



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologias e Ciências

Faculdade de Engenharia

Marco Tadeu Gomes Vianna

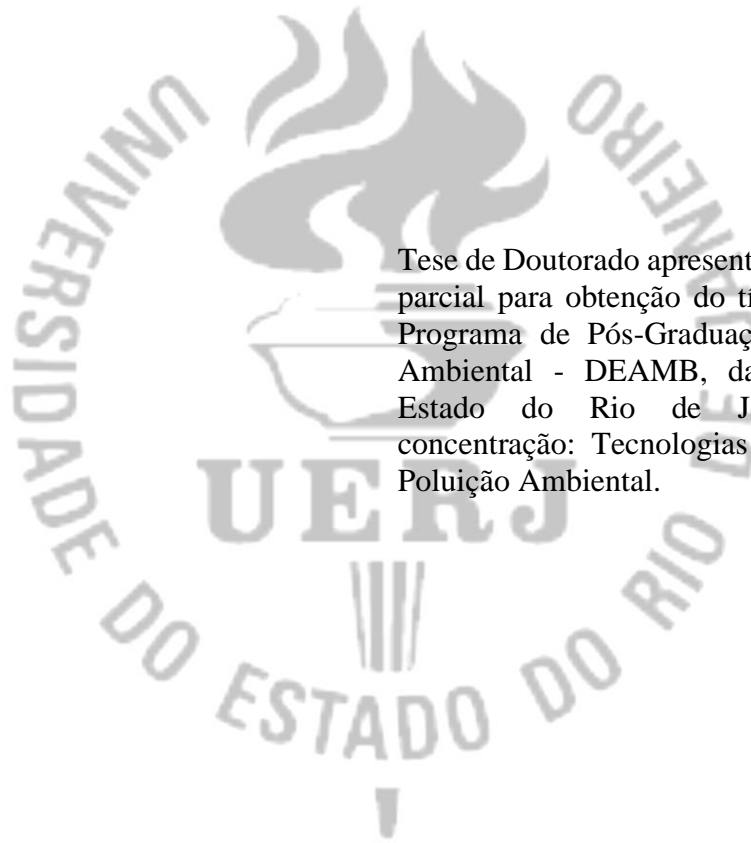
**Uso de Esqueleto de Coral Sol na Remediação Ambiental: Remoção de  
Contaminantes aniônicos, fármacos e aditivos plásticos em Efluentes  
Líquidos**

Rio de Janeiro

2020

Marco Tadeu Gomes Vianna

**Uso de Esqueleto Coral Sol na Remediação Ambiental: Remoção de Contaminantes aniônicos, fármacos e aditivos plásticos em Efluentes Líquidos**



Tese de Doutorado apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - DEAMB, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tecnologias de Tratamento da Poluição Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Marques Gomes

Rio de Janeiro

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

V617 Vianna, Marco Tadeu Gomes.  
Uso de esqueleto de coral sol na remediação ambiental:  
remoção de contaminantes aniônicos, fármacos e aditivos  
plásticos em efluentes líquidos / Marco Tadeu Gomes Vianna. –  
2020.  
227f.

Orientadora: Marcia Marques Gomes.  
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Água - Purificação -  
Tratamento biológico - Teses. 3. Adsorção - Teses. 4. Água -  
Poluição - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II. Universidade do  
Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 628.168

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial  
desta tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Marco Tadeu Gomes Vianna

**Uso de Esqueleto Coral Sol na Remediação Ambiental: Remoção de Contaminantes aniônicos, fármacos e aditivos plásticos em Efluentes Líquidos**

Tese de Doutorado apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - DEAMB, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tecnologias de Tratamento da Poluição Ambiental.

Aprovado em 30/04/2020

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Marques Gomes (Orientadora)  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Dr. Deivisson Lopes Cunha  
Curso de Doutorado em Engenharia Ambiental DEAMB-UERJ

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lia Cardoso Rocha Saraiva Teixeira  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ

---

Dra. Joyce Rodrigues Araújo  
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO

---

Dr. Jorge Antonio Lopes  
Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobras  
Rio de Janeiro

2020

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Marco Antonio Gomes Vianna e Antonia Mary Gomes, pelo seu apoio incondicional, sacrifício e dedicação irrestrita. Aos meus irmãos e amigos pelas carinhosas palavras de incentivo. A Daiane Bernardes Kurpel pelo amor, companheirismo, paciência e compreensão nessa árdua caminhada. Dedico em especial essa tese à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Marques Gomes pelo trabalho destemido e incansável em defesa da pesquisa científica no Brasil, em prol da Universidade pública de qualidade e pela atuação no desenvolvimento intelectual e humano dos seus alunos. Meu imenso amor, respeito e admiração pelos seus grandes papéis na minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Não foi uma caminhada fácil. No período de confecção desse trabalho, o país atravessou escândalos políticos e crises econômicas, as universidades e agências de fomento sofreram com corte de verba, greves etc. Este trabalho é fruto de diversos pequenos sacrifícios, bons conselhos, amizades e teimosias. E por isso venho prestar meus humildes agradecimentos:

Não sou religioso, mas gostaria de primeiramente agradecer a Deus e a São Judas Tadeu pela saúde do meu pai e por ter me dado forças para completar essa caminhada, mesmo que aos trancos e barrancos. Agradeço também pelas perspectivas estarem melhorando, apesar de tudo.

Aos meus pais, Marco Antonio e Antonia Mary, por todo o sacrifício, por manterem uma base familiar sólida e fundamental, pelo apoio, sacrifício, amor e dedicação prestados.

À Daiane Bernardes Kurpel por todo amor, carinho, compreensão, apoio, sacrifício, companheirismo, por todo o auxílio nessa caminhada.

Aos meus irmãos Alexandre e Cintia, meu cunhado Márcio, minha cunhada Indre e meu sobrinho Joaquim por trazerem alegria, risada fácil e confusões divertidas ao longo da jornada.

Não posso deixar de prestar meus agradecimentos a Professora Marcia Marques Gomes, pela oportunidade de aprendizado e crescimento intelectual, pela confiança depositada, pelas portas abertas e oportunidades, pela amizade, pelo exemplo de pessoa idônea e dedicação profissional. Posso falar que devo praticamente todo o meu desenvolvimento profissional a Prof. Marcia Marques, obrigado por tudo!

Aos amigos que passaram e/ou ainda estão no LABIFI: André Salomão, Douglas Ferreira, Gabriele Rocha, Greyce Ellen, Francisca Magalhães, Janaína Lambert, Lia Teixeira, Maíra Mendes, Priscila Cunha, Raul Severo, Renato Batista, Vanda Costa pelos valiosos momentos de convívio, pelos momentos de angústia e felicidade, pelos ensinamentos compartilhados. Em especial, agradeço a Alexandre Amaro, Deivisson Cunha e Rodrigo Coutinho pelas conversas científicas, pela solicitude e fraternidade. Meus irmãos, meu muito obrigado!

Aos grandes amigos Rene Barreto, Bruno Alves, Leonardo Menezes, Clayton Sampaio, Carol Oliveira, Wanderlan Silva, Sergio da Rosa Jr., pelo carinho, pela amizade sincera, pelas risadas, enfim, por tudo que vocês já sabem e que não caberia somente nesta folha.

Ao Dr. Luiz Carlos Bertolino pela ajuda nos ensaios de caracterização dos materiais.

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

A todos os citados, agradeço do fundo do coração por partilharem um pouco do seu valioso tempo comigo.

Concentre todos seus pensamentos na tarefa que está realizando.

Os raios de sol não queimam até que sejam colocados em foco.

*Alexander Graham Bell*



## RESUMO

VIANNA, Marco Tadeu Gomes. *Uso de esqueleto de coral sol na remediação ambiental: remoção de contaminantes aniônicos, fármacos e aditivos plásticos em efluentes líquidos*. 2020. 227f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

O despejo de contaminantes aniônicos tais como fosfatos, nitratos, fluoretos e sulfatos por meio do lançamento de esgotos urbanos e efluentes industriais não tratados ou tratados de forma insuficiente, está associado, entre outros impactos, à eutrofização dos corpos hídricos. Além desses contaminantes inorgânicos, fármacos, aditivos plásticos, bloqueador solar e hormônios reconhecidos como micropoluentes emergentes também têm sido detectados com frequência em matrizes aquosas como esgotos, corpos hídricos e água de abastecimento, sendo seus impactos apenas parcialmente conhecidos. As estações de tratamento de esgotos convencionais apresentam baixa eficiência na remoção desses contaminantes, o que justifica a busca por estratégias de tratamento ou polimento sustentáveis. No Brasil, duas espécies exóticas conhecidas como Coral Sol (*Tubastraea coccinea* e *Tubastraea tagusensis*) já infestam mais de 3000 km de litoral da costa brasileira. Essas espécies modificam habitats, e uma vez estabelecidas, podem alterar todo o ecossistema local, pois promovem danos à biodiversidade marinha. Tais espécies possuem esqueletos constituídos por carbonato de cálcio potencialmente útil no tratamento de água. O presente estudo teve como objetivo investigar a capacidade de remoção dos contaminantes aniônicos Fosfato, Nitrato, Sulfato e Fluoreto, além de 17 Contaminantes Emergentes (Benzofenona, Dietilftalato, Sulfametoxazol, Diazepam, Trimetoprim, Levonorgestrel, Bromazepam, Clonazepam, Ibuprofeno, Bisfenol A, 17- $\alpha$  Etil Estradiol, Carbamazepina, Bisfenol S, Bisfenol F, Bisfenol AF, 17- $\beta$  Estradiol e Estrona) de efluentes sintéticos e reais utilizando-se para tanto, pó de esqueleto de Coral Sol como adsorvente nas formas (i) bruta e (ii) modificada quimicamente. Para estudar as eficiências de remoção de contaminantes aniônicos, o desenho experimental fatorial com delineamento composto central rotacional (DCCR) foi aplicado. Com vistas à otimização dessas remoções, foi investigada a influência das variáveis independentes: razão adsorvato/adsorvente, pH; temperatura, associada a estudos de cinética e equilíbrio nas melhores configurações obtida pelo DCCR para cada material. Os materiais foram caracterizados antes e após os experimentos de remoção pelas técnicas de DRX e MEV-EDX. As remoções máximas obtidas pelos materiais de Coral Sol foram: 9.597 mg P Kg<sup>-1</sup>, 2.110 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Kg<sup>-1</sup>, 125.015 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Kg<sup>-1</sup> (precipitação), 46.950 mg F<sup>-</sup> Kg<sup>-1</sup>. A análise DRX confirmou a mudança cristalográfica da fase Portlandita para Gipsita quando em contato com íons sulfato. Nas demais análises as fases cristalográficas Aragonita (CST) e Portlandita (CSQ) foram mantidas. Em todos os ensaios de adsorção, os processos seguiram o modelo proposto por Langmuir e cinética de pseudo-segunda ordem. Adicionalmente, para os contaminantes emergentes (fármacos, hormônios e aditivos plásticos) foi desenvolvido e otimizado um método de microextração líquido-líquido dispersiva (MELLD) visando a extração desses compostos em efluentes reais. Os analitos foram identificados e quantificados por cromatografia em fase líquida de ultra eficiência (UPLC-MS/MS Waters). Destacam-se as remoções de Dietilftalato (653,41  $\mu$ g g<sup>-1</sup> – 99,99%), Sulfametoxazol (627,43  $\mu$ g g<sup>-1</sup> – 99,99%), Clonazepam (362,52  $\mu$ g g<sup>-1</sup> – 99,99%) e Bisfenol S (236,73  $\mu$ g g<sup>-1</sup> – 96,44%), em efluentes reais. Com base nestes resultados, o pó de esqueleto de Coral Sol mostrou ser uma alternativa potencialmente sustentável como material adsorvente e precipitante podendo ser útil em diversas aplicações, tais como o tratamento de águas residuais

urbanas e industriais e no controle da população de Coral Sol, a partir de sua possível exploração comercial.

Palavras-chave: Coral Sol; Adsorção; Contaminantes aniônicos; Micropoluentes emergentes; DoE; MELLD.

## ABSTRACT

VIANNA, Marco Tadeu Gomes. *Use of sun coral skeleton for environmental remediation: removal of anionic contaminants, pharmaceuticals and plastic additives from wastewater*. 2020. 227f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

The discharge of anionic contaminants such as phosphates, nitrates, fluorides, and sulphates through the discharge of untreated or insufficiently treated urban sewage and industrial effluents is associated, among other impacts, with eutrophication of water bodies. In addition to these inorganic contaminants, drugs, plastic additives, sunscreens, and hormones recognized as emerging micropollutants have often been detected in aqueous matrices, such as sewage, water bodies and water supply, the impacts of which are only partially known. Conventional wastewater treatment plants (WWTPs) have low efficiency in removing these contaminants, which justifies the search for sustainable treatment or polishing strategies. In Brazil, two exotic species known as Coral Sol (*Tubastraea coccinea* and *Tubastraea tagusensis*) already infest more than 3,000 km of the Brazilian coast. These species modify habitats, and once established, they can change the entire ecosystem, as they promote damage to marine biodiversity. Such species have skeletons made up of calcium carbonate, which is potentially useful in water treatment. The present study aimed to investigate the capacity for removing anionic contaminants Phosphate, Nitrate, Sulfate and Fluoride, in addition to 17 Emerging Contaminants (Benzophenone, Diethylphthalate, Sulfamethoxazole, Diazepam, Trimethoprim, Levonorgestrel, Bromazepam, Clonazepam, Ibuprofen, Bisfenol A, Bisfenol A<sub>d16</sub>, 17- $\alpha$  Ethinyl Estradiol, Carbamazepine, Bisphenol S, Bisphenol F, Bisphenol AF, 17- $\beta$  Estradiol and Estrone) found in synthetic and real effluents using Coral Sol skeleton powder as adsorbent in the (i) crude (CST) forms ) and (ii) chemically modified (CSQ). To investigate the efficiencies of CST and CSQ in removing anionic contaminants from water, a factorial design with central rotational composite design (DCCR) was applied. In order to optimize the process, the influence of the following independent variables was investigated: adsorbent / adsorbate ratio, pH; temperature, associated with studies of kinetics and balance in the best configurations obtained by DCCR for each material. The materials were characterized before and after the removal experiments by the techniques of DRX and MEV-EDX. The maximum removals obtained were: 9597 mg P Kg<sup>-1</sup>, 2110 mg N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Kg<sup>-1</sup>, 125015 mgSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Kg<sup>-1</sup> (precipitation), 46950 mg F<sup>-</sup> Kg<sup>-1</sup>. The XRD analysis confirmed the crystallographic change from the Portlandite to Gypsum phase when in contact with sulfate ions. In the other analyzes, the Aragonite (CST) and Portlandite (CSQ) crystallographic phases were maintained. In all adsorption tests, the processes followed the model proposed by Langmuir and pseudo-second order kinetics. For emerging contaminants (drugs, hormones, and plastic additives) a dispersive liquid-liquid microextraction method (MELLD) was developed and optimized to extract these compounds in real effluents. The analytes were identified and quantified by ultra-efficient liquid chromatography (UPLC-MS / MS Waters). It is worth to highlight the removal efficiency for Diethylphthalate (99,9%), Clonazepam (99,9%), Bisphenol S (96,44%) and Sulfamethoxazole (99,9%) without the need for optimization of the treatment conditions in real treated wastewater sample. Based on these results, Coral Sol skeleton powder has proved to be a potentially sustainable alternative to be used as adsorbent and precipitating material, which can be useful in several applications, such as urban and industrial wastewater treatment and in controlling the population of Coral Sol, the possible commercial exploitation.

Keywords: Sun Coral; Adsorption; Anionic pollutants; Emerging micropollutants; DoE; DLLME.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação Esquemática da Tese.....	29
Figura 2. Diagrama de especiação das espécies em função do pH para os ortofosfatos. ....	31
Figura 3. Ciclo do Fósforo.....	32
Figura 4. Ciclo do Nitrogênio.....	35
Figura 5. Ciclo do Enxofre (Enfoque Microbiológico).....	38
Figura 6. Diagrama de especiação das espécies em função do pH para os sulfetos.....	39
Figura 7. Fontes e Destinos de Fármacos no ciclo da água urbana.....	46
Figura 8. Acúmulo do adsorvato contido na fase líquida na superfície do adsorvente.....	60
Figura 9. Formas de Isotermas de Adsorção.....	63
Figura 10. Coral Sol <i>Tubastraea coccinea</i> .....	74
Figura 11. Espalhamento do Coral Sol pela costa brasileira em 1990. ....	75
Figura 12. Coral Sol e sua ocupação ao longo da costa brasileira em 2017.....	76
Figura 13. Exoesqueleto de Coral Sol após processo de remoção de hipoclorito.....	78
Figura 14. Pó de Coral Sol peneirado.....	79
Figura 15. Preparo das amostras para Análise por Difração de Raios-X (CETEM).....	81
Figura 16. Difrator de Raio-X Bruker D4 Endeavor em funcionamento (CETEM).....	82
Figura 17. Difrator de Raio-X Bruker D8 Advance ECO (CETEM).....	82
Figura 18. Microscópio eletrônico de Varredura FEI Quanta 400 FEG (CETEM).....	83
Figura 19. Sistema de revestimento Leica EM ACE200 e Microscópio eletrônico de varredura TM3030 Plus Hitachi (CETEM).....	83
Figura 20. Estratégia de Otimização da MELLD.....	90
Figura 21. UPLC-MS-MS TQD® Xevo da Waters do LABIFI-UERJ.....	92
Figura 22. Espectro na Região do Infravermelho da fração bruta do pó de Coral Sol (CST)..	98
Figura 23. Espectro de Raio-X da Fração Bruta de Exoesqueleto de Coral Sol (CST).....	99
Figura 24. Espectro de Raio-X da Fração de Exoesqueleto de Coral Sol modificada Fisicamente (CSA).....	100
Figura 25. Espectro de Raio-X da Fração de Exoesqueleto de Coral Sol modificada quimicamente (CSQ).....	100
Figura 26. Modificação do Espectro de Raio-X da Fração de Exoesqueleto de Coral Sol modificada quimicamente (CSQ) após contato com solução aquosa.....	101
Figura 27. Imagem MEV para o pó de Coral Sol na fase Aragonita (CST).....	102

Figura 28. Imagem MEV para o pó de Coral Sol na fase Calcita (CSA).....	102
Figura 29. Imagem MEV para o pó de Coral Sol na fase Cal (CSQ).....	103
Figura 30. Imagem MEV para o material CSQ após contato com a solução aquosa.....	103
Figura 31. Espectro EDX típico para o material Bruto de Coral Sol (CST) e material modificado fisicamente (CSA) antes dos processos de adsorção. ....	104
Figura 32. Espectro EDX típico para o material CSQ antes dos processos de adsorção. ....	104
Figura 33. Diagrama de Pareto para a remoção de P para os materiais CST e CSA.....	108
Figura 34. Diagrama de Pareto para a remoção de P para o material CSQ.....	109
Figura 35. Superfícies de Resposta para CST .....	111
Figura 36. Superfícies de Resposta para CSA .....	112
Figura 37. Superfície de resposta para CSQ.....	112
Figura 38. Comparação entre Espectros na Região do Infravermelho do material CST, antes e após processo de remoção de fósforo.....	113
Figura 39. Espectro comparativo de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de fósforo.....	114
Figura 40. Espectro comparativo de Raios-X do Material CSA, antes e após a remoção de fósforo.....	115
Figura 41. Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de P. ....	116
Figura 42. Imagem MEV-EDX para o material CSQ. ....	116
Figura 43. Curvas cinéticas para os materiais adsorventes baseados em Coral Sol.....	118
Figura 44. Isotermas de Adsorção obtidas para remoção de P pelos materiais CST, CSA e CSQ. ....	119
Figura 45. Diagrama de Pareto para a remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> para o material CST. ....	126
Figura 46. Diagrama de Pareto para a remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> para o material CSQ.....	126
Figura 47. Modelo gráfico de remoção nitrato para CST.....	129
Figura 48. Superfície de resposta e gráfico de contorno para a remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> usando o material CSQ. ....	129
Figura 49. Espectro comparativo de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . ....	130
Figura 50. Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . ....	131
Figura 51. Imagem MEV-EDX para o material CST.....	132
Figura 52. Imagem MEV-EDX para o material CSQ. ....	132

Figura 53. Curvas cinéticas de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> para o material CST. ....	133
Figura 54. Curvas cinéticas de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> para o material CSQ.....	133
Figura 55. Isotermas de Adsorção obtidas para remoção de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> pelos materiais CST e CSQ. .....	135
Figura 56. Diagrama de Pareto para a remoção de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> para o material CST.....	140
Figura 57. Diagrama de Pareto para a remoção de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> para o material CSQ. ....	141
Figura 58. Superfícies de Resposta para CST .....	143
Figura 59. Modelo gráfico de remoção sulfato para CSQ.....	144
Figura 60. Difratoograma de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . ....	145
Figura 61. Difratoograma de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . ...	146
Figura 62. Imagem MEV-EDX para o material CST (enxofre em amarelo). ....	146
Figura 63. Imagem MEV-EDX para o material CST (enxofre em amarelo). ....	147
Figura 64. Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CST.....	148
Figura 65. Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CSQ.....	148
Figura 66. Isoterma de adsorção de sulfato para o material CSQ. ....	150
Figura 67. Diagrama de Pareto para a remoção de F <sup>-</sup> para o material CST. ....	154
Figura 68. Diagrama de Pareto para a remoção de F <sup>-</sup> para o material CSQ.....	154
Figura 69. Modelo gráfico de remoção de fluoreto para CSQ .....	156
Figura 70. Espectro comparativo de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de F <sup>-</sup> .....	157
Figura 71. Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de F <sup>-</sup> .....	158
Figura 72. Imagem MEV-EDX para o material CST.....	159
Figura 73. Imagem MEV-EDX para o material CSQ. ....	159
Figura 74. Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CST. ....	160
Figura 75. Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CSQ.....	160
Figura 76. Isoterma de remoção de fluoreto para o material CST. ....	162
Figura 77. Isoterma de remoção de fluoreto para o material CSQ.....	162
Figura 78. Cromatogramas do ensaio 4 da matriz plackett-burman.....	169
Figura 79. Cromatogramas dos padrões analíticos utilizados na matriz plackett-burman. ....	170
Figura 80. Diagramas de Pareto para os Efeitos Padronizados - Parte 1.....	178
Figura 81. Diagramas de Pareto para os Efeitos Padronizados - Parte 2.....	179
Figura 82. Otimização das respostas através da função desejabilidade .....	182

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1. Tecnologias de tratamento para remoção de contaminantes aniônicos .....	58
Quadro 2. Tecnologias de tratamento para remoção de micropoluentes emergentes. ....	59



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição quantitativa do nitrogênio no planeta.....	33
Tabela 2. Distribuição das formas de nitrogênio em diferentes condições .....	37
Tabela 3. Parâmetros Físico-químicos dos Fármacos e desreguladores endócrinos alvo. ....	48
Tabela 4. Valores das concentrações máximas permitidas para os contaminantes de interesse dessa tese de acordo com a legislação (CONAMA 357/2005; CONAMA 430/2011). ....	56
Tabela 5. Valores codificados e reais para as variáveis do planejamento experimental para os contaminantes .....	85
Tabela 6. Relação entre a razão adsorvato/adsorvente e concentração de ortofosfato em solução, usada nos experimentos.....	86
Tabela 7. Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para 3 variáveis independentes, com 4 réplicas no ponto central.....	87
Tabela 8. Matriz Plackett-Burman (PB16) decodificada - Passo 1. ....	91
Tabela 9. Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para o DLLME .....	91
Tabela 10. Parâmetros otimizados do detector MS/MS para os analitos estudados.....	93
Tabela 11 - Remoção de Fósforo para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do coral sol .....	105
Tabela 12. Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de Fósforo pelos materiais CST, CSA, CSQ, no intervalo de confiança de 95%.....	107
Tabela 13. Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST, CSA e CSQ.....	110
Tabela 14. Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber & Morris.....	117
Tabela 15. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de fosfato pelos materiais a base de coral sol.....	119
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de fósforo pelos materiais a base de coral sol em diferentes temperaturas .....	120
Tabela 17. Fósforo removido pelos pós de Coral Sol em efluente real.....	121
Tabela 18 - Remoção de $N-NO_3^-$ para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do Coral Sol.....	124
Tabela 19. Estimativa dos coeficientes de regressão para a remoção de $N-NO_3^-$ pelos materiais CST e CSQ, no intervalo de confiança de 95%.....	125

Tabela 20. Análise de variância (ANOVA) da remoção de $\text{N-NO}_3^-$ ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST e CSQ. ....	128
Tabela 21. Parâmetros obtidos para os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber & Morris para a remoção de $\text{N-NO}_3^-$ . ....	134
Tabela 22. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de $\text{N-NO}_3^-$ pelos materiais a base de coral sol.....	135
Tabela 23 - Remoção de $\text{SO}_4^{2-}$ para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do Coral Sol.....	138
Tabela 24. Estimativa dos coeficientes de regressão para a remoção de $\text{SO}_4^{2-}$ pelos materiais CST e CSQ, no intervalo de confiança de 95%.....	139
Tabela 25. Análise de variância (ANOVA) da remoção de $\text{SO}_4^{2-}$ ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST e CSQ. ....	142
Tabela 26. Parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber & Morris para a remoção de sulfato por CST.....	149
Tabela 27. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de Sulfato para o material CST. ....	150
Tabela 28 - Remoção de fluoreto para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do Coral Sol.....	152
Tabela 29. Coeficientes de regressão para a remoção de Fluoreto pelos materiais CST e CSQ no intervalo de confiança de 90% para o modelo reparametrizado.....	153
Tabela 30. Análise de variância (ANOVA) da remoção de Fluoreto ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST e CSQ. ....	155
Tabela 31. Parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber & Morris para a remoção de fluoreto por CST.....	161
Tabela 32. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de fluoreto para os materiais baseados em Coral Sol.....	163
Tabela 33. Recuperação dos compostos alvo obtidos experimentalmente nas condições dispostas pela matriz PB (n=3).....	167
Tabela 34. Tabela de Efeitos das variáveis relevantes nas condições de ensaio ( $p < 0,1$ ). ....	171
Tabela 35. Recuperação dos compostos alvo obtidos experimentalmente nas condições dispostas pelo DCCR (n=3).....	181
Tabela 36. Validação dos resultados na condição ótima predita pelo DCCR através da análise de desejabilidade.....	184
Tabela 37. Parâmetros estatísticos das curvas analíticas.....	185

Tabela 38. Parâmetros de qualidade do método proposto (MELLD-UPLC-MS / MS).....	186
Tabela 39. Efeito Matriz (EM%) e taxa de recuperação (REC%) para os analitos-alvo de 0,75 a 1,25 ng mL <sup>-1</sup> (n=3).....	187
Tabela 40 – Remoção de contaminantes emergentes pelos materiais de Coral Sol nos períodos de 0 à 120h para o material CST. ....	188
Tabela 41 – Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de Contaminantes Emergentes pelos materiais a base de coral sol.....	190
Tabela 42 – Remoção de contaminantes emergentes pelos materiais de Coral Sol em efluente tratado real. ....	193

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

17 $\alpha$ -EE	17 $\alpha$ -Etinilestradiol
17 $\beta$ -E	17 $\beta$ -Estradiol
AS	Adição de Sal
AINE	Anti-inflamatório não esteróide
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water and Wastewater Association</i>
ATP	Adenosina Trifosfato
BG	Banho de Gelo
BPA	Bisfenol A
BPA <sub>d16</sub>	Bisfenol A deuterado
BPAF	Bisfenol AF
BPAM	Bromazepam
BPF	Bisfenol F
BPS	Bisfenol S
BZF	Benzofenona
CBZ	Carbamazepina
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CPAM	Clonazepam
CST	Coral Sol Sem Tratamento
CSA	Coral Sol Fisicamente modificado
CSQ	Coral Sol Quimicamente modificado
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DDE	Diclorodifenildicloroetileno (metabólito de pesticida)
DDT	Diclorodifeniltricloroetano (pesticida)
DEF	Dietilftalato
DoE	Desenho Experimental
DPAM	Diazepam
DPR	Desvio Padrão Relativo

DR	Desreguladores Endócrinos
DRX	Difração de Raios-X
EC	Energia de Colisão
EDX	Espectroscopia de raios X por Dispersão em energia
ESI	Ionização por <i>ElectroSpray</i>
EST	Estrona
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
F <sup>-</sup>	Fluoreto
FDA	<i>Federal Drug Administration</i>
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GABA	Ácido gama-aminobutírico
GL	Grau de Liberdade
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBUP	Ibuprofeno
LD	Limite de Detecção
LDM	Limite de Detecção do Método
LEV	Levonorgestrel
LQ	Limite de Quantificação
LQM	Limite de Quantificação do Método
MBR	Biorreator de membrana
MELLD	Microextração líquido-líquido dispersiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MQ	Média Quadrática
MRM	Monitoramento de Reações Múltiplas
MS	Espectrometria de Massas
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Nitrogênio na forma de Nitrato
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Íon amônio
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
OMS	Organização Mundial da Saúde
P	Fósforo (Elemento Químico)
PABA	Ácido Para-Aminobenzóico

PB	Matriz Plaket-Burmann
PCBs	Bifenilos Policlorados
pH	Potencial Hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PVC	Policloreto de vinila
REC	Recuperação (%)
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
S	Enxofre (Elemento Químico)
SD	Solvente Dispersivo
SMX	Sulfametoxazol
SE	Solvente Extrator
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sulfito
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato
SON	Sonificação
SQ	Soma Quadrática
TMP	Trimetoprim
TMV	Tempo de Mistura no Vórtex
UPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência
VA	Volume amostral
VSD	Volume de Solvente Dispersivo
VSE	Volume de Solvente Extrator

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	24
OBJETIVOS.....	28
Objetivo Geral.....	28
Representação Esquemática da tese:.....	29
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	30
1.1. Contaminantes aniônicos.....	30
1.1.1. Fosforo (Ortofosfatos).....	30
1.1.2. Nitrogênio (Nitratos).....	33
1.1.3. Enxofre (Sulfato).....	37
1.1.4. Fluoreto.....	40
1.1.5. Impactos Ambientais associados - Eutrofização.....	41
1.2. Contaminantes Emergentes.....	44
1.2.1. Sulfametoxazol e Trimetoprim (Antibióticos).....	49
1.2.2. Ibuprofeno (Analgésico).....	50
1.2.3. Carbamazepina (Antiepilético).....	51
1.2.4. Diazepam, Bromazepam e Clonazepam (Ansiolíticos).....	51
1.2.5. Benzofenona (Aromatizante).....	52
1.2.6. Dietilftalato (Plastificante).....	52
1.2.7. Bisfenol A, S, F e AF.....	53
1.2.8. 17 $\alpha$ -Etil Estradiol, 17 $\beta$ -Estradiol, Estrona e Levonorgestrel (Hormônios).....	55
1.3. Aspectos Legais.....	56
1.4. Tecnologias de Tratamento.....	57
1.5. Os Processos Sortivos.....	60
1.5.1. As isotermas de Adsorção (Equilíbrio de Adsorção).....	62
1.5.2. Cinética de Adsorção.....	66
1.5.3. Termodinâmica de Adsorção.....	70
1.6. Materiais utilizados como adsorventes.....	71
1.6.1. Contaminantes Aniônicos.....	71
1.6.2. Contaminante Emergentes.....	73
1.7. O Coral Sol.....	74
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	77

2.1.	Preparo Experimental.....	77
2.1.1.	Preparo da Vidraria.....	77
2.1.2.	Preparo do Adsorvente a base de Coral Sol .....	77
2.1.3.	Preparo das soluções padrão.....	80
2.2.	Caracterização dos Materiais .....	81
2.2.1.	Análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	81
2.2.2.	Análise por Difratometria de Raios-X (DRX).....	81
2.2.3.	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX) .....	83
2.3.	Planejamento Experimental (Otimização utilizando efluentes sintéticos).....	84
2.4.	Determinação dos contaminantes aniônicos .....	88
2.4.1.	Análise de Fósforo Total .....	88
2.4.2.	Análise de Nitrato.....	88
2.4.3.	Análise de Sulfato.....	88
2.4.4.	Análise de Fluoreto.....	88
2.5.	Determinação de Contaminantes Emergentes .....	89
2.5.1.	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MELLD).....	89
2.5.2.	Desenho Experimental.....	89
2.5.3.	Análise Cromatográfica e Físico-química .....	92
2.5.4.	Validação do método .....	94
2.5.5.	Aplicação da MELLD em amostras complexas .....	95
2.6.	Ajuste de pH .....	95
2.7.	Cinética de Remoção de Contaminantes.....	95
2.8.	Equilíbrio de Remoção de Contaminantes.....	96
2.9.	Termodinâmica de Remoção de Fósforo .....	96
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	97
3.1.	Caracterização dos adsorventes antes do processo de remoção dos contaminante. ..	97
3.1.1.	Caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	97
3.1.2.	Difração de Raios-X (DRX) .....	99
3.1.3.	Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva por raios X (MEV-EDX) .....	102
3.2.	Remoção de compostos aniônicos com adsorventes gerados a partir do exoesqueleto de Coral Sol (CST, CSA, CSQ).....	105
3.2.1.	Resultados de Remoção de P para os adsorventes provenientes do Coral Sol.	105



3.2.2.	Resultados de Remoção de Nitrato para os adsorventes provenientes do Coral Sol .....	124
3.2.3.	Resultados de Remoção de Sulfato para os adsorventes provenientes do Coral Sol .....	138
3.2.4.	Resultados de Remoção de Fluoreto para os adsorventes provenientes do Coral Sol .....	152
3.3.	Remoção de contaminantes emergentes com adsorventes gerados a partir do exoesqueleto de Coral Sol (CST e CSQ).....	165
3.3.1.	Etapa preliminar: Viabilidade da otimização do método de micro extração líquido-líquido para 5 analitos (Paper II – Submetido).....	166
3.3.2.	Otimização do método de micro extração líquido-líquido para 18 analitos.....	167
3.3.3.	Ensaio de remoção de analitos pelos materiais de Coral Sol.....	188
4.	CONCLUSÕES .....	194
4.1.	Remoção de Fósforo: .....	194
4.2.	Remoção de Nitrato: .....	195
4.3.	Remoção de Sulfato: .....	196
4.4.	Remoção de Fluoreto: .....	197
4.5.	Remoção de Contaminantes Emergentes:.....	198
5.	RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	200
	REFERÊNCIAS .....	201

## INTRODUÇÃO

A maior parte das atividades humanas acabam gerando algum tipo de degradação ambiental, sobretudo no que diz respeito à matriz água (SCHWARZENBACH *et al.*, 2010). Resíduos gerados a partir de atividades industriais (ex. fármacos, corantes, metais pesados, dioxinas, furanos, monômeros, hidrocarbonetos, compostos orgânicos, tensoativos, águas de produção), agropecuárias (pesticidas, herbicidas, inseticidas, fungicidas, fertilizantes) e domésticas (hormônios, sabões, medicamentos, dejetos orgânicos) são despejados diretamente em corpos hídricos ou indiretamente, por meio dos sistemas de coleta e tratamento ineficientes dessa gama complexa de compostos pelas estações de tratamento de esgoto, ocasionando os mais diversos efeitos deletérios à flora, a fauna e ao homem, tais como: eutrofização, envenenamentos, efeitos fisiológicos adversos (ex. desregulação endócrina), mutações e até morte (FISCHER *et al.*, 2017; KAY *et al.*, 2017; MANDARIC *et al.*, 2017; PÁDUA, 2009; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004; YANG, YI *et al.*, 2017). Desse modo, o tratamento eficaz dos efluentes industriais e domésticos é fundamental para a melhoria do saneamento, visando à manutenção da saúde pública e dos ecossistemas.

No Brasil, os serviços de coleta e tratamento de água e esgotos, são via-de-regra precários. A maioria dos sistemas de tratamento de esgotos existentes possui até o nível primário ou secundário (tratamento biológico), reconhecendo-se que esses sistemas convencionais apresentam baixa eficiência para a remoção da gama variada e crescente de compostos (CHOI *et al.*, 2006; KOH *et al.*, 2008; PÁDUA, 2009; TERNES; JOSS, 2006).

Desse modo, conclui-se que boa parte dos resíduos supracitados acabam atingindo o ambiente e a população humana (PÁDUA, 2009). Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de processos alternativos e complementares para a remoção dos mesmos, visando não só ao atendimento pleno às legislações vigentes; mas combatendo crises hídricas, já que um efluente com tratamento mais nobre pode promover o reuso para diversos fins, contribuindo para diminuir os problemas de escassez, da má distribuição e da má qualidade da água disponível (MOTA; VON SPERLING, 2009).

As tecnologias e os processos estudados para remoção dessa gama crescente e heterogênea de compostos são (BREITHOLTZ *et al.*, 2012; KUMAR, 2013; WESTERHOFF *et al.*, 2005): resina de troca iônica, coagulação/precipitação, filtração por membranas, ozonização, radiação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, filtração por carvão ativado, nano-filtração, filtro de areia, osmose reversa, floculação, processos biológicos, oxidação avançada e até *wetlands*

construídas, como sistema complementar. Tais técnicas são incomuns ou ausentes nas ETE brasileiras de médio e grande porte e nos sistemas descentralizados de tratamento de esgotos domésticos de pequenos municípios e vilarejos.

Os métodos supracitados, apesar de serem efetivos para uma variedade de poluentes aquáticos, possuem suas próprias limitações, incluindo desvantagens como remoção incompleta dos poluentes, altos gastos com reagentes e energia, problemas operacionais e de eliminação de resíduos, que tornam tais métodos inadequados e/ou caros em muitos casos (WEN *et al.*, 2015). Entretanto, de todas as tecnologias e processos propostos para remoção dessa gama de poluentes, a adsorção é reconhecida como um método promissor e robusto de purificação da água a baixo custo e com alta eficiência (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). O método de adsorção possibilita o uso de uma ampla gama de materiais (separadamente ou combinados) no tratamento de água e esgoto para a remoção de diferentes tipos de poluentes, tais como: nutrientes, corantes, fenóis, pesticidas, hidrocarbonetos clorados, substâncias húmicas, detergentes, bifenilos policlorados (PCBs), nutrientes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e até mesmo micropoluentes (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; DJILANI *et al.*, 2012), oferecendo solução prática para esse problema, principalmente quando existe falta de infraestrutura sendo a única estratégia de atenuação viável em muitas partes do mundo (KUMAR, 2013).

Uma grande variedade de diferentes tipos de materiais vem sendo empregados em processos sortivos. Tradicionalmente, zeólitas, óxidos metálicos, adsorventes poliméricos, carvão ativado, argilas, resinas, organossilicas são utilizadas como adsorventes e recentemente materiais naturais disponíveis em grandes quantidades, ou rejeitos de processos de produção industrial ou agricultura, têm sido aplicados em tal processo (WEN *et al.*, 2015). Dentre esses compostos utilizados, o esqueleto do Coral Sol demonstra grande potencial de aplicabilidade prática no âmbito local (Brasil/ Rio de Janeiro).

## **O Coral Sol**

O nome Coral Sol refere-se a duas espécies: *Tubastraea tagusensis*, originária das ilhas Galápagos; e *Tubastraea coccinea*, oriunda do Indo-Pacífico, que são muito abundantes em águas do oceano Índico e do Pacífico. O primeiro registro da espécie na costa brasileira ocorreu na década de 1980, em plataformas de petróleo e gás na Bacia de Campos, norte do estado do Rio de Janeiro (CASTRO; PIRES, 2001). Na década de 90, a espécie foi reportada nos costões rochosos da Baía da Ilha Grande (DE PAULA; CREED, 2004). Hoje, os registros se estendem

aos Estados de São Paulo, Espírito Santo, Santa Catarina, Bahia, Sergipe e Ceará, ao longo de 3500 km de costa, bem como, pelo menos, 20 plataformas de petróleo, navios e monobóias (CREED *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2014).

As espécie, assim como os humanos, são consideradas engenheira de ecossistema, ou seja, criam, modificam e mantêm habitats (CREED; DE PAULA, 2007; LAGES *et al.*, 2010). Estudos recentes demonstraram que o coral sol tem capacidade de produzir substâncias com propriedades anti-incrustantes e anti-predatórias, além de liberar substâncias alelopáticas capazes de provocar a necrose dos tecidos de corais nativos, típicos da costa brasileira (CARPES *et al.*, 2020; LAGES *et al.*, 2010; MIZRAHI *et al.*, 2017). Sendo assim, a espécie constitui uma ameaça, pois promove danos à biodiversidade marinha brasileira (ALMEIDA SAÁ *et al.*, 2020), inclusive podendo afetar economicamente as regiões invadidas, com a redução de algumas espécies economicamente importantes.

O Ministério Público moveu ações civis em diferentes Estados brasileiros, com pedido de liminar para controlar a expansão do Coral Sol. Atualmente, ações como retirada manual, inoculação de bactérias e vírus específicos estão sendo utilizadas como uma forma de tentar controlar a infestação. No entanto, as medidas ainda são vistas como paliativas e com resultados pouco expressivos. Além disso, uma estratégia interessante seria a utilização do material extraído, de forma a agregar valor ao material fazendo com que a extração seja economicamente atraente.

Vohla *et al.* (2011) e Bhatnagar *et al.* (2011a, 2011b, 2013), em uma série de estudos, relatam uma ampla gama de materiais naturais, que podem ser utilizados como meio filtrante para a remoção de contaminantes aniônicos tais como nitratos, ortofosfatos, sulfatos e fluoretos. Em comum, esses materiais possuem altas concentrações de Cálcio, Alumínio e Ferro em suas estruturas. Além de contaminantes aniônicos, compostos orgânicos, tais como fármacos, hormônios e plastificantes, também podem ser removidos por materiais naturais de baixo custo e rejeitos. Dessa forma é interessante investigar se o esqueleto de Coral Sol, rico em Carbonato de Cálcio, poderia ser utilizado como meio filtrante para a remoção dessa ampla gama de contaminantes, proporcionando um valor agregado para esse material e contribuindo para uma aplicação sustentável desse rejeito no tratamento de efluentes líquidos. Cabe ressaltar que para os contaminantes aniônicos alguns trabalhos com materiais análogos ao Coral Sol já foram realizados. No entanto não é relatada a remoção de contaminantes emergentes por materiais que tenham estrutura similar à do Coral Sol, sendo esta uma investigação pioneira no assunto.

O presente trabalho é dividido em duas partes:

A primeira parte visa obter parâmetros de remoção de contaminantes aniônicos em efluente sintético, tais como: ortofosfatos, nitratos, sulfatos e fluoretos utilizando como agente de remediação ambiental o esqueleto calcário de Coral Sol.

A segunda parte está relacionada à investigação da remoção dos contaminantes emergentes: Sulfametoxazol e Trimetoprim (Antibióticos); Diazepam, Bromazepam, Clonazepam (Ansiolíticos); Ibuprofeno (Analgésico); Carbamazepina (antiepilético); Bisfenol A, Bisfenol S, Bisfenol F, Bisfenol AF, Benzofenona, Dietilftalato (desreguladores endócrinos); 17  $\alpha$ -Etilnil Estradiol, 17  $\beta$ -Estradiol, Levonorgestrel e Estrona (hormônios); em efluente sintético usando como adsorvente o esqueleto calcário de Coral Sol.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo Geral**

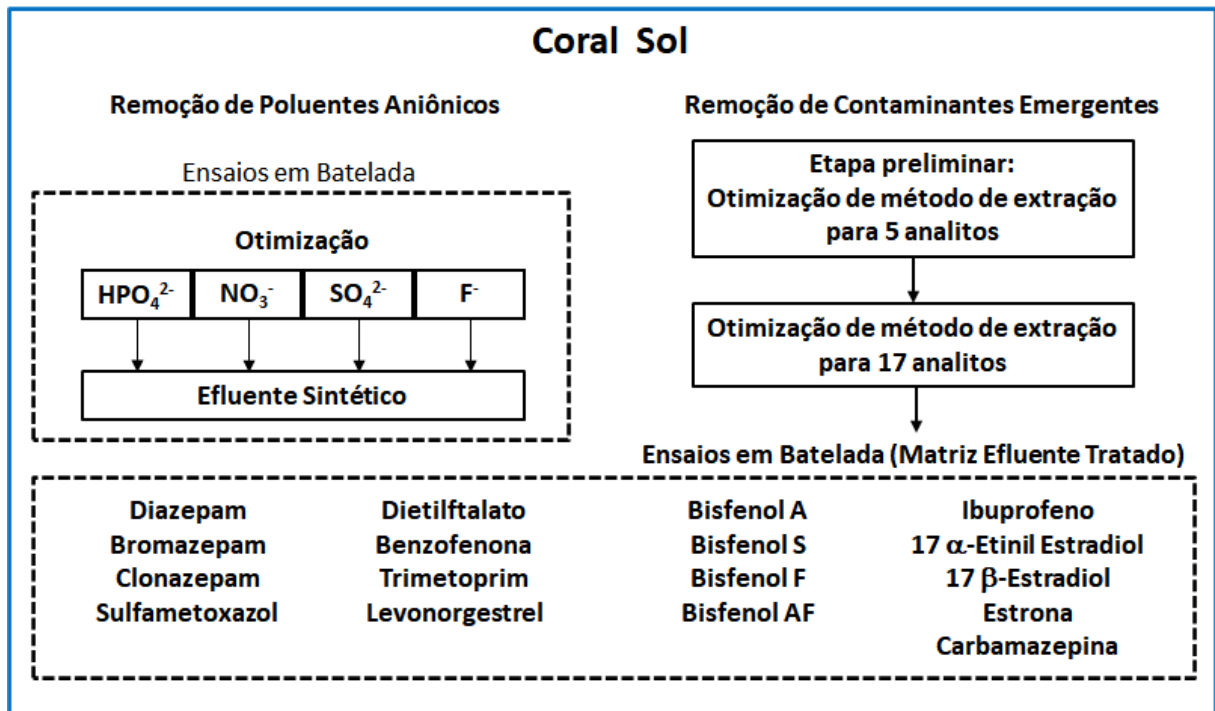
Investigar e demonstrar a aplicabilidade do material produzido a partir de exoesqueleto de Coral Sol, no tratamento/polimento de água e esgotos, com foco na remoção de ânions (fosfato, nitrato, sulfato e fluoreto) e contaminantes emergentes selecionados (fármacos, hormônios e aditivos plásticos).

