

## **IDENTIFICAÇÃO DE HORMÔNIOS ESTRÓGENOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DE LAVRAS-MG E DESENVOLVIMENTO DE ADSORVEDORES PARA A REMOÇÃO**

**Isael Aparecido Rosa** <sup>(1)</sup>

Química Licenciatura Pela Universidade federal de Alfenas (Unifal). Doutorado em química pela Universidade federal de Lavras. Coordenador do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos da Universidade federal de Lavras (UFLA).

**Ronaldo Fia** <sup>(2)</sup>

Engenheiro Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Doutor em Engenharia Agrícola (Recursos Hídricos e Ambientais) pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Professor Adjunto do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA)

**Natana Torres Soares** <sup>(3)</sup>.

Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Lavras (UFLA).

**Endereço** <sup>(1)</sup>: Rua Professor Juca Olimpico – Bairro Campestre II – Lavras-MG -CEP: 37209-290 - Brasil - Tel: +55 (35) 98823-9703 e-mail: isaelrosa@ufla.br

### **RESUMO**

A presença de desreguladores endócrinos no ambiente principalmente em corpos d'água tem sido cada vez mais comum. Mesmo que exista estações de tratamento de esgoto, as mesmas não são capazes de removê-los por completo, desse modo faz-se necessário o estudo e emprego de novas tecnologias para este fim. Diante da escassez de estudos a cerca dessa questão, o presente trabalho teve como objetivo de identificação de desreguladores endócrinos em dois pontos localizados nas águas superficiais de lavras. Para isso, a metodologia adotada foi a extração em fase sólida do analito presente na água através do cartucho C18, e a identificação através da cromatografia líquida de alta eficiência em um cromatógrafo. Já em um segundo momento, foi proposto o desenvolvimento de carvão ativado a partir de um resíduo agroindustrial, a casca de arroz, para o teste de adsorção. Após o carvão ativado ter sido elaborado, foi realizado o teste de adsorção, com diferentes quantidades do carvão em uma solução padrão contendo 70 ml de estradiol em concentração de 20mg/L sob agitação. Em diferentes tempos e analisadas em um espectrômetro de varredura (UV-Vis). Foram calculadas as eficiências de remoção e observou-se que o carvão elaborado foi capaz de remover 98,2% do estradiol.

**PALAVRAS-CHAVE:** Estrógenos. Carvão ativado. Casca de arroz. Estradiol, Espectro UV-Vis.

### **1 INTRODUÇÃO**

A crescente urbanização e industrialização associados a um notório aumento populacional, trazem como consequência a preocupação que é cada vez maior quanto à contaminação da água. Sabe-se que esta é resultante de ações naturais e principalmente antrópicas tais como o lançamento em corpos de água de esgotos domésticos, resíduos industriais e agropecuários cujos volumes gerados tendem a aumentar diante do cenário apresentado. Deste modo, tal crescimento inseriu no ambiente inúmeros compostos comumente utilizados pois na grande maioria das vezes foram criados mediante demanda e facilitaram a vida das pessoas pelos inúmeros benefícios que trouxeram. Contudo, após o seu uso, eles se tornam poluentes uma vez que atingem o ambiente seja na forma sólida, líquida ou gasosa, podendo contaminar, o solo, o ar, alimentos e principalmente a água.

É neste contexto que atualmente surge cada vez mais o interesse de pesquisas quanto a presença de “desreguladores endócrinos” no ambiente bem como quanto as possíveis consequências motivadas pela exposição a esse grupo de contaminantes e elaboração de técnicas para sua remoção. Pesquisadores indicam que a presença destes compostos em corpos d'água está associada ao acometimento de sérios danos à saúde humana e a de animais. Não obstante, tais danos podem ser provocados mesmo em concentrações mínimas da ordem de ng/L e µg/L.

Como um agravante deste cenário, é importante destacar que uma vez poluído os mananciais destinados ao abastecimento público, a chance destes contaminantes permanecerem e atingirem a água potável é grande. Isto ocorre mediante o fato de que, por exemplo, no Brasil, ainda é baixo o índice de esgoto gerado que recebe tratamento. Além disso, a literatura mostra que os tratamentos convencionais tanto de água quanto de esgoto não são totalmente eficientes na remoção destes compostos, tornando-os persistentes no ambiente.

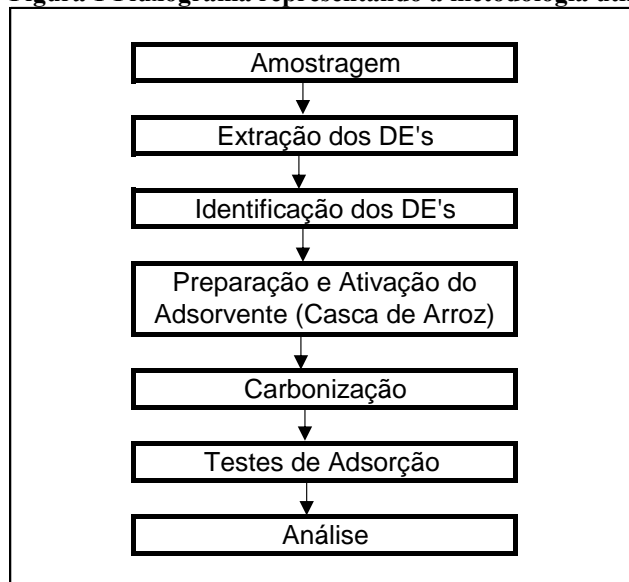
Considera-se que o número de estudos nessa área é escasso diante da potencial magnitude do problema. Assim a deficiência de informações dificulta inclusive o estabelecimento de parâmetros por parte da legislação impedindo que a grande maioria dos desreguladores endócrinos façam parte, como deveriam fazer, dos padrões de potabilidade.

