Após análise dos resultados do planejamento fatorial foi fixado os valores ótimos das

variáveis no processo, os quais foram: Temperatura – 25 °C; Agitação – 300 rpm;  $C_0$  – 105 mg L<sup>-1</sup>; Massa do adsorvente: 300 mg e pH – 3. Todos os valores indicados pelo programa foram mantidos com exceção da concentração inicial, a qual foi fixada em 10 mg L<sup>-1</sup>, uma vez que esses compostos são encontrados no ambiente em baixas concentrações.

A partir dos resultados obtidos no ensaio cinético para adsorção dos DEs pela argila pilarizada foi verificado tempo de equilíbrio de 1 hora para todos os compostos. Os resultados mostraram ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, logo outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Os compostos TMP, BPA, E1, EE2 e DCF obtiveram capacidades de adsorção maiores em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes, o que pode indicar que esses compostos não sofrem efeito competição quando em presença dos outros DE em solução. Os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich melhor em sistema monocomponente, com exceção dos compostos TMP e BPA.

Pelos testes de regeneração do adsorvente, foi possível observar significativa redução da capacidade de adsorção da argila pilarizada já no 2º ciclo de adsorção para os compostos TMP e BPA. Já para os outros compostos, a capacidade de adsorção se manteve próxima em termos de valores da encontrada no 1º ciclo. Para os compostos E2 e E1, mesmo após o 3º ciclo foi possível obter capacidade de adsorção da argila de 1,06 e 4,31 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Resolução RE nº899 de 29/05/2003. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2003.

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

ARAÚJO, S. F. Avaliação da produção de biogás em reatores UASB tratando esgoto doméstico em Fortaleza-CE. Fortaleza. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, 2014.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC. **Peer-Verified Methods Program: Manual on Policies and Procedures**, Arlington, VA. 1998.

AZZOUZ, A.; SOUHAIL, B.; BALLESTEROS, E. **Continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry determination of pharmaceuticals and hormones in water samples**. Journal of Chromatography A, v. 1217, p. 2956-2963, 2010.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. **Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review**. Journal of Hazardous Materials, v. 97, p.219-243, 2003.

BABIC, S., ASPERGER, D., MUTAVDZIC, D., HORVAT, A.J.M., KASTELAN-MACAN, M. **Solid phase extraction and HPLC determination of veterinary pharmaceuticals in wastewater**. Talanta, v.70, p.732–738, 2006.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L.; ROTHBERG, T. **Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate.** Soil Science Society of America, v.32, p.222-234, 1968.

BANDOSZ, T.J.; LIN, C.; RITTER, J.A. **Porosity and Surface Acidity of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels.** Journal of Colloid and Interface Science, v.198, p.347-353, 1998.

BEAUSSE, J. **Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances.** Trends in Analytical Chemistry, v.23, p.753-761, 2004.

BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; YURDAKOC, M.K. **A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10,** Journal of Molecular Structure, v. 827 67- 74, 2007.

BENESI, H.A. **Acidity of catalyst surfaces--I: Acid strength from colors of absorbed indicators.** Journal of American Chemical Society, v.78, p. 5490-5494, 1956.

BENESI, H.A. **Acidity of catalyst surfaces--II: Amine titration using Hammett indicators.** Journal of Physical Chemistry, v.61, p.970-973, 1957.

BERGAYA, F.; THENG, B.G.K.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science.** Elsevier, Amsterdam, 2006.

BERRY, F. J., BEEVERS M. S., BOND, S. P., MCWHINNIE, W. R. **Tin-119 mossbauer spectroscopic studies of novel tin oxide pillared clays.** Hyperfine Interactions, v.68, p.181-184, 1991.

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K., VOELKEL, A. **Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents,** Talanta, v.80, p. 614-621, 2009.

BILA, D.M. E DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências.** Química Nova, v.30, n.3, p.651-666, 2007.

BIRKETT, J.W., LESTER, J.N. Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. 1st ed. USA: IWA Publishing, Lewis Publishers CRC Press LLC, 2003.

BOREEN, A.L.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. **Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups.** Environmental Science and Technology, v.38, p.3933–3940, 2004.

BRANDT, E.M.F. Avaliação da remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em sistemas simplificados de tratamento de esgoto (reatores UASB seguidos de pós-tratamento), Ouro Preto. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

BRANDT, E. M. F., QUEIROZ, F.B.; AFONSO, S. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. **Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems.** Journal of Environmental Management, v.128, p. 718-726, 2013.

BRAUN, P., MOEDER, M., SCHRADER, S.T., POPP, P., KUSCHK, P., ENGEWALD, W. **Trace analysis of technical nonylphenol, bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry.** Journal of Chromatography A, v. 988, p. 41-51, 2003

BRENNER, C. G. B. **Antimicrobiais sulfametoxazol e trimetoprima em efluente hospitalar: determinação, degradação através de eletrocoagulação e identificação de subprodutos e metabólicos.** Dissertação (Mestrado).

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

BROGAT, M., CADIÈRE, A., SELLEIR, A., THOMAS, O., BAURES, E., ROIG, B. **MSPE/UV for field detection of micropollutants in water.** *Microchemical Journal*. v.108, p. 215–223, 2013.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. *Journal of the American Chemical Society*, v.3, p. 60, 1938.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. **Removal of salicylic acid and carbamazepine from aqueous solution with Y-zeolites modified with extraframework transition metal and surfactant cations: Equilibrium and fixed-bed adsorption.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, p.899–906, 2014.

CABRERA-LAFAURIE, W. A., ROMÁN, F. R., HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. **Single and multi-component adsorption of salicylic acid, clofibrac acid, carbamazepine and caffeine from water onto transition metal modified and partially calcined inorganic–organic pillared clay fixed beds.** *Journal of Hazardous Materials*, v.282, p.174–182, 2015.

CARGOUËT, M., PERDIZ, D., MOUATASSIM-SOUALI, A., TAMISIER-KAROLAK, S., LEVI, Y. **Assessment of River Contamination by Estrogenic Compounds in Paris Area (France).** *Science of the Total Environment*, v. 324, p. 55-66, 2004.