### **Objetivos Específicos**

1. Avaliar a interação dos diversos ânions e micropoluentes selecionados e o adsorvente, em ensaios de bancada, utilizando técnicas de otimização de processos;
2. Avaliar a remoção dos contaminantes aniônicos e micropoluentes selecionados sob os aspectos da cinética e equilíbrio de adsorção desses contaminantes;
3. Desenvolver metodologia para extração e quantificação por cromatografia em fase líquida dos contaminantes emergentes fármacos, hormônios e aditivos plásticos selecionados, visando à aplicação de tal metodologia analítica nos estudos de tratabilidade com vistas à remoção de tais de amostras em efluentes sintéticos;
4. Caracterizar o material esqueleto de coral sol antes e após os respectivos processos de remoção;

## Representação Esquemática da tese:

Figura 1. Representação Esquemática da Tese



Fonte: O autor, 2020.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão bibliográfica foi focada, principalmente, nos poluentes aniônicos (ortofosfatos, nitrato, sulfatos, fluoretos) e nos contaminantes emergentes de interesse: Sulfametoxazol, Trimetoprim (Antibiótico), Diazepam, Bromazepam, Clonazepam (Ansiolíticos), Ibuprofeno (Analgésico), Carbamazepina (antiepilético), Bisfenol A, Bisfenol S, Bisfenol F, Bisfenol AF, Benzofenona, Dietilftalato (plastificantes desreguladores endócrinos), 17  $\alpha$ -Etil Estradiol, 17  $\beta$ -Estradiol, Levonorgestrel e Estrona (Hormônios). Tais contaminantes quando em excesso ou por tempo prolongado nos corpos hídricos ocasionam risco ao meio ambiente e à saúde humana. De tal maneira, são abordados os aspectos legais que fornecem parâmetros a fim de controlar a descarga desses contaminante em corpos hídricos receptores. Posteriormente são abordados os métodos gerais de tratamento de efluentes e suas respectivas vantagens e desvantagens, culminando com o estudo do tratamento de efluentes utilizando-se processos sortivos e suas propriedades ou características físico-químicas. Por fim, é destacado o Coral Sol, material objeto de estudo dessa tese.

### 1.1. Contaminantes aniônicos

#### 1.1.1. Fosforo (Ortofosfatos)

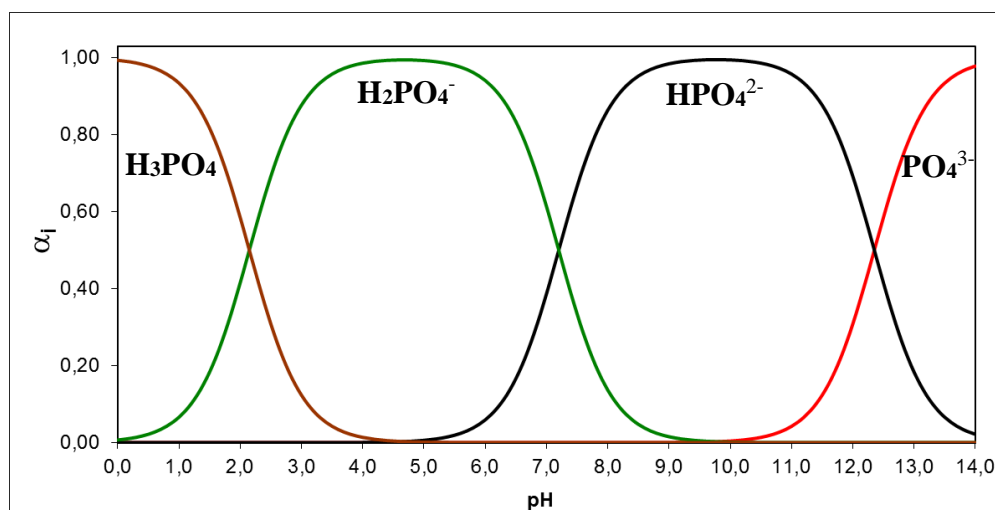
O fósforo (P) é um elemento que pertence ao Grupo 15 da Tabela Periódica, e é classificado como um não-metal. O fósforo é essencial para a vida exercendo funções no estoque, na transferência de energia das células, no sistema genético e na estrutura óssea dos animais vertebrados. As células usam adenosina tri-fosfato (ATP) como precursor energético de inúmeros processos biológicos, incluindo fotossíntese, contração muscular e síntese de proteínas; os grupos fosfatos também são encontrados em nucleotídeos e nos ácidos nucleicos; além de que minerais de fosfato são o componente estrutural principal em vertebrados, sendo a hidroxiapatita -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , o principal mineral encontrado no corpo humano (HUGHES *et al.*, 2002). Contudo, o fósforo é geralmente mais escasso do que outros elementos existentes na composição dos organismos vivos, como o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre (CALOW; PETTS, 1992).

O fósforo existe de maneira primária como fosfato sob duas formas: ortofosfatos (todas as espécies de fosfatos provenientes do ácido fosfórico) e fosfatos orgânicos (de origem



fisiológica). A forma na qual os ortofosfatos são encontrados na água (espécies químicas  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) dependem do pH, conforme demonstrado na Figura 2. Nos corpos hídricos as espécies mais comumente encontradas são  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , em função do pH mais comumente encontrado nos mesmos (entre 6,0 e 9,0).

**Figura 2.** Diagrama de especiação das espécies em função do pH para os ortofosfatos.



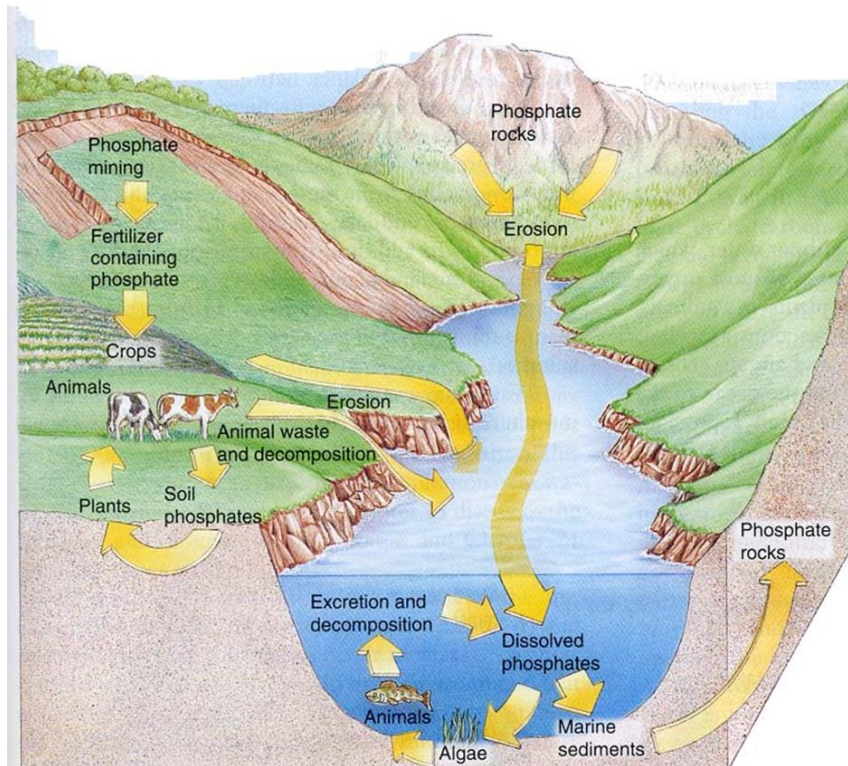
Fonte: O autor, 2020.

O fósforo é um elemento de ciclo fundamentalmente sedimentar (figura 3), sendo seu principal reservatório, a Litosfera. Dessa forma, possui ocorrência generalizada em toda a crosta terrestre sendo encontrado em muitos ambientes geológicos diferentes: em rochas ígneas, metamórfica, e rochas sedimentares, assim como em ambientes de baixa temperatura e sedimentares como um precipitado a partir de soluções hidrotermais. Os minerais de fosfato mais abundantes estão no grupo de apatita, sendo a fluorapatita e a hidroxiapatita as formas mais comuns na natureza. Durante o intemperismo, as rochas liberam gradualmente o fósforo sob a forma de ortofosfatos, que são solubilizadas em água, e dessa forma são incorporados aos organismos vivos. Os ortofosfatos são convertidos em fosfatos orgânicos por meio de reações bioquímicas nos animais e plantas, que quando morrem, ou excretam, liberam estes fosfatos orgânicos que são mineralizados e posteriormente convertidos a ortofosfatos. Por fim, tais ortofosfatos são incorporados aos sedimentos, de forma a se encontrar novamente nas rochas e depósitos minerais, restaurando o ciclo (CALOW; PETTS, 1992).

O ciclo do fósforo é vagaroso e a maior parte flui em uma direção, das terras para os oceanos. Retorna ao solo por meio do ciclo das rochas, em escala temporal da ordem de

centenas de milhares ou milhões de anos, ou por meio de excrementos de animais (ZILBERMAN, 1997).

**Figura 3.** Ciclo do Fósforo



Fonte: CALOW & PETTS (1992).

A ação antropogênica também é contemplada no ciclo. O fósforo é distribuído no meio ambiente, por meio da emissão de efluentes industriais e domésticos, sobretudo devido ao uso de fertilizantes sintéticos, bastante aplicado em sistema de produção agrícola e devido ao uso excessivo de detergentes a base de fósforo nas atividades de limpeza. O fósforo presente nos detergentes e na água residuária bruta ocorre na forma de polifosfatos solúveis. Os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo que se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise, que apesar de lento, inicia-se, e parcialmente ocorre no próprio sistema de coleta de efluente. Os ortofosfatos são diretamente disponíveis para o metabolismo sem necessidade de conversões a formas mais simples. O fósforo originário dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total no esgoto doméstico (MOTA; VON SPERLING, 2009).

Em rios brasileiros de Minas Gerais e São Paulo, a média de concentração de fósforo é de  $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ . As atividades agrícolas aumentam os níveis de fósforo para  $0,05\text{-}0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,

e os efluentes municipais podem aumentar a concentração de fósforo para valores acima de 4,0 mg L<sup>-1</sup>. Sendo que a incorporação de fósforo as estruturas minerais estimada em média anual de 0,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2010; MEYBECK, 1982; SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2002).

O fósforo é frequentemente o macronutriente limitante no que diz respeito à produção primária em sistemas aquáticos. Devido a sua relativa escassez, é rapidamente removida do seu estado dissolvido e incorporado a biomassa viva. Sendo assim, a dinâmica da cadeia alimentar desempenha um papel importante tanto no sequestro quanto na reciclagem do fósforo em sistemas aquáticos. O excesso de fósforo no ambiente aquático ocasiona o fenômeno conhecido como eutrofização (MOTA; VON SPERLING, 2009).

### 1.1.2. Nitrogênio (Nitratos)

O nitrogênio é um ametal do grupo 15 da tabela periódica, de símbolo químico N. Sendo o quarto elemento mais abundante na constituição dos organismos vivos, após o carbono, oxigênio e hidrogênio. Fundamental nas reações metabólicas biológicas, tal elemento químico está ligado a compostos bioquímicos: de produção de energia, função estrutural, enzimática e genética, como as proteínas, metabólitos e as bases nitrogenadas formadoras dos ácidos nucleicos. Tais formas são denominadas compostos orgânicos nitrogenados (VESILIND; MORGAN; HEINE, 2010).

Sua massa total distribuída na Terra é encontrada em quatro principais compartimentos: Atmosfera, Hidrosfera, Crosta terrestre e na matéria orgânica de organismos vivos e mortos. Cada compartimento contém quantidades específicas de diferentes formas de nitrogênio (Tabela 1). Cerca de 98% do N existente encontra-se na litosfera. O segundo maior reservatório natural é a atmosfera terrestre, composta em média por 78% de N. Nestes dois compartimentos o N ocorre em formas de pouca importância biológica devido à indisponibilidade do elemento na litosfera e da reduzida reatividade do nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>) da atmosfera.

**Tabela 1.** Distribuição quantitativa do nitrogênio no planeta

<b>Compartimento</b>	<b>Quantidade (Pg<sup>1</sup> N)</b>
Litosfera (rocha e sedimento)	100.000.000
Atmosfera	3.900.000
Biosfera (N da forma orgânica e inorgânica)	2.800.000 a 3.500.000
Matéria orgânica do solo	300 a 550
Biomassa microbiana	1,5

<sup>1</sup>Pg equivale a 10<sup>15</sup>g – Fonte: (MOREIRA, F M S; SIQUEIRA, 2002)

Embora em quantidade infinitamente menor, o N acumulado na biosfera corresponde ao maior reservatório de formas biologicamente ativas. Cerca de 96% do N orgânico terrestre encontra-se na matéria orgânica morta e apenas 4% nos organismos vivos, dos quais 96 % encontra-se nas plantas, 4 % na microbiota e 2 % nos animais. Embora em termos globais as quantidades de N na matéria orgânica e biomassa microbiana sejam extremamente pequenas, este reservatório é de grande significado biológico, por ser o solo o meio de interface com a biosfera (MOREIRA, F M S; SIQUEIRA, 2002). Entretanto, apesar de 98 % do N total da Terra encontrar-se na litosfera, a atmosfera é o principal compartimento que supre N para a biosfera, sendo o nitrogênio molecular ( $N_2$ ) a fonte primária deste nutriente para os diversos compartimentos de biosfera.

No ciclo do nitrogênio, a atmosfera apresenta-se como o principal reservatório e praticamente todo nitrogênio existente no ecossistema terrestre é originado daí. A fixação natural do nitrogênio atmosférico é realizada de duas maneiras: por descargas elétricas na atmosfera ou processos biológicos.

A fixação química (ou atmosférica) ocorre quando a molécula de nitrogênio ( $N_2$ ) é oxidada a pentóxido de nitrogênio ( $N_2O_5$ ) por meio de descargas elétricas em tempestades na atmosfera. O nitrogênio oxidado reage com a água produzindo ácido nítrico ( $HNO_3$ ) sendo carregado para o solo e os corpos d'água superficiais, onde finalmente é transformado a nitrato ( $NO_3^-$ ) (ASSUNÇÃO, 2009).

A fixação biológica é realizada por bactérias especializadas ou algumas cianobactérias com geração de nitrogênio amoniacal ( $N-NH_3$ ). A amônia ( $NH_3$ ) é o primeiro produto da fixação biológica, sendo assimilada rapidamente após ser formada. Há uma vasta gama de organismos procariontes com capacidade de fixar nitrogênio, alguns organismos aeróbios (Cianobactéria, Azobacter, Azomonas, Azopirillum, Derxia, Klebsiella e Beijerinckia) ou com metabolismo em condições anaeróbias (Desulfovibrio e Clostridium) (BROCK *et al.*, 1994) Alguns grupos de bactérias atuam em simbiose com plantas (*Rhizobium e Bradyrhizobium*) e fixam nitrogênio apenas quando presente em nódulos ou raízes de algumas espécies leguminosas. É estimado que a fixação biológica global supere 240 milhões de toneladas de nitrogênio por ano (MULDER, 2003).

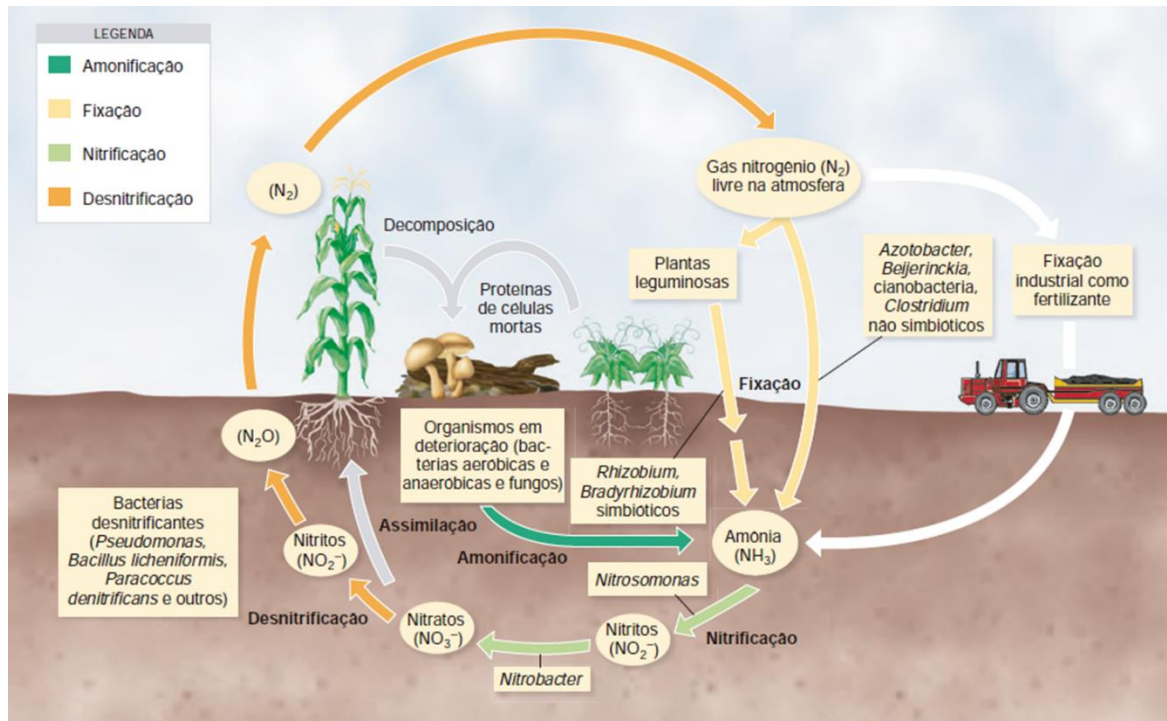
Uma vez fixado, o nitrogênio é assimilado pelos micro-organismos e plantas constituindo componentes celulares, tal como proteínas e ácidos nucléicos. Os organismos superiores consomem os organismos produtores primários, extraindo o nitrogênio necessário ao seu metabolismo, crescimento e reprodução. Em contrapartida, os organismos vivos geram subprodutos em seu metabolismo, estes ricos em nitrogênio (ureia da urina). Ao fim da vida

desses organismos, a decomposição da matéria orgânica nitrogenada acarretará a liberação de nitrogênio amoniacal no ambiente (TORTORA; CASE; FUNKE, 2016).

Em condições favoráveis, o nitrogênio amoniacal será oxidado a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e posteriormente a nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) pelo processo denominado nitrificação. A nitrificação é um - processo essencialmente biológico aeróbio, que ocorre em duas etapas, mediado por bactérias quimiolitotróficas que oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrato (MANAHAN, 2010).

O processo de retorno do nitrogênio para a atmosfera é denominado desnitrificação, que também é um processo biológico ocorrendo em condições anóxicas, onde, devido à exaustão do oxigênio dissolvido, bactérias heterotróficas facultativas (ex: *Pseudomonas*), passam a utilizar os nitratos como aceptores de elétrons ( $\text{NO}_3^-$  em substituição ao oxigênio) no seu processo respiratório, convertendo-os a  $\text{N}_2$ , que escapa para a atmosfera, completando assim seu ciclo (MANAHAN, 2010; TORTORA; CASE; FUNKE, 2016) . O Ciclo do Nitrogênio é demonstrado na figura 4.

**Figura 4.** Ciclo do Nitrogênio



Fonte: (TORTORA; CASE; FUNKE, 2016)

Os processos ocorrentes no ciclo do nitrogênio explicado anteriormente também ocorrem no meio aquático, e tem grande importância para os seres vivos que dependem deste nutriente como alimento e também no controle da poluição das águas. Neste meio, o nitrogênio

costuma apresentar-se nas formas de Nitrogênio orgânico (ureia, proteínas, etc.), e nas formas inorgânicas (Nitrogênio amoniacal –  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ , Nitrito –  $\text{NO}_2^-$ , Nitrato –  $\text{NO}_3^-$ ). Sendo assim, a presença do nitrogênio no meio aquático tem diferentes significados, a saber:

- é um elemento indispensável para o crescimento das algas, podendo em certas condições conduzir ao fenômeno de eutrofização de lagos e represas (JORDÃO; PESSÔA, 2005);
- nos processos de conversão da amônia em nitrito, e em seguida do nitrito em nitrato (nitrificação), implica no consumo de oxigênio dissolvido no corpo d'água;
- na forma de amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) é tóxico aos peixes;
- na forma de nitrato está associado a algumas doenças em humanos, tais como a metemoglobinemia. Esta doença leva a geração de uma forma anormal de hemoglobina que é incapaz de transportar oxigênio, podendo ser adquirida por meio da exposição à água contaminada com nitrato, tinturas à base de anilina e clorato de potássio.
- é um elemento indispensável para o crescimento dos micro-organismos responsáveis pelo tratamento de esgoto;

O estágio da poluição eventualmente ocasionada por algum lançamento de esgoto em corpos d'águas superficiais ou subterrâneos pode ser determinado pela forma química predominante do nitrogênio. Desta maneira, de acordo com o estado químico deste elemento poderá ser apurado se a poluição é recente, quando o nitrogênio encontrado é orgânico ou na forma de amônia, ou se é antiga, basicamente quando o nitrogênio está na forma de nitrato, uma vez que as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas. Entretanto é importante que no meio aquático em questão tenha a concentração suficiente de oxigênio dissolvido para permitir o processo de nitrificação (Tabela 2) (VON SPERLING; DE LEMOS CHERNICHARO, 2005).

No esgoto doméstico bruto, o nitrogênio orgânico e a amônia são predominantes. O primeiro se encontra principalmente combinado a proteínas e aminoácidos, o segundo tem sua origem associada à ureia, a qual é rapidamente hidrolisada e não é muito comum sua presença no esgoto bruto (VON SPERLING; DE LEMOS CHERNICHARO, 2005).

O Nitrato é a forma mais oxidada de nitrogênio encontrado no esgoto, assumindo que ocorra nitrificação completa no efluente tratado, a concentração típica encontrada em tais

efluentes varia entre 15 a 20 mg L<sup>-1</sup> como N (METCALF & EDDY; TCHOBANOGLOUS, 2016).

**Tabela 2.** Distribuição das formas de nitrogênio em diferentes condições

<b>Condição</b>	<b>Forma predominante do nitrogênio</b>
Esgoto bruto	Nitrogênio Orgânico Amônia
Poluição recente em curso de água	Nitrogênio Orgânico Amônia
Estágio intermediário da poluição em curso de água	Nitrogênio Orgânico Amônia Nitrito (baixas concentrações) Nitrato
Poluição remanescente em curso de água	Nitrato
Efluente de tratamento sem nitrificação	Nitrogênio Orgânico (baixa concentrações) Amônia
Efluente de tratamento com nitrificação	Nitrato
Efluente de tratamento com nitrificação/desnitrificação	Concentrações baixas de todas as formas de nitrogênio

Fonte: (VON SPERLING; DE LEMOS CHERNICHARO, 2005)

### 1.1.3. Enxofre (Sulfato)

O Enxofre é um ametal do grupo 16 da tabela periódica, de símbolo químico S. É o 16º elemento mais abundante na crosta terrestre, constituindo 0,034% em peso, ocorrendo principalmente nas rochas, na forma de sulfatos solúveis presentes na água, nos sedimentos e nos solos. O enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si (sulfeto, enxofre elementar, sulfito, sulfato):

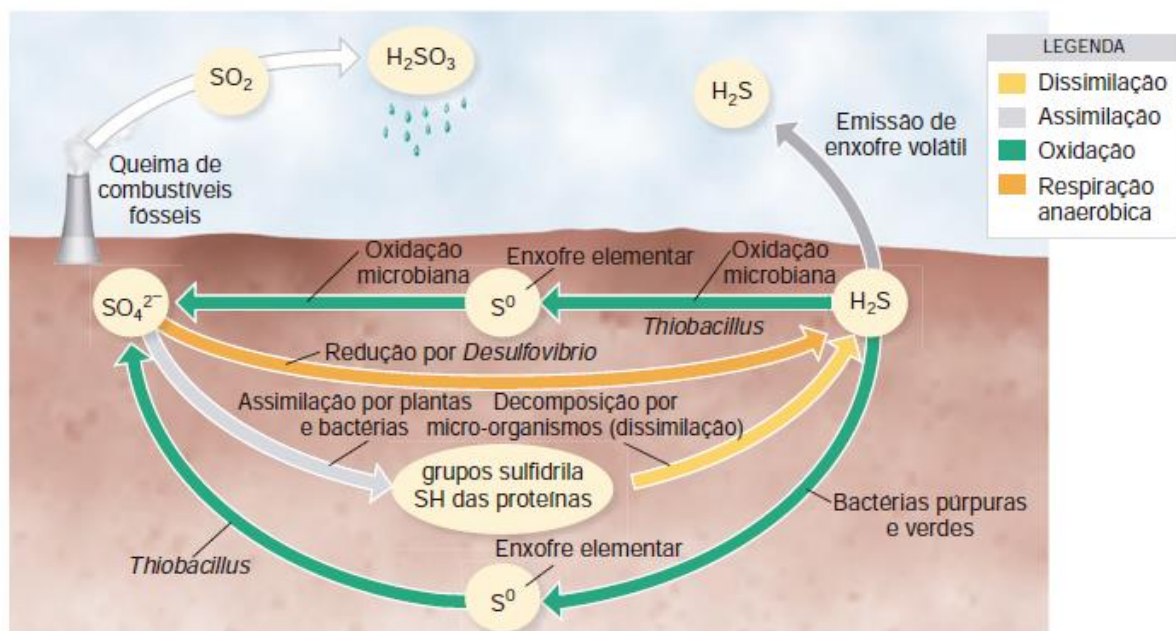


A versatilidade do enxofre deriva, em parte, da propriedade que apresenta em comum com o nitrogênio: múltiplos estados estáveis de oxidação e envolvimento de micro-organismos para as suas transformações (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2002). O enxofre é um elemento essencial à vida na Terra, sendo alguns de seus compostos de grande importância biológica:



- organismos vivos, incluindo plantas, assimilam espécies de enxofre, enquanto ao mesmo tempo, várias formas de enxofre são emitidas como produto final de seus metabolismos. O enxofre representa aproximadamente 0,5% da massa seca de plantas e micro-organismos e 1,3% do tecido animal;
- S reduzido é nutriente-chave para manutenção da vida (ex.: integridade estrutural de proteínas);
- S no estado oxidado ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é o segundo ânion mais abundante nos rios e oceanos;
- O ciclo do S é o mais intensamente perturbado pelo homem;

**Figura 5.** Ciclo do Enxofre (Enfoque Microbiológico)



Fonte: (TORTORA; CASE; FUNKE, 2016)

O ânion sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) é um dos mais abundantes íons na natureza. Surge nas águas subterrâneas por meio da dissolução de solos e rochas, como o gesso ( $\text{CaSO}_4$ ) e o sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ) e pela oxidação de sulfeto (exemplo: pirita, sulfeto de ferro).

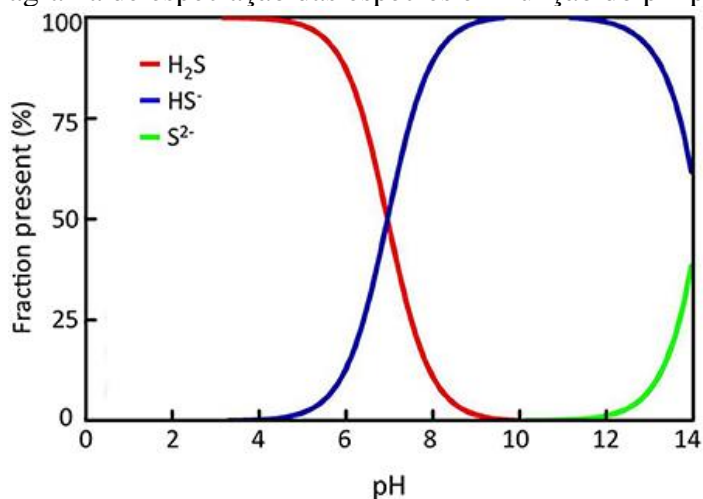
Nas águas superficiais, ocorre por meio das descargas de esgotos domésticos (por exemplo, por meio da degradação de proteínas) e efluentes industriais (exemplos: efluentes de indústrias de celulose e papel, química, farmacêutica, etc.).

Quando o depósito de matéria orgânica está em condição de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato transformam o sulfato em sulfeto, ocorrendo a exalação de gás sulfídrico



(H<sub>2</sub>S). O H<sub>2</sub>S predomina em meio ácido, constituindo-se em 50% em pH = 7, conforme demonstrado na figura 6 (HOLMER; HASLER-SHEETAL; KENNEDY, 2014; SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2002).

**Figura 6.** Diagrama de especiação das espécies em função do pH para os sulfetos.



Fonte: (HOLMER; HASLER-SHEETAL; KENNEDY, 2014)

Além do problema da corrosão, o gás sulfídrico traz o problema do odor em rede coletora de esgotos, bem como exercer efeito tóxico, tendo sido responsável por alguns acidentes com os operadores não devidamente equipados. Por este motivo, legislações ambientais existentes pelo país costumam impor como limites máximos para as descargas de esgotos na rede pública 1000 mg/L para sulfato e 10 mg/L para sulfeto (PIVELI, 2004).

Outro prejuízo refere-se à presença de sulfato pode trazer para o tratamento anaeróbio de efluentes industriais que os contêm. Uma preocupação está exatamente na presença de sulfato que, reduzido a sulfeto, inibe o desenvolvimento dos micro-organismos metanogênicos, além das sulfo-bactérias competirem com elas pelo uso do substrato que é constituído de ácidos voláteis. Não se têm limites seguros de concentração de sulfeto nos diversos efluentes que possam determinar a possibilidade ou não de emprego do tratamento anaeróbio. De uma maneira geral, constitui-se num importante tema de investigação no campo do tratamento anaeróbio de esgotos, o estudo dos efeitos de elevadas concentrações de sulfato (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2002).

#### 1.1.4. Fluoreto

O flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos químicos, tão reativo que nunca é encontrado em sua forma elementar na natureza ( $F_2$ ), sendo normalmente encontrado na sua forma combinada como fluoreto. O flúor é o 17º elemento em abundância na crosta terrestre, representando de 0,06 a 0,9 % e ocorrendo principalmente na forma de fluorita ( $CaF_2$ ), fluoroapatita ( $C_{10}(PO_4)_6$ ) e criolita ( $Na_3AlF_6$ ). Porém, para que haja disponibilidade de fluoreto livre, ou seja, disponível biologicamente, são necessárias condições ideais de solo, presença de outros minerais ou outros componentes químicos e água (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2002).

Traços de fluoreto são normalmente encontrados em águas naturais em concentrações elevadas e geralmente estão associadas com fontes subterrâneas. Em locais onde existem minerais ricos em flúor, tais como próximos a montanhas altas ou áreas com depósitos geológicos de origem marinha, concentrações de até  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (geralmente o valor encontrado em solos da região sudeste) ou mais são encontradas. A maior concentração de flúor registrada em águas naturais é de  $2.800 \text{ mg L}^{-1}$ , no Quênia (PIVELI, 2004).

Nos rios e represas que são utilizados como fonte de água bruta para água de abastecimento público, não são encontradas quantidades significativas de fluoreto para atender às exigências em termos de saúde pública e, portanto, é necessário adicionar, no final do processo de tratamento da água, quantidade suficiente para suprir esta deficiência. As águas tratadas que contêm fluoreto, quando adicionado artificialmente, têm o objetivo de combate à cárie dentária.

Alguns efluentes industriais também descarregam fluoreto nas águas naturais. São os casos das indústrias de vidro e de fios condutores de eletricidade. Os vegetais possuem concentrações maiores principalmente devido à absorção da água e do solo. Alguns alimentos tais como peixes, certos vegetais e chá possuem altas concentrações de fluoreto. O uso da água fluoretada na preparação de alimentos pode dobrar a quantidade de fluoreto presente. Estima-se uma quantidade diária ingerida de 0,2 a 3,1 mg para adultos e 0,5 mg para crianças de 1 a 3 anos (PIVELI, 2004; SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2002).

Outras fontes de fluoreto são as pastas de dente, gomas de mascar, vitaminas e remédios. O uso tópico de fluoreto contribui para uma maior absorção do elemento pelo organismo. O fluoreto ingerido por meio aquoso é quase completamente absorvido pelo corpo humano, enquanto o flúor presente nos alimentos não é totalmente absorvido; como nos casos do consumo de peixes e outras carnes, nas quais a absorção de fluoreto chega a apenas 25%. Uma

vez absorvido, o fluoreto é distribuído rapidamente pelo corpo humano, grande parte é retida nos ossos, enquanto uma pequena parte é retida nos dentes. O fluoreto pode ser excretado pela urina e sua excreção é influenciada por uma série de fatores tais como o estado de saúde da pessoa e seu grau de exposição a esta substância (PIVELI, 2004).

Quando adicionado às águas de abastecimento público, o Flúor confere proteção à cárie dentária (MAHRAMANLIOGLU; KIZILCIKLI; BICER, 2002). O fluoreto reduz a solubilidade da parte mineralizada do dente, tornando-o mais resistente à ação de bactérias e inibe processos enzimáticos que dissolvem a substância orgânica proteica e o material calcificante do dente. Constitui-se também em meio impróprio ao desenvolvimento de *Lactobacillus acidophilus*.

Por outro lado, acima de certas dosagens o fluoreto provoca a fluorose dentária, ou seja, o mosqueamento do esmalte dos dentes. O assunto até hoje ainda é polêmico entre os especialistas, sendo que os odontólogos e sanitaristas contrários à fluoretação em águas de abastecimento, alertam para a possibilidade de ocorrência de outros problemas como osteoporose, câncer, infertilidade, danos cerebrais, Mal de Alzheimer (CHINOY, 1991; HARRISON, 2005), desordens na tireoide, desordens intestinais, além de afetar no metabolismo de carboidratos, lipídios, proteínas, vitaminas, minerais e no funcionamento de enzimas (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011; ISLAM; PATEL, 2011; ZHOU; YU; SHAN, 2004).

Nesse sentido, a fluoretação das águas deve ser executada sob controle rigoroso, utilizando-se bons equipamentos de dosagem e implantando-se programas efetivos de controle de residual de fluoreto na rede de abastecimento de água e dos efluentes gerados, o que nem sempre tem acontecido.

#### 1.1.5. Impactos Ambientais associados - Eutrofização

A eutrofização é o enriquecimento do meio aquático com nutrientes, especialmente compostos de nitrogênio e fósforo, causando o crescimento de algas e macrófitas aquáticas, de modo a produzir um distúrbio indesejado na biota local e negativamente o corpo d'água (DOKULIL; TEUBNER, 2011; MOTA; VON SPERLING, 2009). No entanto, é um processo natural dentro da sucessão ecológica dos ecossistemas, quando um ecossistema se transforma utilizando a interação do corpo hídrico com o meio terrestre que o circunda (BRAGA *et al.*, 2005; WETZEL, 2001).

Dessa forma, os corpos hídricos podem ser classificados em termos de sua produção primária, ou seja, a quantidade de carbono orgânico produzido pela fotossíntese durante o ciclo anual. Dessa forma, os corpos hídricos podem ser classificados como (DOKULIL; TEUBNER, 2011):

- Oligotróficos: apresentam pouca produtividade primária ( $7-25 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ );
- Eutrófico Natural: lagos com excessiva produção primária, com altas concentrações de nutrientes ( $75-250 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ );

A eutrofização natural é um fenômeno lento, de modo que a mudança do ecossistema ocorre de jeito paulatino que pode durar dezenas de anos (WETZEL, 2001). No entanto, o processo pode ser acelerado devido à intervenção humana em corpos hídricos que sofrem ocupação de atividades industriais, agrícolas ou zonas urbanas. Sendo assim, a eutrofização associada à intervenção humana é chamada de eutrofização cultural ou acelerada (BRAGA *et al.*, 2005).

- Eutrófico (influência de eutrofização humana): lagos com excessiva produção primária, com altíssimas concentrações de nutrientes em decorrência das atividades humanas ( $250-700 \text{ g C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ );

Etapas do processo de eutrofização cultural:

1. Com a elevação da concentração de nutrientes, observa-se a elevação de algas e macrófitas. As algas podem atingir superpopulações, no evento denominado floração de algas; macrófitas como o aguapé também se proliferam (MOTA; VON SPERLING, 2009);
2. Aumento da população de organismos decompositores (aeróbios e anaeróbios);
3. Ocorrência de condições anaeróbias no fundo do corpo d'água. A luz não penetra tão profundamente no corpo d'água devido ao aumento da turbidez, de tal modo organismos produtores primários de fundo não realizam a fotossíntese e morrem.
4. Bactérias heterotróficas que se alimentam da matéria orgânica das algas e de outros micro-organismos mortos, consumindo oxigênio dissolvido do meio líquido;
5. Redução da concentração de oxigênio dissolvido na água;

6. Mortalidade de organismos aeróbios maiores, como peixes e crustáceos, diminuição da biodiversidade;
7. Os animais mortos sofrem decomposição e, então, mais matéria orgânica é disponibilizada no meio, o que favorece a proliferação de mais organismos decompositores, com maior redução de teor do oxigênio. Com a brusca redução do teor de oxigênio, a decomposição torna-se anaeróbia, com produção de gases tóxicos como, por exemplo, o gás sulfídrico.

Os principais efeitos indesejáveis da eutrofização são (BRANCO, 1986; BRANCO; ROCHA, 1979; DOKULIL; TEUBNER, 2011; HARPER, 1992; MOTA; VON SPERLING, 2009; THORNTON *et al.*, 1999):

- Aumento da biomassa de fitoplâncton e macrófitas;
- Formação de espécies de algas que podem ser tóxicas;
- Aumento da biomassa de algas bentônicas e epífitas;
- Mudança na composição de espécies de vegetação de macrófitas;
- Aumento de biomassa de espécies de organismos decompositores;
- Aumento da mortalidade de peixes;
- Redução da diversidade de espécies;
- Aparecimento de vetores invasores, como mosquitos e insetos;
- Redução da biomassa de peixes economicamente importantes;
- Diminuição da transparência da água;
- Depleção de oxigênio no corpo de água
- Problemas estéticos e recreacionais;
- Diminuição do uso da água para recreação, balneabilidade e redução geral na atração turística do corpo hídrico;
- Maior dificuldade e elevação dos custos de tratamento da água.
- Redução da navegabilidade e da capacidade de transporte.

A depleção do corpo hídrico por meio da eutrofização cultural depende do aporte de nutrientes inseridos em suas águas. Dessa forma, a limitação e o controle do lançamento de nutrientes são fundamentais para controlar o processo de eutrofização (SMITH; TILMAN; NEKOLA, 1999; TUSSEAU-VUILLEMIN, 2001). Salas & Martino (2001) ao analisarem

vários corpos de água em áreas tropicais e subtropicais da América do Sul e Caribe, observaram que a limitação do crescimento do fitoplâncton nos mesmos, é devida principalmente ao fósforo. Segundo Esteves (1988), na maioria das águas continentais o fósforo é o principal fator limitante de sua produtividade. Além disso, tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial destes ecossistemas.

Dessa forma são requisitados padrões legais de lançamento desse contaminante nos corpos hídricos, de forma a evitar a sua degradação ambiental pela eutrofização.

## 1.2. Contaminantes Emergentes

Fármacos são compostos químicos utilizados no diagnóstico, tratamento (cura ou mitigação) ou prevenção de uma doença, condição de saúde, ou uma função do organismo humano. São produzidos com um propósito terapêutico, sendo projetados para atingirem órgãos e/ou rotas metabólicas específicas em seres humanos e em animais, mas podem promover efeitos colaterais significativos. Quando introduzidos no meio ambiente estes compostos podem afetar os animais pelas mesmas rotas metabólicas e atingir órgãos, tecidos, células ou biomoléculas com funções semelhantes à dos seres humanos. Entre as classes de fármacos frequentemente encontradas em estudos de detecção e quantificação no ambiente e que são essencialmente listados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) encontram-se os: antibióticos, antidepressivos, antiepiléticos, anti-inflamatórios e estrógenos, entre outros (BAKER; KASPRZYK-HORDERN, 2011; FARRÉ *et al.*, 2008; MARTÍNEZ BUENO *et al.*, 2016; WHO, 2019), destacando-se na realidade brasileira os ansiolíticos, hormônios e antibióticos em razão de seu aumento expressivo na comercialização e consumo em grandes centros urbanos (MARONEZE *et al.*, 2014).

A inserção destas substâncias farmacêuticas no meio ambiente advém do uso intenso e extensivo no tratamento de doenças em seres humanos e animais; sendo excretados na forma não metabolizada ou como metabólito ativo e introduzidas, principalmente, a partir do lançamento via efluentes municipais nos corpos hídricos (AQUINO, 2013).

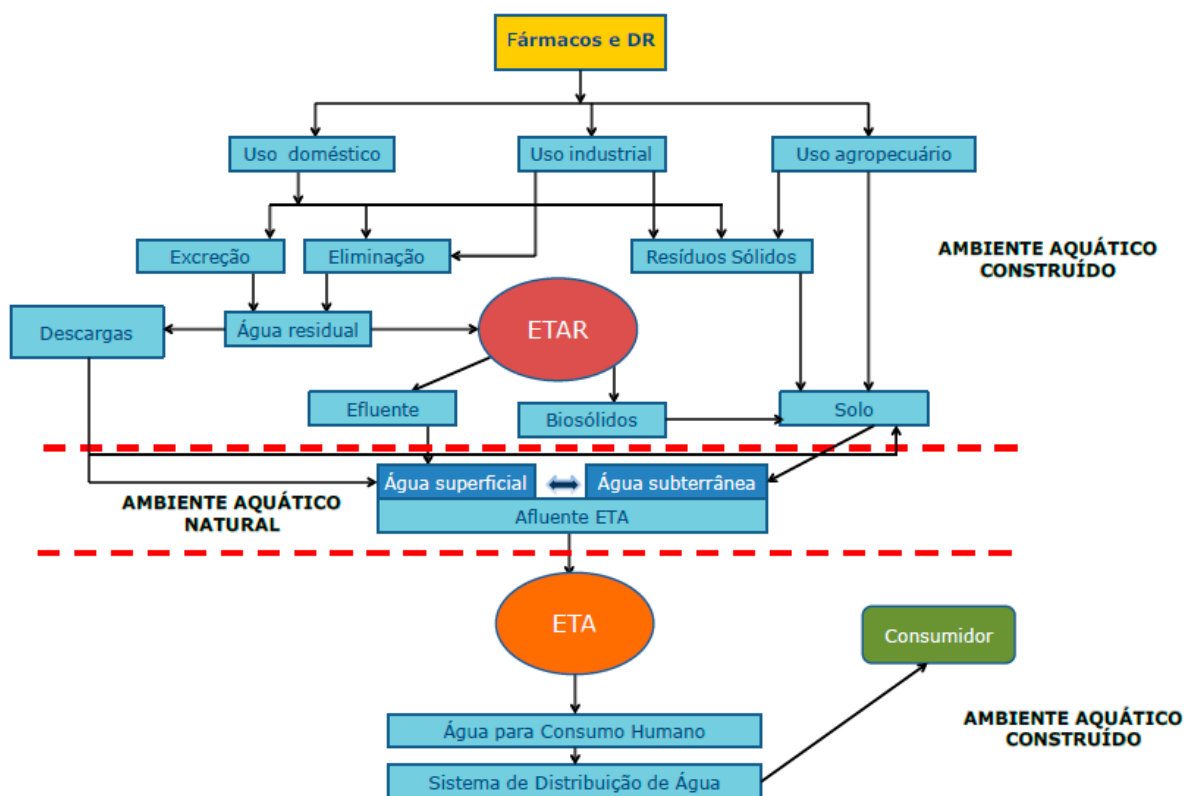
Além dos fármacos, em todo o mundo surgiram indícios de que alguns compostos interferiam no sistema endócrino humano e animal, tais como o aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram o hormônio dietilestilbestrol durante a gravidez, entre os anos de 1940 a 1970 (BIRKETT; LESTER, 2003); anomalias no sistema reprodutivo de jacarés que habitavam um lago na Flórida contaminado com o pesticida DDT e seu metabólito DDE (TOPPARI *et al.*, 1996); a ocorrência de pseudo-hermafroditismo ou

intersexo em peixes machos (*Rutilus rutilus*) em rios na Inglaterra durante a década de 1990 (JOBLING *et al.*, 1998). Já em 1997, Theo Colburn e colaboradores publicaram o livro “*Our Stolen Future*” (Nosso Futuro Roubado), no qual denunciava os perigos de compostos como dietilestilbestrol, cuja ação interferia no sistema endócrino humano e animal (COLBORN; DUMANOSKI; MYERS, 1996).