Diante da problemática apresentada, observa-se a grande necessidade de colaborar com estudos que envolvem a presença de desreguladores endócrinos em corpos d'água, principalmente aqueles utilizados como fontes de captação de água para o consumo humano. Com isso, o presente trabalho objetivou, primeiramente promover a identificação de desreguladores endócrinos em águas superficiais da cidade de Lavras-MG. Já em um segundo momento, o trabalho teve como intuito desenvolver e testar a eficiência de sínteses de carvão ativado na remoção do desregulador endócrino identificado.

## 2 METODOLOGIA

A metodologia utilizada segue o fluxograma apresentado na Figura 1.

**Figura 1 Fluxograma representando a metodologia utilizada**

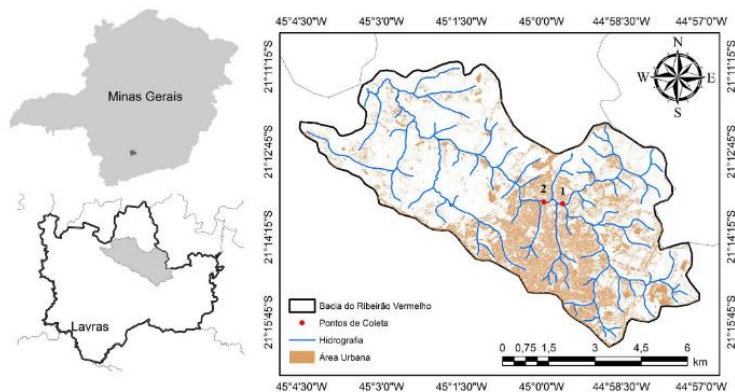


### 2.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se nas sub-bacias do Ribeirão Vermelho e do Ribeirão Água Limpa no município de Lavras (MG). Lavras é considerada uma cidade pólo na região e possui duas estações de tratamento de esgoto (ETE), uma situada na sub-bacia do Ribeirão Vermelho e a outra na sub-bacia do Ribeirão Água Limpa. De acordo com IBGE (2010), a cidade tem uma população de aproximadamente 92.200 habitantes em uma área territorial de 564,744 km<sup>2</sup> e com uma estimativa de 100.243 habitantes para o ano de 2015. A bacia hidrográfica do Ribeirão Vermelho possui uma área de 56,2 km<sup>2</sup>, com perímetro de 40,55 km de extensão e comprimento longitudinal de 14,25 km de extensão. Possui forma alongada, aproximando-se do retângulo (PÉRICO, 2011).

A área de estudo figura 2 compreende um ponto localizado ao longo do Ribeirão Vermelho e um ponto na confluência deste com o Córrego Centenário. Os dois pontos se encontram a montante da estação de tratamento de esgoto, onde recebem efluentes de esgotos e conseqüentemente possuem maiores probabilidades de desreguladores endócrinos.

**Figura 2-Localização dos pontos de amostragem nas sub-bacias hidrográficas do Ribeirão Vermelho e do Ribeirão Água Limpa**



## 2.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

Na sub-bacia do Ribeirão Vermelho foram coletadas amostras ao longo do Ribeirão Vermelho e na confluência deste com o Córrego Centenário.

As amostras coletadas para avaliação quanto a presença dos interferentes endócrinos foram do tipo simples, coletadas próximas à superfície dos cursos de água (0,20 a 0,30 m de profundidade). Realizou-se as amostragens seguindo as recomendações da ABNT, NBR 9.897/1987. Foram utilizadas caixas de isopor com gelo para o acondicionamento dos frascos contendo as amostras, promovendo seu resfriamento até a condução das mesmas ao Laboratório de Qualidade de Água do departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Lavras.

## 2.3 EXTRAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Primeiramente foi realizado a filtração simples da água coletada em um microfiltro de fibra de vidro GF6 para a remoção de partículas sólidas figura 3 A. Em seguida, ajustou-se o pH a 3 utilizando ácido sulfúrico (1:1 v/v) e um pHmetro digital, para que ocorresse o processo de protonação da hidroxila do hormônio e assim houvesse uma maior afinidade entre o hormônio com a fase estacionária do cartucho ligada ao grupo orgânico apolar C18.

Em seguida, o cartucho foi previamente condicionado com a passagem do solvente clorofórmio, com o objetivo de promover o arranjo das cadeias carbônicas do adsorvente, de forma a facilitar o acesso a estas cadeias e viabilizar uma recuperação eficiente do hormônio retido na fase sólida.

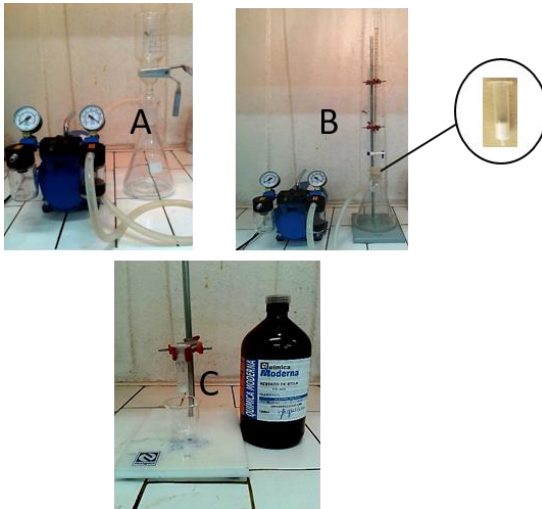
Para a extração dos hormônios estrógenos filtrou-se a amostra em cartucho C18 em uma taxa de fluxo de 5 mL.min<sup>-1</sup> figura 3 B, dessa forma, os analitos não polares ficaram retidos na fase sólida não polar, enquanto as impurezas que são polares foram eluídas.