CASTRO, C. M. B. **Perturbadores Endócrinos Ambientais: Uma Questão a Ser Discutida.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 7, p. 4-5, 2002.

CAVALCANTE, C.M., ANDRADE, M.V.F., MARINS, R.V., OLIVEIRA, L.D.M. **Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and**

**VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil.** *Microchemical Journal*, v. 96, p. 337-343, 2010.

CHEN, D., DU, G., ZHU, Q., ZHOU, F. **Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonites: Application for methylene blue degradation.** *Journal of Colloid and Interface Science* v. 409, p.151-157, 2013.

CHOI, K.J., KIM, S.G., KIM, S.H. **Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration.** *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p.38-43, 2008.

CIENFUEGOS, F., VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro, 2000.

CIRJA, M., IVASHECHKIN P., SCHAEFFER, A., CORVINI, P.F.X. **Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR).** *Rev Environ Sci Biotechnol.*, v.7, p.61–78, 2008.

CONTESCU, C., JAGIELLO, J., SCHWARZ, J. A. **Heterogeneity of Proton Binding Sites at the Oxide/Solution Interface.** *Langmuir*. v. 9, p.1754-1765, 1993.

COONEY, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1998.

CRUZ, L. H., HENNING, F. G., DOS SANTOS, A. B., PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa,** *Química Nova*, v. 33, p. 1270-1274, 2010.

DELLE-SITE, A. **Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants.** A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, p. 187-439, 2001.

DESBROW C, ROUTLEDGE EJ, BRIGHTY GC, SUMPTER JP, WALDOCK M. **Identification of estrogenic chemicals in STW effluent: 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening.** Environmental Science Technology, v.32, p. 1549 – 1558, 1998.

DODDS, E. C., Lawson, W. **Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus.** Nature v.137, p. 996, 1936.

DOMINGUEZ-VARGAS, J.R.; GONZALEZ, T.; PALO, P.; CUERDA-CORREA, E.M. **Removal of carbamazepine, naproxen, and trimethoprim from water by amberlite XAD-7: a kinetic study,** Clean Soil Air Water, v.41 p.1052–1061, 2013.

FAN, J., YANG, W., LI, A. **Adsorption of phenol, bisphenol A and nonylphenol ethoxylates onto hypercrosslinked and aminated adsorbents.** React Funct Polym. v.71, p.994–1000, 2011.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.

FERNANDEZ, M. A., LIMAVERDE, A. M., CASTRO, I. B., ALMEIDA, A. C. M., WAGENER, A. L. R. **Occurrence of imposex in *Thais haemastoma*: possible evidence of environmental contamination derived from organotin compounds in Rio de Janeiro and Fortaleza, Brazil.** Caderno de Saúde Pública, v.18, p.463-76, 2002.

FERREIRA, M.G.M. **Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$ -estradiol e de 17 $\alpha$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** Rio de Janeiro, Tese (Doutorado em ciências em engenharia química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

FLINT, S., MARKLE, T., THOMPSON, S., WALLACE, E. **Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective.** Journal of Environmental Management, v.104, p. 19-34, 2012.

FONTANALS, N., GALIÀ, M., MARCÉ, R.M., BORULL, F. Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent. Journal of Chromatography A. v.1030, p.63-68, 2004.

FREITAS, A.F., MENDES, M.F., COELHO, G.L.V. **Estudo termodinâmico da adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado.** Revista Universidade Rural, v. 24, p. 28-42, 2005.

FUKAHORI, S.; FUJIWARA, T.; ITO, R.; FUNAMIZU, N. **pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study.** Desalination, v.275, p.237–242, 2011.

GHISELLI, G. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** 2006,181f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIL, E. D. S., MATHIAS, R. O. **Classificação e riscos associados aos resíduos químicos- Farmacêuticos.** Revista Eletrônica de Farmácia, v.2, p.87-93, 2005.

GIROTTI, G., NOGUEIRA, K.L., MOURA, J.A.; SOUZA, J.B., GIACOMETTI, L.L., MARCHI, M.R.R., TOGNOLLI, J.O. **Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas.** Eclética Química, v.32, n.2, p.61-67, 2007.

GOMES, C. F. As argilas: o que são e para que servem, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, p.457, 1988.

GROZ, M. P., BUENO, M.J. M., ROSAIN, D., FENET, H., CASELLAS, C., PEREIRA, C., MARIA, V., BEBIANNO, M.J., GOMEZ, E. **Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC–MS/MS.** Science of The Total Environment, v. 493, p.162-169, 2014.

GURR C.J., REINHARD M. **Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers.** Environ Sci Technol. v.40, p.2872-2876, 2006.

GUNAY, A. **Application of nonlinear regression analysis for ammonium Exchange by natural (Bigadic), clinoptilolite.** Journal of Hazardous Materials, v. 148, p.708-713, 2007.

GYFTOPOULOU, M.E., MILLAN, M., BRIDGWATER, A.V., DUGWELL, D., KANDIYOTI, R., HRILJAC, J.A. **Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels.** Appl. Catal. A-Gen. v.282, p.205–214, 2005.

HAN J.; QIU W.; CAO Z.; HU J.; GAO W. **Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: molecular modeling and effects of water chemistry.** Water Research, v.47, p.2273-2284, 2013.

HANNUS, I., PALINK, I., LÁZÁR, K., NAGY, J.B., KIRICSI, I. **The chemical state of Sn in Sn-montmorillonite; A multinuclear MAS NMR and <sup>119</sup>Sn Mossbauer spectroscopic study.** Journal of Molecular Structure, v. 349, p.179-182, 1995.

HARO, N.K. Remoção de Bisfenol por Adsorção. Porto Alegre, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

HEBERER, T. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.** Toxicology Letters, v. 131, n.1-2, p. 5-17, 2002.

HEDENMO, M., ERIKSSON, B.M., J. **Liquid chromatographic determination of the macrolide antibiotics roxithromycin and clarithromycin in plasma by automated solid-phase extraction and electrochemical detection.** Journal of Chromatography A, v.692, p.161-166, 1995.

HIRSCHLER, A.E.; SCHNEIDER, A. **Acid strength distribution studies of catalyst surfaces.** Journal of Chemical Engineering Data, v.6, p.313-318, 1961.