Tais compostos são denominados de Desreguladores Endócrinos podem ser conceituados como: "uma substância exógena ou uma mistura que altera as funções do sistema endócrino, causando efeitos adversos em nível de organismo, sua prole, populações, suprapopulações de organismos" (BRICIU; KOT-WASIK; NAMIESNIK, 2009). Desse modo, uma variedade de compostos químicos naturais e antrópicos são conhecidos ou previstos por influenciarem o sistema endócrino, como os estrógenos naturais (exs., 17 $\beta$ -estradiol, estrona) e andrógenos naturais (ex., testosterona), fitoesteróis (ex., 17 $\beta$ -sitosterol), isoflavóides (ex., daidzeína), estrógenos sintéticos (ex., 17  $\beta$ -etinilestradiol), pesticidas (ex., atrazina), ftalatos, surfactantes alquilfenóis etoxilados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, etc. (BRICIU; KOT-WASIK; NAMIESNIK, 2009) e os Bisfenóis A, S, F e AF (BJÖRNSDOTTER; DE BOER; BALLESTEROS-GÓMEZ, 2017; ELADAK *et al.*, 2015).

Nas últimas duas décadas, um número crescente de publicações científicas vem descrevendo a presença de fármacos e desreguladores endócrinos passando sem qualquer tratamento pelas estações de tratamento de esgoto, estações água de abastecimento e com presença em corpos hídricos (AMIRIDOU; VOUTSA, 2011; BOIX *et al.*, 2015; CHÁVEZ-MORENO *et al.*, 2018; CHEN, WEN-LING *et al.*, 2012; DIXIT *et al.*, 2015; HARTMANN; BEYER; HARM, 2014; ROCHA; DE OLIVEIRA; BARBOSA, 2018; ROVANI *et al.*, 2014; SOLAK *et al.*, 2014; YANG, YUNJIA *et al.*, 2014) (Figura 7). Assim, compostos parentais e metabólitos são continuamente liberados no ambiente como resultado de sua produção, uso, excreção e também por meio do descarte do medicamento não utilizado ou com validade vencida (ELLIS, 2006; TERNES; JOSS; SIEGRIST, 2004).

**Figura 7.** Fontes e Destinos de Fármacos no ciclo da água urbana



Fonte: (DE JESUS GAFFNEY *et al.*, 2015).

Os comprovados efeitos tóxicos sobre os diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar de ecossistemas aquáticos e o risco em potencial para a saúde humana gerados pelos micropoluentes reforçam a importância de programas de monitoramento, e indicam a necessidade de controle ou restrição de lançamento dessas substâncias no ambiente. Parte das substâncias investigadas estão enquadradas como prioritárias e perigosas pela União Europeia (EU)(PARLAMENTO EUROPEU; CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA, 2008). Vários estudos realizados indicam que vários desses micropoluentes podem desequilibrar o sistema endócrino de diferentes espécies, devido aos efeitos similares aos produzidos por hormônios, por exemplo estrogênicos (BILA; DEZOTTI, 2007; DE SÁ SALOMÃO, ANDRÉ LUÍS; MARQUES, 2015; VÄLITALO *et al.*, 2016).

No Brasil, a maioria dos poucos estudos referentes a detecção desses compostos se concentram na Região Sudeste. Sobre o comportamento e o destino dos contaminantes emergentes em águas superficiais, subterrâneas, e estações de tratamento de água e de esgoto do país, cabe destaque o estudo de Montagner *et al.* (2017), que em artigo de revisão, relataram que as concentrações de fármacos em águas superficiais variaram entre 0,5 e 30421 ng L<sup>-1</sup> (ex. Carbamazepina, Ibuprofeno, Sulfametoxazol, Trimetoprim, entre outros) 5800 ng L<sup>-1</sup> em



estações de tratamento de água para abastecimento público (Mebendazole e Cafeína), de 13,9 a 3800 ng L<sup>-1</sup> no esgoto bruto (ex. Ibuprofeno, Sulfametoxazol, Trimetoprim) e de 680 a 3800 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto tratado (ex. Ibuprofeno) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

O estudo também relata a grande presença de fármacos, hormônios e compostos de uso industrial desreguladores endócrinos em todas as matrizes analisadas. As concentrações de hormônios em águas superficiais variaram entre 0,31 e 11130 ng L<sup>-1</sup>; 1,0 a 340 ng L<sup>-1</sup> em estações de tratamento de água para abastecimento público, de 0,56 a 3180 ng L<sup>-1</sup> no esgoto bruto e de 0,09 a 2080 ng L<sup>-1</sup> para o esgoto tratado. Em todas as matrizes destacam-se os hormônios 17  $\alpha$ -Etilnil Estradiol, 17  $\beta$ -Estradiol, Estrona e para águas superficiais e de abastecimento público inclui-se o Levonorgestrel. Para compostos de uso industrial destaca-se o Bisfenol A, que foi encontrado em todas as matrizes analisadas: 2,8 a 39860 ng L<sup>-1</sup> em águas superficiais; 160 a 3610 ng L<sup>-1</sup> em águas de abastecimento público; 55,7 a 308,8 em Esgoto Bruto e 220 a 5310 ng L<sup>-1</sup> em Esgoto Tratado. Outros compostos de destaque são o dietilftalato e Benzofenona, que foram encontradas em águas superficiais (5,0 a 410,9 ng L<sup>-1</sup>; 18 a 44 ng L<sup>-1</sup>) e águas de abastecimento público (24 a 143 ng L<sup>-1</sup>; 18 a 115 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente). Além dos ansiolíticos Diazepam, Bromazepam e Clonazepam (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

No Rio de Janeiro, dentre os poucos estudos sobre o tema, destaca-se o de Gonçalves (2012) que avaliou a presença de 35 fármacos de diferentes classes terapêuticas, cafeína e Bisfenol-A em rios de diferentes escalas no Estado do Rio de Janeiro. Os resultados obtidos mostraram que nenhuma das 47 amostras analisadas estava livre de contaminação por esses compostos, sendo que o interferente endócrino bisfenol-A foi detectado em 96% das amostras analisadas. Em estudo mais recente, Lopes et al. (2016) detectou o bisfenol-A, no sistema de lagoas de Jacarepaguá, na cidade do Rio de Janeiro, com concentração variando ente 1,37  $\mu$ g L<sup>-1</sup> e 39,86  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. Os poucos estudos apresentados para o Estado revelam grande contaminação de seus corpos hídricos pelo desregulador endócrino Bisfenol A.

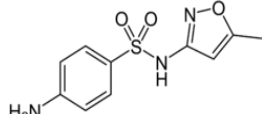
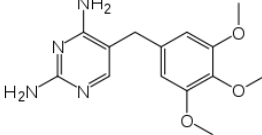
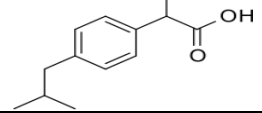
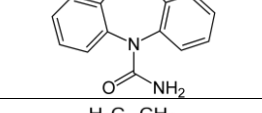
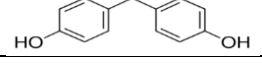
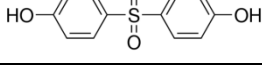
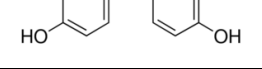
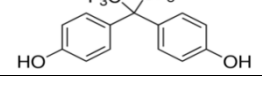
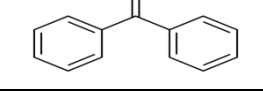
Vale ressaltar ainda os estudos da *Drinking Water Inspectorate* do Reino Unido que publicou entre 2012 e 2014 revisões sobre as implicações da presença de compostos interferentes endócrinos e fármacos nas águas de abastecimento (*Final Reports* DWI:70/2/266 e DWI: 70/2/295). No pior cenário analisado, as concentrações acima de 100 ng L<sup>-1</sup> são consideradas perigosas a saúde humana.

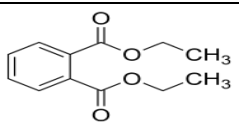
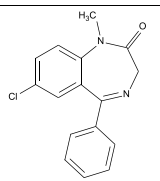
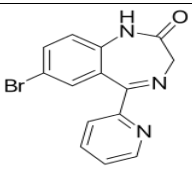
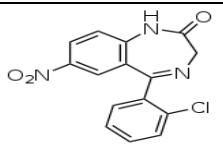
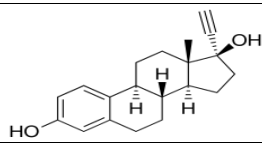
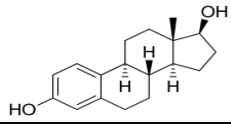
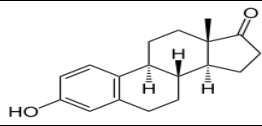
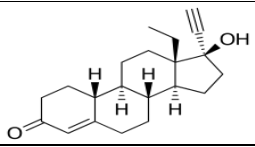
A falta de estudos na área, abre espaço para a investigação de outros compostos que são amplamente consumidos e possivelmente despejados nos corpos hídricos brasileiros, como os

ansiolíticos. Segundo o relatório *Depression and Other Common Mental Disorders* da OMS (WHO, 2017) o Brasil, em termos absolutos, é o segundo país com maior número de distúrbios relacionados à ansiedade, afetando 9,3% da população.

Dessa forma, o foco desta revisão se volta a alguns dos compostos encontrados nos corpos hídricos do sudeste brasileiro como: Sulfametoxazol e o Trimetoprim (Antibióticos), Ibuprofeno (Analgésico), Carbamazepina (antiepilético), Bisfenol A, Dietilftalato, Benzofenona, (plastificantes, desreguladores endócrinos), 17  $\alpha$ -Etilil Estradiol, 17  $\beta$ -Estradiol, Levonorgestrel e Estrona (Hormônios), adicionando-se os ansiolíticos: Diazepam, Bromazepam, Clonazepam e outros compostos da família do Bisfenol como o Bisfenol S, Bisfenol F, Bisfenol AF. Os parâmetros físico-químicos desses compostos podem ser observados na tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros Físico-químicos dos Fármacos e desreguladores endócrinos alvo.

Composto	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Solubilidade em água (mg L <sup>-1</sup> )	log Kow	pKa	Estrutura
Sulfametoxazol	253,28	610	0,89	1,6/5,7	
Trimetoprim	290,32	400	0,91	7,12	
Ibuprofeno	206,28	21	3,97	5,30	
Carbamazepina	236,26	205	2,45	-3,8/15,96	
Bisfenol A	228,29	120-300	3,32	9,6	
Bisfenol S	240,5	3518(a)	1,65	8,2	
Bisfenol F	200,24	542,8(a)	2,91	7,55/10,8	
Bisfenol AF	336,23	4,3	4,47	9,2	
Benzofenona	182,22	137	3,18	-7,5	

Dietilftalato	222,24	1080	2,47	-	
Diazepam	284,74	50	2,82	3,4	
Bromazepam	316,15	39,9	2,05	2,68 / 12,24	
Clonazepam	315,71	100	2,41	1,5/10,5	
17- $\alpha$ etinil estradiol	296,4	11,3	3,67	-1,7/10,3	
17- $\beta$ estradiol	272,4	3,6	4,01	-0,88/10,3	
Estrona	270,4	0,76	3,13	-5,4/10,3	
Levonorgestrel	312,4	2,05	3,48	-1,5/17,9	

Fonte: PubChem (a) Estimado pela USEPA EPISuite™

### 1.2.1. Sulfametoxazol e Trimetoprim (Antibióticos)

Sulfametoxazol é um antibiótico que pertence à classe das Sulfonamidas e, em geral, é usado em combinação com o Trimetoprim, em antibióticos de ação dupla. Nesta combinação, o Sulfametoxazol é útil para o tratamento de uma variedade de infecções bacterianas, incluindo as do trato urinário, respiratório e gastrointestinal (FDA, 2013).

A porcentagem média da dose recuperada na urina de 0 a 72 horas após uma dose oral única de Sulfametoxazol é de 84,5%, sendo que cerca de 30% do total é excretado como Sulfametoxazol livre, e o restante como metabolito N4-acetilado (FDA, 2013). Para o

Trimetoprim a dose recuperada na urina de 0 a 72 horas é de 66,8%, em sua forma livre (FDA,2016).

Estudos recentes encontraram tais compostos em águas superficiais no estado de São Paulo, em concentrações que variam de 1,1 a 106 ng L<sup>-1</sup> para o Sulfametoxazol e 2,3 a 484 ng L<sup>-1</sup> para o Trimetoprim (LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011); e no esgoto bruto em Minas Gerais, em concentrações de 150,8 ng L<sup>-1</sup> e de 23,2 à 113,7 ng L<sup>-1</sup>, para Sulfametoxazol e Trimetoprim, respectivamente (QUEIROZ, F. B. *et al.*, 2012; QUEIROZ, FERNANDA B. *et al.*, 2014).

A maior preocupação para a ocorrência desse composto no meio ambiente é a possibilidade da proliferação de micro-organismos resistentes a ação antibiótica do medicamento (surgimento de superbactérias resistentes) (KARAOLIA *et al.*, 2014; SUZUKI *et al.*, 2013; ZHANG, YINGYING *et al.*, 2016).

#### 1.2.2. Ibuprofeno (Analgésico)

O ibuprofeno (ácido 2- (4-isobutilfenil) propiônico) é um medicamento analgésico e anti-inflamatório não esteróide (AINE) derivado do ácido propiônico e é considerado o primeiro dos medicamentos propiônicos. O fármaco é indicado no tratamento da artrite, artrose, fibrose cística, dor dentário, dores menores e profilático para Mal de Alzheimer, Parkinson e câncer de mama (HALFORD; LORDKIPANIDZÉ; WATSON, 2012). Mais de 90% de uma dose ingerida é excretada na urina como metabólitos ou seus conjugados; os principais metabólitos são compostos hidroxilados e carboxilados. O restante é excretado como Ibuprofeno livre (BUSHRA; ASLAM, 2010). No Brasil, é o 7º princípio ativo mais comercializado (ANVISA, 2019).

Estudos recentes encontraram o composto em amostra de águas superficiais nos estados de São Paulo e do Rio de Janeiro, em concentrações que variam de 3,33 a 743,9 ng L<sup>-1</sup> (CAMPANHA *et al.*, 2015; DE SOUSA *et al.*, 2014; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; STUMPF *et al.*, 1999), em amostras de esgoto bruto do Rio de Janeiro, na concentração de 3800 ng L<sup>-1</sup> (STUMPF *et al.*, 1999) e em amostras do esgoto tratado do Rio de Janeiro, na concentração também na concentração de 3800 ng L<sup>-1</sup> (STUMPF *et al.*, 1999). A maior preocupação para a ocorrência desse composto no meio ambiente é a ocorrência de desregulação metabólica, endócrina e comportamental de espécies aquáticas tais como algas, microcrustáceos, moluscos e peixes, afetando o crescimento e reprodução dessas espécies (PAROLINI; BINELLI; PROVINI, 2011; POMATI *et al.*, 2004; POUNDS *et al.*, 2008; SARAVANAN *et al.*, 2012; XIA; ZHENG; ZHOU, 2017).

### 1.2.3. Carbamazepina (Antiepilético)

A Carbamazepina é uma droga anticonvulsivante e analgésica usada para controlar convulsões e tratar a dor resultante da neuralgia do trigêmeo. Além dos usos acima, este medicamento também é administrado para controlar os sintomas da bipolaridade. (TOLOUGHAMARI *et al.*, 2013). Cerca de 72% do composto pode ser detectado na urina, após ingestão oral, e o restante da dose ingerida pode ser encontrada nas fezes (FDA, 2016).

Estudos recentes encontraram o composto em amostra de águas superficiais nos estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e do Amazonas, em concentrações que variam de 1,71 a 659,5 ng L<sup>-1</sup> (CALDAS *et al.*, 2013; CAMPANHA *et al.*, 2015; DE SOUSA *et al.*, 2014; THOMAS *et al.*, 2014). A maior preocupação para a ocorrência desse composto no meio ambiente é a ocorrência de desregulação metabólica, endócrina, comportamental, reprodutiva e crescimento de espécies aquáticas tais como algas, microcrustáceos, moluscos e peixes. Neste último, ainda é relatado alteração no funcionamento de órgãos, afetando o crescimento e reprodução dessas espécies (OETKEN *et al.*, 2005; TRIEBSKORN *et al.*, 2007; TSIKA *et al.*, 2013).

### 1.2.4. Diazepam, Bromazepam e Clonazepam (Ansiolíticos)

O Diazepam, o Bromazepam e o Clonazepam são benzodiazepínicos com propriedades anticonvulsivantes, ansiolíticas, sedativas, relaxante muscular e amnésicas. Tais drogas são utilizadas no tratamentos de transtornos de ansiedade e como sedativo (BRAYFIELD, 2014). Sendo o Brasil o 2º maior consumidor de tais drogas no mundo, em termos absolutos (WHO, 2017).

Estudos recentes encontraram tais drogas em amostra de águas superficiais nos estados do Rio de Janeiro (rio Guandu) e Paraná, em concentrações que variam 335 - 856 ng L<sup>-1</sup> para o Diazepam, 42 ng L<sup>-1</sup> para o Bromazepam e 198 a 650 ng L<sup>-1</sup> para o Clonazepam (BÖGER *et al.*, 2018; FERREIRA, 2014; NOGUEIRA NUNES; EGÉA DOS ANJOS; PÉRCIO QUINÁIA, 2018). nas águas costeiras da baía de Santos – SP, em concentração de 0,71 ng L<sup>-1</sup> (PEREIRA *et al.*, 2016). A maior preocupação para a ocorrência desse composto no meio ambiente é a ocorrência de desregulação metabólica, endócrina, comportamental e reprodutiva sobretudo em moluscos e peixes, principalmente quando estão associadas (CERVENY *et al.*, 2020; DE ABREU *et al.*, 2014; OGGIER *et al.*, 2010; SANTUCCI *et al.*, 1994; SUNDUKOV, 2006).

### 1.2.5. Benzofenona (Aromatizante)

A Benzofenona (CAS 119-61-9) é usada como ingrediente aromatizante, intensificador de fragrância, fixador de perfume e aditivo para plásticos, revestimentos e formulações adesivas; também é usado na fabricação de inseticidas, produtos químicos agrícolas, drogas hipnóticas, anti-histamínicos e outros produtos farmacêuticos (CAREGHINI *et al.*, 2015). A BZP também pode ser encontrado em xampus, géis de barbear, creme dental, produtos farmacêuticos, antitranspirantes e cosméticos (MOLINS-DELGADO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2016). Experimentos *in vitro* mostram que a BZP tem efeitos antiandrogênicos, pró-estrogênicos e anti-estrogênicos e aumenta a proliferação de células do câncer de mama (SCHNEIDER, SAMANTHA L.; LIM, 2019). Outros efeitos do BZP nas espécies vivas são: diminuição do sucesso de incubação; malformações em embriões; indução da síntese da proteína vitelogenina em machos (precursor da gema de ovo encontrada apenas em fêmeas) e mortalidade em peixes (BALÁZS *et al.*, 2016; CORONADO *et al.*, 2008).

Estudos recentes encontraram o composto em águas superficiais e de abastecimento público do estado de São Paulo, nas concentrações de 18 a 2100 ng L<sup>-1</sup> e 18 a 115 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente (DA SILVA, CLAUDIA PEREIRA; EMÍDIO; DE MARCHI, 2015; POMPEI *et al.*, 2019).

### 1.2.6. Dietilftalato (Plastificante)

O Dietilftalato é um líquido incolor sintético, solúvel em água (1g L<sup>-1</sup> a 25 °C) com leve odor aromático e um gosto amargo desagradável. Os ftalatos são comumente usados para tornar materiais plásticos mais flexíveis e têm sido utilizados principalmente como plastificantes em indústrias baseadas em polímeros (ATSDR, 1995). Por causa de seu amplo uso, a produção mundial anual de ftalatos ultrapassa os quatro milhões de toneladas. Dessa forma, o dietilftalato é amplamente encontrado em águas residuais industriais e superficiais, além de sedimentos (KHAN *et al.*, 2015).

Estudos sugerem que o dietilftalato é suspeito de desregulação endócrina interferindo na biossíntese, secreção, metabolismo e ação de hormônios em espécies aquáticas (peixes) (BARSE *et al.*, 2007; GANI; KAZMI, 2019; HUANG *et al.*, 2008; KAPANEN *et al.*, 2007; MENTOR *et al.*, 2020) e mamíferos (API, 2001; CHRISTIANSEN *et al.*, 2010). Em humanos os estudos sugerem efeitos que incluem a infertilidade, má formação de órgãos sexuais,

disfunções relacionadas ao crescimento e alterações comportamentais (CALAFAT; MCKEE, 2006; KOO; LEE, 2005; ZARE JEDDI *et al.*, 2015).

Estudos recentes encontraram o composto em águas superficiais de Minas Gerais e Distrito Federal, nas concentrações de 5 a 410,9 ng L<sup>-1</sup> (MOREIRA, MIRIANY *et al.*, 2011) 13,17 a 248,65 ng L<sup>-1</sup> (MAR DA COSTA *et al.*, 2016); em águas de abastecimento em Sergipe na concentração de 19 ng L<sup>-1</sup> (MAYNARD *et al.*, 2019); em amostras de esgoto bruto do distrito Federal em concentrações que variam de 201,24 a 204,57 ng L<sup>-1</sup> (MAR DA COSTA *et al.*, 2016).

### 1.2.7. Bisfenol A, S, F e AF

O grupo de compostos denominados bisfenol são amplamente aplicados na manufatura de produtos plásticos em diferentes setores da indústria (alimentação, construção civil, eletrônicos, equipamentos médicos, entre outros), sendo considerados um dos compostos mais usados no mundo (VANDENBERG *et al.*, 2007). O bisfenol A (BPA), o mais utilizado desse grupo de compostos, pode ser usado na produção de policarbonatos e resina epóxi aplicada na indústria de materiais voltados ao acondicionamento de alimentos, mídia digital (CDs, DVDs, Blu-Ray), papéis térmicos, encanamentos, dispositivos médicos, ortodontia, e usado como componente principal de vários produtos voltados ao público infantil, como: mamadeiras, vasilhas e tampas (CHEN, DA *et al.*, 2016). O bisfenol A é associado a uma variedade de disfunções fisiológicas e muitas doenças, como diabetes, obesidade, desordens reprodutivas, doenças cardiovasculares, defeitos congênitos, câncer (GIULIVO *et al.*, 2016; ZIV-GAL; FLAWS, 2016); além de toxicidade moderada em plantas, incluindo efeitos nos níveis macroscópicos (distúrbios na germinação de sementes, raízes, caule e crescimento de folhas) e microscópicos (distúrbios na fotossíntese, absorção de nutrientes, secreção de hormônios, sistemas antioxidantes e níveis reprodutivos) (XIAO *et al.*, 2019).

Os bisfenóis, assim como outros plastificantes, estão recorrentemente sendo detectados em maior concentração em diferentes matrizes ambientais e biológicas. (CELANO *et al.*, 2014; CHEN, DA *et al.*, 2016; TANG *et al.*, 2019; YANG, YUNJIA *et al.*, 2014). Devido aos efeitos prejudiciais comprovados na saúde humana e nos ecossistemas aquáticos, o bisfenol A, em particular, foi enquadrado como uma substância de origem sintética que desregula o sistema o sistema endócrino (KABIR; RAHMAN; RAHMAN, 2015). Com base em evidência de seus efeitos deletérios, na última década, vários países adotaram restrições e até o banimento do

bisfenol A em produtos industrializados, especialmente aqueles destinado ao consumo de crianças e recém-nascidos (ULLAH *et al.*, 2018; ZHANG, YIN FENG *et al.*, 2018).

Estas restrições resultaram, nestes lugares, na substituição do bisfenol A por novos compostos com propriedades análogas, como o bisfenol S (BPS), bisfenol F (BPF) e bisfenol AF (BPAF). Dessa forma, o bisfenol S já pode ser encontrado em grande gama de produtos domésticos comercializados como sendo “livres de bisfenol A” (CLARK, 2000; LIAO; LIU; KANNAN, 2012; ROCHESTER; BOLDEN, 2015), incluindo colas epóxi, latas e papéis térmicos usados em recibo (CHEN, DA *et al.*, 2016); o bisfenol F é usado na fabricação de embalagens para alimentos e encanamentos (CABADO *et al.*, 2008; ZOU *et al.*, 2012); e o bisfenol AF é comumente utilizado na indústria de eletrônicos, fibras ópticas, e como um monômero de alta performance para fabricação de poliimidas, poliamidas e outros polímeros (BARADIE; SHOICHET, 2005; CHEN, DA *et al.*, 2016; KONNO *et al.*, 2004).

No entanto, estes análogos do bisfenol A, também exercem efeito de desregulação endócrina em organismos aquáticos e terrestres, em alguns casos efeitos ainda mais prejudiciais aos metabolismos desses animais e desta forma não são alternativas seguras para esta substituição (ELADAK *et al.*, 2015). Como exemplo, estudos relacionam o bisfenol S, F e AF a distúrbios androgênicos, antiandrogênicos e atividades estrogênicas e antiestrogênicas (LIAO *et al.*, 2012; MANDRAH *et al.*, 2015). Além disso, alguns desses análogos são comprovadamente menos biodegradáveis que o bisfenol A, prolongando sua permanência no meio ambiente (DANZL *et al.*, 2009; IKE *et al.*, 2006).

No Brasil, o bisfenol A é encontrado em todas as matrizes aquosas, tais como águas superficiais, subterrâneas, águas de abastecimento, além de efluentes industriais e domésticos. O BPA foi quantificado em águas superficiais de São Paulo, de 204 a 13016 ng L<sup>-1</sup> (MONTAGNER; JARDIM, 2011) e Minas Gerais 5,15 a 75,34 ng L<sup>-1</sup> (RODRIGUES, KEILA LETÍCIA TEIXEIRA *et al.*, 2014). Em águas de abastecimentos público, o BPA foi quantificado de 1 a 178 ng L<sup>-1</sup> (MONTAGNER *et al.*, 2019). No esgoto bruto, o BPA foi quantificado em efluentes de Minas Gerais em concentrações que variam de 55,7 – 308,8 ng L<sup>-1</sup> (QUEIROZ, F. B. *et al.*, 2012; QUEIROZ, FERNANDA B. *et al.*, 2014) e no Paraná 84101 ng L<sup>-1</sup> (FROEHNER *et al.*, 2011). No entanto, para os análogos bisfenol S, F e AF não foram encontrados estudos com quantificação desses compostos em águas superficiais, de abastecimento e em efluentes brasileiros.



### 1.2.8. 17 $\alpha$ -Etinil Estradiol, 17 $\beta$ -Estradiol, Estrona e Levonorgestrel (Hormônios)

O 17  $\alpha$ -Etinil Estradiol e o Levonorgestrel são hormônios sintéticos. O 17  $\alpha$ -Etinil Estradiol é um hormônio artificial sintetizado com o intuito de se criar um estrogênio que tivesse alta biodisponibilidade oral. Em geral, é utilizado em combinação com outras drogas para uso como contraceptivo, no tratamento do transtorno disfórico pré-menstrual, acne moderada, problemas vasculares relacionados a menopausa e osteoporose pós-menopáusia (DHONT, 2010). O composto é predominantemente excretado pela urina, sendo que mais de 90% do composto é eliminado sem qualquer modificação química (CARGILL *et al.*, 1969).

O Levonorgestrel é um tipo de progesterona sintética, semelhante a progesterona usada na contracepção e na terapia hormonal. Sob forma de medicamento é conhecido popularmente como “a pílula do dia seguinte”, sendo usada como agente na contracepção de emergência. (SHOHEL *et al.*, 2014). Cerca de 45% do levonorgestrel administrado via oral é eliminados via urina conjuntamente com seus metabólitos conjugados sulfatados e cerca de 32% são excretados nas fezes (KAHLENBORN; PECK; SEVERS, 2015; SHOHEL *et al.*, 2014).

O 17  $\beta$ -Estradiol e a Estrona são hormônios naturais, sendo o primeiro o principal hormônio sexual feminino. Ambos com compostos são essenciais na regulação do ciclo estral e menstrual, além do desenvolvimento e manutenção de tecidos reprodutivos e ósseos. Sob forma de medicamento é utilizado em vários produtos de terapia hormonal para gerenciar condições associadas à redução de estrogênio, menopausa e prevenção de osteoporose pós-menopausa. O composto é excretado pela urina sob as formas metabolizadas (glicuronídeos e sulfatadas) (O'CONNELL, 1995).

Inúmeros estudos relatam a presença de todos esses hormônios em águas brasileiras. Montagner *et al.* (2017), em artigo de revisão, apresentam contaminação por esses compostos nas águas superficiais do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo, Maranhão e Minas Gerais, em concentrações que variam de 3 a 11300 ng L<sup>-1</sup>; no esgoto bruto dos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e Ceará, com concentrações que variam de 0,56 a 3180 ng L<sup>-1</sup>; e no esgoto tratado do estado do Ceará em concentração de 176 ng L<sup>-1</sup> para 17  $\alpha$ -Etinil Estradiol (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). A maior preocupação para a ocorrência desse composto no meio ambiente é a ocorrência de desregulação metabólica, endócrina, comportamental, reprodutiva de organismos aquáticos, além de acumulação no meio ambiente e perda de biodiversidade (ZHANG, HAIFENG *et al.*, 2019).

### 1.3. Aspectos Legais

A Constituição Federal (BRASIL, 1988) e a Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981, visam controlar o lançamento de poluentes no meio ambiente, proibindo o lançamento em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida.

Tais dispositivos legais consideram que o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde, garantia do meio ambiente ecologicamente equilibrado e a melhoria da qualidade de vida. Desse modo, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio das Resoluções N° 357/2005, N° 410/2009 e N° 430/2011, regulamentou os valores máximo de concentração dos constituintes de águas residuárias para o descarte em corpos de água receptores.

De tal forma, os efluentes só podem ser descartados nos corpos d'água, mediante tratamento ou obedecendo às condições, padrões e exigências dispostas no Art. 16 da resolução CONAMA N° 430/2011. Para os parâmetros que não constam na resolução como metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado (Art. 12, CONAMA N° 430/2011).

Na Tabela 4, são mostrados os valores das concentrações máximas permitidas para contaminantes de interesse nessa tese, para o qual o efluente tratado deve se enquadrar para que possa ser descartado (CONAMA 357, 2005; CONAMA 430, 2011).

**Tabela 4.** Valores das concentrações máximas permitidas para os contaminantes de interesse dessa tese de acordo com a legislação (CONAMA 357/2005; CONAMA 430/2011).

	Contaminante	Corpo receptor	Classificação do corpo receptor		
			Classe 1	Classe 2	Classe 3
Contaminantes aniônicos	Ortofosfatos	Água Doce	0,02 mg L <sup>-1</sup>	0,03 mg L <sup>-1</sup>	0,05 mg L <sup>-1</sup>
		Salina	0,062 mg L <sup>-1</sup>	0,093 mg L <sup>-1</sup>	-
	Nitrato	Água Doce	10 mg L <sup>-1</sup>	10 mg L <sup>-1</sup>	10 mg L <sup>-1</sup>
		Salina	0,4 mg L <sup>-1</sup>	0,7 mg L <sup>-1</sup>	-
	Sulfato	Água Doce	250 mg L <sup>-1</sup>	250 mg L <sup>-1</sup>	250 mg L <sup>-1</sup>
		Salina	-	-	-
	Fluoreto	Água Doce		10,0 mg F L <sup>-1</sup>	
		Salina			

Com relação aos fármacos e desreguladores endócrinos, não existe menção explícita nas resoluções abordadas até aqui. Tais compostos só são abordados de maneira superficial com relação ao descarte nos corpos hídricos na Resolução CONAMA 358/2005. De acordo com essa resolução em seu Art. 11, os efluentes líquidos provenientes dos estabelecimentos prestadores de serviços e saúde, para serem lançados na rede pública de esgoto ou em corpo receptor, devem atender às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes e complementando em seu Art. 22 caput 2, os resíduos referidos (Fármacos e desreguladores endócrinos), quando no estado líquido, podem ser lançados em corpo receptor ou na rede pública de esgoto, desde que atendam respectivamente às diretrizes estabelecidas pelos órgãos ambientais, gestores de recursos hídricos e de saneamento competentes, ou seja, não há regulamentação com relação às concentrações de descarte por falta de dispositivo normativo. Deixando a população e o meio ambiente expostos aos perigos inerentes ao contato com essas substâncias.

A melhor abordagem para se evitar danos ao meio ambiente e a população é a abordagem proativa, baseada no controle da emissão de contaminantes em bacias hidrográficas de forma a proteger os corpos d'água. Para isto, o emprego de técnicas de tratamento de efluente são necessárias.

#### **1.4. Tecnologias de Tratamento**

O tratamento convencional de águas residuárias é uma combinação de processos físicos, químicos e biológicos (PUNMIA *et al.*, 1998; WOODARD, 2001). O tratamento físico engloba fenômenos de natureza física, tais como: gradeamento, peneiramento, sedimentação, floculação, decantação, filtração, osmose reversa, resfriamento, etc. O tratamento químico inclui a aplicação de produtos químicos ou de reações e interações químicas, tais como: coagulação, correção de pH (neutralização), equalização (homogeneização), precipitação, oxidação, redução, adsorção, troca iônica, eletrodialise, desinfecção etc. O tratamento biológico baseia-se em processos biológicos/bioquímicos. Os processos biológicos podem ser aeróbio ou anaeróbio, tais como: lodos ativados, lagoas de estabilização, lagoas aeradas, filtros biológicos, biodiscos, reatores anaeróbios, entre outros (NUNES, 2014; PUNMIA *et al.*, 1998).

A seleção e o sucesso de uma tecnologia em sua maioria dependem da: fonte de poluição, da concentração de poluentes na água, da competição entre íons, dos subprodutos formados durante o processo de tratamento e a necessidade de tratamento secundário,

destinação dos resíduos gerados, *design* e infraestrutura necessária para a ampliação do processo para o processo de tratamento em grande escala (KUMAR, 2013).

O Quadro 1, descreve os processos convencionais mais utilizados que removem múltiplos contaminantes aniônicos sendo resumidas suas vantagens e desvantagens.

**Quadro 1.** Tecnologias de tratamento para remoção de contaminantes aniônicos

<b>Tecnologia de tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Troca seletiva de íons</b> ( <i>Resina de troca iônica</i> )	Efetivo, bem definido com relação a capacidade de remoção, reações rápidas e operação simples, alta regeneração.	Custo das resinas relativamente alto; requer operador de grau de instrução elevado, eficiência afetada por íons interferentes;
<b>Coagulação e coprecipitação</b> ( <i>coagulação com alumínio/ferro, precipitação com calcário</i> )	Reações rápidas, simples operação.	Quantidades de rejeitos tóxicos elevada; a condição do meio a ser tratado influência na eficiência de remoção;
<b>Filtração por membrana</b> ( <i>nanofiltração, osmose reversa</i> )	Bem-definida e alta eficiência de remoção, gera poucos rejeitos sólidos	Incrustação de Membrana comum; altos custos de operação e manutenção
<b>Assimilação biológica</b>	Prático e econômico	Não é adequado dependendo da composição do efluente; requer muitos cuidados com o meio de cultivo;
<b>Adsorção</b> ( <i>zeólitas, sílica gel, carvão ativado, adsorventes naturais</i> )	Grande variedade de poluentes-alvo, simples operação.	Outros íons podem competir e adsorver, a substituição do adsorvente pode ser exaustiva.

Fonte: adaptado de LITO *et al.* (2012) e TUUTIJÄRVI (2013)

Esses métodos de tratamento convencionais visam, sobretudo, remover sólidos de vários tamanhos, matéria orgânica e micro-organismos ou patógenos. No entanto, o surgimento de novos compostos, o amplo uso de novos produtos químicos, fármacos e produtos de higiene pessoal tornou necessária a adoção de novos processos de tratamento. O Quadro 2 descreve esses novos processos, que são aplicados, em geral, após as etapas de tratamento convencional com o intuito de remover múltiplos contaminantes alvo sendo resumidas suas vantagens e desvantagens.

**Quadro 2.** Tecnologias de tratamento para remoção de micropoluentes emergentes.

<b>Tipo</b>	<b>Tecnologia de tratamento</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
<b>Separação por Membrana</b>	<b>Micro ou ultrafiltração</b>	- Aplicável para remover metais e particulados;	- Não é efetivo para remover contaminantes emergentes já que o tamanho dos poros é de 100 a 1000 vezes maior que os micropoluentes;
	<b>Nano filtração</b>	- Aplicável para tratar água salina e efluentes domésticos;	- Alta demanda energética, incrustação da membrana e problemas no descarte da membrana; - Aplicação imitada a alguns fármacos;
	<b>Osmose Reversa</b>	- Aplicável para tratar água salina e efluentes domésticos; - Pode remover vasta gama de micropoluentes emergentes;	- Alta demanda energética, incrustação da membrana e problemas no descarte da membrana; - Natureza do efluente pode afetar a eficiência da remoção;
<b>Processos Biológicos</b>	<b>Reator de Microalga</b>	- Recuperação da biomassa de algas, pode ser usada como fertilizante; - Efluente de alta qualidade e baixo risco de toxicidade aguda associada aos contaminantes emergentes;	- Afetada por condições climáticas; - Muitos micropoluentes não são degradados apropriadamente;
	<b>MBR</b>	- Efetivo na remoção de alguns tipos de poluentes emergentes; - Pequena pegada ecológica;	- Alto consumo de energia e incrustações; - Altos custos com aeração e baixa eficiência da membrana para fármacos;
	<b>Lodo ativado</b>	- Baixos custos operacionais; - Menor capital e custos operacionais se comparado aos POAs;	- Baixas eficiências para fármacos; - Grandes quantidades de lodo contendo contaminantes emergentes;
<b>Processos Oxidativos Avançados</b>	<b>Ozônio</b>	- Grande capacidade de degradação dos contaminantes emergentes na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; - Oxidante seletivo que favorece as propriedades de desinfecção e esterilização;	- Alto consumo energético; Formação de subprodutos oxidativos; - Interferência de captadores de radicais ou varredores de radicais livres;
	<b>Fenton e foto-fenton</b>	- Degradação e mineralização de contaminantes emergentes; - Luz solar pode ser utilizada;	- Problemas em efluentes reais: Diminuição de °OH formando complexos de cloro e sulfato-Fe (III) ou devido à eliminação de °OH formando Cl <sub>2</sub> <sup>°</sup> e SO <sub>4</sub> <sup>°</sup> na presença de íons cloreto e sulfato;
	<b>Fotocatálise (TiO<sub>2</sub>)</b>	- Degradação de contaminantes persistentes; - Baixo preço e estabilidade química do catalisador TiO <sub>2</sub> e fácil recuperação;	- Difícil de tratar grandes volume de águas residuárias; - Custo associado a lâmpadas UV artificiais e eletricidade; - Separação e reuso de partículas fotocatalisadoras em suspensão quando aplicadas em amostras reais

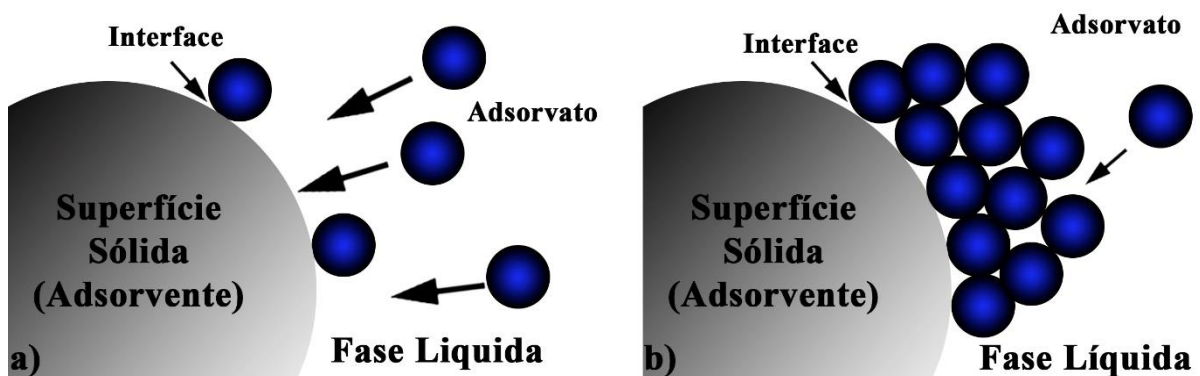
### 1.5. Os Processos Sortivos

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente (seja ele um átomo, íon ou molécula) em uma fase gasosa ou líquida é transferido para uma superfície sólida (Figura 8). O fenômeno foi observado pela primeira vez por C. W. Scheele em 1773 quando gases foram expostos a uma superfície de carbono (MANTELL, 1951; MASSCHELEIN, 1992). Entretanto, o termo adsorção foi introduzido pela primeira vez por Kayser em 1881 para diferenciar a acumulação ocorrente na superfície da penetração intermolecular.

O fenômeno ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (VASQUES, 2008).

A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente. A atração do sólido, em certos casos, é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturação dos sítios ativos ou até que as condições da superfície sejam alteradas, de modo a reduzir as forças de atração (SCHNEIDER, EDUARDO LUIZ, 2008).

**Figura 8.** Acúmulo do adsorvato contido na fase líquida na superfície do adsorvente



Fonte: (PAIXÃO; VIANNA; MARQUES, 2018).

Os dois principais componentes descritos por este processo são chamados de adsorvente e adsorvato. O adsorvato (ion ou molécula em solução) é o material que acumula na interface de uma superfície sólida, que é chamado de adsorvente. Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão por meio da estrutura porosa do material adsorvente. A adsorção física corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. Recebe também o nome de adsorção de Van der Waals (DROGUETT, 1983).

Entretanto, a quimissorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. Mas nem sempre a alteração eletrônica é completa no sentido dos enlaces químicos comuns, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais (DROGUETT, 1983). Com exceção de alguns casos, como a adsorção de H<sub>2</sub> em Ferro, a adsorção química é exotérmica e reversível.

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (MCCAFFERTY, 2015; SCHNEIDER, EDUARDO LUIZ, 2008; VASQUES, 2008).

A adsorção é influenciada e afetada por vários fatores, como (SOUZA, 2008; VASQUES, 2008):

- A Estrutura molecular adsorvente;
- Área superficial específica do adsorvente, distribuição e tamanho dos poros;
- A natureza dos grupos estruturais presentes na superfície do adsorvente;
- A estrutura molecular e carga do adsorvato;
- A característica da fase aquosa: como valor de pH, força iônica e a temperatura;

Segundo Dabrowski (2001), à uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução, até um valor de saturação. Dessa forma podem-se construir curvas de equilíbrio, em termos da quantidade de substância adsorvida por grama de sólido adsorvente, em curvas denominadas Isotermas de adsorção. O uso dos modelos preditos pelas isotermas são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

#### 1.5.1. As isotermas de Adsorção (Equilíbrio de Adsorção)

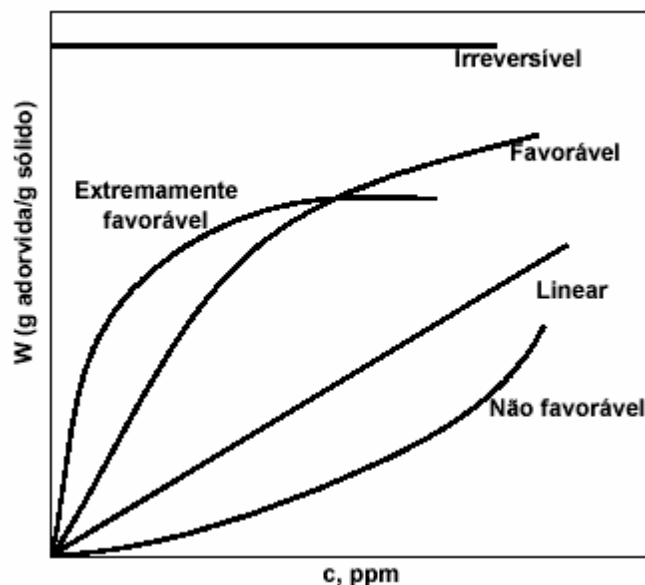
A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (VEGLIÒ; ESPOSITO; REVERBERI, 2003). O cálculo da quantidade de adsorvente capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (YUN *et al.*, 2001).

Para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e temperatura constante até atingir o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, por meio de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos que os representam (LIMONS, 2008).

Na Figura 9 estão representadas as formas mais comuns de isotermas. A isoterma côncava indica comportamento desfavorável para a captação do adsorvato estudado. As isotermas lineares passam pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do líquido. As isotermas convexas são favoráveis, pois maiores quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixa concentração de soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).



**Figura 9.** Formas de Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptado de MCCABE; SMITH; HARRIOT (2005)

A descrição das isotermas se dá a partir das equações empíricas, de forma que suas constantes sejam determinadas de forma experimental. O método usual para a determinação das constantes dos modelos é a linearização da equação que descreve o equilíbrio (WITEK-KROWIAK; SZAFRAN; MODELSKI, 2011). Na literatura existem diversas modelagens para as isotermas de adsorção, destacando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich (VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU; VELAN, 2006), que são as mais usadas. De acordo com Vasques (2008), as isotermas de adsorção indicam:

- como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

#### 1.5.1.1. Modelo de Langmuir

O modelo de Isoterma de Langmuir considera que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente, de forma que ocorre a formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente, apresentando boa concordância com a larga variedade de dados

experimentais (GONÇALVES JÚNIOR; SELZLEIN; NACKE, 2009; VOLESKY; HOLAN, 1995). A equação de Langmuir descreve bem a adsorção física em superfícies sólidas com um tipo de sitio ativo de adsorção (DĄBROWSKI, 2001). A Isoterma de Langmuir é representada pela equação 1, a seguir:

$$Q_{eq} = \frac{QK_L C_{eq}}{1+K_L C_{eq}} \quad (1)$$

Onde:

$Q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente, no equilíbrio;

$Q$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), é relacionada à área do adsorvente;

$K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relacionada à constante de equilíbrio e a energia de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) (LIU, 2006);

$C_{eq}$  é a Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )

A equação pode ser rearranjada e representada pela sua forma linear. As constantes de capacidade máxima de adsorção ( $Q$ ) e de Langmuir ( $K_L$ ) podem ser determinadas pelo coeficiente angular e coeficiente linear da reta, respectivamente (NJOKU *et al.*, 2011) .