Após a extração, foi eluído 3 x 5mL de acetato de etila no cartucho C18, para a retirada do hormônio do cartucho, constituindo assim a fase móvel Figura 3 C. Foi secado com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentrado no rotavapor a 1 mL e armazenado para a etapa de identificação dos desreguladores endócrinos.

A identificação foi realizada em cromatógrafo Shimadzu UFLC 20A, coluna NST (Nano Separation Technologies) C18 – 154605 (150 x 4,6mm; 5 µm de tamanho de partícula), localizado no Instituto de Química no Laboratório de Fitoquímica e Química Medicinal da Universidade Federal de Alfenas.

A fase móvel foi constituída de uma mistura de solução de ácido acético 0,5% (v/v) (eluyente A) e metanol/ ácido acético 0,1% v/v (eluyente B). O volume de injeção foi de 20 µL, e fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A análise foi realizada em 50% de B por 5 min, e em seguida, em gradiente de 50 % à 100 % de B até 15 min. Posteriormente a concentração de B foi mantida em 100% até 25 min e reduzida a 50 % em 5 min e seguiu em 50 % de B por 5 min para preparar a coluna para a próxima análise. As análises foram realizadas em 254 e 272 nm utilizando o software LC solution. A amostra foi diluída 5x.

**Figura 3 (A) Filtração das amostras coletadas (B) Extração dos analitos no cartucho C18 (C) Eluição do solvente acetato de etila no cartucho C18**



## 2.4 PREPARAÇÃO E ATIVAÇÃO DO ADSORVENTE

Para a produção do carvão ativado, utilizou-se como material orgânico a casca de arroz figura 4 A. Para ativação do material foi pesado 180 g da casca de arroz seca e 18 g de  $ZnCl_2$ . Lavou-se a casca de arroz com água destilada para a remoção de impurezas. Em seguida, misturou-se as substâncias casca de arroz e a solução de cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) com o preenchimento de água deionizada até cobrir as cascas, deixando em repouso por 12 horas. O material foi aquecido em estufa a  $100^\circ C$ , misturando de tempo em tempo, e secado também na estufa. Reservou-se em dessecador.

**Figura 4 (A) Casca de arroz antes do processo de ativação (B) Carvão de casca de arroz ativo foto durante o processo de ativação com  $zncl_2$**



Para a produção de carvão ativado do tipo granular foi utilizado a casca de arroz. Tal escolha foi devido ao fato da utilização de resíduos agroindustriais para desenvolver adsorventes ser de baixo custo, além de contribuir com a redução dos custos na eliminação dos resíduos (BHATNAGAR & SILLANPAA, 2010), e evitar uma destinação ambientalmente inadequada deste resíduo.

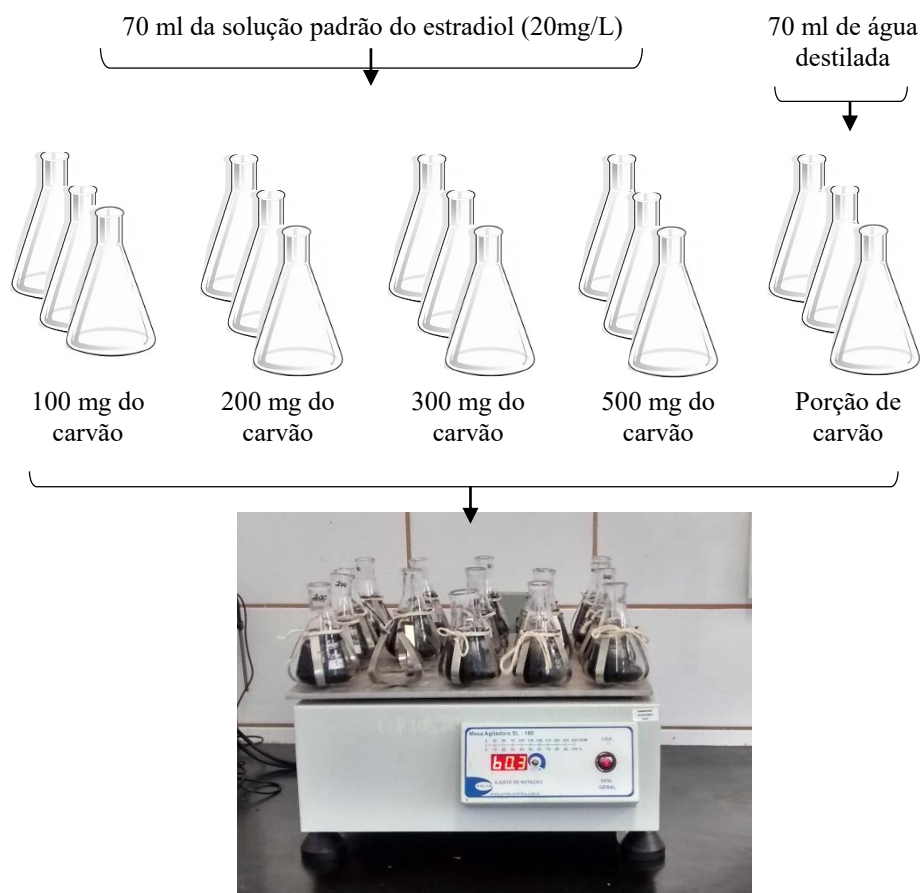
Primeiramente a casca de arroz foi lavada com água destilada a fim de remover suas impurezas. Após se secar a temperatura ambiente foi aplicada em uma porção dessa casca de arroz solução de cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) na proporção de 1:9, e a deixou em repouso durante 12 h, consistindo deste modo no início do processo de ativação química do carvão. Na sequência, o material gerado desta etapa foi levado para estufa e depois de seco foi ativado a  $500^\circ C$  por 4h em atmosfera inerte ( $N_2$ ) em um forno tubular horizontal (BRUM et al., 2008). Por fim, após ter sido ativado, o carvão foi lavado com solução de  $HCl$  0,1 M afim de remover  $ZnCl_2$ .