HUANG, B., PAN, X.J., WAN, X., LIU, J.L., ZHAO, S.M., HU, P., LI, F.R. **Simultaneous Determination of Steroid Endocrine Disrupting Chemicals in Water by Solid Phase Extraction- Derivatization- Gas Chromatographic-Mass Spectrometry.** Chinese Journal of Analytical Chemistry, v.39, n.4, p.449-454, 2011.

HUBER, L. **Validation and Qualification in Analytical Laboratories**, 2<sup>a</sup> ed. USA: Informa Healthcare, 2007.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validação de métodos analíticos.** Revisão 04, 2011.

JAGIELLO, J. **Stable numerical solution of the adsorption integral equation using splines.** Langmuir. v.10, 2778–2785, 1994.

JAGIELLO, J., BANDOSZ, T.J.; SCHWARZ, J.A. **Carbon Surface Characterization in Terms of Its Acidity Constant Distribution.** Carbon. v.32, p.1026-1028, 1994.

JALIL, M.E.R., VIEIRA, R.S., AZEVEDO, D., BASCHINI, M., SAPAG, K. **Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminium pillared clays.** Applied Clay science, v.71, p.55-63, 2013.

JOBLING S, NOLAN M, TYLER CR, BRIGHTY G, SUMPTER JP. **Widespread sexual disruption in wild fish.** Environmental Science Technology, v.32, p. 2498 – 2506, 1998.

JOSEPH, L., HEO, J., PARK, Y.G., FLORA, J.R.V., YOON, Y. **Adsorption of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water.** Desalination, v.281, p.68–74, 2011.

JOSS, A., ZABCZYNSKI, S., GOBEL, A., HOFFMANN, B., LOFFLER, D., MCARDELL, C.S., TERNES, T.A., THOMSEN, A., SIEGRIST, H. **Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: proposing a classification scheme.** Water Research, v.40, p.1686–1696, 2006.

KASSOTIS, C. D.; ALVAREZC, D. A.; TAYLOR, J. A.; F. S. VOM SAAL; S. C. NAGEL; D. E. TILLITT. **Characterization of Missouri surface waters near point sources of pollution reveals potential novel atmospheric route of exposure for bisphenol A and wastewater hormonal activity pattern.** Science of The Total Environment, v. 524–525, p. 384–393, 2015.

KIM, S.H., SHON, H.K., NGO, H.H. **Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powered and granular activated carbon.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v.16, p.344-349, 2010.

KOIFMAN, S., KOIFMAN, R. J., MEYER, A. **Human reproductive system disturbances and pesticide exposure in Brazil.** Caderno de Saúde Pública, v.18, p.435-445, 2002.

KUMAR, V.; GOVIND, A.; NAGARAJAN, R. **Optical and Photocatalytic Properties of Heavily F--Doped SnO<sub>2</sub> Nanocrystals by a Novel Single-Source Precursor Approach.** Inorganic Chemistry, v.50, p.5637-5645, 2011.

KUSTER, M., LÓPEZ DE ALDA, M. J., HERNANDO, M. D., PETROVIC, M., MARTÍN-ALONSO, J., BARCELÓ, D. **Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)**. Journal of Hydrology, v.358, p.112-123, 2008.

LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos: Rima, p. 62, 2004.

LANGFORD, J.I.; WILSON, J.C. **Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size**. Journal of Applied Crystallography, v. 11, p.102-113, 1978.

LEITE, G. D. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. **Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução**. Química Nova, v. 33, p. 734-738, 2010.

LIGIERO, C.B.P.; REIS, L.A.; PARRILHA, G.L.; BAPTISTA FILHO, M.; CANELA, M.C. **Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química**. Química Nova, v. 32, p.1338-1341, 2009.

LI, X.; HAI, F.I.; NGHIEM, L.D. **Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal**. Bioresource Technology, v.102, p. 5319–5324, 2011.

LI, B.; LIN, Z.; ZHANG, O.; FU, L.M.; LIU, H.; CHEN, Y.L.; GAO, B.F. **Heterostructured Tin oxide-pillared tetratitanate with enhanced photocatalytic activity**. Journal of Colloid and Interface Science, v.386, p.1–8, 2012.

LI, Y.; ZHANG, C., LI, S.; ZHOU, C.; LI, X. **Single and Competitive Adsorption of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol and Bisphenol A with Estrone,  $\beta$ -Estradiol, and Estriol onto Sediment.** *Marine drugs*, v.12, p.1349-1360, 2014.

LIMA, D. R. S. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos de águas naturais por clarificação associada à adsorção em carvão ativado em pó. Ouro Preto, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2013.

LIN, A. Y.-C.; TSAI, Y.-T. **Occurrence of pharmaceuticals in Taiwan's surface waters: Impact of waste streams from hospitals and pharmaceutical production facilities.** *Science of The Total Environment*, v. 407, p. 3793-3802, 2009.

LIU, B., LIU, X. **Direct Photolysis of Estrogens in Aqueous Solutions.** *Science of the Total Environment*, v. 320, p. 269-274, 2004.

LIU, R.; ZHOU, J.L.; WILDING, A. **Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry,** *Journal of Chromatography A* v.1022, p.179–189, 2004.

LORPHENSRI, O., INTRAVIJIT, J., SABATINI, D.A., KIBBEY, T.C.G., OSATHAPHAN, K., SAIWAN, C. **Sorption of acetaminophen, 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium,** *Water Res.* v.40, p.1481–1491, 2006.

MADUREIRA, T.V., ROCHA, M.J., CASS, Q.B., TIRITAN, M.E. **Development and Optimization of a HPLC–DAD Method for the Determination of Diverse Pharmaceuticals in Estuarine Surface waters.** *Journal of Chromatographic Science*, v. 48, p.176-182, 2010.

MATAMOROS, V.; ARIAS, C.; BRIX, H.; BAYONA, J.M. **Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for**

**removal of pharmaceutical and personal care products.** Water Research, v. 43, p. 55-62, 2009.

MATHIALAGAN, T., VIRARAGHAVAN, T. **Biosorption of pentachlorophenol by fungal biomass from aqueous solutions: a factorial design analysis.** Environmental Technology, v. 6, p. 571–579, 2005.