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_{eq}}{Q} \quad (2)$$

Onde:

$Q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente, no equilíbrio;

$Q$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ), é relacionada à área do adsorvente;

$K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) relacionada à constante de equilíbrio e a energia de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) (LIU, 2006);

$C_{eq}$  é a Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ )

### 1.5.1.2. Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera que a adsorção ocorre em uma estrutura multicamadas. O modelo não prevê a saturação dos sítios e considera a superfície do adsorvente heterogênea, de forma que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (TAVARES *et al.*, 2003; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008). Indicando assim, que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, em sistemas diluídos (AZIZIAN, 2004). O modelo descreve bem o comportamento de moléculas pequenas em baixas concentrações (DĄBROWSKI, 2001). A equação 3 corresponde à isoterma de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (3)$$

Onde:

$Q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), em equilíbrio;

$K_F$  é a constante de Freundlich, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

$C_{eq}$  é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$n_F$  é a constante de Freundlich, indica a intensidade de adsorção e está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

O modelo matemático de Freundlich pode ser utilizado na forma linear aplicando-se logaritmos a ambos os lados da equação, de forma a obter a seguinte equação linearizada (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008):

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n_F} \log C_{eq} \quad (4)$$

Onde:

$Q_{eq}$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), em equilíbrio;

$K_F$  é a constante de Freundlich, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

$C_{eq}$  é a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$n_F$  é a constante de Freundlich, indica a intensidade de adsorção e está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Desta equação, são obtidos os valores da constante de Freundlich ( $K_F$ ), que indica a intensidade de adsorção, e  $1/n_F$  que informa se a adsorção é um processo favorável ou desfavorável. Quando  $1/n_F$  é menor que 1, a adsorção é considerada favorável (MONTEIRO, 2009).

### 1.5.2. Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos aplicados em processos sortivos são baseados nos modelos cinéticos de transferência de massa das reações químicas. A cinética ou rapidez em que uma reação química ocorre é determinada por fatores como: a natureza dos reagentes, as concentrações iniciais dos reagentes envolvidos na reação, a temperatura, a concentração de espécies interferentes, a superfície de contato. E de forma geral pode é representada pela equação de Gulberg-Waage:

$$\text{Rapidez} = k \cdot [\text{concentração dos reagentes}]^a \quad (5)$$

Onde:

$k$  é a constante que rege a “velocidade” da reação;

$a$  é ordem em que a reação ocorre.

Se o expoente  $a$  for igual a 1, considera-se que a reação é de primeira ordem. Ou seja, quando a concentração dos reagentes se dobra, a rapidez da reação dobra, quando se triplica a concentração dos reagentes, a velocidade triplica, e assim sucessivamente.

Caso o expoente  $a$  seja igual a 2, a reação é considerada de segunda ordem. De modo que se ao duplicar a concentração de reagentes, a velocidade quadruplica, se triplicar a concentração dos reagentes a reação ocorre 9 vezes mais rápida, e assim sucessivamente.

Caso o expoente  $a$  seja igual a 0, a equação é denominada de ordem zero. De modo que a velocidade de reação independe da concentração do reagente.

No entanto, para a avaliação da rapidez do processo de adsorção, a lei de Gulberg-Waage possui limitações (AZIZIAN, 2004). Com relação a cinética de adsorção, outros fatores interferem na rapidez, tais como (DĄBROWSKI, 2001):

- Se a adsorção ocorre em Monocamada e multicamada na superfície do adsorvente;
- Se ocorre a associação de moléculas na superfície;
- A heterogeneidade energética da superfície do adsorvente;
- A Topografia dos sítios de adsorção;
- O grau de difusão superficial do adsorvato;

Sendo assim, surgiram adaptações nas equações da lei cinética, de modo a permitir o estudo da cinética de adsorção, a partir das respostas obtidas nos estudos de equilíbrio (AZIZIAN, 2004). Desse modo, foram desenvolvidos os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular, sendo estes os mais usados como forma de descrever a cinética de adsorção.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química onde a velocidade de adsorção pode ser determinada pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordem (YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). Estes modelos apresentam a quimissorção como etapa de controle da velocidade da reação. O modelo de difusão intraparticular mostra a etapa de difusão interna como determinante da velocidade de reação, oriunda a segunda Lei de Fick (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005).

#### 1.5.2.1. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Modelo de Lagergren)

O modelo cinético de Lagergren foi o primeiro a ser formulado para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO; MCKAY, 2004). Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). Como desvantagem, o modelo se ajusta bem para a faixa de tempo de até 30 min do processo de adsorção, não se ajustando bem para toda a faixa de tempo (AKSU, 2001). O modelo é desenvolvido a partir da equação cinética de primeira ordem, sua forma linear é expressa conforme equação 6:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de adsorvato adsorvidos no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  = quantidade de adsorvato adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em tempos diferentes;

$k_1$  = constante de rapidez do modelo de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo decorrido (min).

A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  em função de  $t$  (HO; MCKAY, 1999).

#### 1.5.2.2. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é descrito por HO & MCKAY (1999), onde o modelo descreve um processo de adsorção de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato. Ao contrário do modelo anterior, o modelo de pseudo-segunda ordem prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001). O modelo é desenvolvido a partir da equação cinética de segunda ordem, sua forma linear é expressa conforme equação 7:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvidos no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ ) em tempos diferentes;

$k_2$  é a constante de rapidez do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$t$  representa o tempo decorrido (min).

Se o processo de adsorção corresponder a uma cinética de pseudo-segunda ordem, o gráfico  $t/q_t$  em função de  $t$ , da equação 7, fornece uma relação linear, pela qual  $q_e$  e  $k_2$  podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, respectivamente.

Segundo HO & MCKAY (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudo-segunda ordem.

### 1.5.2.3. Modelo cinético de difusão intraparticular

O modelo cinético de difusão intraparticular proposto por Weber & Morris (1963), assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intraparticular é a fator que controla as etapas do processo de adsorção (YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). O modelo é expresso pela equação 8:

$$q_e = K_{id}t^{1/2} + C_i \quad (8)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvidos no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_{id}$  é a constante de difusão intraparticular ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ );

$t$  é o tempo decorrido (min);

$C_i$  é a espessura do efeito da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAN *et al.*, 2010).

Se a difusão intraparticular estiver envolvida na adsorção, então um gráfico de  $q_e$  em função de  $t^{1/2}$  resulta em uma relação linear que permite calcular o valor de  $K_{id}$  por meio da inclinação da reta (OZCAN; OZCAN, 2004).

Em muitos estudos, são observados gráficos multilíneares (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2007; KUMAR, 2013; WU; TSENG; JUANG, 2009), esse fato vem sendo atribuído a duas etapas no processo de adsorção:

- 1) Transporte inicial intraparticular do adsorvato controlado por processos de difusão da superfície do adsorvente;
- 2) Difusão lenta do adsorvato a partir do sitio superficial para os poros interiores do material (KUMAR, 2013).

Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intraparticular é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; OZCAN; OZCAN, 2004). Adsorventes que apresentam estrutura porosa, com grande área de superfície e estrutura interna desenvolvida, resultam em difusão intraparticular (BASIBUYUK; FORSTER, 2003).

### 1.5.3. Termodinâmica de Adsorção

Segundo Dadashev (2008), os aspectos termodinâmicos no processo de adsorção foram desenvolvidos por Gibbs. A viabilidade termodinâmica e a natureza do processo de adsorção são avaliadas utilizando três parâmetros termodinâmicos básicos: a energia livre Gibbs para o processo sortivo ( $\Delta G^0_{ads}$ ), a entalpia padrão de adsorção ( $\Delta H^0_{ads}$ ) e o valor padrão de entropia de adsorção ( $\Delta S^0_{ads}$ ).

O valor de  $\Delta G^0_{ads}$  pode ser obtido da equação 9, quando o processo se encontra em equilíbrio:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (9)$$

Onde:

R = constante universal dos gases perfeitos  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = temperatura na escala absoluta (K);

$K_{eq}$  = constante de equilíbrio da reação ( $\text{L mol}^{-1}$ );

A constante  $K_L$  obtida pelo modelo de isoterma de Langmuir tem sido frequentemente considerado como a constante de equilíbrio,  $K_{eq}$ , e utilizada em cálculos da variação da energia livre de Gibbs padrão no processo de adsorção (LIU, 2006).

Os valores de  $\Delta H^0_{ads}$  e  $\Delta S^0_{ads}$  podem ser obtidos a partir da equação de Van't Hoff (equação 10), que estabelece a relação entre  $\ln K_{eq}$ , a entalpia e a entropia de adsorção, quando o processo se encontra em equilíbrio.

$$\ln(k_{eq}^0) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

Onde:

$K_{eq}$  é a constante de equilíbrio da reação;

R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );

T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção em escala absoluta (K);

$\Delta H^0_{ads}$  é a entalpia de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$\Delta S^0_{ads}$  é a entropia de adsorção ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )



Os valores de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  e  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  são obtidos a partir do gráfico  $\ln(k_{eq})$  como função do inverso da temperatura, dessa forma obtém-se uma reta cujo coeficiente angular permite a obtenção da entalpia de adsorção. Dessa forma, o intercepto no eixo das ordenadas permite o cálculo da entropia de adsorção.

A condição de espontaneidade da reação de adsorção pode ser verificada por meio da expressão

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (11)$$

Onde:

$\Delta G_{ads}^{\circ}$  é a energia livre de Gibbs para o processo sortivo ( $J mol^{-1}$ );

$\Delta G_{ads}^{\circ} < 0$  processo é espontâneo,  $\Delta G_{ads}^{\circ} > 0$  processo não é espontâneo.

T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção em escala absoluta (K);

$\Delta H_{ads}^{\circ}$  é a entalpia de adsorção ( $J mol^{-1}$ );

$\Delta S_{ads}^{\circ}$  é a entropia de adsorção ( $J K^{-1} mol^{-1}$ ).

## 1.6. Materiais utilizados como adsorventes

### 1.6.1. Contaminantes Aniônicos

Em certas localidades, areias e solos disponíveis são utilizados para reter contaminantes aniônicos. Contudo, esses materiais eram utilizados com base no conhecimento popular, com alguma eficiência. Estudos realizados durante a última década demonstram a importância de achar materiais disponíveis localmente com uma alta capacidade de remoção destes compostos (WESTHOLM, 2006).

Dessa forma, muitos pesquisadores utilizam esses materiais como “meio filtrante” de reatores seletivos em sistemas construídos em escala de bancada e real (BROGOWSKI; RENMAN, 2004; KWON *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2006). Para contaminantes aniônicos, esses estudos apresentam materiais ricos em Cálcio (Ca), Ferro (Fe) e Alumínio (Al) em sua composição apresentando alto rendimento para remoção de contaminantes aniônicos, como Fosfatos, Sulfatos, Nitratos e Fluoretos, via adsorção ou precipitação. Alguns desses materiais, além de alto rendimento para a remoção desses compostos podem saturar somente depois de

anos de uso (ARIAS; DEL BUBBA; BRIX, 2001). Tornando esses materiais uma solução sustentável se utilizados como material de enchimento desses reatores seletivos (BRIX; ARIAS; DEL BUBBA, 2001).

Vohla et al. (2011) descrevem a remoção de Fosfatos por materiais ricos em Cálcio, tais como os materiais naturais apatitas, dolomitas, calcários, cal, o mineral polonita e conchas com remoções de  $4,76 \text{ mg P L}^{-1}\text{g}^{-1}$ ,  $52,02 \text{ mg P L}^{-1}\text{g}^{-1}$ ,  $7,49 \text{ mgP L}^{-1}\text{g}^{-1}$ ,  $0,682 \text{ mgP L}^{-1}\text{g}^{-1}$ ,  $5,12 \text{ mgP L}^{-1}\text{g}^{-1}$  e  $7,9 \text{ mgP L}^{-1}\text{g}^{-1}$ , respectivamente. O principal mecanismo descrito para a remoção de fósforo por esses materiais ricos em Cálcio é a forte ligação fósforo-cálcio em processos sortivos, sobretudo em pHs acima de 9,0; o segundo mecanismo descrito é relacionado a dissolução de partículas de CaO em meio aquoso seguida de uma precipitação com fósforo e cristalização em tamanhos diminutos. Quanto menor o tamanho das partículas geradas, maior é a superfície disponível para a remoção de P. Esta situação pode levar a um aumento do pH e levar a um aumento no processo de precipitação podendo ocasionar um processo de cimentação do sistema. A redução do pH impacta na eficiência da remoção de fósforo. Outros materiais utilizados para a remoção de fósforo são: a Bauxita, Zeólitas, escória de alto forno, cinzas, pepitas de ferro, sedimentos, Filtra P e Filtralite (VOHLA *et al.*, 2011).

Com relação aos Sulfatos, materiais ricos em Cálcio como a Cal são amplamente utilizados na indústria de mineração para a remoção de Sulfatos nas águas do processo de mineração (FERNANDO *et al.*, 2018). Johnson & Walberg (2005) descrevem a aplicação de cal como uma técnica de alto custo-benefício e para a precipitação de sulfatos. A remoção se dá através da reação da Cal com os sulfatos em solução, precipitando em Gipsita. Tal técnica é bastante eficiente e tem a capacidade de remover grande quantidades de Sulfato, sendo diretamente proporcional a quantidade de Cal aplicada (FERNANDO *et al.*, 2018; JOHNSON; HALLBERG, 2005). Com relação a processos sortivos, os materiais a base de Calcio são pouco utilizados, em virtude da baixa eficiência se comparado a outros materiais amplamente disponíveis como o carvão ativado, madeiras, casca de coco e turfa. Bolan, Syers & Summer relatam a formação de um complexo entra o Calcio e os íons sulfato na superfície do material. O processo envolve a coordenação de um íon  $\text{Ca}^{2+}$  com duas moléculas de sulfato (BOLAN; SYERS; SUMNER, 1993). Outros materiais utilizados são

No tocante ao Nitratos, bentonitas e argilas ricas em cálcio foram utilizadas para remover nitratos com resultados pouco promissores (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011). Xi et al. (2010) não encontraram capacidade de remoção de nitratos para bentonitas e  $0,54 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$  de argila rica em cálcio. Nesse caso, as análises de área superficial não mostraram relação direta entre área superficial e a remoção de nitratos (XI; MALLAVARAPU; NAIDU, 2010).

Entre os materiais mais promissores para a remoção de nitratos destacam-se o compósito de cloreto de zinco com carvão ativado proveniente de casca de coco ( $10,2 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ), materiais a base de quitosana ( $90,7 - 104,0 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ) e seopilita ativada ( $38,16 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ) (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011).

Para os fluoretos, Bhatnagar et al. (2011) descrevem a remoção de fluoreto por vários compostos ricos em cálcio como sendo muito promissora, destacando-se a Cal e o hidróxido de alumínio impregnado por cal e a alumina ativada impregnada com cálcio, com remoções que chegam a  $43,10 \text{ mg F g}^{-1}$  e  $84,03 \text{ mg F g}^{-1}$ ,  $101,0 \text{ mg F g}^{-1}$ , respectivamente. O processo de remoção principal descreve uma combinação de adsorção e precipitação, sendo que o grau de remoção é fortemente dependente da área superficial do material utilizado. As análises de microscopia por força atômica demonstram que adsorção de fluoreto ocorre imediatamente em toda a superfície do material com precipitação de  $\text{CaF}_2$  em pontos específicos onde a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  dissolvido é mais alta, o processo ocorre de forma contínua (TURNER *et al.*, 2014). Outros materiais utilizados para a remoção de fluoretos são a alumina impregnada com manganês, hidróxidos de Fe-Al misturados, hidróxidos duplos calcinados, com remoções de  $10,18 \text{ mg F g}^{-1}$ ,  $91,7 \text{ mg F g}^{-1}$   $213,3 \text{ mg F g}^{-1}$ .

### 1.6.2. Contaminante Emergentes

Para contaminantes emergentes é amplamente utilizado como adsorvente o Carvão ativado. O carvão ativado é um material versátil devido à sua grande área superficial, estrutura microporosa, efeito de adsorção variado, alta capacidade e alto grau de reatividade superficial. Por essas características, a adsorção com carvão ativado é recomendada pela agência de proteção ambiental americana como uma das melhores tecnologias para remoção de contaminantes orgânicos e vem sendo amplamente estudada nos tratamentos que envolvem a matriz água (OKIEL; EL-SAYED; EL-KADY, 2011), sobretudo contaminantes emergentes. Por conta de sua versatilidade, filtros que utilizam carvão ativado como meio filtrante são amplamente utilizados: na remoção de cor, odor, sabor e outros componentes orgânicos e inorgânicos indesejáveis na água; purificação de ar em restaurantes, indústrias química e de processamento de alimentos; purificação de produtos por meio de filtração na indústria alimentícia, química, petroquímica e farmacêutica.

A água contaminada flui pelo leito de carvão ativado, e assim, os poluentes se unem a superfície do carvão ativado. Os carvões ativados podem ser obtidos a partir de materiais carbonáceos como cascas de coco, arroz, nozes, amendoim, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, entre outros.

Com relação a materiais quem tem como estrutura o carbonato de cálcio, não existe menção a respeito da remoção de contaminantes emergentes por parte desses compostos. Sendo uma área inexplorada cientificamente.

### 1.7. O Coral Sol

O nome Coral Sol refere-se às espécies *Tubastraea coccinea* (figura 10) e *Tubastraea tagusensis*, duas espécies de corais azooxantelados da ordem Scleractinia, família Dendrophylliidae, que produzem um exoesqueleto de carbonato de cálcio, na fase Aragonita. Segundo Cairns (2015), estes corais são espécies invasoras da costa brasileira.

**Figura 10.** Coral Sol *Tubastraea coccinea*



Fonte: J. J. Hornung (2011)

O Coral Sol é uma espécie asiática, muito abundante em águas do oceano Índico e do Pacífico. O primeiro registro da espécie na costa brasileira ocorreu na década de 1980, em plataformas de petróleo e gás na Bacia de Campos, norte do estado do Rio de Janeiro (CASTRO; PIRES, 2001) (figura 11). Na década de 90, a espécie foi reportada nos costões rochosos da Baía da Ilha Grande (DE PAULA; CREED, 2004). Hoje, os registros se estendem

aos Estados de São Paulo (MANTELATTO *et al.*, 2011), Espírito Santo, Santa Catarina (SILVA, EDER CARVALHO; BARROS, 2011), Bahia (SAMPAIO; MIRANDA; MAIA-NOGUEIRA, 2012), Sergipe e Ceará (CREED *et al.*, 2016), ao longo de 3000 km de costa, bem como, pelo menos, 20 plataformas de petróleo, navios e boias náuticas (CREED *et al.*, 2016) (figura 12).

A espécie, assim como os humanos, é considerada engenheira de ecossistema, ou seja, criam, modificam e mantêm habitats. Uma vez estabelecido, o Coral Sol altera as funções e a estrutura da comunidade. Além de ser resistentes a substratos específicos e condições de habitat adversas, que podem contribuir para a invasão de novas áreas (CREED; DE PAULA, 2007).

**Figura 11.** Espalhamento do Coral Sol pela costa brasileira em 1990.



Fonte: Mapas obtidos por meio do aplicativo Google Earth.

Estudos recentes têm demonstrado que o Coral Sol tem capacidade de produzir substâncias com propriedades anti-incrustantes e anti-predatórias além de liberar substâncias alelopáticas capazes de provocar a necrose dos tecidos de corais típicos da costa brasileira (LAGES *et al.*, 2010). Estes corais também têm características reprodutivas típicas de espécies



oportunistas, como a alta produção de oócitos, idade de reprodução precoce, curto tempo de incubação do embrião e hermafroditismo (CREED; DE PAULA, 2007). Dessa forma, a espécie constitui uma ameaça, pois promove danos na biodiversidade marinha brasileira, inclusive podendo afetar economicamente as regiões invadidas com a redução de algumas espécies economicamente importantes (ALMEIDA SAÁ *et al.*, 2020).

**Figura 12.** Coral Sol e sua ocupação ao longo da costa brasileira em 2017



*Do lado esquerdo: foto tirada pelo Prof. Joel Creed projeto Coral Sol/BrBio. Lado direito: mapa modificado a partir do Google Earth.*

Atualmente, ações como retirada manual, inoculação de bactérias e vírus específicos estão sendo utilizadas como uma forma de tentar controlar a infestação, no entanto as medidas ainda são vistas como paliativas e com resultados pouco expressivos. Dessa forma, uma alternativa válida para remoção do Coral Sol das águas costeiras brasileiras seria a de atribuir uso ao rejeito do Coral Sol extraído, de modo a tornar essa extração atraente, agregando algum valor ao material extraído e atribuindo a este um possível retorno econômico.

Desse modo, o estudo de remoção de contaminantes aniônicos e micropoluentes emergentes por material proveniente de coral sol, se torna o primeiro passo para a aplicação do material para um uso ambientalmente nobre, dando um fim prático para os resíduos dessa extração que talvez seja em breve tornada obrigatória no Brasil (BRASIL, 2018).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparo Experimental

#### 2.1.1. Preparo da Vidraria

Toda a vidraria utilizada no experimento dos contaminantes aniônicos foi lavada com HCl, e enxaguada com água deionizada, conforme o predito por AWWA (método APHA-4500-P.C.2b.) (APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012).

A utilizada nos ensaios com contaminantes emergentes foi preparada com lavagem em água corrente e seguida por rinsagem de uma sequência de solventes: (1) hexano, (2) água deionizada, (3) metanol, (4) água ultrapura. Depois dessa etapa as vidrarias foram levadas à estufa para a secagem por 1h (70°C).

#### 2.1.2. Preparo do Adsorvente a base de Coral Sol

##### 2.1.2.1. Procedimento de Lavagem do exoesqueleto de Coral Sol

O procedimento de lavagem é baseado nos procedimentos preconizados por Lima & Creed, 2010 (LIMA, CINTIA; CREED, 2010).

Os corais coletados foram lavados para retirada de excesso de material orgânico e submetidos à desidratação em estufas de secagem a 60 °C, durante o período de 72 horas. O material orgânico desidratado foi coletado e descartado como resíduo orgânico. O material resultante, exoesqueleto de Coral Sol, foi então lavado em temperatura ambiente para remoção das impurezas restantes.

Posteriormente, o exoesqueleto de Coral Sol foi submerso em recipientes contendo hipoclorito de sódio 20% (NaClO – 20% m/v) por 48h, de forma que o material seja esterilizado e que o material orgânico ainda aderido seja oxidado, nessa etapa o exoesqueleto se encontra em tonalidade branca. Com posterior submersão em hidróxido de sódio (NaOH-10%) por 12h.

Após esse processo, o coral foi novamente lavado em água fria corrente, desta vez, para a remoção do hipoclorito. O material restante foi submerso novamente, dessa vez em água deionizada a quente, para a solubilização das impurezas restantes. A etapa de lavagem teve por último passo a lavagem do material com água deionizada. O processo de lavagem (a quente e a

frio, alternadamente) foi repetido por 3 vezes, de forma a garantir a remoção de possíveis resquícios de impurezas solúveis (e.g. sal). A figura 13 representa o exoesqueleto de Coral Sol após o procedimento completo de lavagem.

**Figura 13.** Exoesqueleto de Coral Sol após processo de remoção de hipoclorito



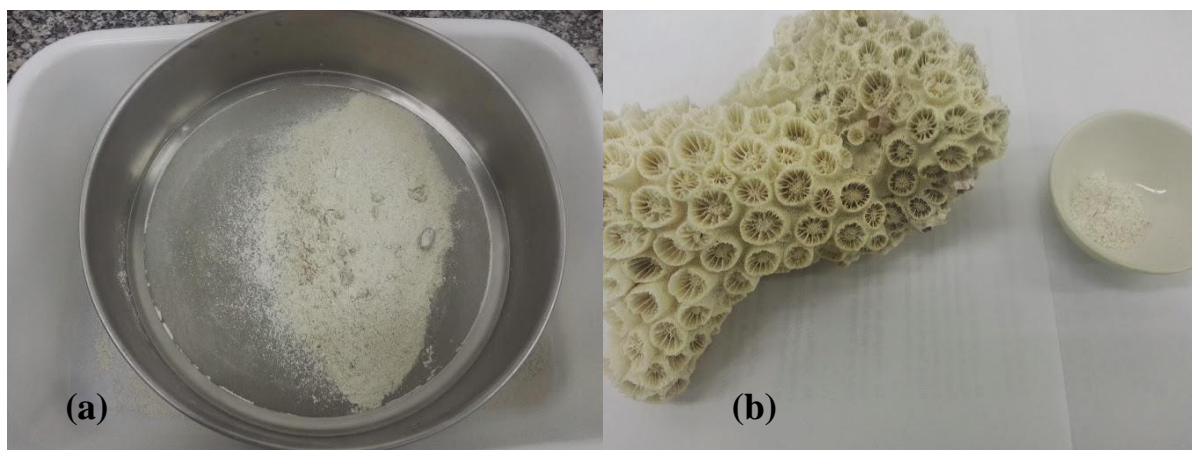
Fonte: O autor, 2016.

#### 2.1.2.2. Moagem do Exoesqueleto de Coral Sol

Após o exoesqueleto de Coral Sol ser lavado, este foi quebrado com o auxílio de um equipamento furadeira com ponta montada abrasiva de alta dureza ou com um equipamento moto esmeril de bancada. Utilizando a ponta abrasiva ou a pedra do esmeril, as frações de Coral Sol obtidas até então foram “lixadas” de modo a se obter um pó de granulometria variada. O pó formado foi então submetido a separação granulométrica em uma peneira de 200 mesh (75  $\mu\text{m}$  de abertura) (Figura 14). A fração utilizada para os ensaios de remoção foi a que transpassou a peneira, ou seja, granulometria menor do que 75  $\mu\text{m}$ .



**Figura 14.** Pó de Coral Sol peneirado



(a) Peneiramento do pó de Coral–Sol; (b) Coral Sol após lavagem e pó peneirado

Fonte: O autor, 2016.

#### 2.1.2.3. Modificações físicas e químicas no exoesqueleto de Coral Sol

O pó de exoesqueleto de Coral Sol obtido foi separado em 2 frações, onde cada fração foi submetida a um tratamento diferente para verificação de comportamento tocante a capacidade de remoção.

- Fração bruta de pó de Coral Sol (CST)

Corresponde à primeira fração obtida. Essa fração não foi submetida a modificações físicas e químicas de modo que o pó obtido após peneiramento foi utilizado “bruto” para os experimentos. Para remoção de eventual resquício de matérias orgânicas, essa fração foi submetida a ação de calor, por meio de forno mufla à 300°C por 2 horas. Desse modo, pretendeu-se verificar o comportamento de remoção de contaminantes aniônicos pelo referido material na fase Aragonita.

- Fração de pó de Coral Sol modificada fisicamente (CSA)

Corresponde à segunda fração de pó de Coral Sol. Essa fração foi submetida a ação de calor, por meio de forno mufla à 700°C por 2 horas. Desse modo, pretendeu-se verificar o comportamento de remoção de fósforo pelo referido material na fase Calcita.

- Fração de pó de Coral Sol modificada quimicamente (CSQ)

Corresponde à segunda fração de pó de Coral Sol. Essa fração foi submetida à ação de calor, por meio de forno mufla à 900°C por 2 horas. Desse modo, pretende-se modificar quimicamente por meio da decomposição do carbonato de cálcio, e utilizar o óxido de cálcio gerado na fase cristalográfica denominada portlandita.

### 2.1.3. Preparo das soluções padrão

#### 2.1.3.1. Preparo das soluções padrão de contaminantes aniônicos

A solução padrão de fósforo, nitrato, sulfato e fluoreto foram preparadas dissolvendo os seus respectivos padrões: Fosfato monobásico de Potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Sigma Aldrich); Nitrato de Sódio ( $\text{NaNO}_3$ , Sigma Aldrich); Sulfato de Potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ , Sigma Aldrich); Fluoreto de Sódio ( $\text{NaF}$ , Sigma Aldrich) em água Milli-Q (Milli-Q Direct 8, Millipore, resistividade  $18.2\text{M}\Omega\text{cm}^{-2}$ ). As soluções de estoque foram preparadas com 100 ppm dos respectivos contaminantes e diluídas apropriadamente de acordo com o predito pelo desenho experimental obtido pelo delineamento composto central rotacional (DCCR). A solução estoque foi armazenada em frasco âmbar à temperatura ambiente. Todas as soluções preparadas foram analisadas quanto à concentração para assegurar que a concentração experimental desejada.

#### 2.1.3.2. Preparo das soluções padrão dos contaminantes emergentes

Os padrões analíticos Sulfametoxazol ( $\geq 98,0\%$ , CAS 723-46-6), Trimetoprim ( $\geq 98,0\%$ , CAS 738-70-5), Ibuprofeno ( $\geq 99,9\%$ , CAS 15687-27-1), Carbamazepina (100%, CAS 298-46-4), Diazepam ( $\geq 99,9\%$ , CAS 439-14-5), Bromazepam ( $\geq 99,9\%$ , CAS 1812-30-2), Clonazepam ( $\geq 99,9\%$ , CAS 1622-61-3), Benzofenona (100%, CAS 119-61-9), Dietilftalato (99,5%, CAS 84-66-2), Bisfenol A (98,7%, CAS 80-05-7), Bisfenol Ad16 (100%, CAS 96210-87-6) Bisfenol S ( $\geq 98,0\%$ , CAS 80-09-1), Bisfenol F ( $\geq 98,0\%$ , CAS 620-92-8), Bisfenol AF ( $\geq 99,0\%$ , CAS 1478-61-1), 17  $\alpha$ -etinil estradiol ( $\geq 99,0\%$ , CAS 57-63-6), 17  $\beta$ -estradiol ( $\geq 98,0\%$ , CAS 50-28-2), Levonorgestrel (100%, CAS 797-63-7) e Estrona ( $\geq 99,0\%$ , CAS 53-16-7) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, preparadas individualmente com dissolução em metanol e estocadas a 10°C.

## 2.2. Caracterização dos Materiais

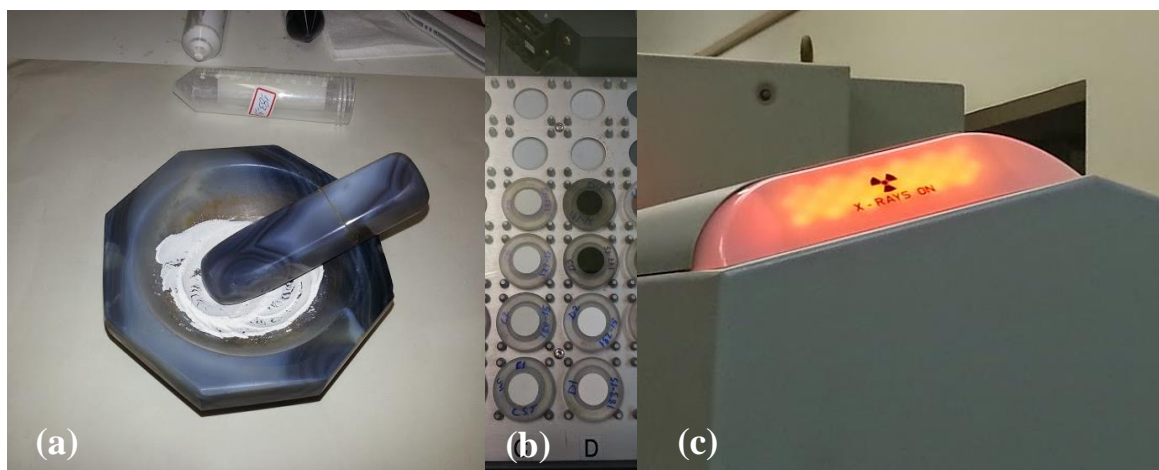
### 2.2.1. Análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação dos grupos funcionais presentes nas amostras, antes e depois do processo de remoção de fosfatos, foi realizada a caracterização das amostras por meio da interpretação dos espectros obtidos por Infravermelho, utilizando um espectrômetro Bruker Vertex 70, na região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas em KBr de 2 mg de amostra. As bandas obtidas foram comparadas a Tabelas existentes na literatura para determinação dos grupos funcionais.

### 2.2.2. Análise por Difratoimetria de Raios-X (DRX)

Para avaliação da composição química e da estrutura cristalina das amostras, antes e após o processo de remoção de contaminantes aniônicos e micropoluentes emergentes, foi realizada a caracterização das amostras por meio da interpretação dos espectros de difração de raio-X, utilizando os difratômetros de raio-X Bruker D4 Endeavor (para fósforo – Figura 16) e Bruker D8 Advance ECO (para os demais contaminantes – Figura 17), do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM. Os espectros foram obtidos por meio de uma faixa  $2\theta$  que variou de  $4^\circ$  a  $80^\circ$ . Os espectros obtidos foram comparados aos espectros existentes no banco de dados dos equipamentos, de modo a caracterizar a composição, estrutura cristalina e fase predominante do material. As amostras foram preparadas com o auxílio de um gral de ágata e um pistilo (figura 15).

**Figura 15.** Preparo das amostras para Análise por Difração de Raios-X (CETEM)



- (a) Desagregação do material utilizando pó gral de ágata e pistilo; (b) amostras preparadas em fila de espera para análise pelo equipamento; (c) equipamento em funcionamento;
- (b) Fonte: O autor, 2016.

**Figura 16.** Difrator de Raio-X Bruker D4 Endeavor em funcionamento (CETEM)



Fonte: O autor, 2016.

**Figura 17.** Difrator de Raio-X Bruker D8 Advance ECO (CETEM)



Fonte: O autor, 2020.

### 2.2.3. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)

Para avaliação dos aspectos morfológicos e estruturais do material, antes e após o processo de remoção de contaminantes aniônicos e micropoluentes emergentes, foram retiradas micrografias com o auxílio dos microscópios eletrônicos de varredura (MEV) FEI Quanta 400 FEG (Figura 18) e TM3030 Plus Hitachi (figura 19), com energia dispersiva de raios-X acoplado (EDX). As amostras foram preparadas com o sistema de revestimento Leica EM ACE200, com revestimento em ouro (para uso no equipamento FEI Quanta 400 FEG) e revestimento em carbono (para uso no equipamento TM3030 Plus Hitachi – figura 36).

**Figura 18.** Microscópio eletrônico de Varredura FEI Quanta 400 FEG (CETEM)



Fonte: O autor, 2016.

**Figura 19.** Sistema de revestimento Leica EM ACE200 e Microscópio eletrônico de varredura TM3030 Plus Hitachi (CETEM)



Fonte: O autor, 2020.



### 2.3. Planejamento Experimental (Otimização utilizando efluentes sintéticos)

Visando à obtenção dos melhores resultados no que diz respeito à remoção dos contaminantes, os estudos de remoção foram realizados sob a ótica da otimização de processos (DoE), utilizando o delineamento composto central rotacional - DCCR, baseado na metodologia de superfície de resposta (MSR) para avaliação dos resultados. Tal metodologia é uma coletânea de técnicas estatísticas e matemáticas muito úteis para: o planejamento de experimentos; a análise dos efeitos das variáveis independentes nas respostas (análises dos efeitos das variáveis isoladamente e os efeitos das interações entre as variáveis nas respostas); o desenvolvimento de modelos de regressão para prever e aperfeiçoar as condições de funcionamento do processo (construção de modelos reais) (MONTGOMERY, 2001; ÖZER *et al.*, 2009; PEZOTI JUNIOR *et al.*, 2014).

Os métodos convencionais mais difundidos e usados (em estudos de adsorção) estudam uma variável por vez, onde é avaliada uma das variáveis estudadas isoladamente em diferentes condições e as demais são fixadas. Posteriormente, o melhor valor encontrado é fixado e as demais variáveis são alteradas até que todas elas sejam consideradas. Este método pode ser usado, no entanto, é bastante ineficiente, pois se existirem interações entre as variáveis, o método pode não encontrar uma solução para o problema experimental por não explorar completamente o espaço de soluções. Além disso, tal metodologia consome muito tempo e exige grande número de experiências para determinação das “respostas ótimas” (ELIBOL, 2002; RODRIGUES, M I; IEMMA, 2009).

As principais vantagens da aplicação da DoE sobre a metodologia tradicional no desenvolvimento de experimentos envolvendo os processos de adsorção são: o número reduzido de ensaios experimentais necessários para avaliar vários fatores e suas interações; redução significativa nos custos para obtenção de um modelo experimental; construção de modelos mais fidedignos a realidade do processo; reduzida variabilidade; possível aumento no rendimento do processo pela ampliação do espaço de soluções (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2002; MONTGOMERY, 2001; RODRIGUES, M I; IEMMA, 2009)

Desse modo, as variáveis independentes que afetam de modo mais relevante o processo de remoção dos contaminantes pelo Coral Sol foram selecionadas para aplicação no DCCR: pH; razão entre adsorvato e adsorvente; e temperatura. As variáveis e faixas escolhidas (Tabelas 5 e 6) para os referidos parâmetros se baseiam nas faixas observadas na literatura em se tratando de efluentes domésticos.

**Tabela 5.** Valores codificados e reais para as variáveis do planejamento experimental para os contaminantes

Contaminante	Variável	Nível				
		-1,68	-1	0	1	1,68
Fósforo	pH	5,4	6	7	8	8,7
	Razão Ads/Adv	0,4	1,25	2,5	3,75	4,6
	Temperatura	23,6	27	32	37	40,4
Nitrato	pH	5,4	6	7	8	8,7
	Razão Ads/Adv	0,0029	0,00375	0,005	0,00625	0,0071
	Temperatura	23,6	27	32	37	40,4
Sulfato	pH	5,4	6	7	8	8,7
	Razão Ads/Adv	0,058	0,075	0,1	0,125	0,142
	Temperatura	23,6	27	32	37	40,4
Fluoreto	pH	5,4	6	7	8	8,7
	Razão Ads/Adv	0,00025	0,00075	0,0015	0,00225	0,00275
	Temperatura	23,6	27	32	37	40,4
Contaminantes Emergentes	pH	5,4	6	7	8	8,7
	Qtidade de adsorvente (mg)	16	50	100	150	184
	Temperatura	23,6	27	32	37	40,4

**Tabela 6.** Relação entre a razão adsorvato/adsorvente e concentração de ortofosfato em solução, usada nos experimentos.

	Variável	Nível				
		-1,68	-1	0	1	1,68
<b>Fósforo</b>	Razão Adsorvato/Adsorvente	0,4	1,25	2,5	3,75	4,6
	Concentração de fósforo (ppm)	1,6	5	10	15	18,4
<b>Nitrato</b>	Razão Adsorvato/Adsorvente	0,0029	0,00375	0,005	0,00625	0,0071
	Concentração de N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	11,6	15	20	25	28,4
<b>Sulfato</b>	Razão Adsorvato/Adsorvente	0,058	0,075	0,1	0,125	0,142
	Concentração de sulfato (ppm)	232	300	400	500	568
<b>Fluoreto</b>	Razão Adsorvato/Adsorvente	0,00025	0,00075	0,0015	0,00225	0,00275
	Concentração de fósforo (ppm)	1	3	6	9	11

As faixas foram escolhidas baseadas nas concentrações padrões de tais contaminantes em efluentes domésticos de acordo com a literatura científica especializada (METCALF & EDDY; TCHOBANOGLOUS, 2016).

Os experimentos foram conduzidos em batelada conforme as condições previstas pela matriz de planejamento do DCCR (Tabela 7). Os estudos em batelada foram conduzidos em agitador orbital (Q 816M20 - 150 rpm/min) utilizando frascos Erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água Milli-Q (condutividade menor que 18,2 MΩ cm<sup>-2</sup>) com concentração de contaminante dissolvida adequada, respeitando a razão adsorvato/adsorvente (Tabelas 5 e 6). No caso dos compostos emergentes, a concentração foi fixada em 100 ppb. A massa de adsorvente foi fixada em 0,4g para os compostos aniônicos e variou de 16 a 184 mg nos contaminantes emergentes.

A concentração de contaminantes foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração final do contaminante em solução após o processo de batelada. Conforme equação 12:

$$[C_{removido}] = [C_{inicial}] - [C_{final}] \quad (12)$$



A quantidade de contaminante removida com relação à massa de material adsorvente foi determinada de acordo com a Equação 13:

$$\frac{C_{removido}(mg)}{Ads_{massa}(Kg)} = \frac{[C_{removido}] \cdot V_{solução}}{ads_{massa}} \quad (13)$$

**Tabela 7.** Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para 3 variáveis independentes, com 4 réplicas no ponto central.

Ensaio	pH	Razão Adv/Ads	Temperatura
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

O planejamento totalizou 18 experimentos incluindo as 4 réplicas no ponto central. Este tipo de planejamento permite a obtenção de modelos matemáticos com parâmetros lineares e quadráticos (múltipla regressão) das variáveis estudadas. São calculados os efeitos principais e de interação das variáveis independentes, os seus respectivos coeficientes para o modelo matemático (equação 14), bem como a análise de variância - ANOVA para determinar a validade do modelo. Após validação por ANOVA, o modelo pode ser avaliado por meio da construção da superfície de resposta.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (14)$$

Onde,  $\beta_0$  é uma constante;  $\beta_i$  é o coeficiente do termo linear;  $\beta_{ij}$  é o coeficiente do termo quadrático;  $\beta_{ij}$  é o termo correspondente ao produto entre os coeficientes das variáveis.

## 2.4. Determinação dos contaminantes aniônicos

### 2.4.1. Análise de Fósforo Total

A determinação de fósforo total em água seguiu o método do Ácido Ascórbico, conforme predito por AWWA (método APHA-4500-P E). Para a análise espectrofotométrica, um espectrofotômetro HACH DR2800 Dr. Lange foi usado, sendo o valor mínimo de detecção  $10 \mu\text{g P L}^{-1}$  e precisão de  $228 \mu\text{g P L}^{-1}$  para procedimentos analíticos.

### 2.4.2. Análise de Nitrato

A determinação de nitrato em água seguiu o método do eletrodo de íon seletivo conforme predito por AWWA (método 4500- $\text{NO}_3^-$ -D). Para tal análise foi utilizado um eletrodo *9707BNWP Nitrate Combination Ion Selective Electrode* (Thermo Scientific Orion) acoplado a um multiparâmetro Órion 5 Star (Método Potenciométrico – APHA 4500 H+B). Para as análises com Coral Sol, as amostras são lidas em  $\text{pH} < 3$ , de modo a remover possíveis interferentes de  $\text{HCO}_3^-$  possivelmente presentes.

### 2.4.3. Análise de Sulfato

A determinação de sulfato foi feita com Kit Hach TNT Plus 864, que utiliza uma adaptação do método Turbidimétrico, predito por AWWA (método APHA-4500- $\text{SO}_4^{2-}$  E). Para a análise espectrofotométrica, um espectrofotômetro HACH DR2800 Dr. Lange foi usado, sendo o valor mínimo de detecção  $1 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ .

### 2.4.4. Análise de Fluoreto

A determinação de fluoreto em água seguiu o método do eletrodo de íon seletivo conforme predito por AWWA (método 4500- $\text{F}^-$ -C). Para tal análise foi utilizado um eletrodo *9609BNWP Orion Fluoride Electrode* (Thermo Scientific Orion) acoplado a um multiparâmetro Órion 5 Star (Método potenciométrico – APHA 4500 H+B).

## 2.5. Determinação de Contaminantes Emergentes

### 2.5.1. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MELLD)

Visando extrair e concentrar os contaminantes existentes nas amostras complexas de efluentes após o tratamento (ver item 2.5.5), foi aplicada a técnica de micro extração líquido-líquido dispersiva (MELLD). Esta é uma técnica versátil, barata e ambientalmente limpa, se comparada as técnicas mais usadas (ex. Extração em fase sólida) (BERIJANI *et al.*, 2006; REZAAEE *et al.*, 2006). A técnica foi otimizada por meio de técnicas de desenho experimental e os ensaios foram conduzidos aplicando as condições preditas nas Tabelas 8 e 9. Seguindo os seguintes passos:

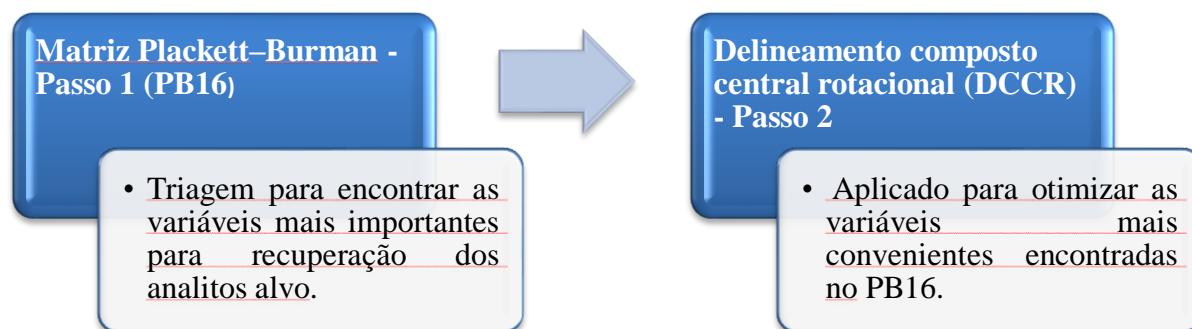
- 1) O pH da amostra foi ajustado antes da análise para garantir que as condições adequadas de extração fossem atendidas;
- 2) A quantidade necessária de sal foi adicionada para ajustar a salinidade;
- 3) A quantidade estabelecida de amostra foi colocada em um tudo de ensaio de vidro de 15 mL com fundo cônico;
- 4) Adicionou-se a quantidade estabelecida do respectivo solvente dispersante;
- 5) Foi adicionada a quantidade estabelecido do respectivo solvente extrator;
- 6) A amostra com solvente foi misturada em um misturador vórtex (VM 1300, Vixar) durante o tempo estabelecido;
- 7) A amostra foi inserida em um banho sonificador (1400A, Unique), quando necessário;
- 8) A amostra foi inserida em banho de gelo durante o período estabelecido pelo desenho experimental;
- 9) A mistura foi centrifugada por 15 min a 4000 rpm (5810R, Eppendorf);
- 10) A fase orgânica sedimentada foi retirada com uma micropipeta;
- 11) O extrato foi evaporado suavemente em fluxo de nitrogênio em temperatura ambiente e foi reconstituído em 100  $\mu$ L de uma solução MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1) (fase móvel aplicada no método cromatográfico) e injetado no UPLC para análise.