A preparação do carvão ativado e o ensaio de adsorção com o mesmo que será descrito a seguir, foram realizados nos Laboratórios de “Qualidade de Água” e de “Águas Residuárias e Reuso de águas” do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária do Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

### 2.4.1 ENSAIO DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO OBTIDO PARA REMOÇÃO DO DESREGULADOR ENDÓCRINO IDENTIFICADO

Inicialmente, foi preparada uma solução padrão contendo 20mg/L do desregulador endócrino identificado na primeira etapa do estudo, o hormônio Estradiol. Em seguida, 70 ml dessa solução foi adicionada em cada um dos frascos de erlenmeyers, contendo 100mg, 200mg, 300mg e 500mg do carvão obtido figura 5. Além destas, também foi preparado amostra branco contendo carvão ativado e 70ml de água destilada. Todo processo descrito anteriormente foi realizado em triplicata. Na sequência, todos os frascos de erlenmeyers obtidos foram dispostos em uma mesa agitadora da marca SOLAB modelo SL-180 e foi dado início ao processo de agitação mantida, do início ao fim, sob velocidade constante de 150 rpm. Um esquema do que foi descrito até então pode ser visualizado abaixo.

**Figura 5. Registro do processo de agitação das amostras preparadas**



Passados 30 minutos sob agitação, com auxílio de uma pipeta, foram coletados de cada elenmeyer alíquotas de 10 ml da solução sobrenadante e transferidas para frascos menores e em seguida armazenados na geladeira. Posteriormente este mesmo procedimento também foi realizado após 1:00 hora, 1:30min, 2:00 horas e 20 horas contados desde o início do processo de agitação, e denominado tempo de contato.

Finalizado o ensaio de adsorção, foi feita a separação das fases sólida (carvão) e líquida das alíquotas coletadas, por meio de filtração simples. Em seguida, todas elas, inclusive a solução inicialmente preparada contendo 20mg/L do estradiol, foram encaminhadas para análise em um espectrofotômetro de varredura (UV-Vis) localizado no Centro de Análise e Prospecção Química do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.



As leituras realizadas no espectrofotômetro, forneceram gráficos, denominados espectros UV-vis, cujo eixo y é composto por valores de absorbância e o eixo x por valores de comprimento de onda. Com isso, foi possível determinar a eficiência(%) de adsorção do estradiol quando aplicado cada uma das quantidades estabelecidas anteriormente do carvão ativado desenvolvido para cada tempo de contato, através da fórmula abaixo:

$$E(\%) = \frac{C_{AB} - C_{AT}}{C_{AB}} \quad \text{Equação 1}$$

Na qual:

$C_{AB}$  = Concentração inicial do estradiol (20mg/L)

$C_{AT}$  = Concentração final do estradiol depois de passar pelo processo de adsorção.

Sendo que:

$$C_{AT} = \frac{C_{AB} * A_M}{A_{MP}} \quad \text{Equação 2}$$

Na qual:

$A_{MP}$  = Absorbância máxima observada no comprimento de onda 265nm (pico observado) quando feita a leitura da solução padrão do estradiol.

$A_M$  = absorbância máxima observada no comprimento de onda 265nm quando utilizados 100, 200, 300 e 500mg do carvão.

Tendo em vista que as análises foram realizadas em triplicadas, as leituras finais que assumiram os valores de  $A_M$ , foram obtidos através de médias.

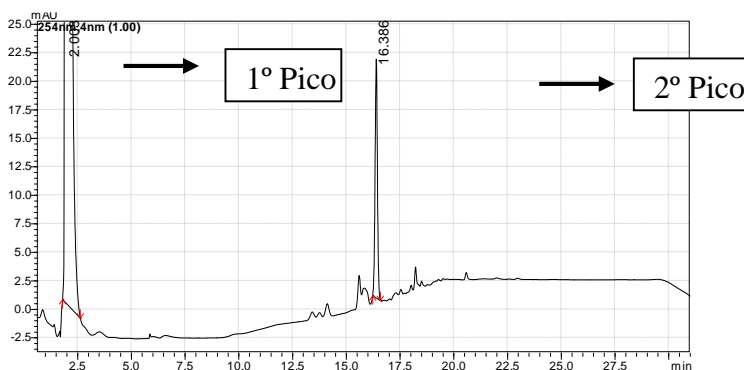
O valor de 265 nm foi utilizado como referência, pois ele é o comprimento de onda característico por resultar em maior valor de absorbância quando se trata do composto estradiol, assim como pode ser observado na leitura da solução padrão deste hormônio.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 IDENTIFICAÇÃO DOS HORMÔNIOS ESTRÓGENOS

A figura 6 representa o perfil cromatográfico da amostra coletada no primeiro ponto (P1) fornecido pelo cromatógrafo Shimadzu. Observou-se a aparição de dois elevados picos nos tempos de detenção de 2.003 e 16.386 minutos, significando assim, que há possíveis hormônios estrógenos nessa amostra.