MELO, D.Q., VIDAL, C. B.; DA SILVA, A. L., TEIXEIRA, R.N.P., RAULINO, G.S.C., MEDEIROS, T.C., FECHINE, P.B.A., MAZZETO, S. E., KEUKELEIRE, D., NASCIMENTO, R. F. **Removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent.** Journal of Applied Polymer Science (Print), v.131, p. 1-2, 2014.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. **Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton.** Water Research, v. 44, p. 589-595, 2010.

MENDOZA, F., HERNÁNDEZ, D.M.; MAKAROV, V., FEBUS, E., WEINER, B.R., MORELL, G. **Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films.** Sensor. Actuat. B-chem. v.190, p. 227–233, 2014.

MOL, H.G.J.; SUNARTO, S.; STEIJGER, O.M. **Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N – methyl – N- (tert – butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection.** Journal of Chromatography A, v. 879, p. 97-112, 2000.

MONDAL, S.P.; RAY, S.K.; RAVICHANDRAN, J.; MANNA, I. **Temperature dependent growth and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts** Bull. Bulletin of Materials Science, v.33, p. 357–364, 2010.

MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.F. **Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo**

State (Brazil). Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 22, p. 1452-1462, 2011.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

MORAIS, E. C., CORREA, G. G., BRAMBILLA, R., DOS SANTOS, J. H. Z., FISCH, A.G. **Selective silica-based sorbent materials synthesized by molecular imprinting for adsorption of pharmaceuticals in aqueous matrices.** Journal of Separation Science, v.36, p.636–643, 2013.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2008.

MOULLEC, S.L, TRUONG, L., MONTAUBAN, C.B.A., PICHON, V., BELLIER, B. **Extraction of alkyl methylphosphonic acids from aqueous samples using a conventional polymeric solid-phase extraction sorbent and a molecularly imprinted polymer.** Journal of Chromatography A, v.1139, p.171–177, 2007.

MOURA, C.P.; VIDAL, C.B.; BARROS, A.L.; COSTA, L.C.; VASCONCELLOS, L.C.G.; DIAS, F.S.; NASCIMENTO, R.F. **Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporousorganosilica.** Journal of Colloid and Interface Science v.363, p. 626–634, 2011.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, New York, 1986.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária, Fortaleza, 2014.

NIELSEN, L., BIGGS, M.J., SKINNER, W. BANDOSZ, T. **The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole.** Carbon. v.80, p.419-432, 2014.

PAWLOWSKI, A., TERNES, T. A., BONERZ, M., RASTALL, A. C., ERDINGER, L., BRAUNBECK, T. **Estrogenicity of solid phase-extracted water samples from two municipal sewage treatment plant effluents and river Rhine water using the yeast estrogen screen,** Toxicol in Vitro, v.18, p.129-138, 2004.

PAROLO, M.E.; AVENA, M.J.; PETTINARI, G.; ZAJONKOVSKY, I.; VALLES, J.M.; BASCHINI, M.T. **Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites.** Applied Clay Science, v.49, p.194–199, 2010.

PEDROUZO, M.; BORRULL, F.; POCURULL, E.; MARCÉ, R.M. **Estrogens and their conjugates: Determination in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography – tandem mass spectrometry.** Talanta, v. 78, p. 1327-1331, 2009.

PERGHER, S.B.; FORNES, A.C.V. **Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades.** Química Nova, v.22, p. 693-709, 1999.

PERON, K. A. **Validação da metodologia analítica para a determinação do diclofenaco sódico em amostras de esgoto da estação de tratamento da cidade de Araraquara-SP,** São Carlos, SP, 2007, 77p. Dissertação (Mestrado em Química com área de concentração em analítica) Universidade Federal de São Carlos, UFSC, 2007.

PESSOA, G.P. **Avaliação de desreguladores endócrinos e do micropoluente colesterol em estações de tratamento de esgoto sanitário.** Fortaleza, Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, 2012.

PESSOA, G. P., SOUZA, N. C., VIDAL, C. B., ALVES, J. A. C., FIRMINO, I. M., NASCIMENTO, R. F., SANTOS, A. B. **Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants.** Science of the Total Environment, v. 490, p. 288–295, 2014.

PETRIDIS, D.; BAKAS, T. **Tin-clay complexes: a mossbauer study.** Clay. Clay. Miner. v. 45, p.73-76, 1997.

PIGNATELLO, J.J. **The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media.** Adv. Agron., v.69, p.1-73, 2000.

PONNUSAMI, V.; KRITHIKA, V.; MADHURAM, R.; SRIVASTAVA, S.N. **Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis.** Journal of Hazardous Materials, v. 142 p. 397–403, 2007.

POOLE, C.F., GUNATILLEKA, A.D., SETHURAMAN, R. **Contributions of theory to method development in solid-phase extraction,** Journal of Chromatography A, v.885, p.17–39, 2000.

QUEIROZ, F.B. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.** Ouro Preto, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2011.

QUINTANA, J.B., CARPINTEIRO, J., RODRIGUEZ, I., LORENZO, R.A., CARRO, A.M., CELA, R. **Determination of natural and synthetic estrogens in water by gas chromatography with mass spectrometric detection.** Journal of Chromatography A, v. 1024, p. 177-185, 2004.

RAIMUNDO, C. **Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia.** 126 f. 2007.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

REDDY, S., IDEN, C.R., BROWNAWELL, B.J. **Analysis of steroid estrogen conjugates in municipal waste waters by liquid chromatography-tandem mass spectrometry**, Analytical Chemistry, v.77, p.7032–7038, 2005.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B. G; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química Nova, v.27, n°5, p.771-780, 2004.

RODGER-GRAY, T. P., JOBLING, S., KELLY, C., MORRIS, S., BRIGHTY, G., WALDOCK, M., SUMPTER, J. P., TYLER, C. R. **Exposure of Juvenile Roach (*Rutilus Rutilus*) to Treated Sewage Effluent Induces Dose Dependent and Persistent Disruption in Gonadal Duct Development**. Environmental Science and Technology, v.35, p.462-470, 2001.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999.