### 2.5.2. Desenho Experimental

A avaliação e seleção de variáveis e condições consideradas relevantes para a otimização da MELLD foram avaliadas a partir da construção de uma matriz Plackett-Burman

(PB) (PLACKETT; BURMAN, 1946), seguida por um Delineamento composto central rotacional (DCCR) combinado com a função de desejabilidade para otimização (RODRIGUES, MARIA ISABEL; IEMMA, 2014). As matrizes foram construídas e analisadas com o apoio dos softwares Protimiza Experimental Design e Minitab 19, Versão Windows.

**Figura 20.** Estratégia de Otimização da MELLD



Fonte: O autor, 2020.

A primeira matriz (PB16) foi construída usando 10 variáveis independentes para otimizar o processo, resultando em 19 ensaios, com triplicado nos pontos centrais (Tabela 8). As seguintes variáveis independentes foram incluídas nos níveis máximo e mínimo obtidos na revisão bibliográfica da literatura especializada (ALSHANA *et al.*, 2013; CAMPILLO *et al.*, 2017; CHEN, WEI *et al.*, 2016; ROCHA *et al.*, 2016; VELA-SORIA *et al.*, 2014; ZHANG, YUFENG; LEE, 2012; ZHAO *et al.*, 2016): Solvente Extrator (SE); Solvente Dispersivo (SD); Volume de solvente extrator (VSE); Volume de solvente dispersivo (VSD); Volume de amostra (VA); pH; adição de sal (AS); tempo de mistura de vórtex (TMV); Sonificação (SON) e Banho de gelo (BG) (tabela 8).

Finalmente, um Delineamento composto central rotacional baseado na Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) foi aplicado em conjunto com a função desejabilidade (BOX; WILSON, 1951) para otimizar as variáveis mais relevantes encontradas na etapa PB16. Os experimentos foram conduzidos conforme as condições previstas pela matriz de planejamento do DCCR (Tabela 9).

A aplicação da função desejabilidade avaliou qual combinação de variáveis satisfaz as metas definidas para as respostas, nesse caso recuperação de 60-115% na faixa de 10 ppb (AOAC, 2011; EPA, 1992; INMETRO, 2007) para o maior número de compostos alvo. A desejabilidade tem uma faixa de zero a um, onde o valor (1,0) representa o caso ideal e o valor (0,0) indica que uma ou mais respostas estão fora dos seus limites aceitáveis.

**Tabela 8.** Matriz Plackett-Burman (PB16) decodificada - Passo 1.

Ensaio	SD	SE	VSD ( $\mu\text{L}$ )	VSE ( $\mu\text{L}$ )	VA (mL)	pH	AS (%)	TMV (s)	SON (min)	BG (min)
1	Acetonitrila	Clorofórmio	500	500	8	4	0	60	5	0
2	Acetonitrila	Diclorometano	500	500	5	11	0	0	5	15
3	Acetonitrila	Diclorometano	1000	500	5	4	5	0	0	15
4	Acetonitrila	Diclorometano	1000	1000	5	4	0	60	0	0
5	Acetona	Diclorometano	1000	1000	8	4	0	0	5	0
6	Acetonitrila	Clorofórmio	1000	1000	8	11	0	0	0	15
7	Acetona	Diclorometano	500	1000	8	11	5	0	0	0
8	Acetonitrila	Clorofórmio	1000	500	8	11	5	60	0	0
9	Acetonitrila	Diclorometano	500	1000	5	11	5	60	5	0
10	Acetona	Diclorometano	1000	500	8	4	5	60	5	15
11	Acetona	Clorofórmio	1000	1000	5	11	0	60	5	15
12	Acetonitrila	Clorofórmio	500	1000	8	4	5	0	5	15
13	Acetona	Diclorometano	500	500	8	11	0	60	0	15
14	Acetona	Clorofórmio	1000	500	5	11	5	0	5	0
15	Acetona	Clorofórmio	500	1000	5	4	5	60	0	15
16	Acetona	Clorofórmio	500	500	5	4	0	0	0	0
17	Acet/ACN	Clorof/Dicl	750	750	6,5	7,5	2,5	30	2,5	7,5
18	Acet/ACN	Clorof/Dicl	750	750	6,5	7,5	2,5	30	2,5	7,5
19	Acet/ACN	Clorof/Dicl	750	750	6,5	7,5	2,5	30	2,5	7,5
20	Acet/ACN	Clorof/Dicl	750	750	6,5	7,5	2,5	30	2,5	7,5

**Tabela 9.** Matriz do Planejamento Experimental (DCCR) para o DLLME

Ensaio	Vol. Amostra	pH	AS
1	5	7	0,6
2	8	7	0,6
3	5	11	0,6
4	8	11	0,6
5	5	7	2,4
6	8	7	2,4
7	5	11	2,4
8	8	11	2,4
9	3,98	9	1,5
10	9,02	9	1,5
11	6,5	5,64	1,5
12	6,5	12,36	1,5
13	6,5	9	0
14	6,5	9	3,0
15	6,5	9	1,5
16	6,5	9	1,5
17	6,5	9	1,5
18	6,5	9	1,5

### 2.5.3. Análise Cromatográfica e Físico-química

Os analitos foram identificados e quantificados por Cromatografia Líquida de Alta Performance (UPLC), sistema WATERS ACQUITY®, acoplado ao espectrômetro de massa *in tandem* Xevo TQD®, Quadrupolo (UPLC-MS / MS Waters) (figura 21). A coluna utilizada foi ACQUITY UPLC® BEH C18, 1,7  $\mu\text{m}$ , 2,1x50 mm (Waters) a 50 °C, com vazão de 0,4 mL min<sup>-1</sup> e as fases móveis A (água ultrapura) e B (metanol), ambas com 0,01 % de hidróxido de amônio. O volume de injeção foi de 5  $\mu\text{L}$  e tempo de execução de 8 min, no modo gradiente, com condição inicial de 90% da fase A até 4 min, sendo reduzido para 1% dessa fase até 5 min e, finalmente, retornando e permanecendo no estado inicial até o final da execução. A fonte de ionização por eletrospray (eletronebulização - ESI) para o detector de massas (MS) foi operada em ambos os modos (negativo e positivo) com monitoramento de reação múltipla (MRM). A tensão capilar foi de  $\pm 3,2$  kV (com sinal dependendo do modo de ionização). As temperaturas da fonte e da dessolvatação foram de 150 °C e 600 °C, respectivamente. O nitrogênio (N<sub>2</sub>) foi utilizado como gás de cone e de dessolvatação (150 e 1100 L h<sup>-1</sup>, respectivamente). O argônio (Ar) foi usado como gás de colisão no detector MS/MS (0,15 mL min<sup>-1</sup>). Para cada analito, duas transições (confirmação e quantificação) foram usadas para identificação, de acordo com a tensão do cone e a energia de colisão otimizadas para máxima intensidade. Os parâmetros do detector estão listados na Tabela 10. Os dados foram processados pelo software Mass Lynx v 4.1 (Waters).

**Figura 21.** UPLC-MS-MS TQD® Xevo da Waters do LABIFI-UERJ



Fonte: O autor, 2016.

**Tabela 10.** Parâmetros otimizados do detector MS/MS para os analitos estudados

Composto	Modo de ionização (ESI**)	Precursor (m/z)	Quantificação			Confirmação		
			Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)	Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)
Diazepam	+	285,0	193,0	32	55	154,0	26	55
Bromazepam	+	316,0	209,0	26	50	261,0	25	50
						288,0	21	50
Clonazepam	+	316,0	270,0	25	55	241,0	32	55
						214,0	35	55
Sulfametoxazol	+	254,0	92,0	30	40	156,0	15	40
Dietilftalato	+	223,1	149,0	20	20	177,0	10	20
Benzofenona	+	183,0	105,0	30	32	77,00	15	32
Trimetoprim	+	291,3	231,3	25	50	261,3	25	50
Levonorgestrel	+	313,0	109,0	26	40	245,0	18	40
Ibuprofeno	-	205,1	261,1	6	20	X	X	X
Bisfenol A	-	227,0	212,0	18	45	133,0	25	45
Bisfenol F	-	199,0	93,0	20	35	105,0	18	35
Bisfenol AF	-	334,9	265,0	25	35	197,0	30	35
Bisfenol S	-	249,0	108,0	25	35	159,0	25	35
BPA <sub>d16</sub>	-	241,3	223,3	19	45	142,3	25	45
17- $\alpha$ etinilestradiol	-	295,0	145,0	43	60	159,0	33	60
17- $\beta$ estradiol	-	271,3	183,1	38	65	X	X	X
Estrona	-	269,2	145,0	65	36	143,0	65	48
Carbamazepina	+	237,0	194,0	11	35	192,0	11	35

\*EC: Energia de colisão; \*\*ESI: Ionização por *electrospray*

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi quantificado com um analisador de carbono orgânico total (TOC-V CPN, Shimadzu) e as porções filtradas das amostras foram usadas para análise.

A salinidade foi medida com o auxílio de um refratômetro portátil (REF 211, Nova Instruments).

#### 2.5.4. Validação do método

A metodologia para a análise cromatográfica em fase líquida foi validada utilizando parâmetros de linearidade, faixa linear, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), limite de detecção do método (LDM), limite de quantificação do método (LQM), acurácia (recuperação – REC %), precisão (desvio padrão relativo – DPR %) e efeito de matriz (ICH, 2005). As curvas de calibração foram construídas por regressão linear da razão entre a área de cada composto com seus respectivos padrões e a concentração do analito, usando solução metanol:água (1:1) como solvente. A recuperação (REC %) e o efeito de matriz (EM %) foram avaliados por meio de três conjuntos de amostras (eq. 15 e 16): o primeiro consistindo em substância pura padrão (C1); o segundo preparado em matriz do efluente extraído e fortificado após extração (C2); e o terceiro em matriz do efluente extraído fortificado antes da extração (C3) (B. K. MATUSZEWSKI; M. L. CONSTANZER; CHAVEZ-ENG, 2003).

$$Rec\% = \left( \frac{C3_{area}}{C2_{area}} \right) \times 100 \quad (15)$$

$$ME\% = \left( \frac{C2_{area}}{C1_{area}} \right) \times 100 \quad (16)$$



### 2.5.5. Aplicação da MELLD em amostras complexas

Foram coletadas amostras de efluente tratado, proveniente de estação de tratamento de esgoto municipal localizada na cidade do Rio de Janeiro, com tratamento preliminar, primário e secundário (biológico). Os procedimentos de amostragem, transporte e armazenamento seguiu os métodos padrão de coleta e preservação de amostras (APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2012; CETESB - ANA, 2011). As amostras foram filtradas em uma membrana de filtro de fibra de vidro (0,2-0,6  $\mu\text{m}$ ). Um padrão interno de BPA<sub>d16</sub> foi adicionado em todas as amostras, com o intuito de mitigar os efeitos da supressão iônica ou do aumento superestimado do sinal. Visando garantir que a amostra contenha os analitos-alvo, essa foi dopada para tenha uma quantidade mínimo de 50 ppb inicial dos analitos. As amostras filtradas foram tratadas com coral sol para avaliação da remoção de contaminantes emergentes.

## 2.6. **Ajuste de pH**

Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas as soluções 0,1 N de hidróxido de sódio e 0,1 N de ácido clorídrico. O ajuste foi feito utilizando multiparâmetro Órion 5 Star (Método Potenciométrico – APHA 4500 H+B).

## 2.7. **Cinética de Remoção de Contaminantes**

Após obtenção do modelo otimizado para a remoção dos contaminantes procederam-se ensaios para avaliação Cinética de remoção dos contaminantes aniônicos. Dessa forma, o ensaio onde foi encontrado o maior valor de contaminante removido foi repetido. De modo geral, para cada contaminante a repetição ocorreu em 14 Erlenmeyers: 12 numerados de 1 a 12, de 125 mL contendo 50 mL de solução de contaminante inerente ao predito pela matriz experimental; adicionando-se mais 2 controles experimentais, o primeiro sem a adição de coral e o segundo sem a adição de contaminante. Após início da batelada, foram removidas alíquotas da solução de contaminante, procedendo-se com a análise para determinação das concentrações no tempo requerido. Cada Erlenmeyer numerado correspondeu a um incremento de tempo correspondente à sua análise. As alíquotas foram retiradas sucessivamente em cada Erlenmeyer, até completar o tempo almejado de batelada (finalizando no Erlenmeyer 12). O ensaio foi repetido 3 vezes. Desse modo, obteve-se as condições necessárias para adequação dos resultados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e difusão intraparticular.

## 2.8. Equilíbrio de Remoção de Contaminantes

Após obtenção do modelo otimizado e do tempo necessário para o equilíbrio de remoção dos contaminantes procederam-se ensaios para avaliação do Equilíbrio de remoção de contaminantes. De tal modo, fixam-se todas as variáveis dos respectivos modelos otimizados obtidos, exceto pela concentração de contaminante. Assim, em Erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL de soluções de contaminante com concentrações que variavam de acordo com o comportamento apresentado por cada analito, colocando as respectivas soluções em contato com 400 mg de material usado como adsorvente. Após o período de equilíbrio, a concentração de contaminante foi analisada. No experimento envolvendo os contaminantes emergentes, a quantidade de adsorvente utilizado foi de 50 mg.

Desse modo, obteve-se as isotermas de remoção para cada contaminante, com linearização matemática para adequação aos modelos de Langmuir e Freundlich.

## 2.9. Termodinâmica de Remoção de Fósforo

A influência da temperatura no processo de adsorção foi avaliada em cinco condições de temperatura (25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C) a partir do ensaio onde foi encontrado a maior remoção de ortofosfato. A repetição ocorreu em Erlenmeyer de 125 mL contendo 50 mL de solução de ortofosfato inerente ao predito pela matriz experimental. Após o período de equilíbrio, a concentração de fósforo foi analisada e a partir dos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo. Para isso foram calculadas a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) de remoção de fósforo.

Este ensaio só foi realizado para o contaminante fósforo.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste item estão apresentados os resultados e discussões do estudo da remoção de contaminantes aniônico em matriz aquosa, em experimentos de bancada, a partir do adsorvente Coral Sol, além dos estudos conduzidos de extração, concentração e quantificação de micropoluentes emergentes em matriz complexa real e posterior ensaio de remoção desses micropoluentes.

Para tal, conduziram-se primeiramente os ensaios iniciais de caracterização das frações de Coral Sol utilizadas como material adsorvente comuns a todos os ensaios de remoção de contaminantes, utilizando-se técnicas de FTIR, DRX e MEV-EDS.

Em um segundo momento, são apresentados os resultados para contaminantes aniônicos, sendo separados em: otimização do processo de remoção, caracterização do material após os ensaios de remoção, estudos de equilíbrio, cinética e termodinâmica (apenas para fósforo), e por fim, um estudo em efluente real em escala de bancada.

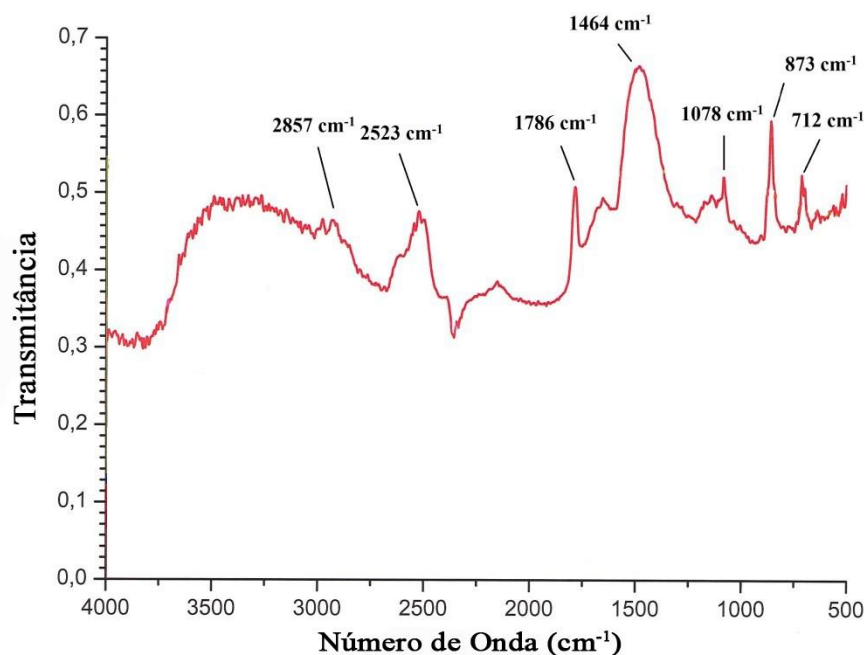
Por fim, são apresentados os resultados relacionados aos micropoluentes emergentes. Tais resultados estão separados em: Ensaio de viabilidade de utilização da MELLD, otimização da MELLD para 18 compostos, validações de metodologia de extração, otimização de processo de remoção, caracterização do material após o processo de remoção, estudos de cinética e equilíbrio em condições de efluente real em escala de bancada.

#### **3.1. Caracterização dos adsorventes antes do processo de remoção dos contaminante.**

##### **3.1.1. Caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na composição química do material precursor dos adsorventes gerados a partir do Coral Sol, uma amostra bruta do exoesqueleto de coral sol (CST) foi submetida a análise por infravermelho (Figura 22).

**Figura 22.** Espectro na Região do Infravermelho da fração bruta do pó de Coral Sol (CST)



Fonte: O autor, 2016.

As atribuições dos modos vibracionais observadas no espectro de infravermelho na amostra CST, foram as seguintes:

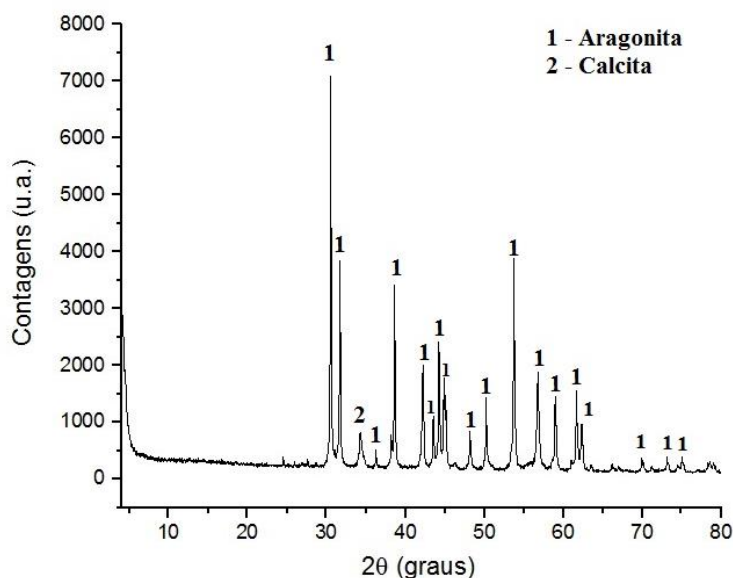
- Deformações angulares no plano  $\delta d$  (OCO) em  $712 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Deformações angulares fora do plano  $\gamma(\text{CO}_3)$  em  $873 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Estiramento simétrico (aragonita) vs (CO) em  $1078 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Estiramento antissimétrico  $\nu_{as}(\text{CO})$  em  $1464 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Banda de absorção para aragonita em  $1786 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Banda de absorção para  $\text{HCO}_3^-$  em  $2523 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Estiramento antissimétrico  $\nu_{as}(\text{CO})$  em  $1420 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Banda de absorção para CH de  $2850$  e  $2920 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Estiramento OH (água) próximas a  $3400 \text{ cm}^{-1}$ .

Todas as bandas encontradas estão relacionadas ao grupo dos carbonatos. O que configura um forte indício para que o material seja composto por carbonato de cálcio, composição química esperada para o exoesqueleto da espécie.

### 3.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

De forma a analisar a estrutura cristalográfica do referido material (a forma pela qual os átomos se unem para formar a rede cristalina), os materiais foram submetidos a análise por técnica de difração de Raios-X. O difratograma dos adsorventes CST e CSA são mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente:

**Figura 23.** Espectro de Raios-X da Fração Bruta de Exoesqueleto de Coral Sol (CST)



Fonte: O autor, 2016.

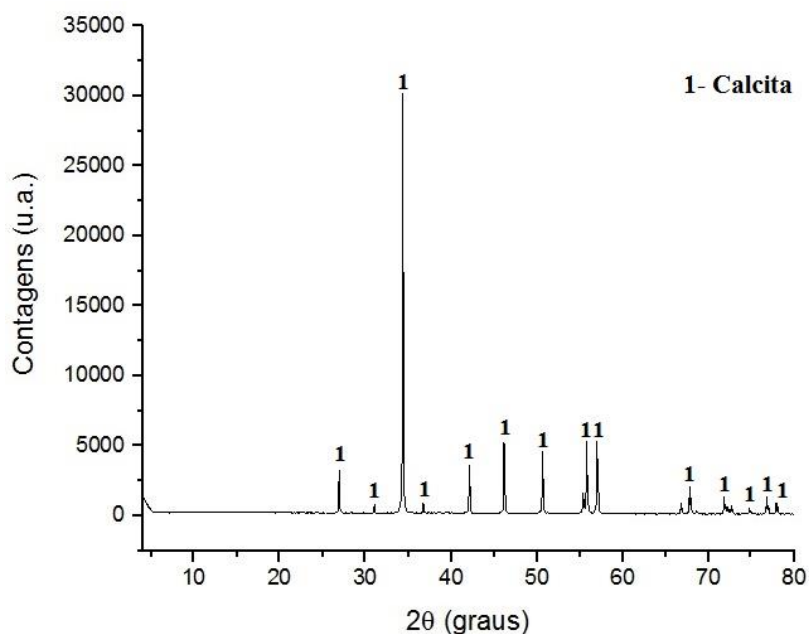
O espectro de Raios-X, confirma os resultados preditos pelo FTIR para o material CST. Segundo o banco de dados do equipamento utilizado (difratômetro de raio-X Bruker D4 Endeavor), o material é composto por Carbonato de Cálcio, na fase predominante Aragonita, ou seja, carbonatos de cálcio que se ligam de forma ortorrômbica.

O material CSA, corresponde à fração de Coral Sol que foi submetida a temperatura de 700 °C por 2 horas em forno mufla. O difratograma do referido material (Figura 41) indica uma mudança completa na fase predominante na formação cristalina do Carbonato de Cálcio. Segundo o banco de dados do equipamento utilizado, o material é composto por Carbonato de Cálcio, na fase predominante Calcita, ou seja, carbonatos de cálcio que se ligam de forma trigonal romboédrica. Desse modo, observa-se que o material não mudou quimicamente, apenas fisicamente.

O material CSQ, corresponde a fração de Coral Sol que foi submetida a temperatura de 900 °C por 2 horas em forno mufla. O espectrograma do referido material (Figura 25) indica uma mudança química quase completa. O material ainda contém Carbonato de Cálcio na fase

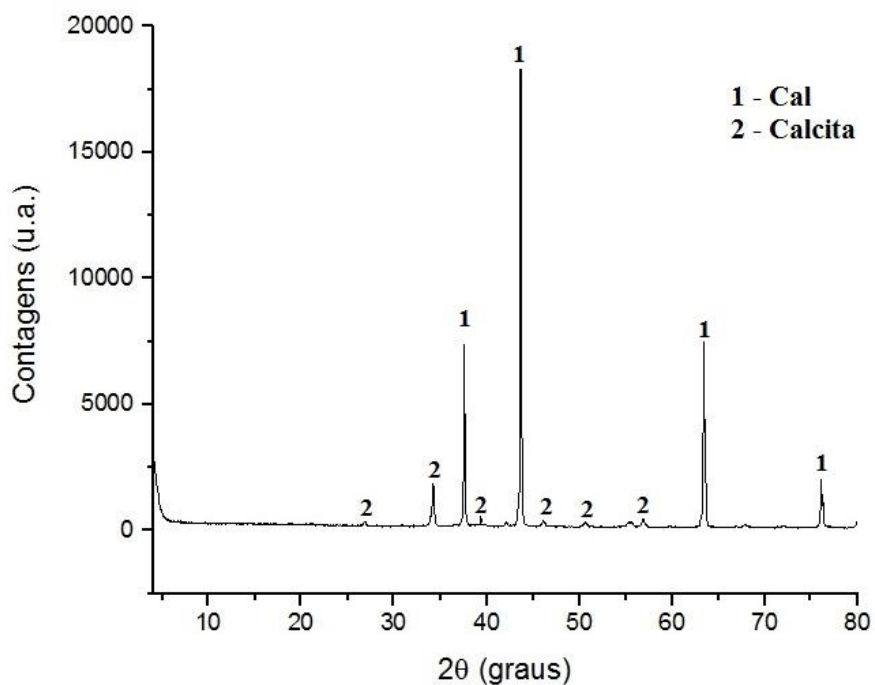
calcita, no entanto o material resultante é predominantemente composto por Óxido de Cálcio (CaO).

**Figura 24.** Espectro de Raios-X da Fração de Exoesqueleto de Coral Sol modificada Fisicamente (CSA)



Fonte: O autor, 2016.

**Figura 25.** Espectro de Raio-X da Fração de Exoesqueleto de Coral Sol modificada quimicamente (CSQ)



Fonte: O autor, 2016.

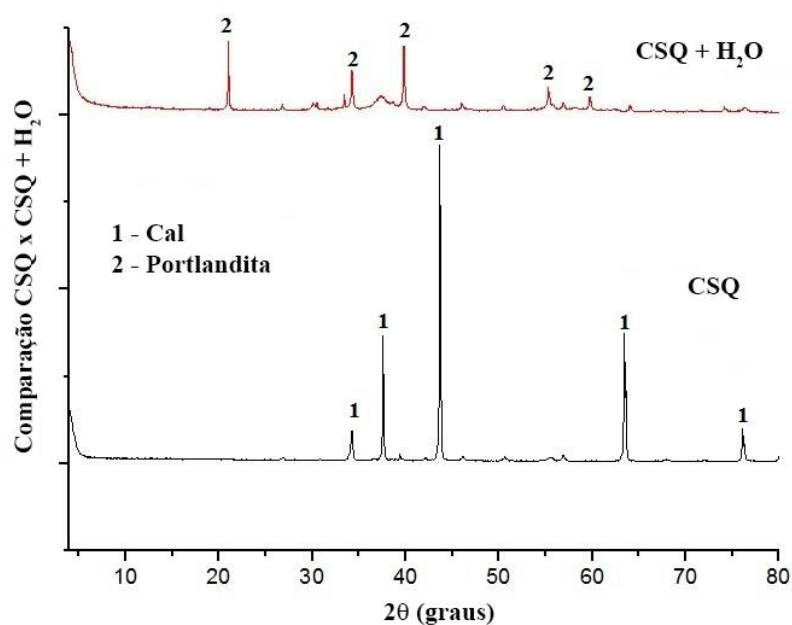
Tal mudança é resultado da decomposição do Carbonato de Cálcio a temperaturas acima de 750 °C, onde é liberado o gás carbônico (equação 17), sendo o material resultante o óxido de cálcio (HALIKIA *et al.*, 2001).



Em solução aquosa, o material CSQ se modifica quimicamente mais uma vez, o óxido de cálcio reage com a água formando cristais de Hidróxido de Cálcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  (equação 18) na fase cristalográfica denominada Portlandita (Figura 26).



**Figura 26.** Modificação do Espectro de Raio-X da Fração de Exoesqueleto de Coral Sol modificada quimicamente (CSQ) após contato com solução aquosa

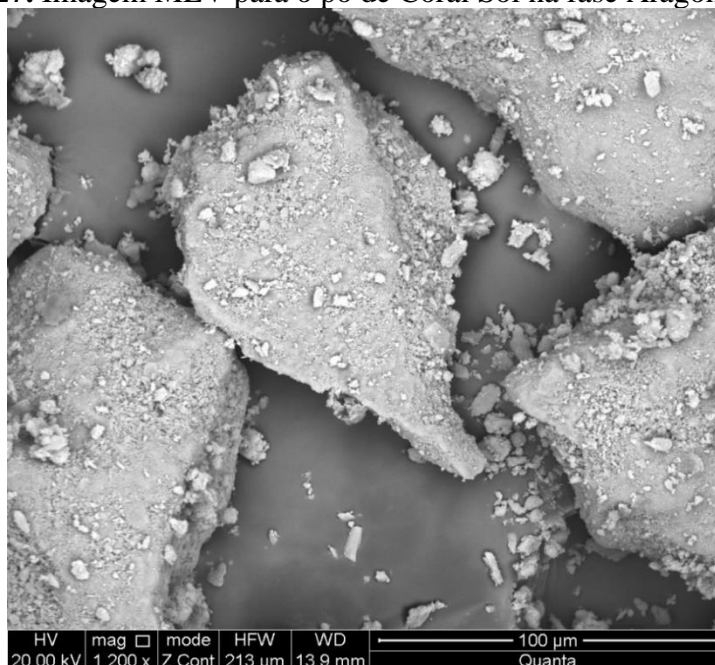


Fonte: O autor, 2016.

### 3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva por raios X (MEV-EDX)

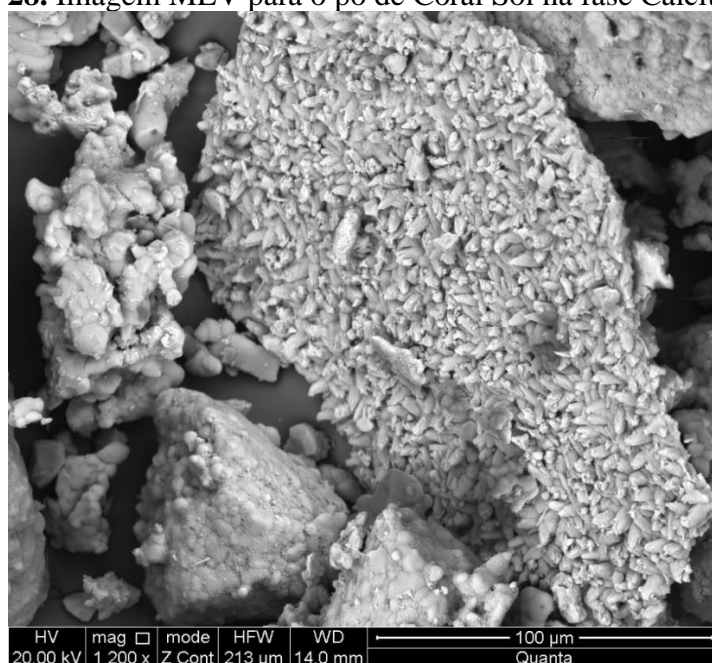
Por fim, os materiais foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de energia dispersiva por Raios-X (EDX).

**Figura 27.** Imagem MEV para o pó de Coral Sol na fase Aragonita (CST)



Fonte: O autor, 2016.

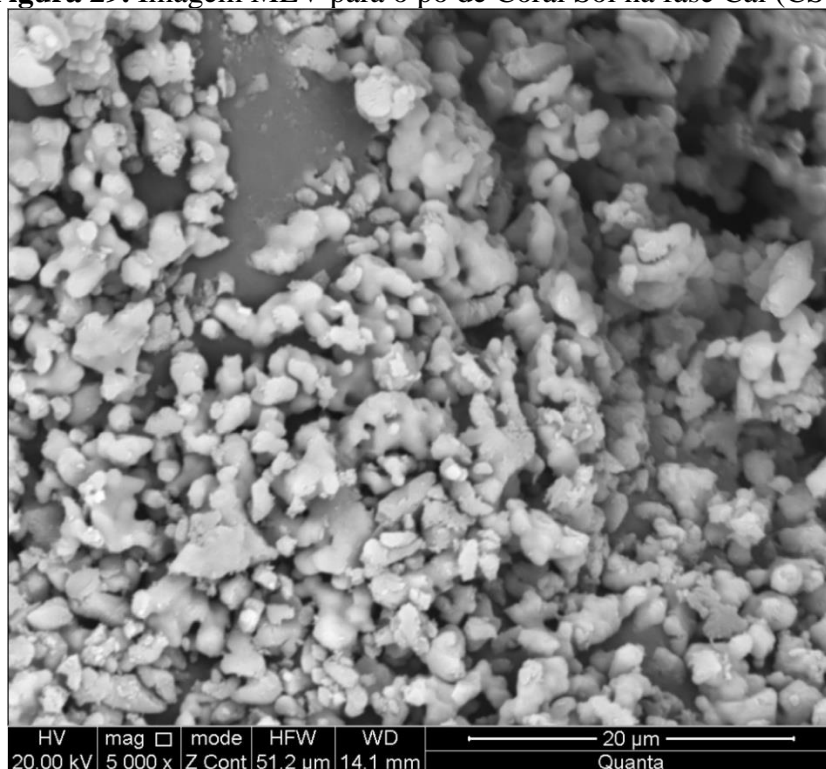
**Figura 28.** Imagem MEV para o pó de Coral Sol na fase Calcita (CSA)



Fonte: O autor, 2016.

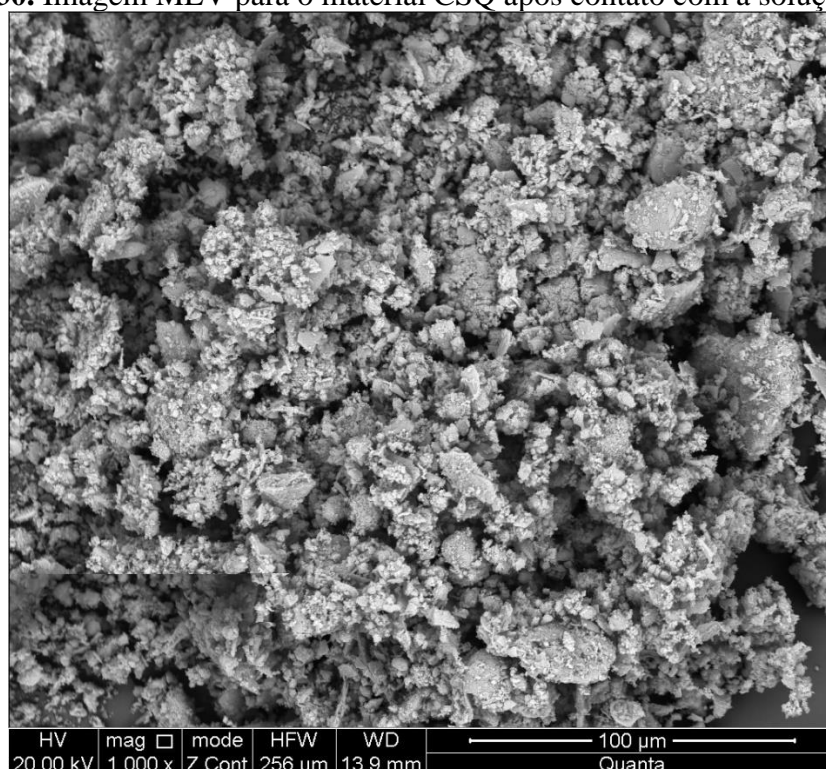


**Figura 29.** Imagem MEV para o pó de Coral Sol na fase Cal (CSQ)



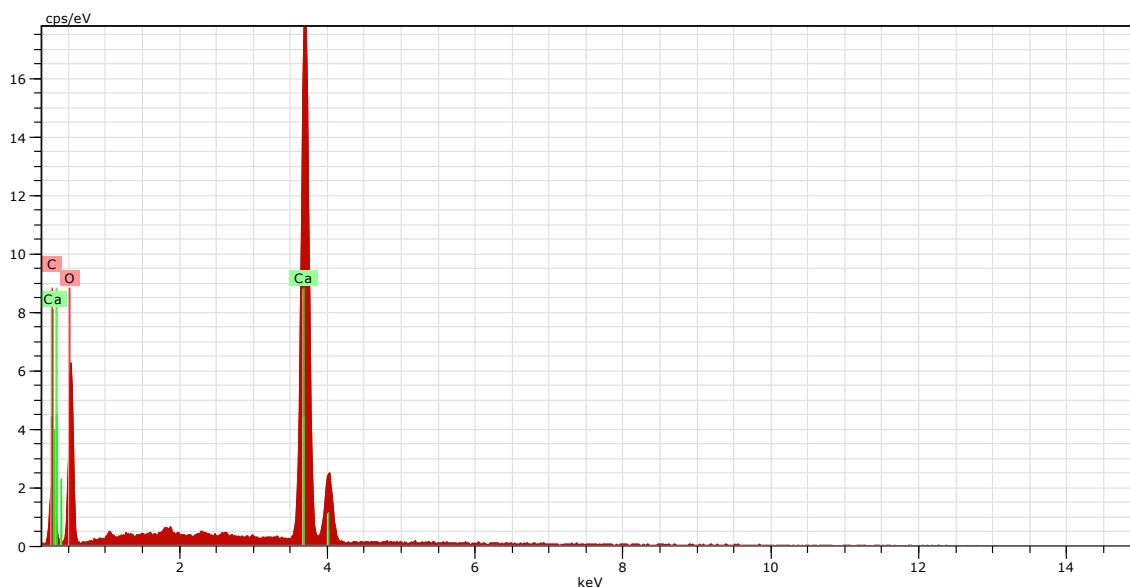
Fonte: O autor, 2016.

**Figura 30.** Imagem MEV para o material CSQ após contato com a solução aquosa



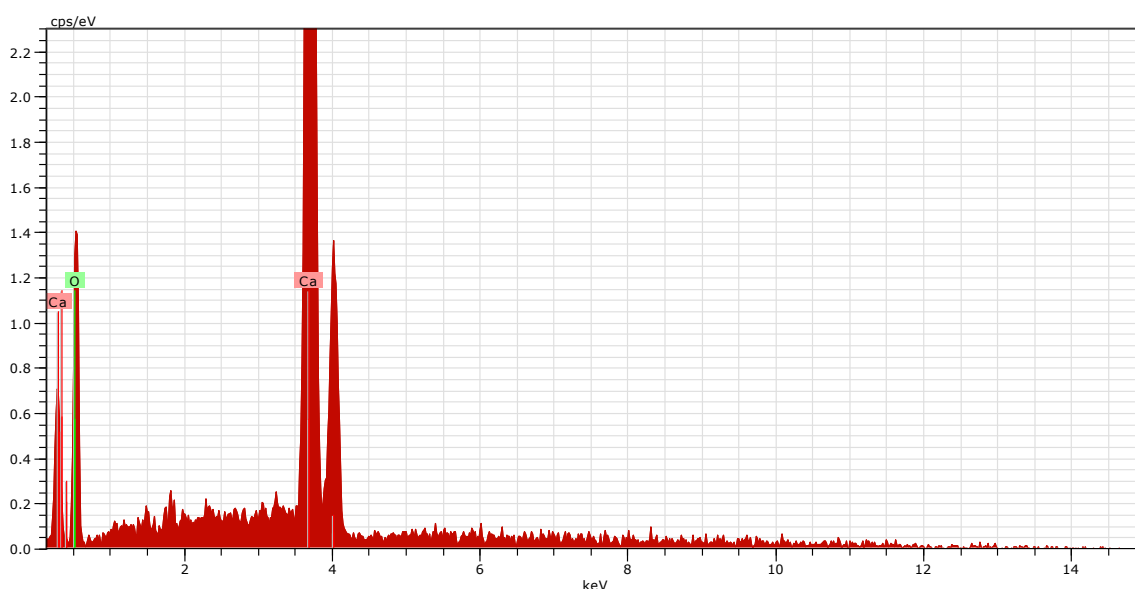
Fonte: O autor, 2016.

**Figura 31.** Espectro EDX típico para o material Bruto de Coral Sol (CST) e material modificado fisicamente (CSA) antes dos processos de adsorção.



Fonte: O autor, 2016.

**Figura 32.** Espectro EDX típico para o material CSQ antes dos processos de adsorção.



Fonte: O autor, 2016.

As imagens de microscopia mostram as diferentes morfologias das superfícies ao longo dos processos de tratamento do material (Figuras 27-30). As análises de energia dispersiva por Raios-X (figuras 31-32) confirmam as análises anteriores, o composto CST e CSA é formado por Cálcio, Carbono e Oxigênio e o composto CSQ é formado predominantemente pelos elementos Cálcio e Oxigênio.

### 3.2. Remoção de compostos aniônicos com adsorventes gerados a partir do exoesqueleto de Coral Sol (CST, CSA, CSQ).

#### 3.2.1. Resultados de Remoção de P para os adsorventes provenientes do Coral Sol

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos no planejamento do DCCR com a resposta (remoção de P) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada estudadas. Os valores destacados em negrito, ilustrados nas Tabelas, representam os maiores e menores resultados obtidos para os sistemas experimentais.

**Tabela 11** - Remoção de Fósforo para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do coral sol

Ensaio	Variáveis			P removido(real)					
				CST		CSA		CSQ	
	pH	Razão Adv/ ads	Temp	(%)	mgP Kg <sup>-1</sup>	(%)	mgP Kg <sup>-1</sup>	(%)	mgP Kg <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	74,04	920,00	76,46	950,00	97,18	1207,5
2	1	-1	-1	80,36	1002,50	81,16	1012,50	96,99	1210,0
3	-1	1	-1	78,01	2927,50	78,28	2937,50	98,80	3707,5
4	1	1	-1	80,00	3000,00	80,20	3007,50	98,80	3705,0
5	-1	-1	1	72,58	900,00	73,79	915,00	96,77	1200,0
6	1	-1	1	78,64	985,00	80,24	1005,00	97,01	1215,0
7	-1	1	1	77,59	2907,50	78,19	2930,00	98,73	3700,0
8	1	1	1	79,73	2990,00	80,47	3017,50	98,67	3700,0
9	-1,68	0	0	73,77	1842,50	74,57	1862,50	98,10	2450,0
10	1,68	0	0	78,28	1955,00	79,68	1990,00	98,30	2455,0
11	0	-1,68	0	72,78	287,50	79,75	315,00	89,87	355,0
12	0	1,68	0	80,02	<b>3685,00</b>	80,62	<b>3712,50</b>	99,19	<b>4567,5</b>
13	0	0	-1,68	77,08	1925,00	78,08	1950,00	98,30	2455,0
14	0	0	1,68	74,85	1867,50	76,25	1902,50	98,50	2457,5
15	0	0	0	75,70	1892,50	76,80	1920,00	98,20	2455,0
16	0	0	0	75,93	1892,50	77,13	1922,50	98,29	2450,0
17	0	0	0	76,05	1897,50	77,35	1930,00	98,30	2452,5
18	0	0	0	75,62	1892,50	77,42	1937,50	98,40	2462,5

Conforme os valores apresentados na Tabela 11, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção Fósforo variou: de 287,5 à 3685 mgP Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CST; de 315 à 3712,50 mg P Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CSA; de 355 à 4567,50 mg P Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CSQ. Os melhores

resultados de remoção de fósforo para todos os materiais foram obtidos no ensaio 12: pH igual a 7,0; razão adsorbato/adsorvente em 4,6 (18,4ppm de P em solução); e 32°C de temperatura.

Observa-se que o material quimicamente modificado (CSQ) apresentou maior capacidade de remoção em todas as faixas experimentais obtidas, apresentação remoção percentual de fósforo que variou de 89,87% a 99,19%. Para os materiais CST e CSA, a remoção de fósforo também foi significativa, embora numa proporção menor, variando de 72,58% a 80,36% para CTS, e 73,79% a 81,16% para CSA. Nesse caso, pode-se concluir que o tratamento físico do adsorvente pode ser dispensado, pois os custos energéticos e financeiros para a síntese do reagente CSA não refletem em um aumento relevante para a remoção de fósforo.

Com base nos resultados experimentais, o modelo que explica o processo de remoção de Fósforo, em função das variáveis escolhidas, pode ser construído.

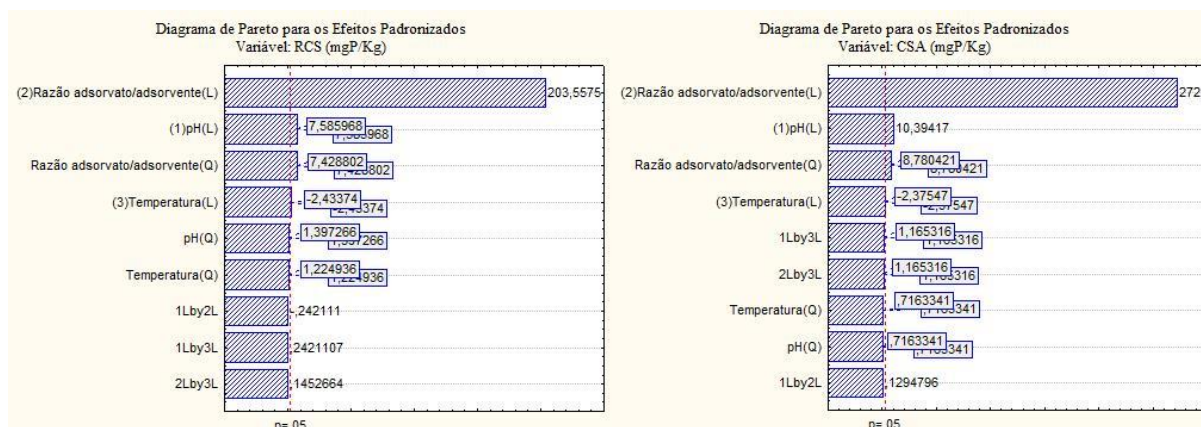
Na Tabela 12, são apresentados os efeitos para cada variável estudada, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor em cada material utilizado. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de fósforo estão apresentados em **negrito e itálico**.