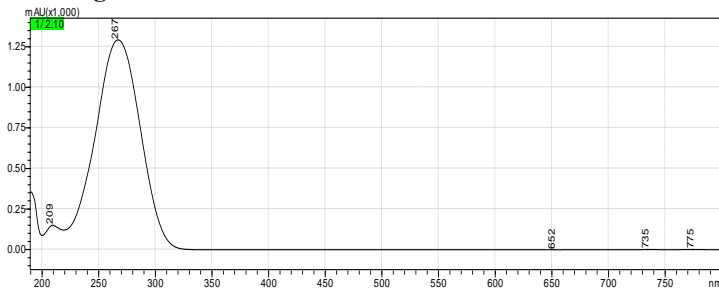
**Figura 6 Perfil cromatográfico da amostra do primeiro ponto obtido pelo cromatógrafo Shimadzu UFLC**



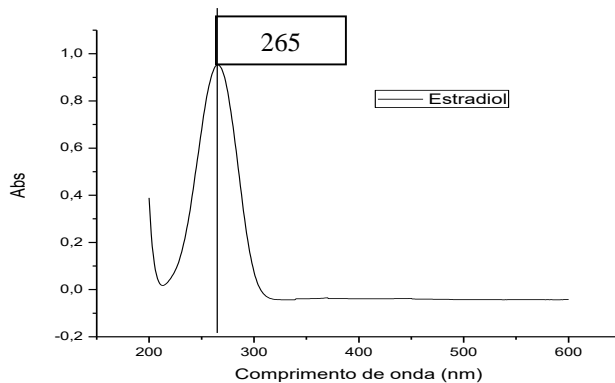
Foram gerados espectros de UV-vis para cada pico fornecido pelo perfil cromatográfico, visando determinar quais as substâncias obtidas no primeiro ponto. Através da análise do espectro UV- vis do primeiro pico (Figura 7), identificou-se como substância o hormônio estradiol. Isso porque, por meio da comparação deste espectro com o comportamento espectral do hormônio estradiol puro (Figura 8), se pode perceber que ambos possuem picos em comprimentos de onda semelhantes, 267 nm para o primeiro pico da amostra, e 265 nm para

o hormônio estradiol puro. Além disso, como pode ser visto nas figuras, possuem comportamento da curva do espectro parecidos.

**Figura 7 Espectro UV-VIS da amostra do ponto 1 referente a substância identificada no 1º Pico do perfil cromatográfico**

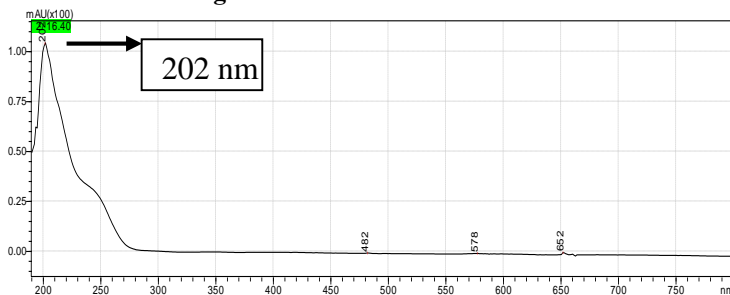


**Figura 8 Espectro UV-VIS do hormônio estradiol**



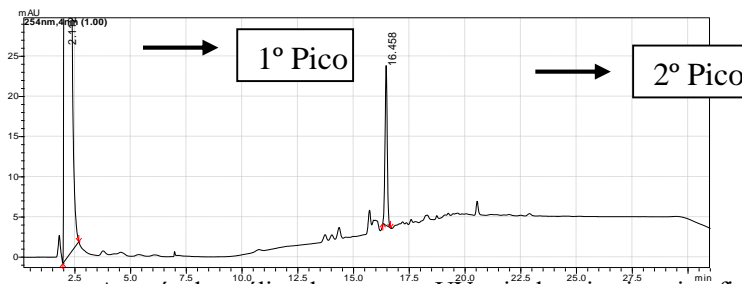
Por meio da análise do espectro UV- vis do segundo pico Figura 9, identificou-se a presença de um composto orgânico. Isso porque, houve uma absorção na região característica deste tipo de composto. Porém, não foi possível identificar qual foi esse composto.

**Figura 9 Espectro UV-VIS da amostra do ponto 1 referente a substância identificada no 2º Pico do perfil cromatográfico**



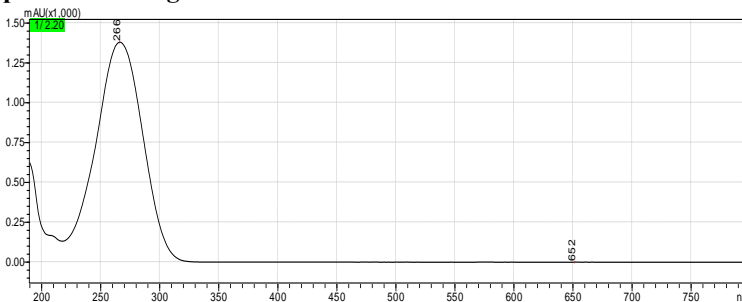
A figura 10 representa o perfil cromatográfico da amostra coletada no segundo ponto (P2), fornecido pelo cromatógrafo Shimadzu. Observou-se também, a aparição de dois elevados picos, porém nos tempos de detenção de 2.112 e 16.458 minutos, significando assim, que há possíveis hormônios estrógenos nessa amostra.

**Figura 10 Perfil cromatográfico da amostra do ponto 2 obtido pelo cromatógrafo Shimadzu UFLC 20 A**



Através da análise do espectro UV- vis do primeiro pico figura 11, observou-se que foi praticamente igual ao do primeiro pico do primeiro ponto, sendo assim, foi identificado como substância o hormônio estradiol. Isso porque, por meio da comparação deste espectro com o comportamento espectral do hormônio estradiol puro (Figura 9), se pode verificar que ambos possuem picos em comprimentos de onda semelhantes, 266 nm para o primeiro pico da amostra, e 265 nm para o hormônio estradiol puro. Além disso, como pode ser visto nas figuras, possuem comportamento da curva do espectro parecidos.