RUBIN, B. S. **Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects**. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, v.127, p.27-34, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, P.S., 1989, “Classificação, Nomenclatura e Identificação dos Argilominerais”, In: Edgard Blücher, Ciência e Tecnologia de Argilas, 2 ed, cap. 4, vol.I, São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda.

SCHÄFER, A.I.; AKANYETI, I.; SEMIÃO, A.J.C. **Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens**, Adv. Colloid Interface Sci. v.164, p.100–117, 2011.

SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J. **Removal of dibenzothiophenes from model diesel fuel on sulfur rich activated carbons.** Applied Catalysis B: Environmental, v.106, p.133– 141, 2011.

SERVOS, M. R., BENNIE, D. T., BURNISON, B. K., JURKOVICB, A., MCINNISB, R., NEHELIB, T., SCHNELLC, A., SETOB, P., SMYTHB, S. A., TERNESD, T. A. **Distribution of Estrogens, 17 $\beta$ -Estradiol and Estrone, in Canadian Municipal Wastewater Treatment Plants.** Science of the Total Environment, v. 336, p. 155-170, 2005.

SHARMA, A., SINGH, A. P., THAKUR, P., BROOKES, N. B., KUMAR, S., LEE, C. G., CHOUDHARY, R. J., VERMA, K. D., KUMAR, R. **Structural, electronic, and magnetic properties of Co doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles.** Journal of Applied Physics, v.107, p.1-7, 2010.

SHARMA, A.; VARSHNEY, M.; VERMA, K. D.; KUMAR, Y.; KUMAR, R. **Structural and surface microstructure evolutions in SnO thin films under ion irradiation.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, v.308, p.15-20, 2013.

SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas-solid systems. Pure Applied Chemistry. v.57, p.603-619, 1985.

SILVA, C. G. A, COLLINS C. H. **Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes.** Química Nova, v.34, p.665-676, 2011.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Livros Técnicos e científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 2000.

SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R. Fundamentos de química analítica. 8ª ed, São Paulo: Bookman, 2009.

SOLOMON, D.H.; SWIFT, J.D.; MURPHY, A.J. **The acidity of clay minerals in polymerization and related reactions.** Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, v.5, 587-601, 1971.

SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. **Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column.** Chemical Engineering Research and Design, v. 90, p.967–974, 2012.

SOTELO, J.L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GALÁN, J.; GARCÍA, J. **Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon.** Chemical Engineering Journal, v. 240, p. 443–453, 2014.

SOUSA, F.W., OLIVEIRA, A.G., RIBEIRO, J.P., ROSA, F.W., KEUKELEIRE, D., NASCIMENTO, R.F. **Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology.** Journal of Environmental Management, v.91, p.1634–1640, 2010.

SOUZA, J. B. G. **Estudo da ocorrência de tetraciclinas e estrógenos em água superficial, subterrânea e esgoto tratado na cidade de Campo Grande (MS).** 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

SOUZA, N.C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais.** 2011, 183f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

STAHLHUT, R.W., WELSHONS, W.V., SWAN, S.H. **Bisphenol-A data in NHANES suggest longer than expected half-life, substantial nonfood exposure, or both.** Environmental Health Perspect, v.117, p. 784-789, 2009.

STUMPF, M., TERNES, T.A., WILKEN, R-D., RODRIGUES, S. V., BAUMANN, W. **Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil.** The Science of the total environment, v. 225, p. 135-141, 1999.

SUÁREZ, S., CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J. M. **How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?** Reviews in Environmental Science and Biotechnology, v. 7, p. 125–138, 2008.

SUMPTER, J.P., JOHNSON, A.C. **10th Anniversary Perspective: Reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between).** Journal of Environmental Monitoring, v.10, p. 1476-1485, 2008.

SVENSON, A., ALLARD, A. S., MATS, E. **Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants.** Water Research, v.37, n.18, p. 4433–4443, 2003.

TEIXEIRA, R.N.P. remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorçãoeletro-flotação-coagulação. Fortaleza, Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, 2015.

TERNES, T.A., STUMPF, M., MUELLER, J., HABERER, K., WILKEN, R-D., SERVOS, M. **Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil.** The Science of the Total Environmental, v. 225, p.81-90, 1999.

TERNES, T.A., HERRMANN, N., BONERZ, M., KNACKER, T., SIEGRIST, H. JOSS, A. **A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient ( $K_d$ ) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge,** Water Research, v. 38, p. 4075-4084, 2004.

TERZIC, S.; Senta I.; Ahel M.; Gros M.; Petrović M.; Barcelo D.; Müller J.; Knepper T.; Martí I.; Ventura F.; Jovancić P.; Jabucar D. **Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region**. Science of The Total Environment, v. 399, p. 66-77, 2008.

TORRES, J.P.M., MALM, O., VIEIRA, E.D.R., JAPENGA, J., KOOPMANS, G.F. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro, Southeast Brazil, Caderno de Saúde Pública, v.18, p. 477-488, 2002.

VANDENBERG, L.N., CHAUHOUD, I., HEINDEL, J.J., PADMANABHAN, V., PAUMGARTTEN, F.J., SCHOENFELDER, G. **Urinary, circulating and tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A**, Environmental Health Perspect, v.118, p.1055–1070, 2010.

VIDAL, C.B., RAULINO, G.S.C., BARROS, A.L., LIMA, A.C.A., RIBEIRO, J.P., PIRES, J.M.R., NASCIMENTO, R.F. **BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite**, Journal of Environmental Management, v.112, p.178-185, 2012.

VIDAL, C.B., PESSOA, G.P., FEITOSA, A.V., RAULINO, G.S.C., OLIVEIRA, A.G., SANTOS, A.B., NASCIMENTO, R.F. **Polymeric and silica sorbents on endocrine disruptors determination**. Desalination and Water Treatment, 54:1, 156-165, 2015a. doi: 10.1080/19443994.2014.880377

VIDAL, C.B., DOS SANTOS, A.B., DO NASCIMENTO, R.F., BANDOSZ, T.J. **Reactive adsorption of pharmaceuticals on tin oxide pillared montmorillonite: Effect of visible light exposure**, Chemical Engineering Journal, v.259, p. 865-875, 2015b.