**Tabela 12.** Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de Fósforo pelos materiais CST, CSA, CSQ, no intervalo de confiança de 95%.

	VARIÁVEIS	Efeito	Erro Padrão	t(8)	p-valor	Coef. de Regressão	Erro Coef. Regressão
CST	<i>Média/Interc.</i>	<b>182,505</b>	<b>9,112</b>	<b>207,683</b>	<b>0,000</b>	<b>1892,505</b>	<b>9,112</b>
	(1) pH (L)	<b>74,974</b>	<b>9,883</b>	<b>7,586</b>	<b>0,000</b>	<b>37,487</b>	<b>4,942</b>
	pH (Q)	14,364	10,280	1,397	0,200	7,182	5,140
	(2) Razão adv/ads(L)	<b>2011,799</b>	<b>9,883</b>	<b>203,558</b>	<b>0,000</b>	<b>1005,900</b>	<b>4,942</b>
	Razão adv/ads (Q)	<b>76,368</b>	<b>10,280</b>	<b>7,429</b>	<b>0,000</b>	<b>38,184</b>	<b>5,140</b>
	(3) Temperatura (L)	<b>-24,053</b>	<b>9,883</b>	<b>-2,434</b>	<b>0,041</b>	<b>-12,027</b>	<b>4,942</b>
	Temperatura (Q)	12,592	10,280	1,225	0,255	6,296	5,140
	1L by 2L	-3,125	12,907	-0,242	0,815	-1,563	6,454
	1L by 3L	3,125	12,907	0,242	0,815	1,563	6,454
2L by 3L	1,875	12,907	0,145	0,888	0,937	6,454	
CSA	<i>Média/Interc.</i>	<b>1926,764</b>	<b>6,816</b>	<b>282,696</b>	<b>0,000</b>	<b>1926,764</b>	<b>6,816</b>
	(1) pH (L)	<b>76,835</b>	<b>7,392</b>	<b>10,394</b>	<b>0,000</b>	<b>38,418</b>	<b>3,696</b>
	pH (Q)	5,508	7,689	0,716	0,494	2,754	3,844
	(2) Razão adv/ads (L)	<b>2010,700</b>	<b>7,392</b>	<b>272,005</b>	<b>0,000</b>	<b>1005,350</b>	<b>3,696</b>
	Razão adv/ads (Q)	<b>67,512</b>	<b>7,689</b>	<b>8,780</b>	<b>0,000</b>	<b>33,756</b>	<b>3,844</b>
	(3) Temperatura (L)	<b>-17,560</b>	<b>7,392</b>	<b>-2,376</b>	<b>0,045</b>	<b>-8,780</b>	<b>3,696</b>
	Temperatura (Q)	5,508	7,689	0,716	0,494	2,754	3,844
	1L by 2L	1,250	9,654	0,130	0,900	0,625	4,827
	1L by 3L	11,250	9,654	1,165	0,277	5,625	4,827
2L by 3L	11,250	9,654	1,165	0,277	5,625	4,827	
CSQ	<i>Média/Interc.</i>	<b>2455,057</b>	<b>2,821</b>	<b>870,331</b>	<b>0,000</b>	<b>2455,057</b>	<b>2,821</b>
	(1) pH (L)	3,430	3,059	1,121	0,295	1,715	1,530
	pH (Q)	-2,270	3,182	-0,713	0,496	-1,135	1,591
	(2) Razão adv/ads (L)	<b>2500,147</b>	<b>3,059</b>	<b>817,197</b>	<b>0,000</b>	<b>1250,073</b>	<b>1,530</b>
	Razão adv/ads (Q)	3,930	3,182	1,235	0,252	1,965	1,591
	(3) Temperatura (L)	-1,583	3,059	-0,517	0,619	-0,792	1,530
	Temperatura (Q)	0,387	3,182	0,122	0,906	0,194	1,591
	1L by 2L	-5,000	3,996	-1,251	0,246	-2,500	1,998
	1L by 3L	3,750	3,996	0,939	0,375	1,875	1,998
2L by 3L	-2,500	3,996	-0,626	0,549	-1,250	1,998	

A Tabela 12 mostra que para a resposta considerada, em um nível de significância de 95%, que: os termos lineares do pH, da Razão Adsorvato/Adsorvente e da Temperatura, e o termo quadrático da razão Adsorvato/Adsorvente foram significativos para os materiais CST e CSA; para o material CSQ, a único termo significativo estatisticamente é o termo linear da Razão Adsorvato/Adsorvente. Tais fatos podem ser comprovados pelos Diagramas de Pareto (Figuras 33 e 34), que apresentam os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa Figura representa o valor t crítico para o nível de 95% de significância.

**Figura 33.** Diagrama de Pareto para a remoção de P para os materiais CST e CSA



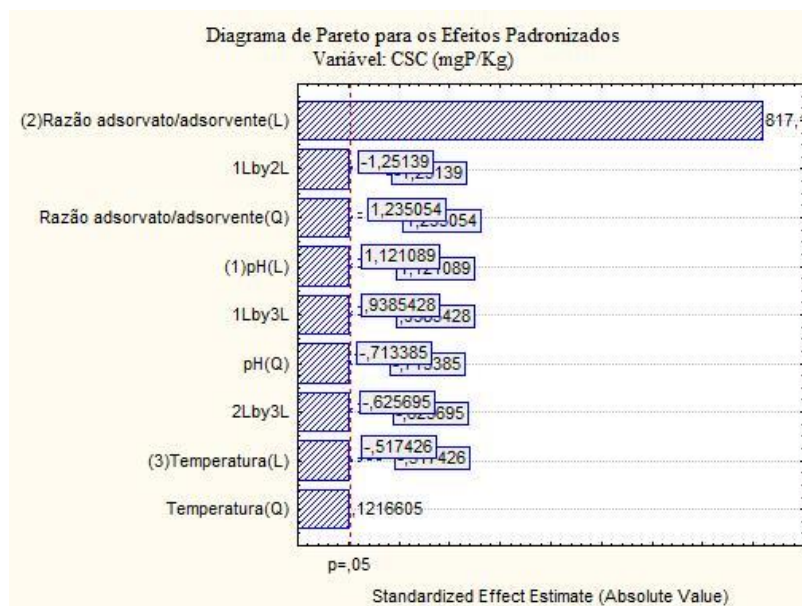
Fonte: O autor, 2016.

Ao analisarmos os diagramas de Pareto (Figura 33), para os materiais CST e CSA, pode-se observar que os termos lineares do pH, da Razão Adsorvato/Adsorvente e da Temperatura foram significativos na remoção de Fósforo para os referidos materiais. O valor positivo de  $t$ , para o termo linear do pH, indica um aumento da remoção de P com o aumento do pH na faixa estudada, tal fato vai de encontro aos estudo de Karageorgiou *et al.* (2007), Ugilt (2011) e Zelmanov (2014), onde tal fato é atribuído pela formação de fortes sítios de adsorção de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  e  $\text{CaOH}_2^+$  na superfície do adsorvente e pelas atrações eletrostáticas provenientes da superfície do adsorvente para pHs menores que 8,5.

O valor positivo  $t$  obtido para o termo Razão Adsorvato/Adsorvente, indica que o aumento na razão adsorvente/adsorvato reflete em um aumento na remoção de fósforo. Esse fato corrobora com a afirmativa de Dabrowski (2001), Rouse *et al.* (2007) e Schneider (2008), de que em processos sortivos, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução. O valor negativo de  $t$  obtido para o termo Temperatura indica que uma diminuição na temperatura reflete em um aumento na remoção de fósforo. Sendo esse resultado esperado, já que processos de adsorção são exotérmicos (MORENO-CASTILLA, 2004).

Para o material CSQ (Figura 34), observou-se que somente o termo linear da razão Adsorvato/adsorvente foi relevante. Tal variável apresenta valor de  $t$  positivo com ordem de grandeza muito elevada com relação às outras variáveis, dessa maneira as variáveis pH e temperatura não foram significantes estatisticamente e não foram consideradas na construção do modelo. Nesse cenário, o fenômeno de adsorção deve ser confirmado por técnicas de caracterização do material após o processo de remoção.

**Figura 34.** Diagrama de Pareto para a remoção de P para o material CSQ



Fonte: O autor, 2016.

Os modelos matemáticos obtidos por meio da regressão dos dados experimentais para os referidos materiais, estão apresentados nas equações 19, 20 e 21, na qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$\text{Remoção de P} \left( \frac{\text{mg P}}{\text{Kg RCS}} \right) = 1892,50 + 37,49 (\text{pH}) + 1005,9 (\text{Razão Adv/ads}) + 38,18 (\text{Razão Adv/ads})^2 - 12,03 (\text{Temp}) \quad (19)$$

$$\text{Remoção de P} \left( \frac{\text{mg P}}{\text{Kg CSA}} \right) = 1926,76 + 38,42 (\text{pH}) + 1005,35 (\text{Razão Adv/ads}) + 33,75 (\text{Razão Adv/ads})^2 - 8,78 (\text{Temp}) \quad (20)$$

$$\text{Remoção de P} \left( \frac{\text{mg P}}{\text{Kg CSQ}} \right) = 2455,06 + 1250,07 (\text{Razão Adv/ads}) \quad (21)$$

Para inserção nas equações, as variáveis devem ser usadas na forma codificada (Tabelas 5 e 6) para se encontrar o valor de remoção de P predito pelo modelo.

Para verificar se o modelo proposto para a remoção de P apresenta relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. O resultado é demonstrado por meio da Tabela de ANOVA (Tabela 13), num intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 13.** Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST, CSA e CSQ.

	Fatores	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F	R <sup>2</sup>
CST	(1)pH (L)	19175	1	19175	68	
	(2)Razão adv/ads(L)	13806275	1	13806275	48959,72	
	Razão adv/ads(Q)	17474	1	17474	61,96	0,99965
	(3)Temperatura(L)	1974	1	1974	7	
	Resíduos	3666	13	282		
	Total	13848563	17			
CSA	(1)pH (L)	20138	1	20138	322,2	
	(2)Razão adv/ads(L)	13791191	1	13791191	220659	
	Razão adv/ads(Q)	14624	1	14624	234	0,9998
	(3)Temperatura(L)	1052	1	1052	16,8	
	Falta de Ajuste	1971	10	197	3,2	
	Erro Puro	188	3	63		
Total SS	13829164	17				
CSQ	(2)Razão adv/ads(L)	21322500	1	21322500	731057,1	
	Falta de Ajuste	387	13	30	1	0,99998
	Erro Puro	88	3	29		
	Total SS	21322975	17			

O modelo de regressão gerado é estatisticamente válido ( $p < 0,05$ ) para os 3 modelos. No modelo para remoção de fósforo para CST, o  $F_{\text{calculado}}$  das variáveis significantes obtidas pelo modelo, pH(L), Razão Adsorvato/Adsorvente (L e Q) e Temperatura(L) são 68; 48959,72; 61,96 e 7 (1;13;0,05), respectivamente, e foram maiores que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (1;13;0,05) = 4,67. Nesse caso, a falta de ajuste foi omitida sendo incorporada aos resíduos (falta de ajuste + erro puro), pois, como o erro puro (relacionado a baixa desvio das réplicas no ponto central) encontrado foi muito baixo, a análise de F para o termo falta de ajuste pode ser considerado irrelevante (WASZCZYNSKY; NELSEN (1996)). Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente CST, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ( $R^2=99,96\%$ ).

Para o modelo de remoção para CSA, o  $F_{\text{calculado}}$  das variáveis significantes obtidas pelo modelo, pH, Razão Adsorvato/Adsorvente e Temperatura são 322,2; 220659; 234 e 16,8 (1;13;0,05), respectivamente, e foram maiores que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (1;13;0,05) = 4,67. A falta de

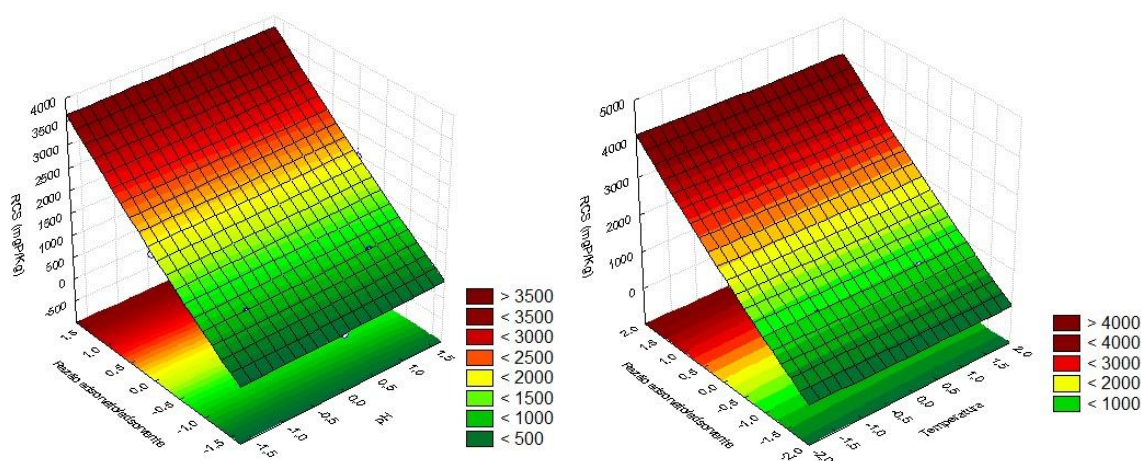


ajuste não foi significativa para o modelo com  $F_{\text{calculado}} (10;3;0,05) = 3,2$  menor que  $F_{\text{tabelado}} (10;3;0,05) = 8,79$ . Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente CSA, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ( $R^2=99,98\%$ ).

Para o modelo de remoção para CSQ, o  $F_{\text{calculado}}$  das variáveis significantes obtidas pelo modelo, Razão Adsorvato/Adsorvente (L) é 731057,1 e tem valor muito maior que o  $F_{\text{Tabelado}} (1;16;0,05) = 4,84$ . A falta de ajuste não foi significativa para o modelo com  $F_{\text{calculado}} (13;3;0,05) = 1$  menor que  $F_{\text{tabelado}} (13;3;0,05) = 8,729$ . Dessa forma, o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de fósforo para o adsorvente CSQ, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo ( $R^2=99,99\%$ ).

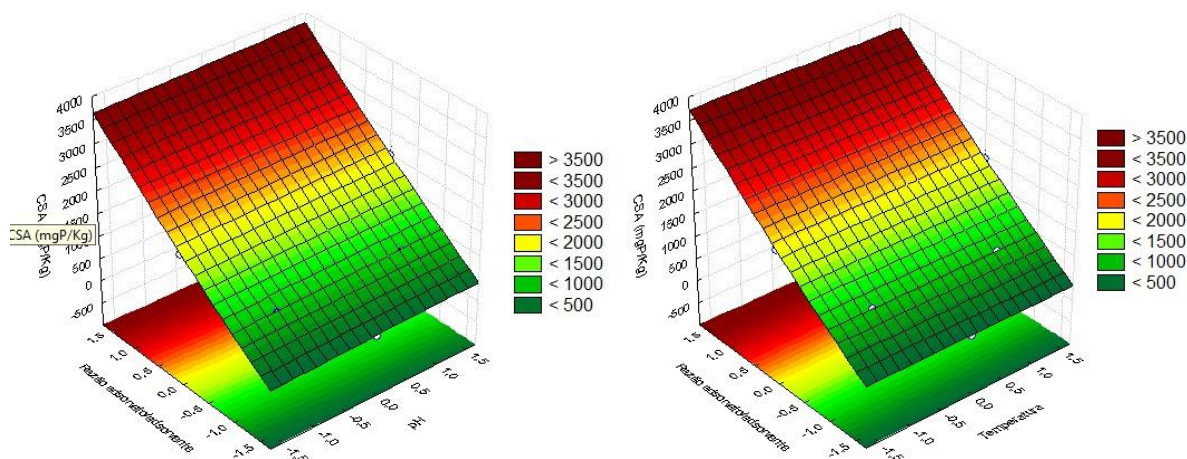
Dessa forma, obtêm-se os requisitos necessários para contemplar os modelos obtidos, de maneira visual, por meio da análise pela metodologia de superfície de resposta.

**Figura 35.** Superfícies de Resposta para CST



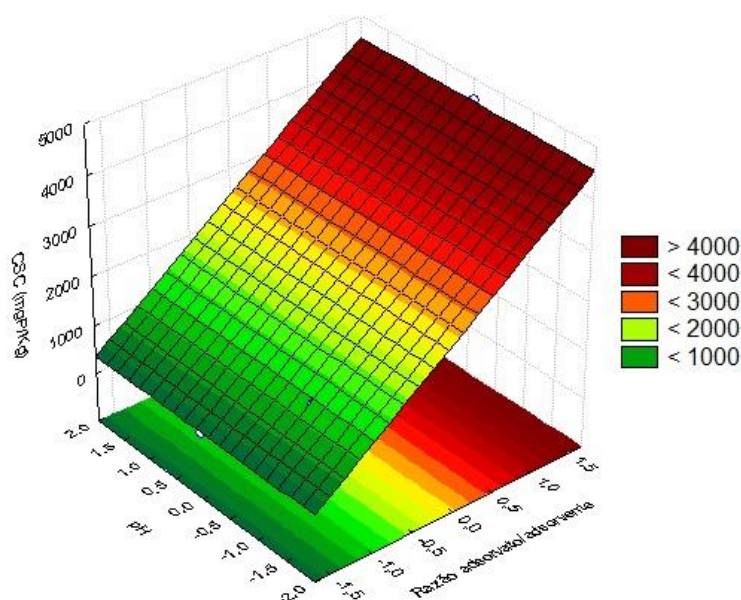
Fonte: O autor, 2016.

**Figura 36.** Superfícies de Resposta para CSA



Fonte: O autor, 2016.

**Figura 37.** Superfície de resposta para CSQ



Fonte: O autor, 2016.

Analisando o modelo de forma visual, pode-se chegar a algumas conclusões:

Para CST e CSA: (1) o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo; (2) a diminuição na temperatura contribui pouco mas de forma relevante para o aumento da remoção de fósforo; (3) o aumento do pH na faixa estudada promove um acréscimo na eficiência de remoção de fósforo. A remoção na faixa de 70-80% vai de encontro

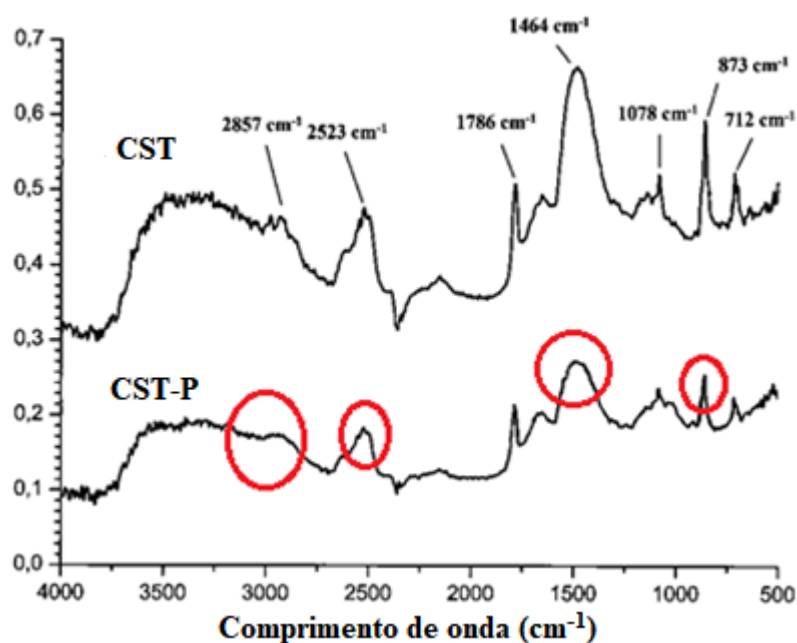
ao encontrados nos estudos para remoção de fósforo por carbonatos de cálcio em processos sortivos de Karageorgiou et al. (2007), Millero et al. (2001), Ugilt (2011) e Zelmanov (2014).

Para CSQ: o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo, sendo esse o único fator para a remoção de fósforo nas condições de ensaio.

### 3.2.1.1. Caracterização dos materiais após o processo de remoção de fósforo

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura do referido material após o processo de remoção de fósforo, uma amostra bruta do exoesqueleto de Coral Sol (CST) foi submetida a análise por infravermelho. Os espectros de absorção para os materiais CST e CST-P são mostrados na Figura 38.

**Figura 38.** Comparação entre Espectros na Região do Infravermelho do material CST, antes e após processo de remoção de fósforo.



Fonte: O autor, 2016.

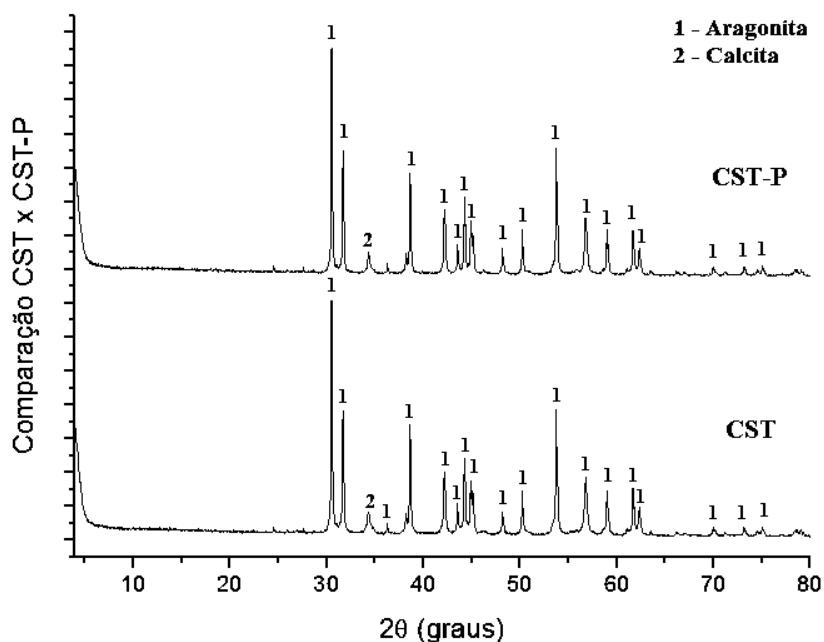
A principal mudança nos espectros está relacionada a diminuição das bandas após o processo de adsorção. Essa diminuição de banda é atribuída, em geral, a participação dos grupos afetados no processo de adsorção. Como o FTIR fornece dados principalmente nas ligações envolvendo os átomos de carbono, e visto que as principais bandas deformadas são as referentes as: deformações angulares fora do plano  $\gamma(\text{CO}_3)$  em  $873 \text{ cm}^{-1}$ ; Estiramento antissimétrico

vas(CO) em  $1464\text{ cm}^{-1}$ ; Banda de absorção para  $\text{HCO}_3^-$  em  $2523\text{ cm}^{-1}$ ; sugere-se que a diminuição das bandas é atribuída ao acoplamento dos ânions ortofosfatos nos sítios carregados positivamente de  $\text{CaHCO}_3^+$ .

Com relação ao espectrograma de Raios-X (Figura 39), não foi observada mudança na estrutura cristalina do material CST antes e após o processo de adsorção, onde é verificada que a estrutura cristalina principal do carbonato de cálcio continua ortorrômbica, ou seja, a fase Aragonita permanece predominante. De tal forma, fica constatada a não alteração química do material, o que sugere que o único processo evidenciado para a remoção de fósforo é o processo de adsorção.

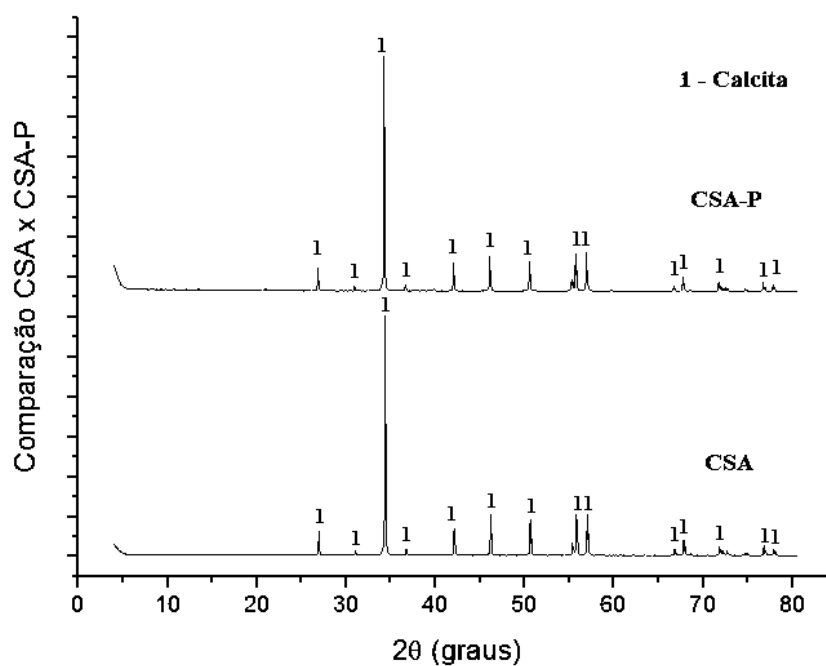
Para o espectrograma de Raios-X referente ao material CSA (Figura 40), também não é observada a mudança da estrutura cristalina do material. Nesse caso, os carbonatos de cálcio continuam se ligando de forma romboédrica, ou seja, a fase Calcita permanece como sendo a predominante. Da mesma forma que no material anterior, essa evidência sugere que o único processo ocorrente na remoção de fósforo é o processo de adsorção.

**Figura 39.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de fósforo.



Fonte: O autor, 2016.

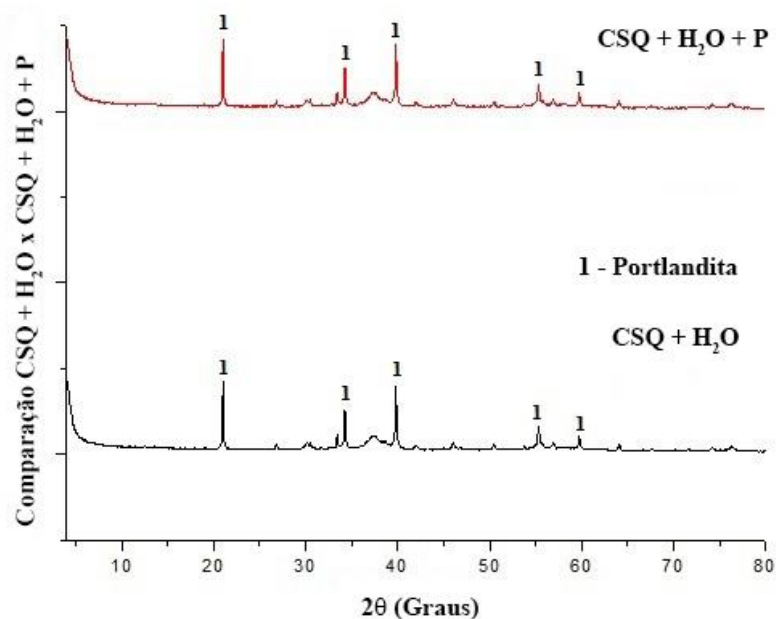
**Figura 40.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CSA, antes e após a remoção de fósforo.



Fonte: O autor, 2016.

Para o material CSQ não foi observada a modificação cristalográfica na estrutura da Portlandita. Apesar de ser um processo usual de precipitação nas ETEs brasileiras (precipitação de ortofosfatos utilizando Cal para formação de precipitados de hidroxiapatita de cálcio) (JORDÃO; PESSÔA, 2005), nas condições de ensaio pode-se concluir que houve o processo de adsorção ao invés de precipitação pela não observância da mudança da estrutura.

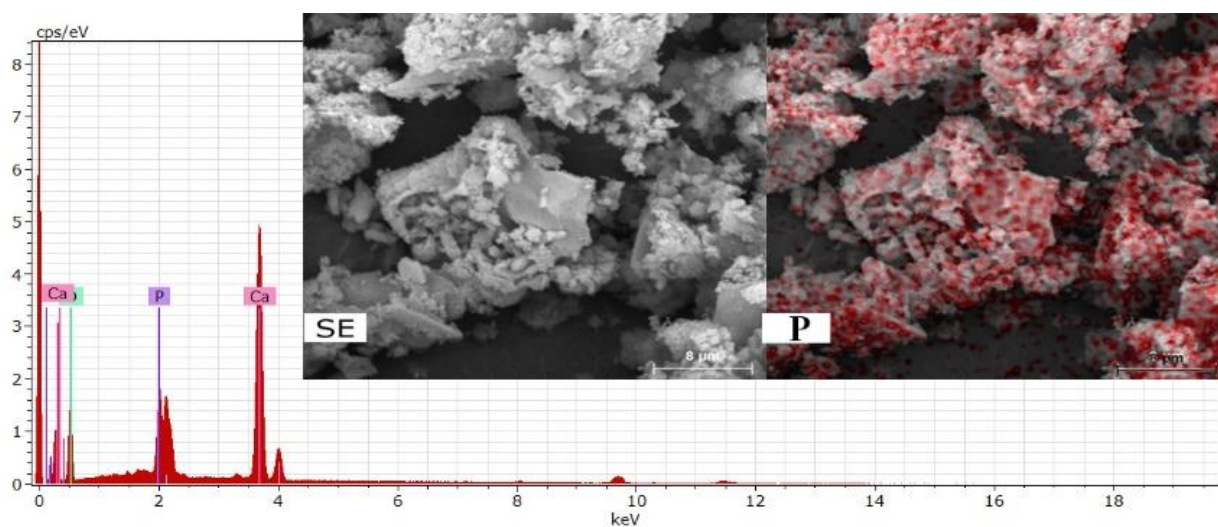
**Figura 41.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de P.



Fonte: O autor, 2016.

Por fim, a análise de MEV-EDX foi executada de modo a confirmar a existência de fósforo adsorvida à superfície do pó de Coral Sol CSQ. A Figura 42 mostra o fósforo aderido sob a superfície do material (em vermelho) e ao fundo o espectro de dispersão por raios-X com a identificação do fósforo.

**Figura 42.** Imagem MEV-EDX para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2016.

Os materiais CST, CSA e CSQ foram submetidos a estudos de cinético, equilíbrio e termodinâmica para caracterização dos processos sortivos que ocorrem no material. Sendo as principais observações explicitadas abaixo:

### 3.2.1.2. Estudo Cinético

Os estudos cinéticos foram conduzidos sob as condições em que os melhores resultados de remoção de fósforo foram encontrados, de forma a identificar os mecanismos de adsorção. As condições utilizadas foram: pH 7,0, razão adsorvato/adsorvente 4,6 (ou 18,4 mg L<sup>-1</sup> P em solução) e temperatura de 32°C.

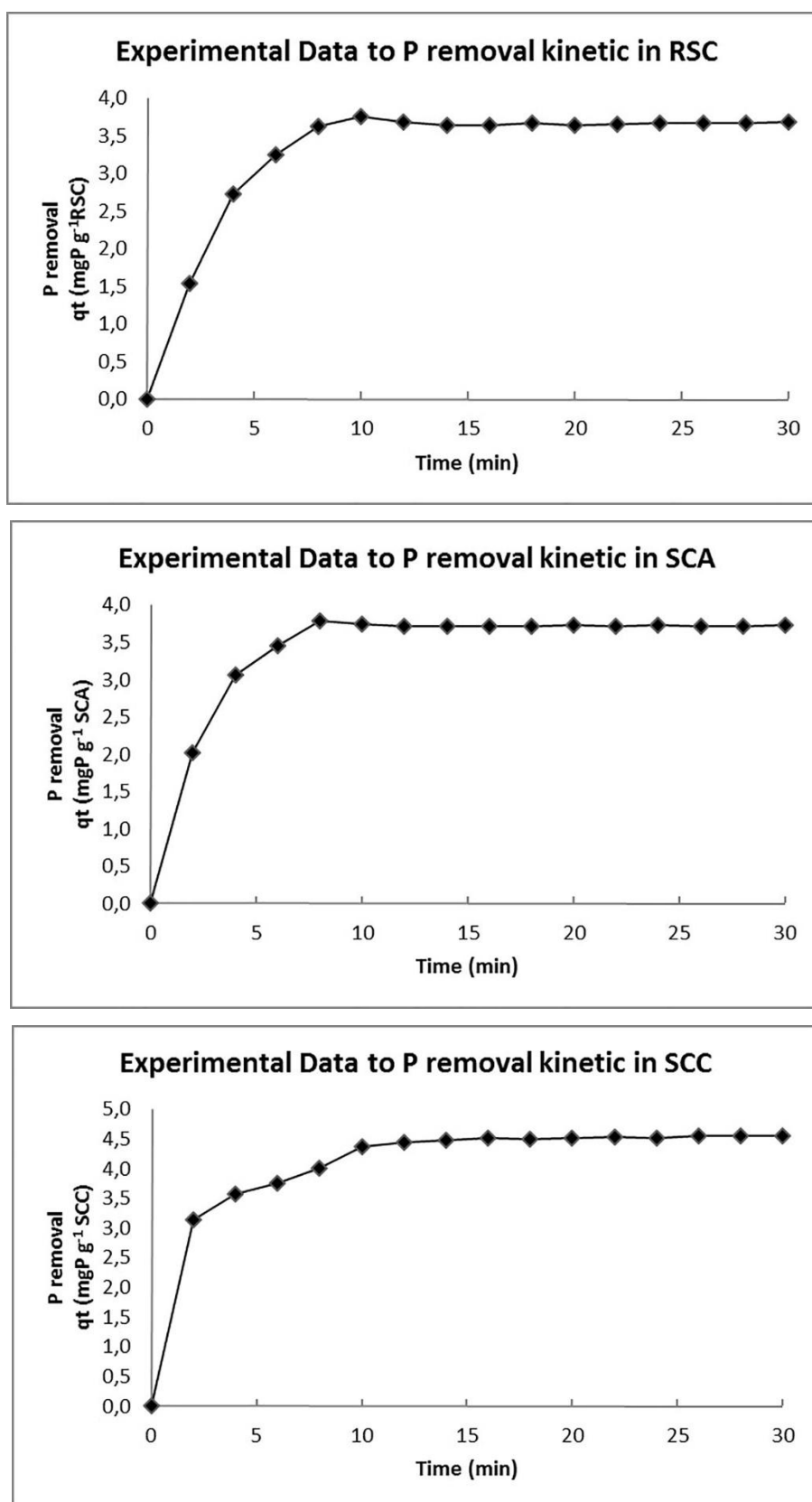
As curvas cinéticas obtidas para os materiais CST, CSA e CSQ, revelam um fenômeno sortivo rápido com a adsorção chegando ao equilíbrio em cerca de 10 minutos, nas condições de ensaio (Figura 43).

De acordo com o resultado cinético (tabela 14) o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos valores obtidos experimentalmente ( $R^2$  próximo a 1,0) e podem ser usados para explicar a adsorção de ortofosfatos pelos materiais derivados do Coral Sol. Este modelo descreve a natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999). Entretanto, o modelo de Weber & Morris não pode ser ignorado e possui alto coeficiente de adequação para os materiais CST e CSA, para os primeiros 20 minutos os resultados sugerem que ocorre o transporte de fósforo para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material.

**Tabela 14.** Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber & Morris.

	Model	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub> (g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>id</sub> (g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )
CST	Pseudo-primeira ordem	0,9206	0,3081	-	-
	Pseudo-segunda order	0,9944	-	0,1952	-
	Weber and Morris <sup>*1</sup>	0,9823	-	-	1,259
CSA	Pseudo-primeira ordem	0,9408	0,3560	-	-
	Pseudo-segunda ordem	0,9981	-	0,3431	-
	Weber and Morris <sup>*2</sup>	0,9893	-	-	1,375
CSQ	Pseudo-primeira ordem	0,9356	0,1960	-	-
	Pseudo-segunda ordem	0,9993	-	0,1843	-
	Weber and Morris <sup>*3</sup>	0,8963	-	-	1,224

\*1 – 10 min; \*2 – 8 min; \*3 – 12 min.

**Figura 43.** Curvas cinéticas para os materiais adsorventes baseados em Coral Sol

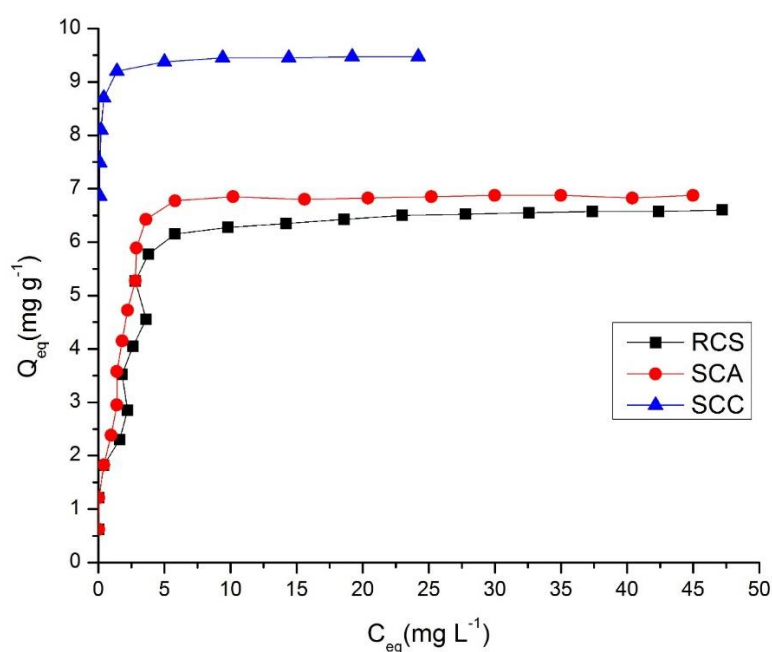
Fonte: (VIANNA; MARQUES; BERTOLINO, 2016) – Arquivo Suplementar.



### 3.2.1.3. Equilíbrio de Remoção

Para todos os materiais as isotermas seguiram o comportamento previsto por Langmuir. Os resultados de  $Q_{eq}$  encontrados foram de  $6,0 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $6,5 \text{ mg g}^{-1}$  e  $9,5 \text{ mg g}^{-1}$ , para os materiais CST, CSA, CSQ, respectivamente.

**Figura 44.** Isotermas de Adsorção obtidas para remoção de P pelos materiais CST, CSA e CSQ.



Fonte: (VIANNA; MARQUES; BERTOLINO, 2016)

Os resultados indicam que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente pela superfície do adsorvente, promovendo a formação de uma monocamada do adsorvato na superfície.

**Tabela 15.** Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de fosfato pelos materiais a base de coral sol.

	Model	$R^2$	$Q_{max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_F$	$N_F$
CST	Langmuir	0.9979	6.826	0.7157	-	-
	Freundlich	0.8832	-	-	1.4969	3.1636
CSA	Langmuir	0.9989	7.062	1.0351	-	-
	Freundlich	0.8523	-	-	1.5631	3.1417
SCC	Langmuir	0.9979	9.597	4.1513	-	-
	Freundlich	0.842	-	-	2.5513	26.8097

### 3.2.1.4. Termodinâmica de Remoção

A viabilidade natural e termodinâmica do processo de adsorção foi determinada pela avaliação das constantes termodinâmicas. Os valores de entropia ( $\Delta S$ ) foram positivos, indicando o aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção e a boa afinidade de ligação dos íons fosfato em relação ao adsorvente (MAHMOODI *et al.*, 2011). Embora este comportamento não seja esperado, uma vez que o processo de adsorção envolve uma perda considerável de graus de liberdade, isso pode ser explicado pelo aumento da energia cinética das moléculas que permanecem na solução com o aumento da temperatura. Esse fenômeno provavelmente compensa a diminuição da entropia devido à adsorção (DOS REIS *et al.*, 2011).

O valor negativo da mudança na entalpia ( $\Delta H$ ) mostra que a adsorção é de natureza exotérmica. Conforme relatado na literatura, valores entre 5 e 40 kJ mol<sup>-1</sup> indicam que a adsorção ocorre principalmente pela fisiosorção (controlada principalmente pela difusão superficial) (DE LIMA, C R M; PEREIRA; FONSECA, 2013). Os valores negativos de energia livre ( $\Delta G$ ) a cada temperatura indicaram viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção.

**Tabela 16.** Parâmetros termodinâmicos para adsorção de fósforo pelos materiais a base de coral sol em diferentes temperaturas

	Temperature (°C)	Temperature (K)	$\Delta S$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
CST	25	298			-25,35
	30	303			-25,41
	35	308	10,59	-22,20	-25,46
	40	313			-25,51
	45	318			-25,57
CSA	25	298			-26,27
	30	303			-26,34
	35	308	13,71	-22,19	-26,41
	40	313			-26,48
	45	318			-26,55
SCQ	25	298			-29,65
	30	303			-29,88
	35	308	44,99	-16,24	-30,10
	40	313			-30,32
	45	318			-30,55

### 3.2.1.5. Remoção de P em efluentes reais.

A amostra de efluente real tratada proveniente de estação de tratamento municipal utilizada no ensaio tinha as seguintes características: pH - 6,58; temperatura - 27,6 °C; Sólidos Solúveis Totais - 24 mg L<sup>-1</sup>; DQO – 120 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; Nitrogênio Total – 12 mg L<sup>-1</sup>; Fósforo Total – 1,71 mg L<sup>-1</sup> P.

**Tabela 17.** Fósforo removido pelos pós de Coral Sol em efluente real.

	Variáveis	CCD decodificado	CCD codificado	Remoção P predita (mg P 37 mg <sup>-1</sup> )	P removido (mg 37 mg <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão	P removido (%)
CST	pH	6,58	-0,42	0,136	0,1337	0,0004	78,17
	Temperatura	27,4 °C	-0,92				
	P total	1,71 mg L <sup>-1</sup>	1,68				
CSA	pH	6,58	-0,42	0,137	0,1353	0,0044	79,14
	Temperatura	27,4 °C	-0,92				
	P total	1,71 mg L <sup>-1</sup>	1,68				
CSQ	pH	6,58	-0,42	0,169	0,1687	0,0044	98,64
	Temperatura	27,4 °C	-0,92				
	P total	1,71 mg L <sup>-1</sup>	1,68				

Os níveis aplicados para diferentes variáveis independentes foram codificados e incluídos nos modelos de remoção de P obtidos pelo CCDR (equações 19, 20 e 21 e Tabela 17). A massa de adsorvente usada em todas as experiências foi de 37 mg para se ajustar ao valor codificado de +1,68 da razão adsorvato/adsorvente. Para minimizar a influência do consumo de P por vias microbiológicas, levando em consideração os parâmetros cinéticos, os ensaios foram realizados em 20 minutos.

A Tabela 17 mostra níveis elevados de remoção de fósforo. A concentração inicial a concentração de P nas águas residuais (1,71 mg L<sup>-1</sup>) reduziu para 0,37, 0,36 e 0,02 mg P L<sup>-1</sup> quando o efluente real foi tratado com CST, CSA e CSQ, representando reduções de 78,3, 79,1 e 98,6%, respectivamente. Como a produção de CSA e CSQ requer consumo de energia adicional e, portanto, está associada a custos mais altos, a seleção do adsorvente mais apropriado deve levar em consideração outras variáveis, como a concentração inicial de fósforo nas águas residuais e a capacidade do adsorvente de atender às exigências ambientais limites para descarga nos corpos de água receptores (CONAMA 430/2011). Estes resultados mostram que o pó obtido com exoesqueleto de coral do sol é um material promissor para uso em filtros com o objetivo de remover P. O modelo obtido em laboratório mostrou bom ajuste quando usado em efluentes reais. Em todos os casos, a diferença entre os valores previstos e reais ficou abaixo de 2%.

### 3.2.1.6. Considerações

Baseado nos resultados obtidos nos estudos cinético, equilíbrio, termodinâmico e caracterização do material sugere-se que:

- **CST** – O processo de adsorção atinge o equilíbrio em 10 min, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem. De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta do P adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material até 20 min (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Langmuir sugerindo que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente (DĄBROWSKI, 2001), de forma que ocorre a formação de uma monocamada de fósforo sobre o adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente e é um processo exotérmico e espontâneo (DADASHEV, 2008). Não há mudança cristalográfica e modificação química da estrutura do adsorvente durante todo o processo de remoção de P, se apresentando como Aragonita, cristais de Carbonato de cálcio que se ligam de forma ortorrômbica. De tal maneira sugere-se que a remoção se dê pela a forte ligação fósforo-cálcio em processos sortivos (VOHLA *et al.*, 2011). O material pode ser empregado com baixo custo de produção para remover P de efluentes sintéticos e reais, com remoção máxima de 6,826 mg P g<sup>-1</sup> CST. Tais resultados, são aderentes aos resultados demonstrados por Vohla et al. (2011) para materiais naturais semelhantes ao Coral Sol (VOHLA *et al.*, 2011).
- **CSA** – O material CSA também atinge o equilíbrio em 10 min e segue os mesmos processos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos observados no material CST, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem, que descreve o processo de remoção baseado na natureza química do processo de adsorção (HO; MCKAY, 1999); o modelo de langmuir, que descreve que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente com uma monocamada de fósforo, sendo um processo exotérmico e espontâneo (DĄBROWSKI, 2001). Não há mudança cristalográfica e modificação química da estrutura do adsorvente durante todo o processo de remoção de

P, se apresentando como Calcita, cristais de carbonatos de cálcio que se ligam de forma trigonal romboédrica. No entanto, a transformação de Aragonita para Calcita não se provou satisfatória em termos de aumento de remoção de P, acrescentando custos desnecessários ao processo, ainda que o material possa ser usado para P de efluentes sintéticos e reais. De tal maneira, o uso do material foi descontinuado para os outros ânions. A remoção máxima obtida foi de 7,062 mg P g<sup>-1</sup> CSA. Tais resultados, também são aderentes aos resultados demonstrados por Vohla et al. (2011) para materiais naturais semelhantes a calcita.