**Figura 11 Espectro UV-VIS da amostra do ponto 2 e referente a substância identificada no 1º Pico do perfil cromatográfico**



É válido ressaltar que para se ter absoluta certeza de que o hormônio estradiol está presente nas amostras estudadas, é necessário o uso de técnicas mais avançadas. Todavia, o tipo de análise aplicada neste estudo apresenta bons resultados para a identificação de hormônio endócrinos.

Sendo assim, a identificação deste hormônio na área de estudo, confirma que os dois pontos (P1 e P2) são receptores de esgotos domésticos apontando para falhas de saneamento, como lançamento de esgotos clandestinos e também falta de fiscalização pelos órgãos responsáveis.

Portanto, mesmo os pontos estando a montante da ETE, se for considerado a ineficiência dessas estações como apontado pela literatura, estas águas contaminadas pelo hormônio podem alcançar outras águas superficiais, prejudicando a qualidade dessas e a vida dos seres aquáticos. Além disso, se for considerado também a ineficiência da ETA, a água potável poderá ser contaminada, podendo afetar à saúde dos seres humanos. Portanto há necessidade de se desenvolver métodos capazes de remover tais substâncias.

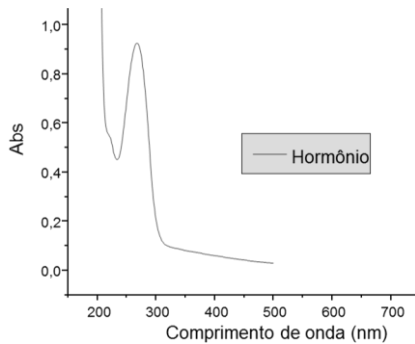
A pesquisa realizada na região de Campinas – SP por Ghiselli 2006, também revelou a presença dos hormônios estradiol tanto na água bruta, quanto na água potável, com concentrações significativas, além de outras substâncias consideradas desreguladores endócrinos. No entanto, a autora observa que a simples presença de um determinado desregulador endócrino no ambiente não significa, necessariamente, que existe um risco a ele associado, pois deve-se, primeiramente, avaliar sua atividade estrogênica.

### 3.2 ADSORÇÃO DO HORMÔNIO ESTRÓGENO

Na figura 13 está apresentado o comportamento da solução padrão do hormônio estradiol com concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> fornecido pelo espectrofotômetro. Pode ser observado que no comprimento de onda de aproximadamente 265 nm houve a absorbância máxima para este composto cujo valor foi de aproximadamente 0,9530 nm.

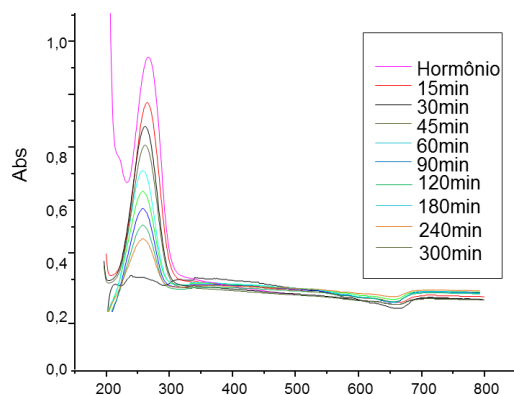


**Figura 13 Espectro UV-VIS do hormônio estradiol**



Por meio das leituras fornecidas pelo espectrofotômetro das amostras, gerou-se um gráfico Figura 14 representando o processo de adsorção para os diferentes tempos de contatos utilizando a mesma quantidade de carvão ativado (100 mg). O gráfico apresenta os valores de absorbância máxima observada no comprimento de onda de 265 nm.

**Figura 14 Espectro UV-VIS das leituras das amostras para os diferentes tempos de contato**



Pode ser verificado, pelo gráfico, que as curvas foram diminuindo cada vez mais em relação a curva da solução padrão do hormônio estradiol, indicando que houve remoção deste à medida em que aumentava o tempo de contato.

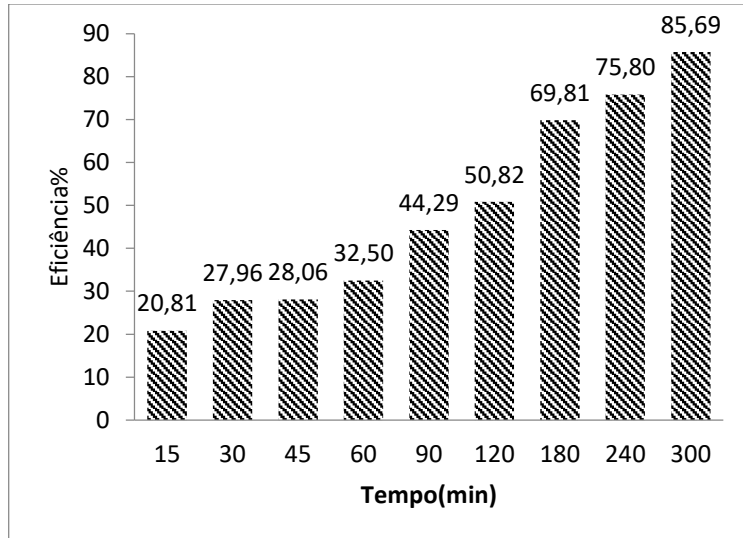
Sabendo-se os valores da absorbância máxima para cada tempo de contato e utilizando a Equação 2, obteve-se o valor da concentração final de estradiol depois de passar pelo processo de adsorção (Cat) em  $\text{mg.L}^{-1}$ , para cada tempo de contato tabela 1.