VIDAL, C.B., SEREDYCH, M., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., NASCIMENTO, R.F. Effect of nanoporous carbon surface chemistry on the removal of endocrine disruptors from water phase. Journal of Colloid and Interface science, v. 449, p.180–191, 2015c.

VIRKUTYTE, J.; ROKHINA, E.; JEGATHEESAN, V. **Optimisation of Electro-Fenton denitrification of a model wastewater using a response surface methodology.** *Bioresource Technology*, v. 101, p.1440-1446, 2010.

VITKU, J.; CHLUPACOVA, T.; SOSVOROVA, L., HAMPL, R. HILL, M., HERACEK, J., BICIKOVA, M., STARKA, L. **Development and Validation of LC-MS/MS method for quantification of bisphenol A and estrogens in Human plasma and seminal fluid.** *Talanta*, v.140, p.62-67, 2015.

VREE, T.B., VAN DER VEN, A.J.A. M., VAN EWIK-BENEKEN KOLMER, E. W.J.; SWOLFS, A. E. M.; VAN GALEN, P. M.; ANATDJAIS-GROENEN, H.; J. **Isolation, identification and determination of sulfamethoxazole and its known metabolites in human plasma and urine by high-performance liquid chromatography.** *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, v.658, p.327, 1994.

WANG, Y., HU, W., CAO, Z., FU, X., e ZHU, T. **Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.383, p.857–863, 2005.

WANG, Q. Q., LIN, B. Z., XU, B. H., LI, X. L., CHEN, Z. J., PIAN, X. T. **Preparation and photocatalytic properties of mesoporous SnO<sub>2</sub>-hexaniobate layered nanocomposite.** *Micropore and Mesopore Materials*, v.130, p.344–351, 2010.

WANG, Z-M.; OOGA, H.; HIROTSU, T.; WANG, W-L.; WU, Q. Y.; HU, H-Y. **Matrix-enhanced adsorption removal of trace BPA by controlling the interlayer hydrophobic environment of montmorillonite.** *Applied Clay Science*, v.104, p. 81–87, 2015.

WEBER, I. T., VALENTINI, A., PROBST, L. F. D., LONGO, E., LEITE, E. R. **Influence of noble metals on the structural and catalytic properties of Ce-doped SnO<sub>2</sub> systems.** *Sensor. Actuat. B-chem.* v. 97, p.31–38, 2004.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of Sanitary Engineering Division ASCE. v. 89, p. 31-60, 1963.

WIELOGÓRSKA, E., ELLIOTT, C.T., DANAHER, M., CONNOLLY, L. **Validation of an ultra high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for detection and quantitation of 19 endocrine disruptors in milk.** Food Control, v.48, p. 48-55, 2015.

WHITLAM, J. B., VINE, J. **Quantitation of ibuprofen in biological fluids by gas chromatography—mass spectrometry.** Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, v.181, p.463-468, 1980.

YING, G. G., KOOKANA, R. S., RU, Y. J. **Occurrence and Fate of Hormones Steroids in the Environment.** Environment International, v. 28, p. 545-551, 2002.

YU, Z., PELDSZUS, S., HUCK, P. M. **Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol - on activated carbon.** Water Research, v.42, p. 2873-2882, 2008.

**APÊNDICE A – Resultados das concentrações encontradas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos DE na ETE Aracapé (n=14).**

Coleta	Composto																				
	E1			E2			EE2			BPA			SMX			TMP			DCF		
	Afluen te	UAS B	Efluen te	Afluen te	UAS B	Efluen te	Afluen te	UAS B	Efluen te	Afluen te	UAS B	Efluen te	Afluen te	UAS B	Efluen te	Afluen te	UAS B	Efluen te	Afluen te	UAS B	Efluen te
10/09/2013	<L.D	<L.D	<L.D	401,17	410,39	539,95	85,84	31,18	91,86	55,61	18,73	32,15	<L.D	<L.D	<L.D	438,32	165,26	50,07	<L.D	<L.D	<L.D
17/10/2013	<L.D	<L.D	<L.D	335,97	1583,13	227,41	104,84	148,06	41,21	107,09	<L.D	15,51	61,53	79,80	<L.D	214,63	95,68	35,19	125,25	112,49	771,74
13/11/2013	285,16	N.C	195,52	47,86	N.C	443,75	26,14	N.C	91,69	0,64	N.C	78,40	<L.D	N.C	<L.D	781,07	N.C	108,81	<L.D	N.C	<L.D
04/12/2013	259,42	146,91	<L.D	1588,61	729,43	<L.D	203,49	121,63	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	117,98	<L.D	214,83	463,54	194,80	<L.D	<L.D	<L.D
13/02/2014	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	617,32	<L.D	<L.D	160,20	<L.D	127,64	81,18	<L.D	<L.D	<L.D	66,56	2586,98	<L.D	145,45	844,58	111,09	301,00
12/03/2014	<L.D	190,66	<L.D	<L.D	469,57	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	460,13	663,13	<L.D	46,66	23,70	<L.D	581,50	887,95	<L.D
23/04/2014	<L.D	120,84	<L.D	373,92	613,21	<L.D	277,99	101,88	<L.D	51,95	0,00	<L.D	2214,46	115,94	<L.D	87,69	375,83	167,50	2190,00	2369,59	2330,60
11/06/2014	<L.D	<L.D	132,78	1129,53	468,53	351,22	<L.D	<L.D	85,80	41,01	<L.D	68,87	43,07	16,81	19,67	157,77	196,62	49,79	757,39	633,76	662,66
18/09/2014	115,87	66,76	66,60	399,51	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	11,91	4,78	19,11	20,37	37,61	29,05	1068,51	71,39	124,08	<L.D	<L.D	<L.D
10/10/2014	58,44	64,13	584,39	1347,09	1300,38	1240,31	<L.D	<L.D	<L.D	46,38	40,12	34,61	263,91	2606,38	2435,21	1206,41	1158,35	1059,74	<L.D	<L.D	<L.D
23/10/2014	<L.D	<L.D	<L.D	1137,66	1116,49	1065,64	<L.D	<L.D	<L.D	53,96	50,92	44,48	721,81	718,47	519,55	986,59	992,18	756,97	<L.D	<L.D	<L.D
26/11/2014	83,37	69,71	52,72	<L.D	<L.D	<L.D	186,32	177,06	177,11	<L.D	1,01	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	46,34	46,34	34,16	339,18	339,18	267,52
03/03/2015	<L.D	<L.D	<L.D	3203,80	763,25	171,74	<L.D	<L.D	<L.D	95,46	59,30	10,55	<L.D	<L.D	<L.D	1464,64	90,31	32,33	<L.D	<L.D	<L.D
01/04/2015	<L.D	<L.D	<L.D	213,63	197,96	324,97	<L.D	<L.D	25,13	4,31	3,11	3,51	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D

\*<L.D = menor que o limite de detecção do método; N.C = ponto não coletado.