- CSQ – A transformação química do Coral Sol da fase Aragonita para a fase Portlandita demonstrou bom aumento na eficiência de remoção de P. A remoção máxima obtida foi de 9,597 mg P g<sup>-1</sup> CSQ. Tais resultados, também são aderentes aos resultados demonstrados por Vohla et al. (2011) para materiais naturais semelhantes a Portlandita. Os resultados sugerem que ocorre um processo de adsorção pois não há mudança cristalográfica da Portlandita durante todo o processo de remoção de P, nas condições de ensaio. O processo de adsorção atinge o equilíbrio em 10 min, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,99$ ), sem difusão intra-particular significativa ( $R^2 = 0,89$ ). De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta do P adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material até 20 min (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Langmuir sugerindo que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente (DĄBROWSKI, 2001), de forma que ocorre a formação de uma monocamada de fósforo sobre o adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente e é um processo exotérmico e espontâneo (DADASHEV, 2008). Uma desvantagem do material é a possibilidade de cimentação do leito reacional e o aumento de pH, adicionando custos aos processos devido a correção do pH final da reação.

### 3.2.2. Resultados de Remoção de Nitrato para os adsorventes provenientes do Coral Sol

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos no planejamento do DCCR com a resposta (remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ ) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada estudadas. Os valores destacados em negrito, ilustrados nas tabelas, representam os maiores e menores resultados obtidos para os sistemas experimentais.

**Tabela 18** - Remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do Coral Sol

Ensaio	Variáveis			N removido(real)			
	pH	Razão Adb/ ads	Temp	CST		CSQ	
				(%)	mg N Kg <sup>-1</sup>	(%)	mg N Kg <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	26,32	985	26,12	977,5
2	1	-1	-1	25,68	962,5	25,22	945,0
3	-1	1	-1	14,55	910	14,95	935,0
4	1	1	-1	16,08	1005	15,44	965,0
5	-1	-1	1	25,40	950	24,80	927,5
6	1	-1	1	25,78	967,5	26,98	1012,5
7	-1	1	1	13,89	867,5	14,45	902,5
8	1	1	1	14,72	920	15,08	942,5
9	-1,68	0	0	16,56	827,5	18,81	940,0
10	1,68	0	0	18,21	910	19,01	950,0
11	0	-1,68	0	35,06	1015	34,47	998,0
<b>12</b>	<b>0</b>	<b>1,68</b>	<b>0</b>	<b>14,50</b>	<b>1030</b>	<b>14,78</b>	<b>1050,0</b>
13	0	0	-1,68	14,26	712,5	14,26	712,3
14	0	0	1,68	16,22	810	16,22	810,0
15	0	0	0	17,50	880	18,89	950,0
16	0	0	0	16,48	830	19,66	990,0
17	0	0	0	15,08	755	18,98	950,0
18	0	0	0	18,66	937,5	18,16	912,5

Conforme os valores apresentados na Tabela 18, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção  $\text{N-NO}_3^-$  variou: de 712,5 a 1030 mg N Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CST; e de 712,3 a 1050 mg N Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CSQ. Os melhores resultados de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  em termos mássicos para todos os materiais foram obtidos no ensaio 12: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,0071 (28,4 ppm de N em solução); e 32°C de temperatura.

Observa-se que tanto o pó de esqueleto de Coral Sol quimicamente modificado (CSQ) quanto sem tratamento (CST), apresentam dificuldade na remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  nas condições de ensaio. Tal fato pode ser confirmado pela análise de remoção percentual, que variam de 13,89 a 35,06% para CST e 14,45 a 34,47 para CSQ. Nesse caso, é muito provável que os materiais utilizados no ensaio já se encontrem próximo ao ponto de saturação nas condições experimentais. Vale ressaltar que as condições de ensaio foram escolhidas por representarem as condições de interesse pela legislação brasileira levando-se em conta as características das águas superficiais, efluentes e aspectos do clima brasileiro.

Na Tabela 19, são apresentados os efeitos para cada variável estudada, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor em cada material utilizado. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  estão apresentados em negrito e itálico.

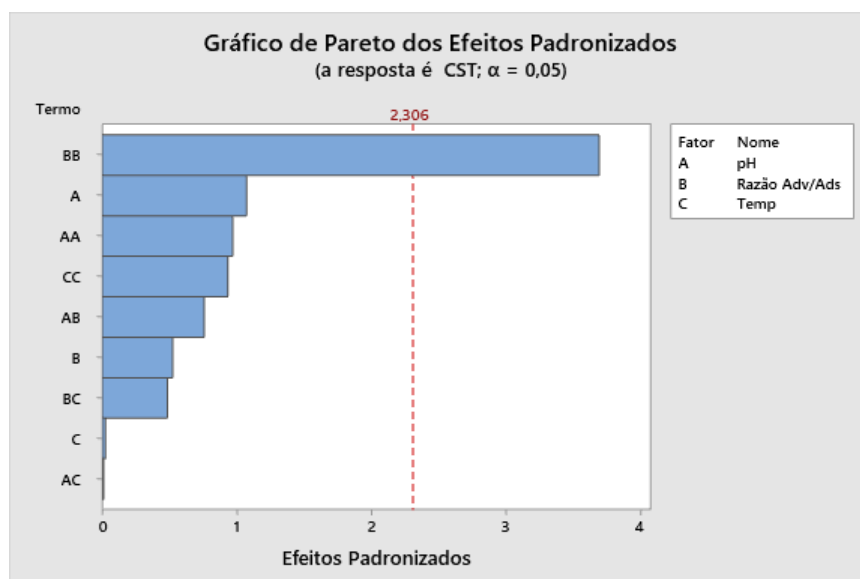
**Tabela 19.** Estimativa dos coeficientes de regressão para a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  pelos materiais CST e CSQ, no intervalo de confiança de 95%.

	VARIÁVEIS	Coef. de Regressão	Erro Coef. Regressão	t-valor	p-valor
CST	<b>Constante</b>	<b>847,7</b>	<b>35,4</b>	<b>23,94</b>	<b>0,000</b>
	pH	20,6	19,2	1,07	0,315
	Razão Adv/Ads	-10,1	19,2	-0,52	0,615
	Temp	0,5	19,2	0,02	0,981
	pH*pH	19,3	19,9	0,97	0,361
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>73,7</b>	<b>19,9</b>	<b>3,70</b>	<b>0,006</b>
	Temp*Temp	-18,7	19,9	-0,94	0,377
	pH*Razão Adv/Ads	19,1	25,1	0,76	0,469
	pH*Temp	-0,3	25,1	-0,01	0,990
	Razão Adv/Ads*Temp	-12,2	25,1	-0,49	0,640
CSQ	<b>Constante</b>	<b>948,5</b>	<b>23,5</b>	<b>40,38</b>	<b>0,000</b>
	pH	10,2	12,7	0,80	0,446
	Razão Adv/Ads	-2,2	12,7	-0,17	0,867
	Temp	9,3	12,7	0,73	0,488
	pH*pH	7,4	13,2	0,56	0,592
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>35,3</b>	<b>13,2</b>	<b>2,67</b>	<b>0,028</b>
	<b>Temp*Temp</b>	<b>-57,6</b>	<b>13,2</b>	<b>-4,35</b>	<b>0,002</b>
	pH*Razão Adv/Ads	2,2	16,6	0,13	0,899
	pH*Temp	15,9	16,6	0,96	0,366
	Razão Adv/Ads*Temp	-9,1	16,6	-0,54	0,601

A Tabela 19 mostra para a resposta considerada, em um nível de significância de 95%, que: o termo quadrático da Razão Adsorvato/Adsorvente foi estatisticamente significativo para

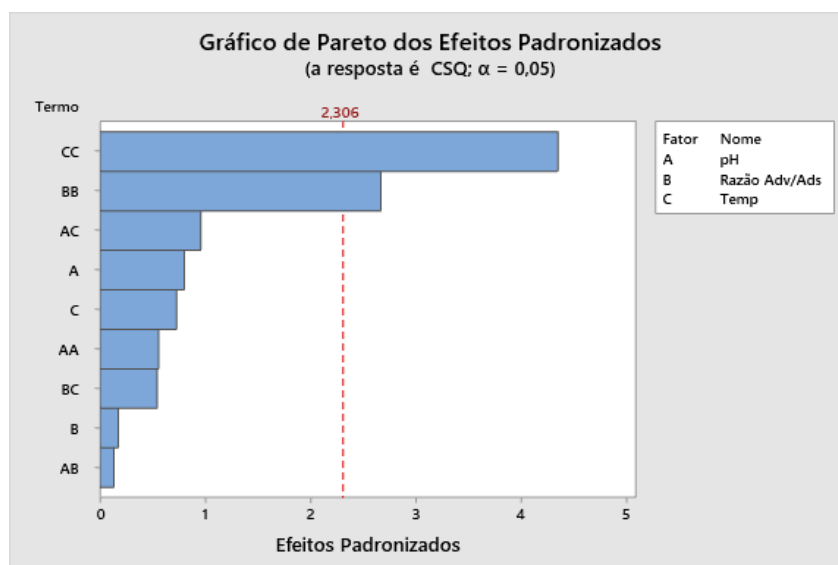
a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  pelo material CST; e para o material CSQ, os termos significativos são os termos quadráticos da Razão Adsorvato/Adsorvente e Temperatura ( $p < 0,05$ ). Tais fatos também podem ser observados pela análise dos Diagramas de Pareto (Figura 45 e 46), que apresentam os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa Figura representa o valor t crítico para o nível de 95% de significância.

**Figura 45.** Diagrama de Pareto para a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  para o material CST.



Fonte: O autor, 2018.

**Figura 46.** Diagrama de Pareto para a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2018.



Os modelos matemáticos obtidos por meio da regressão dos dados experimentais para os referidos materiais, estão apresentados nas equações 22 e 23, na qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$\text{Remoção de N} \left( \frac{\text{mg N}}{\text{Kg CST}} \right) = 848,34 + 73,58 (\text{Razão Adv/ads})^2 \quad (22)$$

$$\text{Remoção de N} \left( \frac{\text{mg P}}{\text{Kg CSQ}} \right) = 956,48 + 33,77 (\text{Razão Adv/ads})^2 - 59,12 (\text{Temp})^2 \quad (23)$$

Para inserção nas equações, as variáveis devem ser usadas na forma codificada (Tabela 5 e 6) para se encontrar o valor de remoção de N predito pelo modelo.

Para verificar se os modelos propostos para a remoção de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentam relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância para o modelo reparametrizado. O resultado é demonstrado por meio da Tabela de ANOVA (Tabela 20), num intervalo de confiança de 95%.

O modelo de regressão gerado é estatisticamente válido ( $p < 0,05$ ) para os 2 modelos. No modelo para remoção de fósforo para CST, o  $F_{\text{calculado}}$  da variável significativa obtida pelo modelo, Razão Adsorvato/Adsorvente (Q) foi 13,66 (1;16;0,05), sendo maior que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (1;16;0,05) = 4,494. Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para o adsorvente CST. O coeficiente de determinação encontrado para o modelo foi de 0,706 ( $R^2=70,60\%$ ).

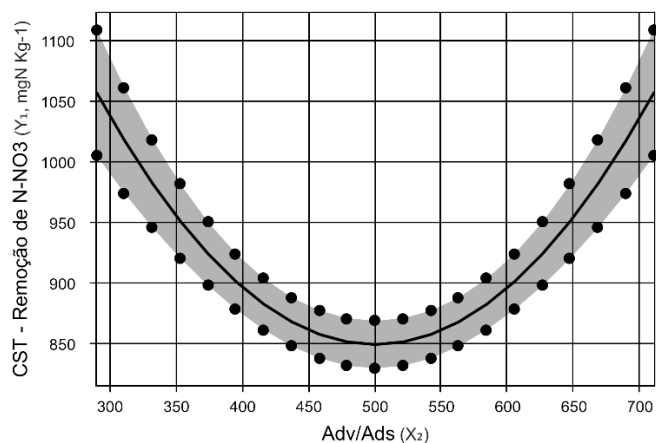
Para o modelo de remoção de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para o material CSQ, o  $F_{\text{calculado}}$  das variáveis significativas obtidas pelo modelo, Razão Adsorvato/Adsorvente (Q) e Temperatura (Q) são 7,13 e 18,94 (2;15;0,05), respectivamente, e foram maiores que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (2;15;0,05) = 3,682. A falta de ajuste não foi significativa para o modelo com  $F_{\text{calculado}}$  (2;15;0,05) = 2,94 menor que  $F_{\text{Tabelado}}$  (2;15;0,05) = 3,682. Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para o adsorvente CSQ. O coeficiente de determinação encontrado para o modelo foi de 0,706 ( $R^2=70,60\%$ ).

Dessa forma, obtêm-se os requisitos necessários para contemplar os modelos obtidos, de maneira visual, por meio da análise pela metodologia de superfície de resposta.

**Tabela 20.** Análise de variância (ANOVA) da remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST e CSQ.

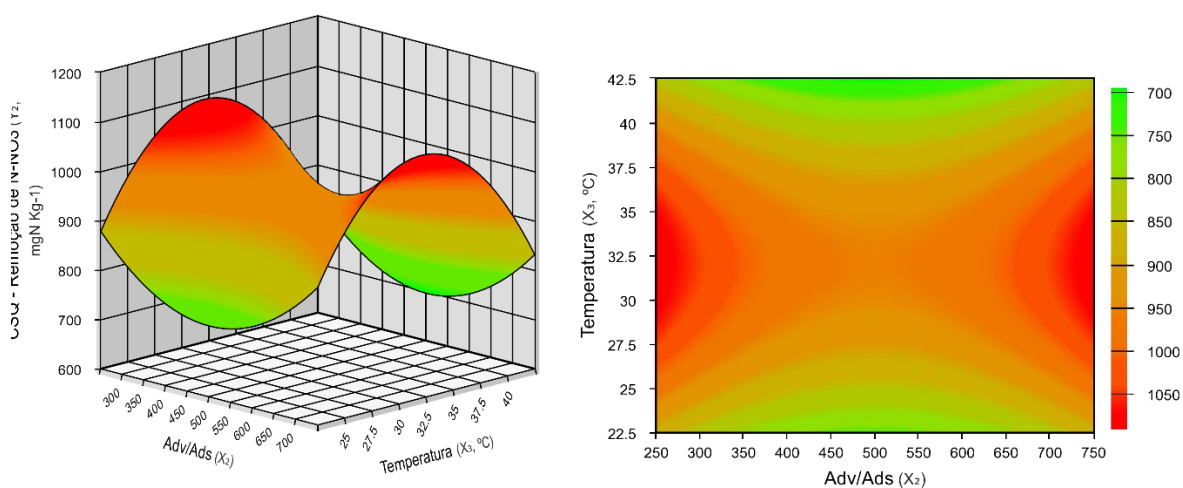
	Fatores	GL	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	R <sup>2</sup>
CST	Modelo	9	96675	10741,7	2,14	0,149	
	Linear	3	7175	2391,6	0,48	0,708	
	pH	1	5792	5792,0	1,15	0,315	
	Razão Adv/Ads	1	1380	1379,8	0,27	0,615	
	Temp	1	3	3,1	0,00	0,981	
	Quadrado	3	85404	28468,1	5,66	0,022	
	pH*pH	1	4732	4732,3	0,94	0,361	
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>68708</b>	<b>68708,3</b>	<b>13,66</b>	<b>0,006</b>	
	Temp*Temp	1	4407	4406,6	0,88	0,377	70,60%
	Interação com 2 Fatores	3	4096	1365,4	0,27	0,844	
	pH*Razão Adv/Ads	1	2907	2907,0	0,58	0,469	
	pH*Temp	1	1	0,8	0,00	0,990	
	Razão Adv/Ads*Temp	1	1188	1188,3	0,24	0,640	
	Erro	8	40250	5031,2			
	Falta de ajuste	5	22270	4454,0	0,74	0,641	
Erro puro	3	17980	5993,2	*	*		
Total	17	136925					
CSQ	Modelo	9	78737,8	8748,6	3,95	0,033	
	Linear	3	2658,6	886,2	0,40	0,757	
	pH	1	1421,2	1421,2	0,64	0,446	
	Razão Adv/Ads	1	66,1	66,1	0,03	0,867	
	Temp	1	1171,3	1171,3	0,53	0,488	
	Quadrado	3	73351,8	24450,6	11,05	0,003	
	pH*pH	1	690,7	690,7	0,31	0,592	
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>15780,0</b>	<b>15780,0</b>	<b>7,13</b>	<b>0,028</b>	75,34%
	<b>Temp*Temp</b>	<b>1</b>	<b>41931,9</b>	<b>41931,9</b>	<b>18,94</b>	<b>0,002</b>	
	Interação com 2 Fatores	3	2727,3	909,1	0,41	0,750	
	pH*Razão Adv/Ads	1	38,3	38,3	0,02	0,899	
	pH*Temp	1	2032,0	2032,0	0,92	0,366	
	Razão Adv/Ads*Temp	1	657,0	657,0	0,30	0,601	
	Erro	8	17708,8	2213,6			
	Falta de ajuste	5	14704,1	2940,8	2,94	0,202	
Erro puro	3	3004,7	1001,6	*	*		
Total	17	96446,6					

**Figura 47.** Modelo gráfico de remoção nitrato para CST



Fonte: O autor, 2018.

**Figura 48.** Superfície de resposta e gráfico de contorno para a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  usando o material CSQ.



Fonte: O autor, 2018.

Analisando o modelo de forma visual, pode-se chegar a algumas conclusões:

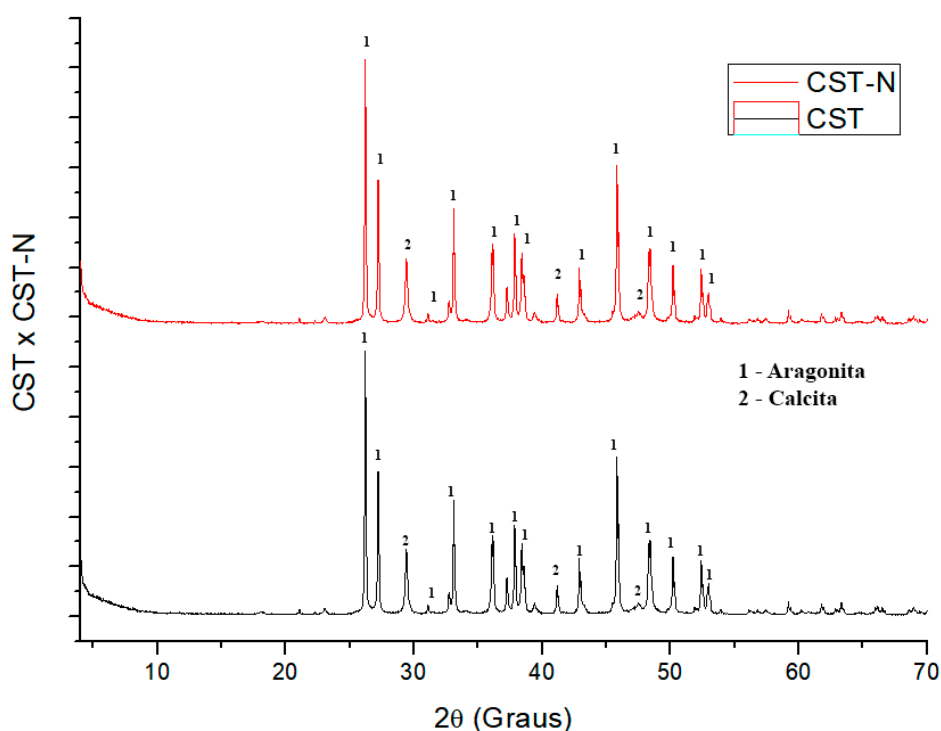
Para CST: (1) é observado um valor mínimo de remoção para  $\text{N-NO}_3^-$  na razão adsorvato/adsorvente de 0,005 (20 ppm de Nitrato para 400 mg de adsorvente);

Para CSQ: (1) a melhor faixa de remoção em termos de temperatura é de 27,5 a 37,5 °C; (2) assim como observado no material CSQ, observa-se um valor de mínimo de remoção para  $\text{N-NO}_3^-$  na razão adsorvato/adsorvente de 0,005 (20 ppm de Nitrato para 400 mg de adsorvente) não foram encontrados estudos para remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  que justifiquem tal comportamento.

### 3.2.2.1. Caracterização dos materiais após o processo de remoção de $\text{N-NO}_3^-$

Com relação ao difratograma de Raios-X (Figura 49), não foi observada mudança na estrutura cristalina do material CST após o processo de remoção, onde é verificada que a estrutura cristalina principal do carbonato de cálcio continua ortorrômbica, ou seja, a fase Aragonita permanece predominante. De tal forma, fica constatada a não alteração química do material, o que sugere que o único processo evidenciado para a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  é o processo de adsorção.

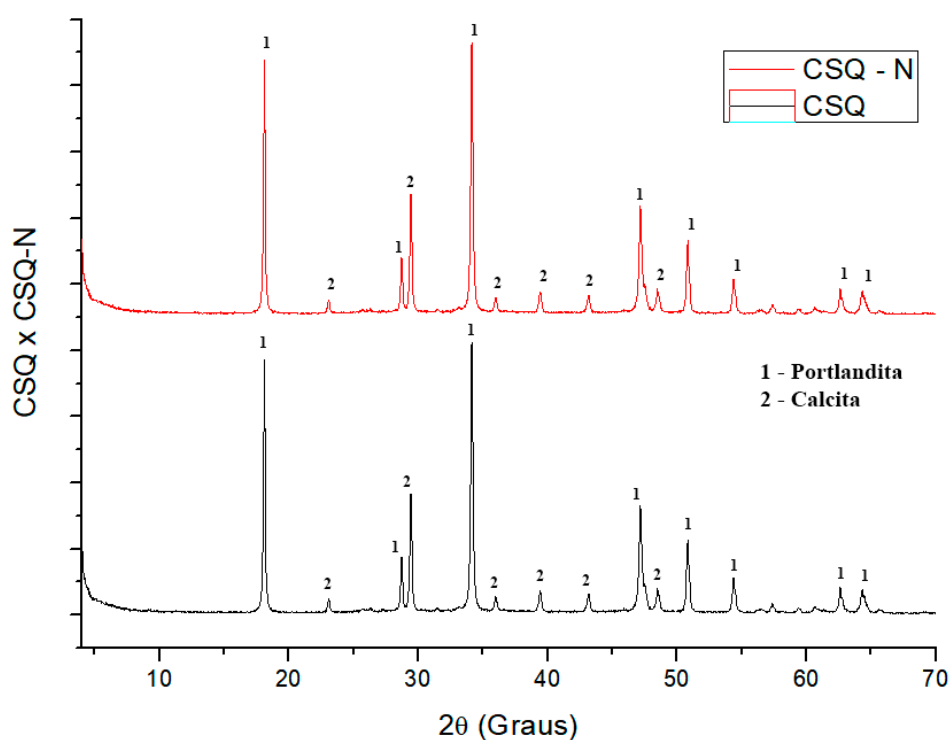
**Figura 49.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ .



Fonte: O autor, 2019.

Para o espectrograma de Raios-X referente ao material CSQ (Figura 50), também não é observada a mudança da estrutura cristalina do material. Nesse caso, o hidróxido de cálcio continua se ligando de forma hexagonal, ou seja, a fase Portlandita permanece como sendo a fase predominante. Da mesma forma que no material anterior, essa evidência sugere que o único processo ocorrente na remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  é o processo de adsorção.

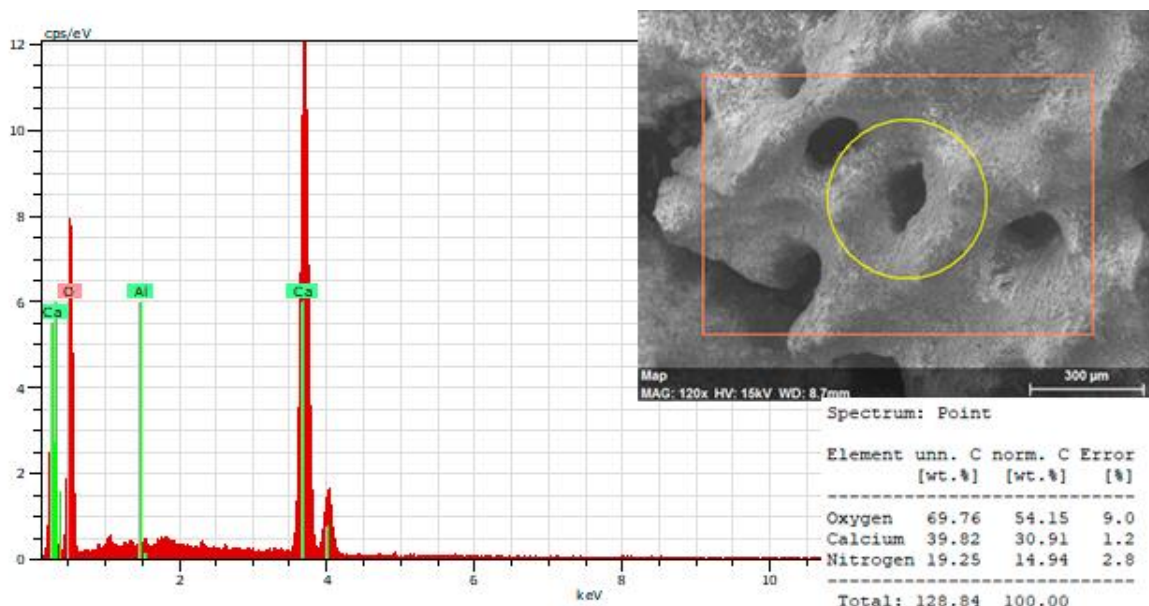
**Figura 50.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ .



Fonte: O autor, 2019.

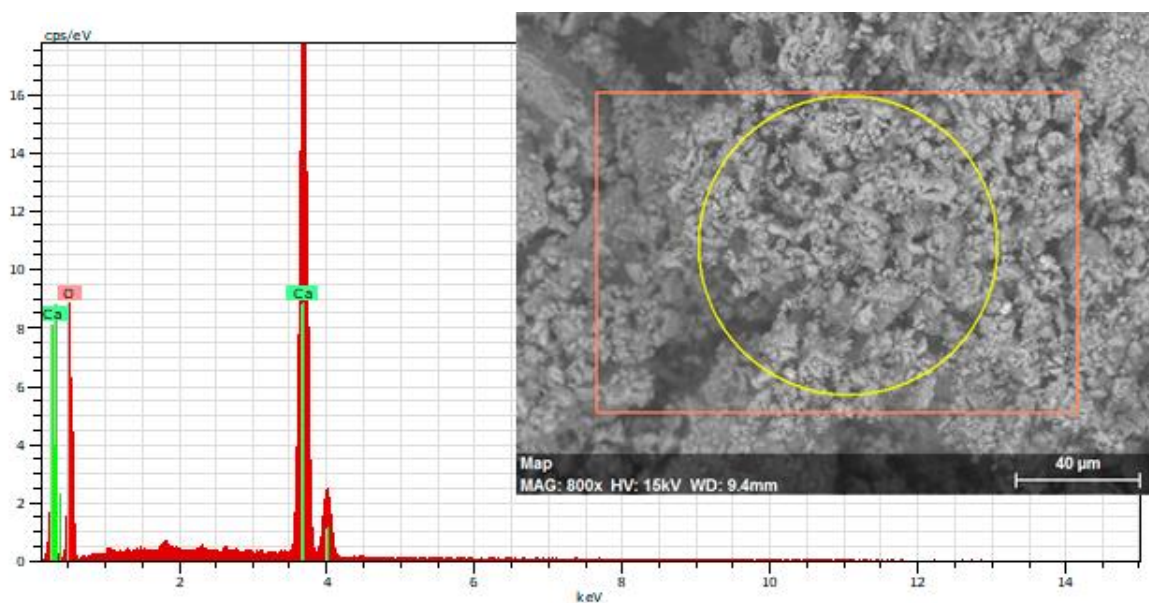
A análise de MEV-EDX foi executada de modo a confirmar a existência de nitrogênio adsorvida à superfície do pó de Coral Sol CST e CSQ. No entanto, a identificação do nitrogênio ocorre na banda energética de 0,4 keV, concorrendo com as fortes bandas de Carbono em 0,25-0,3 keV, Cálcio 0,4 keV e Oxigênio em 0,5 keV, portanto sua identificação fica comprometida quando aplicada essa técnica. As Figuras 51 e 52, são micrografias dos materiais utilizado após a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ .

**Figura 51.** Imagem MEV-EDX para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 52.** Imagem MEV-EDX para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2020.

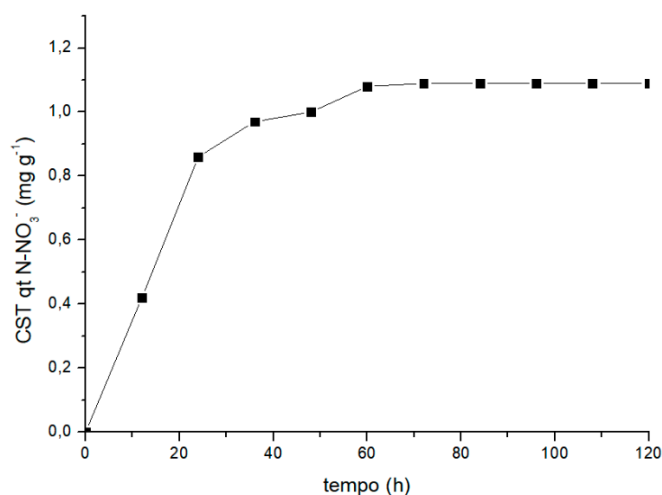
Os materiais CST e CSQ foram submetidos a estudos cinético e equilíbrio para caracterização dos processos sortivos que ocorrem no material.

### 3.2.2.1. Estudo Cinético

Os estudos cinéticos foram conduzidos sob as condições em que os melhores resultados de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  foram encontrados, de forma a identificar os mecanismos de adsorção. As condições utilizadas foram: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,184 (18,4 ppm de N em solução); e 32°C de temperatura.

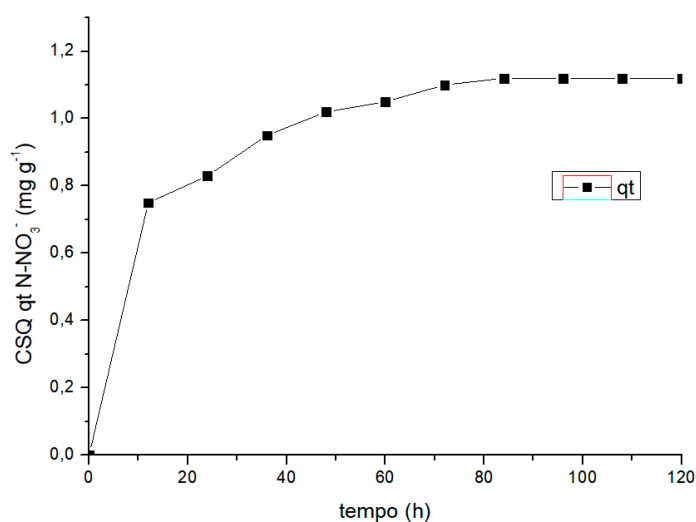
As curvas cinéticas obtidas para os materiais CST e CSQ, revelam um fenômeno sortivo lento com a adsorção chegando ao equilíbrio em 60 h para CST e 80h para CSQ, nas condições de ensaio (figuras 53 e 54).

**Figura 53.** Curvas cinéticas de  $\text{N-NO}_3^-$  para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 54.** Curvas cinéticas de  $\text{N-NO}_3^-$  para o material CSQ



Fonte: O autor, 2019.

De acordo com o resultado cinético o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos valores obtidos experimentalmente ( $R^2 = 0,911$  e  $0,9922$ , respectivamente) e podem ser usados para explicar a adsorção de  $N-NO_3^-$  pelos materiais derivados do Coral Sol. Este modelo descreve a natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999). Entretanto, o modelo de Weber & Morris não pode ser ignorado e possui alto coeficiente de adequação para os materiais CST e CSQ, para as primeiras 60 h e de 12 a 96h, respectivamente. Os resultados sugerem que ocorre um lento transporte de  $N-NO_3^-$  para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material. Além disso, ressalta-se alto valor de adequação para também para o modelo de pseudo-primeira ordem para o material CSQ, este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001).

**Tabela 21.** Parâmetros obtidos para os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber & Morris para a remoção de  $N-NO_3^-$ .

	Model	$R^2$	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	$k_2$ ( $g\ mg\ N^{-1}\ h^{-1}$ )	$K_{id}$ ( $g\ mg\ N^{-1}\ h^{-1/2}$ )
CST	Pseudo-primeira ordem	0,911	0,0910	-	-
	Pseudo-segunda order	0,9695	-	0,0841	-
	Weber and Morris <sup>*1</sup>	0,9573	-	-	0,1476
CSQ	Pseudo-primeira ordem	0,9617	0,0491	-	-
	Pseudo-segunda ordem	0,9922	-	0,1419	-
	Weber and Morris <sup>*2</sup>	0,9602	-	-	0,0625

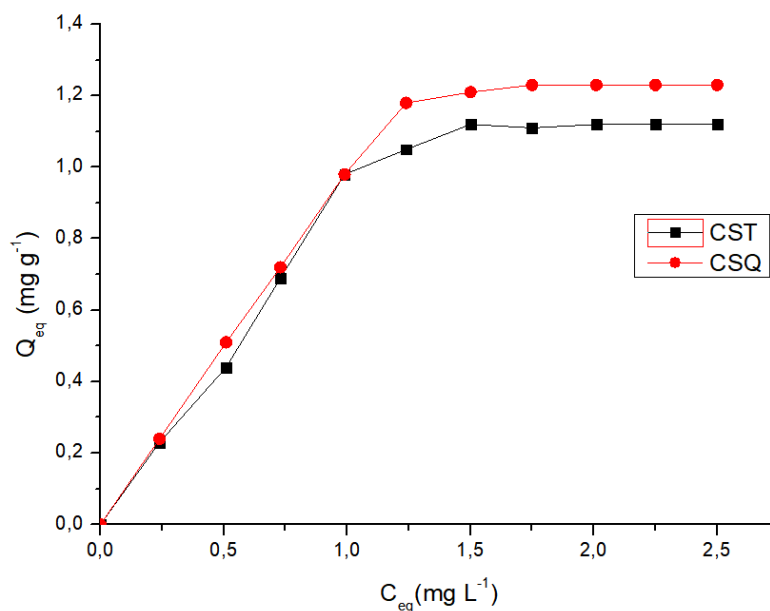
\*1 – 0 a 60 h; \*2 – 12 a 96h



### 3.2.2.2. Equilíbrio de Remoção

Para todos os materiais as isotermas seguiram o comportamento previsto por Freundlich. Os resultados de  $Q_{eq}$  encontrados foram de  $1,12 \text{ mg g}^{-1}$  e  $1,23 \text{ mg g}^{-1}$ , para os materiais CST e CSQ, respectivamente.

**Figura 55.** Isotermas de Adsorção obtidas para remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  pelos materiais CST e CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera que a adsorção ocorre em uma estrutura multicamadas. O modelo não prevê a saturação dos sítios e considera a superfície do adsorvente heterogênea, de forma que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (TAVARES *et al.*, 2003; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008).

**Tabela 22.** Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de  $\text{N-NO}_3^-$  pelos materiais a base de coral sol.

	Model	$R^2$	$Q_{max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_F$	$N_F$
CST	Langmuir	0,8393	1,51	1,3787	-	-
	Freundlich	0,9801	-	-	0,939	1,092
CSQ	Langmuir	0,8666	2,11	0,704	-	-
	Freundlich	0,9736	-	-	0,951	1,163

### 3.2.2.3. Considerações

A Tabela 22 mostra níveis poucos promissores de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$  ( $1,51 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ g}^{-1}$  e  $2,11 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ g}^{-1}$  para CST e CSQ, respectivamente) pelos materiais de Coral Sol se comparado aos materiais e processos descritos nas principais revisões bibliográficas científicas, como por exemplo: casca de coco ( $10,2 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ), materiais a base de quitosana ( $90,7 - 104,0 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ) e seopilita ativada ( $38,16 \text{ mgNO}_3^- \text{ g}^{-1}$ ) (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011). Considerando a concentração inicial usualmente encontrada de  $\text{N-NO}_3^-$  nas águas residuais ( $20,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) (JORDÃO; PESSÔA, 2005) e a capacidade do adsorvente de atender às exigências ambientais limites para descarga nos corpos de água receptores ( $10,0 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) (CONAMA 430/2011), os resultados obtidos sugerem que a cada litro de efluente devem ser usados cerca de 8g de adsorvente para que o tratamento seja adequado. Considerando a vazão de  $52 \text{ L h}^{-1}$  para pequenos geradores (DE SÁ SALOMÃO, ANDRÉ LUIS *et al.*, 2012), somada as longas cinéticas de remoção (60-80h), o uso do material como adsorvente no tratamento terciário fica inviabilizado. No entanto, não ficam excluídos os possíveis usos do material na aplicação de processos primários e biológicos para remoção de Nitrogênio sob forma de espécies amoniacais.

Baseado nos resultados obtidos nos estudos cinético, equilíbrio e caracterização do material sugere-se que:

- **CST** – O processo de adsorção atinge o equilíbrio em 60h, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem. De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta de  $\text{N-NO}_3^-$  adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material até 60h (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Freundlich sugerindo que a adsorção ocorre em uma estrutura multicamadas em sítios de adsorção específicos (DĄBROWSKI, 2001; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008). Não há mudança cristalográfica e modificação química da estrutura do adsorvente durante todo o processo de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ , se apresentando como Aragonita, cristais de Carbonato de cálcio que se ligam de forma ortorrômbica. Ainda que o material seja pouco promissor se comparado a outros processos e materiais, a remoção obtida foi de  $1,51 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ g}^{-1}$ , cerca de 3x maior do que a de materiais

com composição semelhante relatados nos estudos de Bhatnagar & Sillanpää (2011) (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011).

- CSQ – A transformação química do Coral Sol da fase Aragonita para a fase Portlândita demonstrou aumento pouco eficiente na remoção de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ . A remoção máxima obtida foi de 2,11 mg  $\text{N-NO}_3^-$  g CSQ. Apesar disso, o material é cerca de 5 vezes mais efetivo do que os materiais semelhantes descritos por Bhatnagar & Sillanpää (2011) (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2011). Os resultados sugerem que ocorre um processo de adsorção pois não há mudança cristalográfica da Portlandita durante todo o processo de remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ , nas condições de ensaio. O processo de adsorção atinge o equilíbrio em 80h, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,99$ ), ocorrendo em paralelo o processo de difusão intra-particular significativa ( $R^2 = 0,96$ ). De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta do  $\text{N-NO}_3^-$  adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material de 12-96 h (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Freundlich sugerindo que a adsorção ocorre em uma estrutura multicamadas em sítios de adsorção específicos (DAȔBROWSKI, 2001; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008).

### 3.2.3. Resultados de Remoção de Sulfato para os adsorventes provenientes do Coral Sol

A Tabela 23 mostra os resultados obtidos no planejamento do DCCR com a resposta remoção de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada estudadas. Os valores destacados em negrito, ilustrados nas Tabelas, representam os maiores e menores resultados obtidos para os sistemas experimentais.

**Tabela 23** - Remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do Coral Sol

Ensaio	Variáveis			$\text{SO}_4^{2-}$ removido(real)			
	pH	Razão Adb/ ads	Temp	CST		CSQ	
				(%)	mg $\text{SO}_4^{2-}$ Kg <sup>-1</sup>	(%)	mg $\text{SO}_4^{2-}$ Kg <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	17,85	13345	99,11	73836,5
2	1	-1	-1	73,48	55110	99,22	74290
3	-1	1	-1	32,12	40147,5	99,30	123038
4	1	1	-1	63,44	79315	99,41	123513
5	-1	-1	1	15,13	11345	99,27	73582,5
6	1	-1	1	55,29	41465	99,32	74332,5
7	-1	1	1	17,95	22432,5	99,37	124505
8	1	1	1	37,63	47037,5	99,40	125015
9	-1,68	0	0	13,52	13522,5	99,34	99337,5
10	1,68	0	0	36,69	36687,5	99,44	99132,5
11	0	-1,68	0	52,69	30562,5	99,38	57637,5
<b>12</b>	<b>0</b>	<b>1,68</b>	<b>0</b>	<b>39,90</b>	<b>56665</b>	<b>96,02</b>	<b>136168</b>
13	0	0	-1,68	32,43	32427,5	99,39	99667,5
14	0	0	1,68	29,69	29687,5	99,46	99250
15	0	0	0	33,97	33965	99,26	99380
16	0	0	0	34,06	34057,5	99,21	99457,5
17	0	0	0	32,75	32747,5	99,24	99227,5
18	0	0	0	33,94	33942,5	99,20	99690

Conforme os valores apresentados na Tabela 23, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção  $\text{SO}_4^{2-}$  variou: de 11345 a 79315 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CST; e de 57637,5 a 136168 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CSQ. Os melhores resultados de remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  em termos mássicos para todos os materiais foram obtidos no ensaio 12: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,142 (568 ppm de  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução); e 32°C de temperatura. Em

termos percentuais, as remoções variaram de 13,52 a 73,48% e 96,02 a 99,46%, para os materiais CST e CSQ, respectivamente.

Na Tabela 24, são apresentados os efeitos para as variáveis relevantes obtidas nos modelos reparametrizados, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor em cada material utilizado. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  estão apresentados em negrito e itálico.

**Tabela 24.** Estimativa dos coeficientes de regressão para a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  pelos materiais CST e CSQ, no intervalo de confiança de 95%.

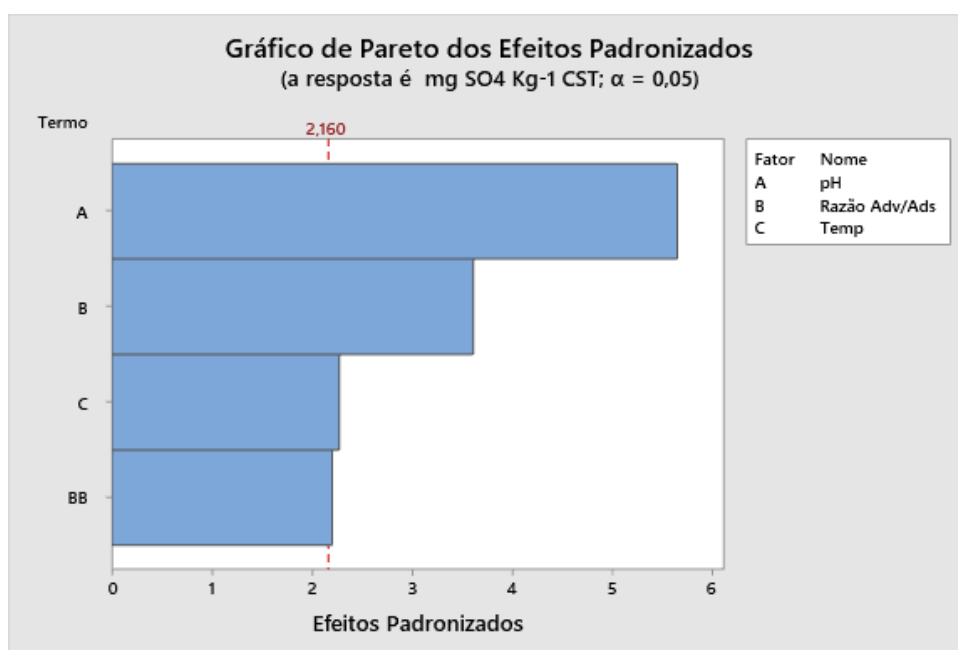
	VARIÁVEIS	Coef. de Regressão	Erro Coef. Regressão	t-valor	p-valor
CST	Constante	<b>32023</b>	<b>2614</b>	<b>12,25</b>	<b>0,000</b>
	pH	<b>12786</b>	<b>2262</b>	<b>5,65</b>	<b>0,000</b>
	Razão Adv/Ads	<b>8169</b>	<b>2262</b>	<b>3,61</b>	<b>0,003</b>
	Temp	<b>-5144</b>	<b>2262</b>	<b>-2,27</b>	<b>0,041</b>
	pH*pH	-1831	2473	-0,74	0,480
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>4982</b>	<b>2264</b>	<b>2,20</b>	<b>0,046</b>
	Temp*Temp	273	2473	0,11	0,915
	pH*Razão Adv/Ads	-1014	3110	-0,33	0,753
	pH*Temp	-3276	3110	-1,05	0,323
	Razão Adv/Ads*Temp	-4293	3110	-1,38	0,205
CSQ	Constante	<b>99413</b>	<b>592</b>	<b>168,05</b>	<b>0,000</b>
	pH	135	321	0,42	0,685
	<b>Razão Adv/Ads</b>	<b>24318</b>	<b>321</b>	<b>75,85</b>	<b>0,000</b>
	Temp	150	321	0,47	0,651
	pH*pH	44	333	0,13	0,898
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>-780</b>	<b>333</b>	<b>-2,34</b>	<b>0,047</b>
	Temp*Temp	123	333	0,37	0,721
	pH*Razão Adv/Ads	-27	419	-0,07	0,950
	pH*Temp	41	419	0,10	0,924
	Razão Adv/Ads*Temp	398	419	0,95	0,370

A Tabela 24 mostra para a resposta obtida, em um nível de significância de 95%, que os termos lineares do pH, da razão Adsorvato/Adsorvente e Temperatura e o termo quadrático da razão Adsorvato/Adsorvente foram estatisticamente significativos para a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  pelo material CST. Para a variável pH o coeficiente de regressão positivo indica que a remoção de sulfato aumenta com um aumento no pH, tal fato também é observado por Cirkel et al.(2014), onde observou o mesmo comportamento para solos ricos em  $\text{CaCO}_3$  no tocante remoção de sulfato via processo de adsorção (CIRKEL *et al.*, 2014). O valor positivo do coeficiente de

regressão obtido para o termo Razão Adsorvato/Adsorvente, indica que o aumento na razão adsorvente/adsorvato reflete em um aumento na remoção de sulfato, fato típico em processos de remoção via adsorção ou precipitação. Esse fato corrobora com as afirmativas de Dabrowski (2001), Rouse *et al.* (2007) e Schneider (2008), de que em processos sortivos, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução. O valor negativo do coeficiente para o termo Temperatura indica que uma diminuição na temperatura reflete em um aumento na remoção de sulfato. Sendo esse resultado esperado, já que processos de adsorção são exotérmicos (MORENO-CASTILLA, 2004).