**Tabela 1 Concentração final de estradiol para cada tempo de contato**

Tempo de Contato (min)	Cat ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
15	7,9180
30	7,2032
45	7,1932
60	6,7499
90	5,5705
120	4,9171
180	3,0184
240	2,4196
300	1,4305

Por meio da equação 1 e utilizando os valores das concentrações da tabela 5, obteve-se o valor da eficiência (%) de adsorção do hormônio estradiol para cada tempo de contato Figura 15.

**Figura 15** Eficiências de remoção do estradiol em diferentes tempos de contato em 100 mg de carvão ativado.



Notou-se que quanto maior o tempo de contato entre a solução padrão do hormônio e o carvão ativado, maior foi a eficiência de adsorção do estradiol. A maior eficiência de adsorção alcançada foi após 5 horas de contato, eficiência essa de 85,6946 %.

Observou-se também que na primeira hora de contato, houve uma eficiência de aproximadamente 32%. Em 2 horas essa eficiência aumentou em aproximadamente em 18% comparada a hora anterior, em 3 horas em aproximadamente 18%, em 4 horas em 6% e em 5 horas em aproximadamente 10%. Mostrando que de hora em hora os valores de aumento da eficiência não são constantes.

Para considerar sobre a quantidade de carvão ativado, seria necessário usar menores quantidades do que 100 mg nos mesmo tempos de contatos e comparar a eficiência de remoção entre eles. Possibilitando assim, uma quantidade viável para futuras aplicações práticas, como por exemplo nas estações de tratamento de água (ETA's).

A casca de arroz como matéria para o carvão ativado, garantiu bons resultados de adsorção do hormônio estradiol, inclusive, porque o estudo utilizou uma concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> do hormônio estradiol, concentração essa maior do que a usualmente encontrada no ambiente em torno de ng.L<sup>-1</sup> e µg.L<sup>-1</sup>, como apresentando na literatura anteriormente. Sendo assim, podendo, o carvão ativado gerado pela casca de arroz, ser viável para uma futura aplicação nas estações de tratamento de água e filtros domésticos.

### 3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Através dos gráficos gerados pela equação 3, 4 e 5 foi possível avaliar o ajuste dos dados experimentais através do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) obtido pela linearização da reta. O modelo que melhor se ajusta ao processo de adsorção é o que apresentar o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) mais próximo da linearidade ( $R^2 = 1$ ) (GIUSTO, 2015).

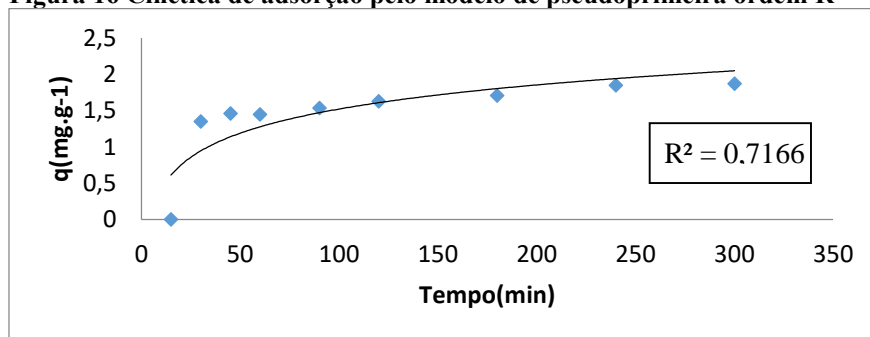
Os valores dos parâmetros das equações 3, 4 e 5 estão representados na tabela 2 juntamente com os valores do coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

**Tabela 2 Valores dos parâmetros das equações cinéticas**

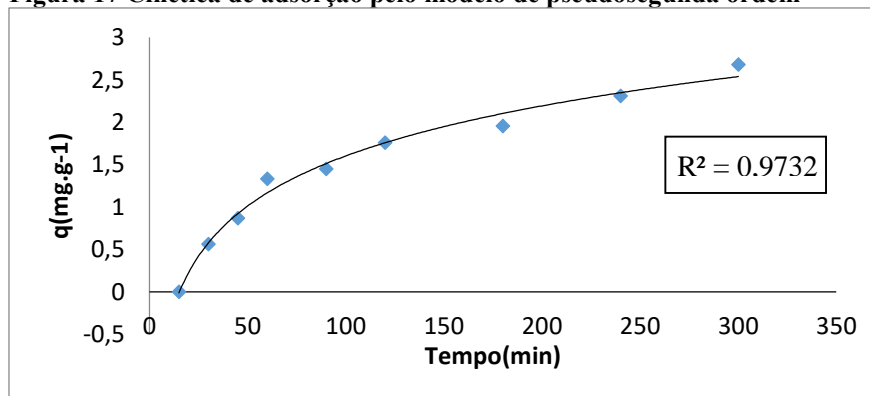
Amostra/modelo		
Pseudoprimeira ordem	Qe	25,148
	K	-0,003
	R <sup>2</sup>	0,7166
	SD	0,857656
Pseudosegunda ordem	Qe	133,333
	K <sub>2</sub>	0,0001
	R <sup>2</sup>	0,9732
	SD	0,1419719
Elovich	K	36,562
	R <sup>2</sup>	0,9885
	N	0,7703
	SD	0,1749951

As figuras 16, 17 e 18 apresentam os gráficos gerados pela aplicação do modelo de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich, respectivamente.