**APÊNDICE B- Resultados das concentrações encontradas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dos DE na ETE Mondubim (n=12).**

Coleta	Composto																					
	E1			E2			EE2			BPA			SMX			TMP			DCF			
	Afluen te	UAS B	Efluen te																			
15/01/20 14	59,51	32,46	52,25	1042,60	495,39	484,79	<L.D	<L.D	<L.D	12,42	383,28	2,14	<L.D	<L.D	<L.D	71,02	401,66	390,1648	<L.D	<L.D	<L.D	
26/02/20 14	<L.D	<L.D	<L.D	496,58	371,94	371,80	<L.D	<L.D	<L.D	466,25	15,61	5,84	<L.D	<L.D	<L.D	182,90	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	
09/04/20 14	52,35	51,72	46,31	382,29	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	11,72	400,16	7,19	<L.D	<L.D	<L.D	104,27	<L.D	<L.D	496,28	<L.D	<L.D	
07/05/20 14	<L.D	<L.D	<L.D	132,92	<L.D	<L.D	272,11	174,11	19,38	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	36,29	24,72	493,70	390,53	445,826	566,23	<L.D	<L.D	
07/08/20 14	<L.D	<L.D	<L.D	1099,83	<L.D	<L.D	<L.D	120,50	9,70	<L.D	18,27	<L.D	22,4	<L.D	20,89	38,81	33,88	26,7263	421,38	36,09	308,67	
21/08/20 14	30,42	<L.D	60,19	<L.D	89,02	86,97	19,23	<L.D	35,03	24,32	11,93	17,97	28,0	33,25	14,15	44,81	3,81	0,636566	<L.D	178,53	138,78	
04/09/20 14	61,81	61,81	54,92	450,38	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	32,80	61,11	12,72	<L.D	<L.D	<L.D	145,59	118,27	60,51521	<L.D	<L.D	<L.D	
03/12/20 14	<L.D	<L.D	<L.D	206,20	388,56	130,71	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	3,47	2,95	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	0,69	<L.D	32,26	21,78	15,00	
10/12/20 14	<L.D	<L.D	<L.D	702,97	92,28	64,51	18,78	5,71	5,35	<L.D	<L.D	<L.D	10,2	9,18	5,26	12,10	7,92	7,174024	35,89	32,09	18,74	
10/03/20 15	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	25,15	26,67	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	
26/03/20 15	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	0,89	1,44	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	27,72	<L.D	47,29
29/04/20 15	<L.D	<L.D	<L.D	161,78	385,59	342,86	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	4,14	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	

\*<L.D = menor que o limite de detecção do método.

### APÊNDICE C – Tabela de variância ANOVA para o composto TMP

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Temperatura	370,464	1	370,464	13,32	0,0017
B:Agitação	155,85	1	155,85	5,61	0,0287
C:Co	1174,43	1	1174,43	42,24	0,0000
D:Massa do Adsorvente	251,328	1	251,328	9,04	0,0073
E:pH	71,5806	1	71,5806	2,57	0,1251
AB	20,0344	1	20,0344	0,72	0,4065
AC	286,322	1	286,322	10,30	0,0046
AD	6,10751	1	6,10751	0,22	0,6446
AE	1,3778	1	1,3778	0,05	0,8262
BC	0,112813	1	0,112813	0,00	0,9499
BD	115,672	1	115,672	4,16	0,0555
BE	82,6255	1	82,6255	2,97	0,1010
CD	0,06845	1	0,06845	0,00	0,9609
CE	400,587	1	400,587	14,41	0,0012
DE	29,1085	1	29,1085	1,05	0,3191
Total error	528,242	19	27,8022		
Total (corr.)	3493,91	34			

R-squared = 84,8811 percent

Standard Error of Est. = 5,27278

Mean absolute error = 3,05068

Durbin-Watson statistic = 1,74956 (P=0,2040)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0931949

## APÊNDICE D – Tabela de variância ANOVA para o composto SMX

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Temperatura	0,200028	1	0,200028	0,99	0,3324
B:Agitação	0,346528	1	0,346528	1,71	0,2061
C:Co	0,861328	1	0,861328	4,26	0,0529
D:Massa do Adsorvente	0,0427781	1	0,0427781	0,21	0,6507
E:pH	0,000078125	1	0,000078125	0,00	0,9845
AB	0,106953	1	0,106953	0,53	0,4759
AC	0,398278	1	0,398278	1,97	0,1766
AD	0,359128	1	0,359128	1,78	0,1983
AE	0,00262813	1	0,00262813	0,01	0,9104
BC	0,000378125	1	0,000378125	0,00	0,9660
BD	0,00877813	1	0,00877813	0,04	0,8371
BE	0,00812812	1	0,00812812	0,04	0,8432
CD	0,222778	1	0,222778	1,10	0,3070
CE	0,290703	1	0,290703	1,44	0,2452
DE	0,00577812	1	0,00577812	0,03	0,8675
Total error	3,84092	19	0,202154		
Total (corr.)	6,69519	34			

R-squared = 82,6317 percent

Standard Error of Est. = 0,449615

Mean absolute error = 0,226109

Durbin-Watson statistic = 1,99268 (P=0,4781)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,00866491