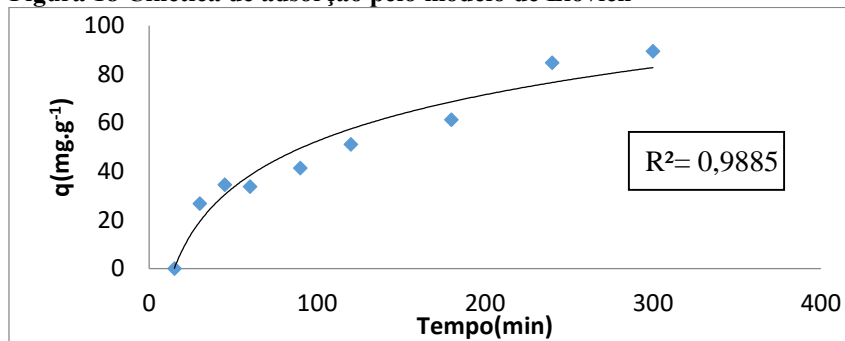
**Figura 16 Cinética de adsorção pelo modelo de pseudoprimeira ordem R<sup>2</sup> = 0,7166**



**Figura 17 Cinética de adsorção pelo modelo de pseudosegunda ordem**



**Figura 18 Cinética de adsorção pelo modelo de Elovich**



Por meio do  $R^2$  gerado (Tabela 5) para cada modelo, observou-se que os modelos de pseudosegunda ordem e Elovich são os que mais se ajustam ao processo de adsorção.

Esses modelos possuem coeficientes de correlação próximos a unidade, 0,9732 para o modelo de pseudosegunda ordem e 0,9885 para o de Elovich. Já o modelo de pseudoprimeira ordem obteve um  $R^2$  de 0,7166, distante da unidade comparado aos outros modelos.

Pode-se assumir então, que o processo de adsorção entre o carvão ativado e o hormônio estradiol, foi de natureza química, ou seja ocorreu por interações químicas entre o adsorvente e a substância adsorvida. Também é sugerido que houve uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida. O bom ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem e de Elovich, indica a adsorção química (quimissorção).

É encontrado na literatura (ALCÂNTARA; IZIDORO; FUNGARO, 2015) análises de outros parâmetros para maior confirmação dos modelos cinéticos. Contudo, o valor de  $R^2$  é de grande relevância e muito usual para obter bons resultados em relação a cinética de adsorção.

#### 4 CONCLUSÃO

A metodologia aplicada no estudo foi eficaz para identificar a possível presença de hormônio endócrino nos dois pontos onde foram coletadas as amostras. Os espectros UV-vis gerados pelo cromatógrafo das amostras quando comparados ao Espectro UV-VIS do hormônio estradiol foram semelhantes, constatando a possível presença do hormônio estradiol nos pontos estudados. Além disso os locais avaliados recebem efluentes de esgotos, sendo mais uma sustentação para o resultado. Entretanto para se ter absoluta certeza de que o hormônio estradiol está presente nas amostras estudadas, é necessário o uso de técnicas mais avançadas.

O carvão ativado desenvolvido a partir da casca de arroz alcançou boas eficiências de remoção do estrógeno estradiol, sendo que após 5 horas de contato utilizando 100 mg de carvão, obteve-se uma eficiência de 85,69%. Sendo assim, pode-se destacar o uso da casca de arroz, como um subproduto que diminuiria os custos da produção do carvão ativado e implicaria em bons resultados. Porém, para se alcançar melhores resultados, é necessário novos estudos que utilizassem diferentes quantidade do material e de tempos de contato para uma futura implantação desse carvão em estações de tratamento de água.

Os modelos cinéticos que mais se ajustaram ao estudo de adsorção, através da análise do fator de correlação ( $R^2$ ), foram o de pseudosegunda ordem e o de Elovich, sugerindo que houve uma adsorção química entre o carvão ativado e o hormônio estradiol e uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida.

A fim de contribuir para o aumento das pesquisas nessa área de poluição ambiental, os resultados obtidos, com relação a capacidade de adsorção do carvão ativado junto ao estudo da cinética de adsorção, servem para o embasamento de novos estudos e futuras aplicações pois fornece informações sobre a influência decorrente do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a quantidade do soluto adsorvida neste tempo.

Deste modo, diante da ainda atual escassez de estudos quanto ao desenvolvimento de alternativas para a remoção de DE's, os resultados alcançados com relação a capacidade de adsorção do carvão desenvolvido a partir da casca de arroz, desempenham um papel importante no sentido de contribuir para novos estudos acerca de futuras soluções para o problema apresentado. A fim de contribuir para o aumento das pesquisas nessa área de poluição ambiental, os resultados obtidos, com relação a capacidade de adsorção do carvão ativado junto ao estudo da cinética de adsorção, servem para o embasamento de novos estudos e futuras aplicações pois fornece informações sobre a influência decorrente do tempo de contato entre o adsorvato e adsorvente e a quantidade do soluto adsorvida neste tempo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. *Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. In: 5th International Workshop - Advances in Cleaner Production. 5, 2015. São Paulo. Anais...* São Paulo: IPEN-CNEN, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 9.897 - *Planejamento de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores*. Rio de Janeiro: ABNT, 1987. 14p.

BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. *Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review*. Chemical engineering journal, v. 157, n. 2-3, p. 277-296, 2010.

BRUM, Sarah Silva et al. *Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. Química Nova*, v. 31, p. 1048-1052, 2008.

ELOVICH, S. Y.; ZAHBROVA, G. M. *Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. J. Phys. Chem*, v. 13, p. 1761-1764, 1939.

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

GHISELLI, G. JARDIM, W.F. *Interferentes Endócrinos No Ambiente. Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. *Application of biowaste (waste generated in biodiesel plant) as an adsorbent for the removal of hazardous dye - methylene blue - from aqueous phase. Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.27, n.2, p. 357-367, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Minas Gerais**: Lavras, 2010. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=313820&search=||info%EFicos:-informa%E7%F5es-completas>. Acesso em: 11 Abril, 2016.