## APÊNDICE E – Tabela de variância ANOVA para o composto BPA

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Temperatura	0,389403	1	0,389403	3,50	0,0770
B:Agitação	0,0427781	1	0,0427781	0,38	0,5428
C:Co	0,376278	1	0,376278	3,38	0,0817
D:Massa do Adsorvente	0,0552781	1	0,0552781	0,50	0,4897
E:Ph	0,147153	1	0,147153	1,32	0,2646
AB	0,0830281	1	0,0830281	0,75	0,3987
AC	0,283128	1	0,283128	2,54	0,1273
AD	0,350703	1	0,350703	3,15	0,0920
AE	0,0871531	1	0,0871531	0,78	0,3874
BC	0,114003	1	0,114003	1,02	0,3244
BD	0,0148781	1	0,0148781	0,13	0,7188
BE	0,00112813	1	0,00112813	0,01	0,9209
CD	0,596778	1	0,596778	5,36	0,0320
CE	0,0258781	1	0,0258781	0,23	0,6353
DE	0,00300313	1	0,00300313	0,03	0,8713
Total error	2,11605	19	0,111371		
Total (corr.)	4,68662	34			

R-squared = 84,8492 percent

Standard Error of Est. = 0,333723

Mean absolute error = 0,181046

Durbin-Watson statistic = 1,9453 (P=0,4188)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,017707

## APÊNDICE F – Tabela de variância ANOVA para o composto E1

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Temperatura	0,505012	1	0,505012	0,24	0,6312
B:Agitação	3,55111	1	3,55111	1,67	0,2112
C:Co	1,77661	1	1,77661	0,84	0,3716
D:Massa do Adsorvente	1,14005	1	1,14005	0,54	0,4724
E:pH	1,1858	1	1,1858	0,56	0,4638
AB	3,47161	1	3,47161	1,64	0,2162
AC	0,391613	1	0,391613	0,18	0,6723
AD	0,83205	1	0,83205	0,39	0,5386
AE	0,3528	1	0,3528	0,17	0,6880
BC	0,262813	1	0,262813	0,12	0,7287
BD	0,2888	1	0,2888	0,14	0,7162
BE	0,31205	1	0,31205	0,15	0,7056
CD	6,3368	1	6,3368	2,99	0,1001
CE	0,13005	1	0,13005	0,06	0,8071
DE	0,0000125	1	0,0000125	0,00	0,9981
Total error	40,3033	19	2,12123		
Total (corr.)	60,8405	34			

R-squared = 83,7558 percent

Standard Error of Est. = 1,45644

Mean absolute error = 0,73332

Durbin-Watson statistic = 1,54013 (P=0,0659)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,206606

## APÊNDICE G – Tabela de análise de variância ANOVA para o composto E2

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Temperatura	56,7912	1	56,7912	0,64	0,4322
B:Agitação	111,49	1	111,49	1,26	0,2748
C:Co	214,918	1	214,918	2,44	0,1350
D:Massa do Adsorvente	38,8742	1	38,8742	0,44	0,5147
E:pH	60,0882	1	60,0882	0,68	0,4193
AB	147,447	1	147,447	1,67	0,2115
AC	68,9432	1	68,9432	0,78	0,3876
AD	155,012	1	155,012	1,76	0,2006
AE	124,071	1	124,071	1,41	0,2502
BC	98,105	1	98,105	1,11	0,3047
BD	107,788	1	107,788	1,22	0,2827
BE	111,863	1	111,863	1,27	0,2740
CD	26,5174	1	26,5174	0,30	0,5898
CE	131,18	1	131,18	1,49	0,2375
DE	109,261	1	109,261	1,24	0,2795
Total error	1675,25	19	88,1712		
Total (corr.)	3237,6	34			

R-squared = 78,2564 percent

Standard Error of Est. = 9,38995

Mean absolute error = 4,11063

Durbin-Watson statistic = 1,6227 (P=0,1081)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,185816

## APÊNDICE H – Tabela de análise de variância ANOVA para o compost EE2

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Temperatura	1,35713	1	1,35713	0,85	0,3686
B:Agitação	1,52688	1	1,52688	0,95	0,3409
C:Co	4,18328	1	4,18328	2,61	0,1224
D:Massa do Adsorvente	5,33828	1	5,33828	3,34	0,0835
E:Ph	0,0979031	1	0,0979031	0,06	0,8073
AB	4,22678	1	4,22678	2,64	0,1205
AC	2,14763	1	2,14763	1,34	0,2610
AD	2,73195	1	2,73195	1,71	0,2069
AE	0,607753	1	0,607753	0,38	0,5450
BC	2,38165	1	2,38165	1,49	0,2374
BD	3,50463	1	3,50463	2,19	0,1552
BE	0,0935281	1	0,0935281	0,06	0,8115
CD	4,21225	1	4,21225	2,63	0,1211
CE	0,0675281	1	0,0675281	0,04	0,8394
DE	0,00475313	1	0,00475313	0,00	0,9571
Total error	30,3976	19	1,59987		
Total (corr.)	62,8795	34			

R-squared = 85,6574 percent

Standard Error of Est. = 1,26486

Mean absolute error = 0,694416

Durbin-Watson statistic = 1,8936 (P=0,3562)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0476907

## APÊNDICE I – Tabela de análise de variância ANOVA para o compost DCF

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Temperatura	0,0968	1	0,0968	0,02	0,8983
B:Agitação	39,516	1	39,516	6,85	0,0170
C:Co	121,758	1	121,758	21,09	0,0002
D:Massa do Adsorvente	1,46205	1	1,46205	0,25	0,6206
E:pH	109,816	1	109,816	19,02	0,0003
AB	0,0946125	1	0,0946125	0,02	0,8995
AC	1,8432	1	1,8432	0,32	0,5786
AD	0,0055125	1	0,0055125	0,00	0,9757
AE	0,0021125	1	0,0021125	0,00	0,9849
BC	15,3458	1	15,3458	2,66	0,1195
BD	1,77661	1	1,77661	0,31	0,5855
BE	20,0028	1	20,0028	3,47	0,0782
CD	10,0352	1	10,0352	1,74	0,2030
CE	140,784	1	140,784	24,39	0,0001
DE	6,57031	1	6,57031	1,14	0,2994
Total error	109,677	19	5,77245		
Total (corr.)	578,786	34			

R-squared = 81,0506 percent

Standard Error of Est. = 2,40259

Mean absolute error = 1,45194

Durbin-Watson statistic = 1,80462 (P=0,2574)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0955466