A Figura 56 mostra o diagrama de Pareto dos efeitos padronizados referentes a remoção de sulfato pelo adsorvente CST.

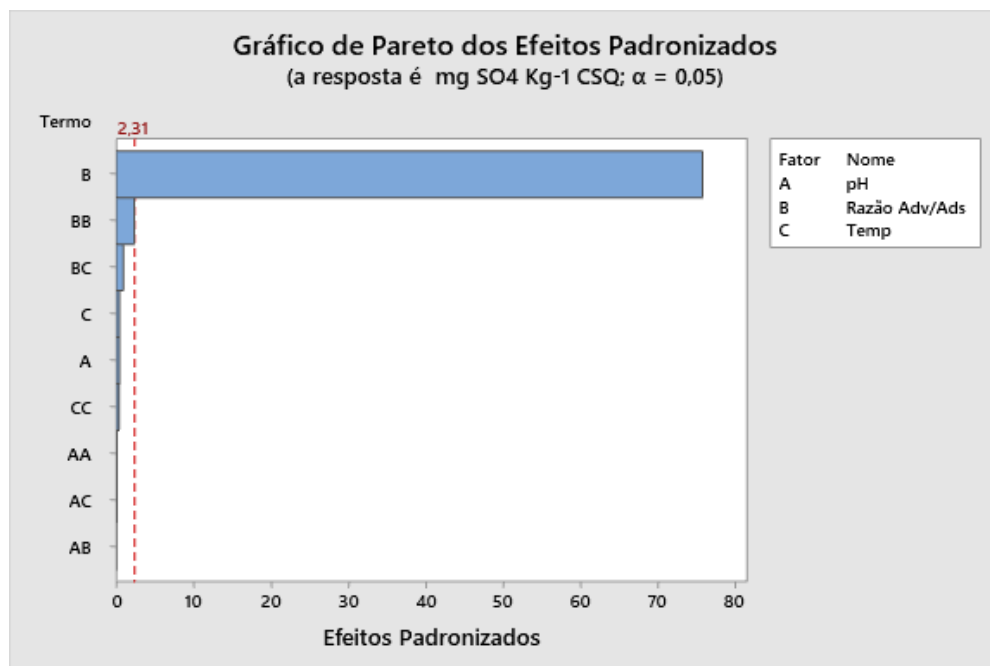
**Figura 56.** Diagrama de Pareto para a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

Para o material CSQ, os termos estatisticamente relevantes são os termos linear e quadrático da razão adsorvato/adsorvente. O coeficiente positivo (+24318) para o termo linear indica que quanto maior a quantidade de sulfato em solução, também corroborando com as afirmativas de Dabrowski (2001), Rouse *et al.* (2007) e Schneider (2008). A Figura 57 mostra o diagrama de Pareto dos efeitos padronizados referentes a remoção de sulfato pelo adsorvente CSQ.

**Figura 57.** Diagrama de Pareto para a remoção de  $SO_4^{2-}$  para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

Os modelos matemáticos obtidos por meio da regressão dos dados experimentais para os referidos materiais, estão apresentados nas equações 24 e 25, na qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$\text{Remoção de } SO_4^{2-} \left( \frac{mg SO_4^{2-}}{Kg CSQ} \right) = 32023,28 + 12785,98 (pH) + 8169,27 (Razão Adv/ads) + 4982,37 (Razão Adv/ads)^2 - 5143,62 (Temp) \quad (24)$$

$$\text{Remoção de } SO_4^{2-} \left( \frac{mg SO_4^{2-}}{Kg CSQ} \right) = 99561,89 + 24317,57 (Razão Adv/ads)^2 \quad (25)$$

Para inserção nas equações, as variáveis devem ser usadas na forma codificada (Tabela 7) para se encontrar o valor de remoção de  $SO_4^{2-}$  predito pelo modelo.

Para verificar se os modelos propostos para a remoção de sulfato apresentam relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. O resultado é demonstrado por meio da Tabela de ANOVA (Tabela 25), num intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 25.** Análise de variância (ANOVA) da remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST e CSQ.

	Fatores	GL	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	R <sup>2</sup>
CST	Modelo	4	3843930916	960982729	13,75	0,000	80,88%
	Linear	3	3505372219	1168457406	16,72	0,000	
	<b>pH</b>	<b>1</b>	<b>2232639197</b>	<b>2232639197</b>	<b>31,95</b>	<b>0,000</b>	
	<b>Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>911416576</b>	<b>911416576</b>	<b>13,04</b>	<b>0,003</b>	
	<b>Temp</b>	<b>1</b>	<b>361316447</b>	<b>361316447</b>	<b>5,17</b>	<b>0,041</b>	
	Quadrado	1	338558697	338558697	4,84	0,046	
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>338558697</b>	<b>338558697</b>	<b>4,84</b>	<b>0,046</b>	
	Resíduos	13	908500986	69884691			
Total	17	4752431902					
CSQ	Modelo	2	8084837094	4042418547	4569,38	0,000	99,84%
	Linear	1	8075902800	8075902800	9128,66	0,000	
	<b>Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>8075902800</b>	<b>8075902800</b>	<b>9128,66</b>	<b>0,000</b>	
	Quadrado	1	8934294	8934294	10,10	0,006	
	<b>Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>8934294</b>	<b>8934294</b>	<b>10,10</b>	<b>0,006</b>	
	Resíduos	15	13270138	884676			
	Total	17	8098107233				

O modelo de regressão gerado é estatisticamente válido ( $p < 0,05$ ) para os 2 modelos. No modelo para remoção de sulfato para CST, os  $F_{\text{calculados}}$  das variáveis significantes obtida pelo modelo, pH (L), Razão Adsorvato/Adsorvente (L), Temperatura (L) e Razão Adsorvato/Adsorvente (Q) foram 31,95, 13,04, 5,17 e 4,84 (1:13;0,05), respectivamente, sendo maiores que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (1:13;0,05) = 4,67. Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de sulfato pelo adsorvente CST. Devido a baixa variância do erro puro, ocasionando distorções na análise estatística, as componentes de falta de ajuste + erro puro foram tratados em termos de resíduos. O coeficiente de determinação encontrado para o modelo reparametrizado foi de 0,8088 ( $R^2 = 80,88\%$ ).

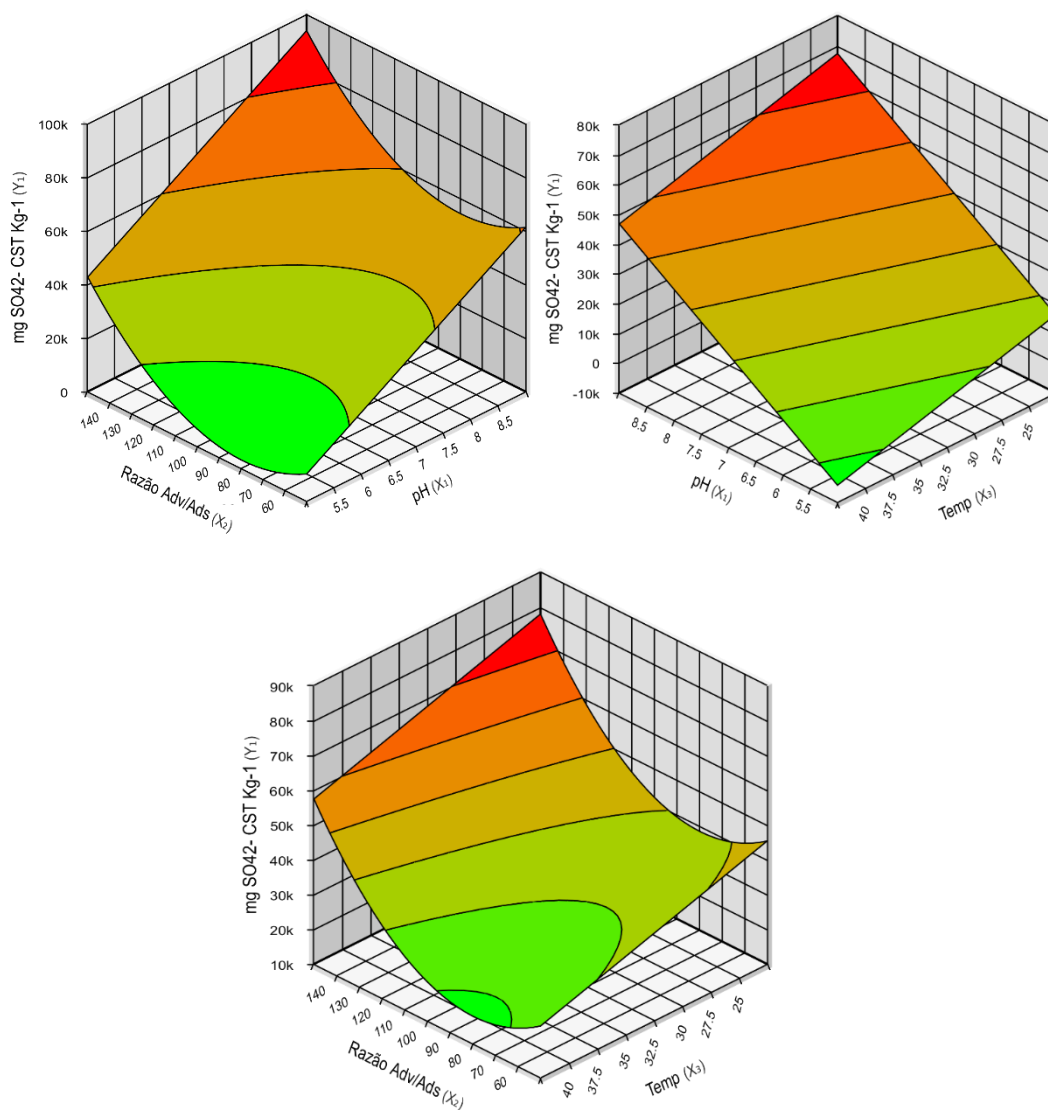
Para o modelo de remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  obtido para o material CSQ, o  $F_{\text{calculado}}$  das variáveis significantes obtidas pelo modelo, Razão Adsorvato/Adsorvente nos termos linear e quadrático são 9128,66 e 10,10 (1:15;0,05), respectivamente, e foram maiores que o  $F_{\text{Tabelado}}$  (1;15;0,05) = 4,54. Devido a baixa variância do erro puro, ocasionando distorções na análise estatística, as componentes de falta de ajuste + erro puro foram tratados em termos de resíduos. O coeficiente de determinação encontrado para o modelo reparametrizado foi de 0,9984 ( $R^2 = 99,84\%$ ).

Dessa forma, obtêm-se os requisitos necessários para contemplar os modelos obtidos, de maneira visual, por meio da análise pela metodologia de superfície de resposta. As Figuras



75 e 76 descrevem graficamente os modelos para a remoção de Sulfato pelos adsorventes CST e CSQ, respectivamente.

**Figura 58.** Superfícies de Resposta para CST



Fonte: O autor, 2019.

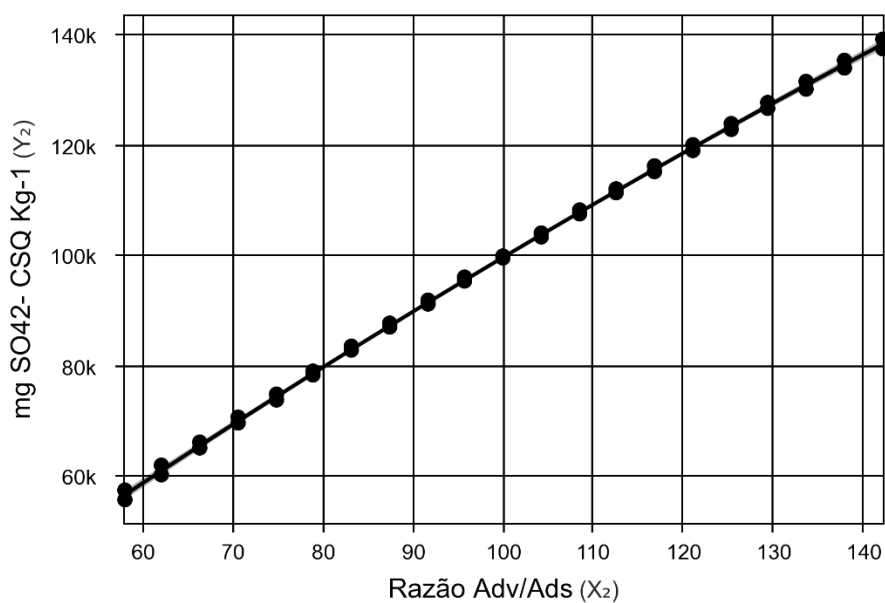
Analisando o modelo de forma visual, pode-se chegar a algumas conclusões preliminares:

Para CST: (1) o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de sulfato; (2) a diminuição na temperatura reflete no aumento da remoção de sulfato;

(3) o aumento do pH na faixa estudada promove um acréscimo na eficiência de remoção de sulfato.

Para CSQ: o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de sulfato, sendo esse o único fator para a remoção de sulfato nas condições de ensaio.

**Figura 59.** Modelo gráfico de remoção sulfato para CSQ

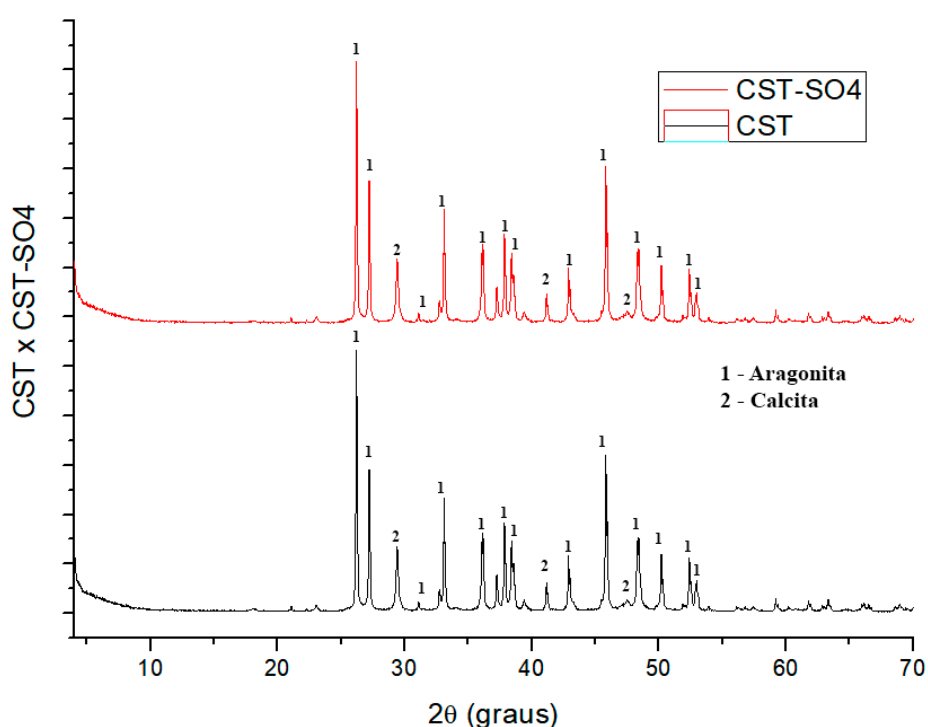


Fonte: O autor, 2019.

### 3.2.3.1. Caracterização dos materiais após o processo de remoção de $\text{SO}_4^{2-}$

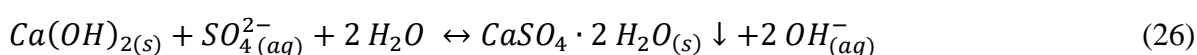
Com relação ao espectrograma de Raios-X (Figura 60), não foi observada mudança na estrutura cristalina do material CST antes e após o processo de remoção de sulfato, onde é verificada que a estrutura cristalina principal do carbonato de cálcio continua ortorrômbica, ou seja, a fase Aragonita permanece predominante. De tal forma, fica constatada a não alteração química do material, o que sugere que o único processo evidenciado para a remoção de sulfato pelo material é o processo de adsorção.

**Figura 60.** Difratoograma de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

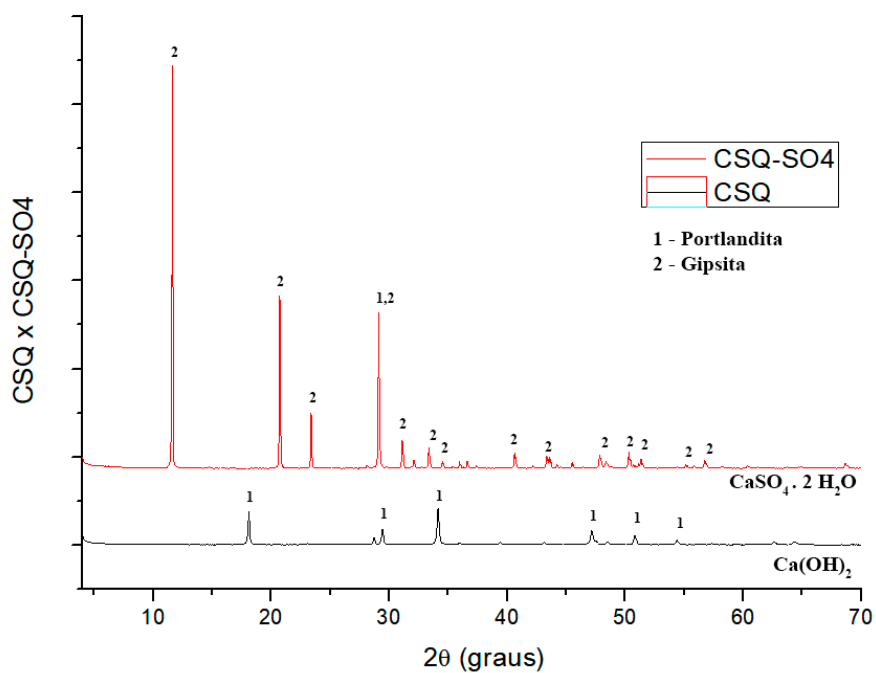


Fonte: O autor, 2019.

Para o difratograma de Raios-X referente ao material CSQ (Figura 61), é observada a mudança cristalográfica do material “adsorvente”. Após contato com a solução contendo sulfato observa-se a modificação cristalográfica do material que passa a se apresentar sob a forma de gipsita. Tal fato revela que ocorre uma reação de precipitação, onde o Hidróxido de Cálcio reage com o sulfato em solução e precipita sob a forma de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , conforme equação 26.



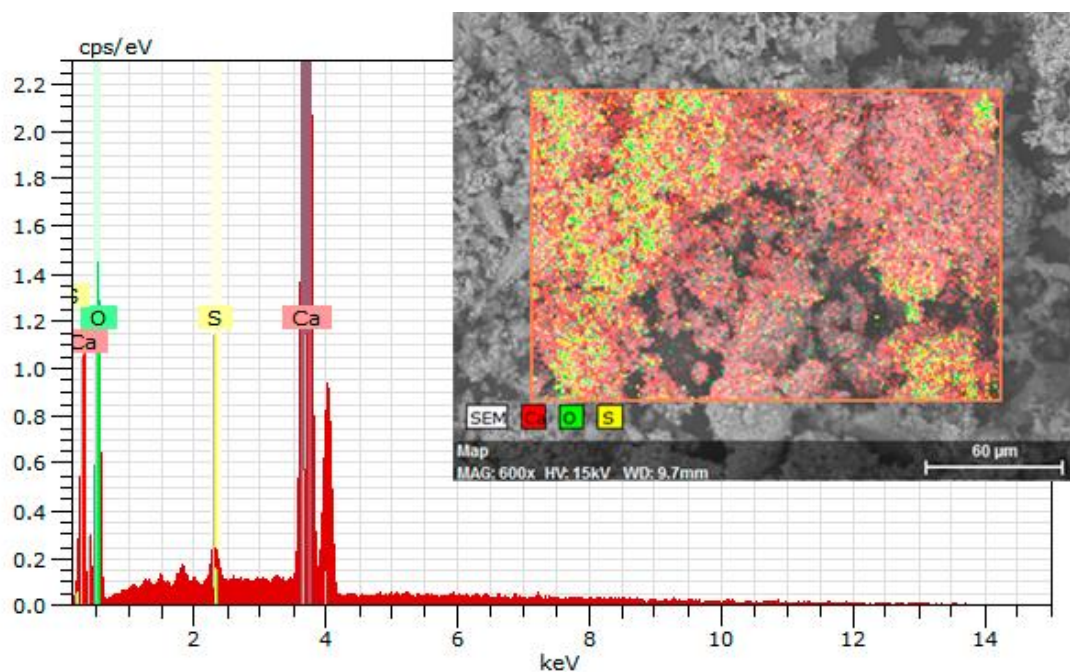
**Figura 61.** Difratoograma de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Fonte: O autor, 2019.

A análise de MEV-EDX foi executada de modo a confirmar a existência de Enxofre na superfície dos pós de Coral Sol, CST e CSQ (Figuras 62 e 63).

**Figura 62.** Imagem MEV-EDX para o material CST (enxofre em amarelo).

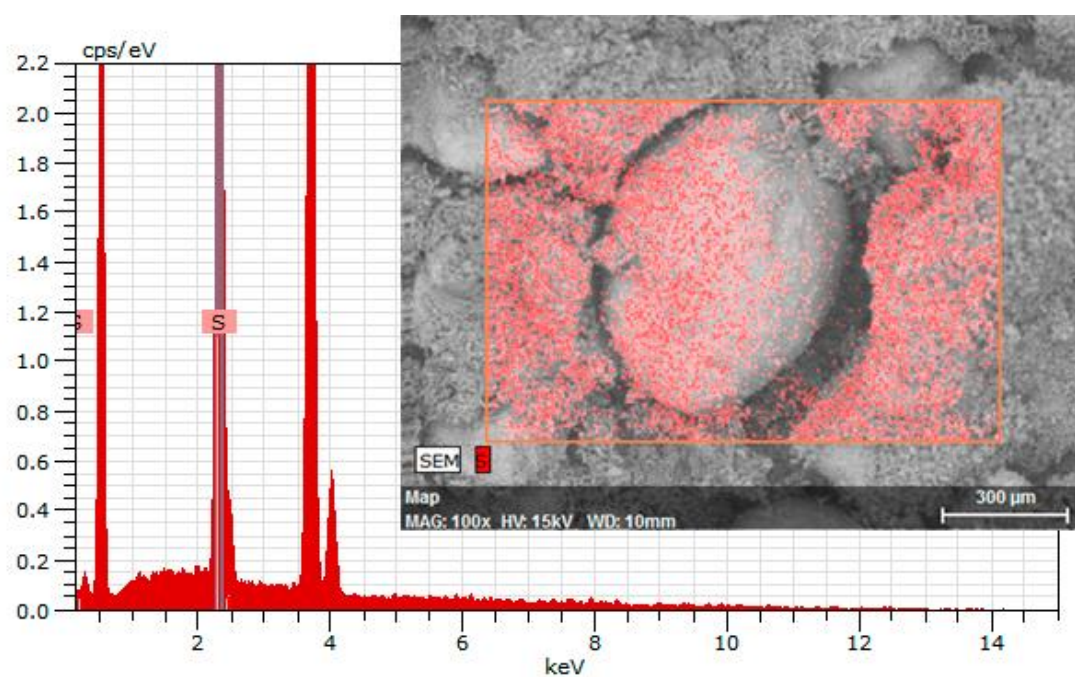


Fonte: O autor, 2019.

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) aplicada a microscopia eletrônica de varredura acoplada (MEV) revela a presença de enxofre (em amarelo), aderido a superfície do adsorvente CST (Figura 62). Confirmando, desse modo, o fenômeno de adsorção para tal material.

Para o material CSQ, a análise confirma forte sinal para presença de enxofre nas estrutura do material. Confirmando, desse modo, a incorporação de enxofre como componente estrutural da estrutura cristalina do precipitado, em vermelho (Figura 63).

**Figura 63.** Imagem MEV-EDX para o material CST (enxofre em amarelo).

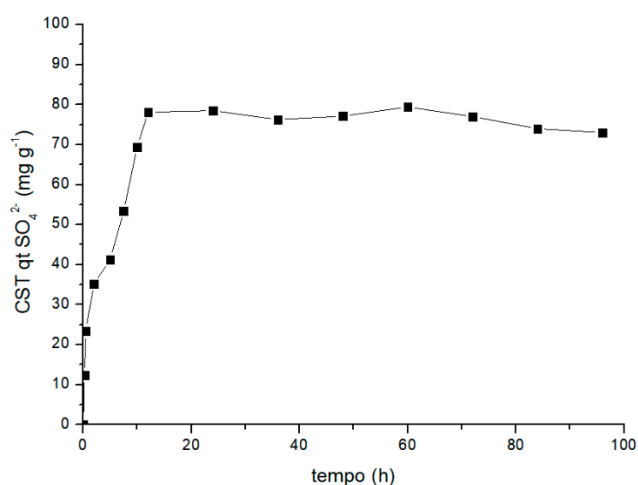


Fonte: O autor, 2019.

### 3.2.3.2. Estudo Cinético ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

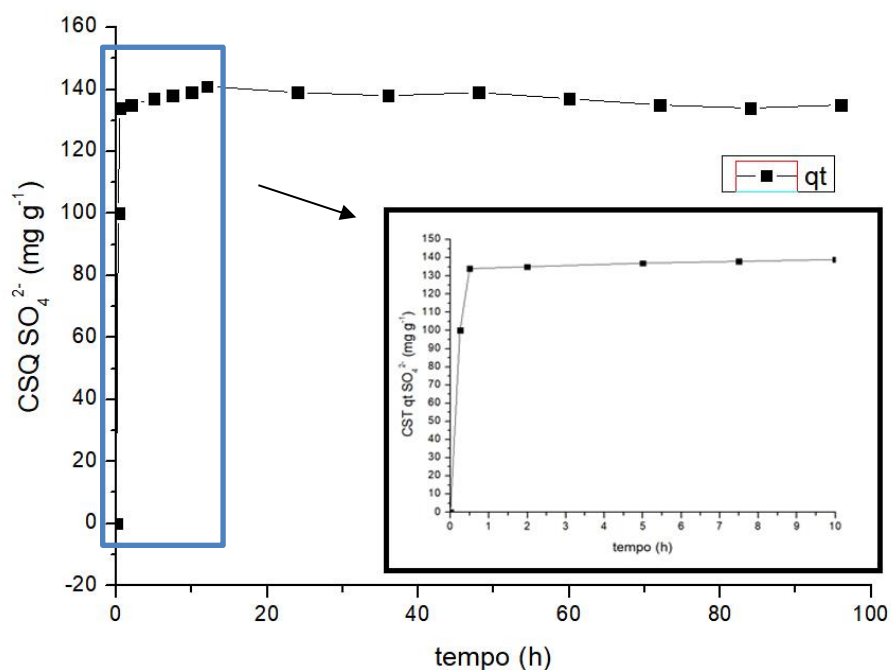
Os estudos cinéticos foram conduzidos sob as condições em que os melhores resultados de remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram encontrados, de forma a identificar os mecanismos de adsorção. As condições utilizadas foram: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,142 (568 ppm de N em solução); e 32°C de temperatura. As Figuras 64 e 65 apresentam as curvas cinéticas de remoção de sulfato nas condições de ensaio para os materiais CST e CSQ.

**Figura 64.** Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 65.** Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

As curvas cinéticas demonstram que o tempo de remoção de sulfato para o material CST é de 12h, enquanto para o material CSQ a remoção de sulfato chega ao equilíbrio em 30 minutos.

De acordo com o resultado cinético o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos valores obtidos experimentalmente ( $R^2 = 0,9964$ ) e podem ser usados para explicar a adsorção de  $\text{SO}_4^{2-}$  pelo material CST. Este modelo descreve a natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999). Entretanto, o modelo de Weber & Morris não pode ser ignorado e possui alto coeficiente de adequação (0,9681) para o material CST, para as primeiras 12 horas. Os resultados sugerem que nesse período também ocorra o transporte de sulfato para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material. Tais modelos não se aplicam ao fenômeno observado para o material CSQ, seguindo modelos cinéticos tradicionais baseado em proporções estequiométricas e por isso tal análise não será contemplada nesse estudo.

**Tabela 26.** Parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber & Morris para a remoção de sulfato por CST.

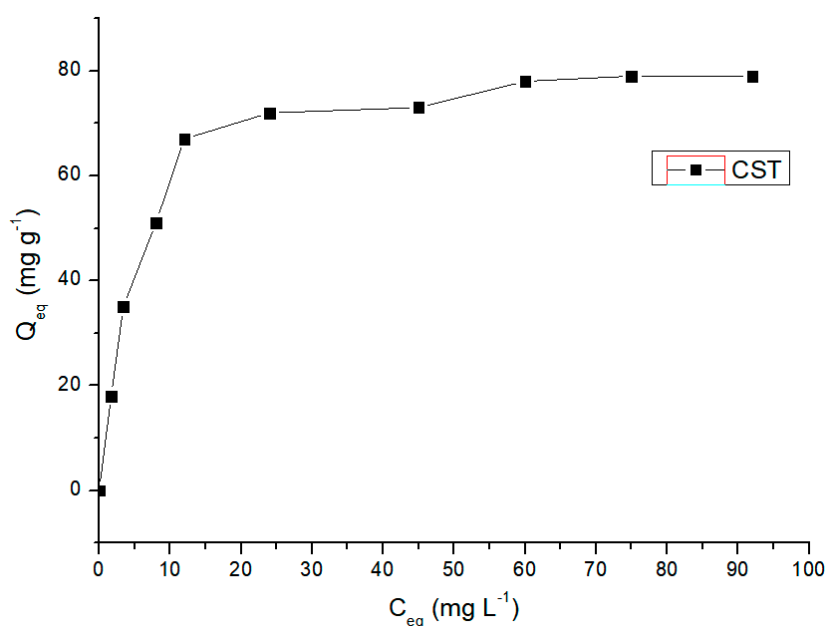
	Model	$R^2$	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg (SO}_4^{2-})^{-1} \text{ h}^{-1}$ )	$K_{id}$ ( $\text{g mg (SO}_4^{2-})^{-1} \text{ h}^{-1/2}$ )
CST	Pseudo-primeira ordem	0,915	0,1723	-	-
	Pseudo-segunda ordem	0,9964	-	0,000505476	-
	Weber and Morris* <sup>1</sup>	0,9681	-	-	20,426
CSQ	Pseudo-primeira ordem				
	Pseudo-segunda ordem			<b>Não se aplica</b>	
	Weber and Morris* <sup>2</sup>				

\*1 – 0 a 12 h

### 3.2.3.3. Equilíbrio de Remoção

Para o material CST a isoterma seguiu o comportamento previsto por Langmuir. O resultado de  $Q_{\max}$  encontrado para o material CST foi de  $81,96 \text{ mg g}^{-1}$  nas condições de ensaio: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,142 (568 ppm de N em solução); e  $32^\circ\text{C}$  de temperatura. A Figura 66 apresentam a isoterma de adsorção para sulfato nas condições de ensaio.

**Figura 66.** Isotherma de adsorção de sulfato para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

Os resultados indicam que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente pela superfície do adsorvente, promovendo a formação de uma monocamada de sulfato na superfície (DĄBROWSKI, 2001).

**Tabela 27.** Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de Sulfato para o material CST.

	Model	$R^2$	$Q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$K_F$	$N_F$
CST	Langmuir	0,9974	81,96	0,269	-	-
	Freundlich	0,8304	-	-	3,82	3,10362



### 3.2.3.4. Considerações

Baseado nos resultados obtidos nos estudos cinético, equilíbrio e caracterização do material sugere-se que:

- **CST** – A Tabela 27 mostra níveis de adsorção pouco promissores de remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$  para o material CST,  $81,96 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ CST}$ , se comparado a outros materiais e processos de remoção amplamente utilizados. Em termos gerais, os materiais a base de Calcio são pouco utilizados, em virtude da baixa eficiência se comparado a outros materiais amplamente disponíveis como o carvão ativado, madeiras, casca de coco e turfa (FERNANDO *et al.*, 2018). As curvas cinéticas demonstram que o tempo de remoção de sulfato para o material CST é de 12h seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem. De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta de  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material até 12h (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Langmuir sugerindo que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente (DĄBROWSKI, 2001), de forma que ocorre a formação de uma monocamada de sulfato sobre o adsorvente. Bolan, Syers & Summer relatam o processo de adsorção através da formação de um complexo entre o Calcio e os íons sulfato na superfície do material. O processo envolve a coordenação de um íon  $\text{Ca}^{2+}$  com duas moléculas de sulfato (BOLAN; SYERS; SUMNER, 1993).
- **CSQ** – A transformação química do Coral Sol da fase Aragonita para a fase portlândita se demonstra alternativa altamente promissora para a remoção de  $\text{SO}_4^{2-}$ , pois a portlândita reage rapidamente com os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  em solução precipitando em gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) de forma estequiométrica. Materiais ricos em Cálcio como Portlândita são amplamente utilizados na indústria de mineração para a remoção de Sulfatos nas águas do processo de mineração (FERNANDO *et al.*, 2018). Johnson & Walberg (2005) descrevem tal aplicação como uma técnica de alto custo-benefício para a precipitação de sulfatos. Tal técnica é bastante eficiente e tem a capacidade de remover grande quantidades de Sulfato, sendo diretamente proporcional a quantidade de Cal aplicada (FERNANDO *et al.*, 2018; JOHNSON; HALLBERG, 2005). O resíduo gerado possui valor como insumo na indústria de construção civil para a fabricação de gesso.

### 3.2.4. Resultados de Remoção de Fluoreto para os adsorventes provenientes do Coral Sol

A Tabela 28 mostra os resultados obtidos no planejamento do DCCR com a resposta remoção de fluoreto ( $F^-$ ) em cada combinação de níveis para as variáveis de entrada estudadas. Os valores destacados em negrito, ilustrados nas Tabelas, representam os maiores e menores resultados obtidos para os sistemas experimentais.

**Tabela 28** - Remoção de fluoreto para cada ensaio predito pelo DCCR para os materiais provenientes do exoesqueleto do Coral Sol

Ensaio	Variáveis			F removido(real)			
	pH	Razão Adb/ ads	Temp	CST		CSQ	
				(%)	mg $F^-$ Kg <sup>-1</sup>	(%)	mg $F^-$ Kg <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	43,81	327,5	99,33	742,5
2	1	-1	-1	47,49	355	99,67	745
3	-1	1	-1	14,78	332,5	99,78	2245
4	1	1	-1	16,20	365	99,89	2250
5	-1	-1	1	41,33	310	98,67	740
6	1	-1	1	45,67	342,5	99,00	742,5
7	-1	1	1	13,33	300	99,89	2247,5
8	1	1	1	14,22	320	99,78	2245
9	-1,68	0	0	13,31	200	99,17	1490
10	1,68	0	0	20,87	312,5	99,67	1492,5
11	0	-1,68	0	100,00	250	100,00	250
<b>12</b>	<b>0</b>	<b>1,68</b>	<b>0</b>	<b>16,97</b>	<b>467,5</b>	<b>99,91</b>	<b>2752,5</b>
13	0	0	-1,68	22,96	345	99,67	1497,5
14	0	0	1,68	21,56	325	99,50	1500
15	0	0	0	21,96	330	99,83	1500
16	0	0	0	22,13	332,5	99,83	1500
17	0	0	0	22,20	332,5	99,83	1495
18	0	0	0	22,28	332,5	99,83	1490

Conforme os valores apresentados na Tabela 28, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção Fluoreto variou: 200 a 467,5 mg  $F^-$  Kg<sup>-1</sup>; e 250 a 2752,5 mg  $F^-$  Kg<sup>-1</sup> de adsorvente para o material CSQ. Os melhores resultados de remoção de F em termos mássicos para todos os materiais foram obtidos no ensaio 12: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,00275 (11 ppm de  $F^-$  em solução); e 32°C de

temperatura. Em termos percentuais, as remoções variaram de 16,97 a 100,00% e 99,17 a 100%, para os materiais CST e CSQ, respectivamente.

Na Tabela 29, são apresentados os efeitos para as variáveis relevantes obtidas nos modelos reparametrizados, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor obtidos para os materiais CST e CSQ. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 90% para o processo de remoção de fluoreto estão apresentados em negrito e itálico.

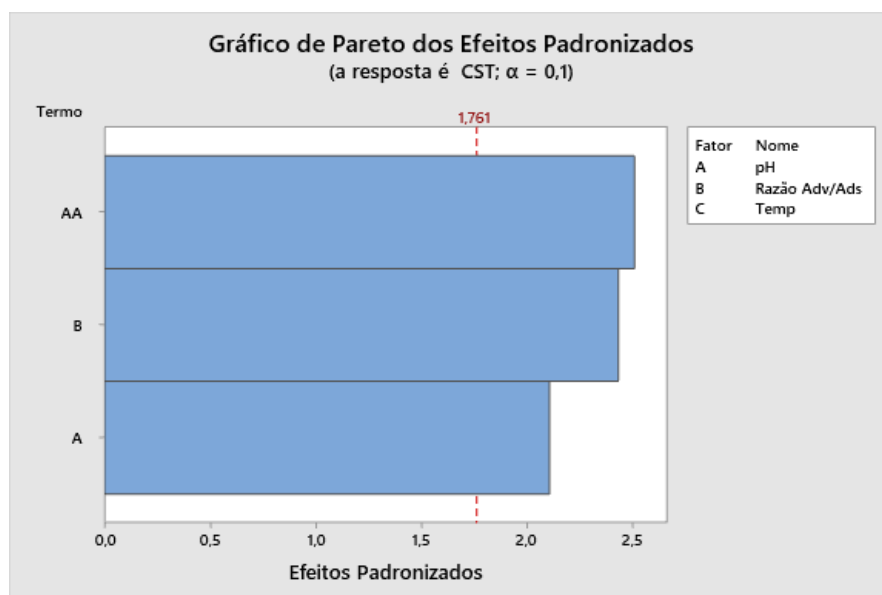
**Tabela 29.** Coeficientes de regressão para a remoção de Fluoreto pelos materiais CST e CSQ no intervalo de confiança de 90% para o modelo reparametrizado.

VARIÁVEIS		Coef. de Regressão	Erro Coef. Regressão	t-valor	p-valor
CST	Constante	346,6	12,1	28,63	0,000
	<i>pH</i>	<b>22,1</b>	<b>12,5</b>	<b>2,11</b>	<b>0,054</b>
	<i>Razão Adv/Ads</i>	<b>25,5</b>	<b>12,5</b>	<b>2,43</b>	<b>0,029</b>
	Temp	-10,3	12,5	-0,83	0,432
	<i>pH*pH</i>	<b>-26,3</b>	<b>10,5</b>	<b>-2,51</b>	<b>0,025</b>
	Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads	12,9	13,0	0,99	0,349
	Temp*Temp	4,5	13,0	0,35	0,736
	pH*Razão Adv/Ads	-0,9	16,3	-0,06	0,956
	pH*Temp	-0,9	16,3	-0,06	0,956
	Razão Adv/Ads*Temp	-5,9	16,3	-0,36	0,726
CSQ	Constante	1496,37	3,19	469,06	0,000
	pH	0,86	1,73	0,50	0,633
	<b>Razão Adv/Ads</b>	<b>748,80</b>	<b>1,73</b>	<b>433,07</b>	<b>0,000</b>
	Temp	-0,24	1,73	-0,14	0,892
	pH*pH	-2,30	1,80	-1,28	0,237
	Razão Adv/Ads*Razão Adv/Ads	1,24	1,80	0,69	0,510
	Temp*Temp	0,35	1,80	0,20	0,849
	pH*Razão Adv/Ads	-0,31	2,26	-0,14	0,893
	pH*Temp	-0,94	2,26	-0,41	0,689
	Razão Adv/Ads*Temp	0,31	2,26	0,14	0,893

A Tabela 29 mostra para a resposta obtida, a um nível de significância de 90%, que os termos lineares do pH, da razão Adsorvato/Adsorvente e o termo quadrático do pH foram estatisticamente significativos para a remoção de fluoreto pelo material CST dentro da faixa estudada. Para a variável pH o coeficiente de regressão positivo indica que a remoção de fluoreto aumenta com um aumento no pH. Para o material CSQ, a única variável de relevância foi o termo linear da Razão Adsorvato/adsorvente. O valor positivo do coeficiente de regressão obtido para o termo Razão Adsorvato/Adsorvente para CST e CSQ, indica que o aumento na

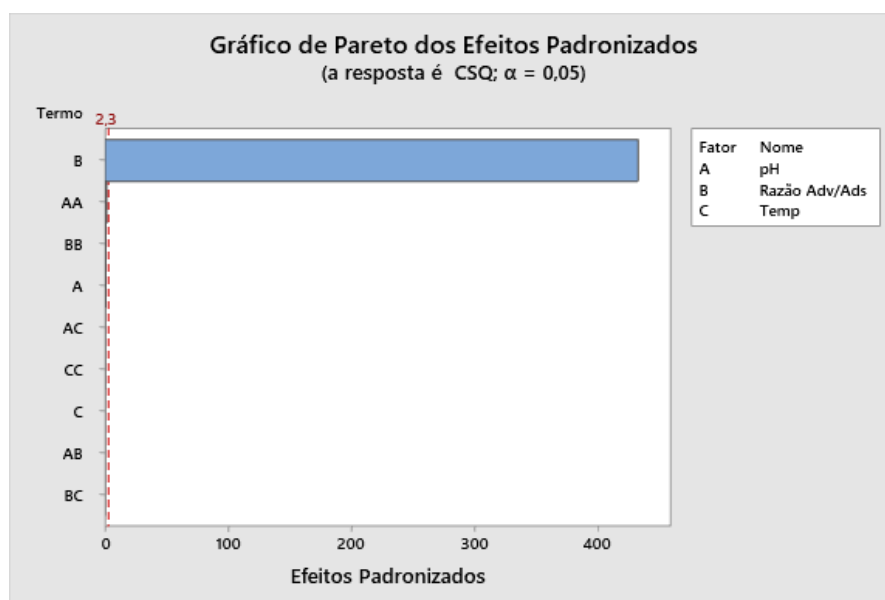
razão adsorvente/adsorvato reflete em um aumento na remoção de fluoreto, fato típico em processos de remoção via adsorção ou precipitação. Esse fato corrobora com as afirmativas de Dabrowski (2001), Rouse et al. (2007) e Schneider (2008), de que em processos sortivos, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato presente em solução. As Figuras 67 e 68 mostram o diagrama de Pareto dos efeitos padronizados referentes a remoção de fluoreto pelo adsorvente CST e CSQ, respectivamente.

**Figura 67.** Diagrama de Pareto para a remoção de  $F^-$  para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 68.** Diagrama de Pareto para a remoção de  $F^-$  para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

Os modelos matemáticos obtidos por meio da regressão dos dados experimentais para os referidos materiais, estão apresentados nas equações 27 e 28, na qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$\text{Remoção de } F^{-} \left( \frac{\text{mg } F^{-}}{\text{Kg } CST} \right) = 346,6 + 22,1\text{pH} + 25,5 \text{ Razão } \frac{\text{adv}}{\text{ads}} - 26,3 \text{ pH}^2 \quad (27)$$

$$\text{Remoção de } F^{-} \left( \frac{\text{mg } F^{-}}{\text{Kg } CSQ} \right) = 1495,83 + 748,8 \text{ Razão } \frac{\text{adv}}{\text{ads}} \quad (28)$$

Para inserção nas equações, as variáveis devem ser usadas na forma codificada (Tabelas 5 e 6) para se encontrar o valor de remoção de  $F^{-}$  predito pelo modelo.

Para verificar se os modelos propostos para a remoção de fluoreto apresentam relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. O resultado é demonstrado por meio da Tabela de ANOVA (Tabela 30), num intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 30.** Análise de variância (ANOVA) da remoção de Fluoreto ( $p \leq 0,05$ ) para os materiais CST e CSQ.

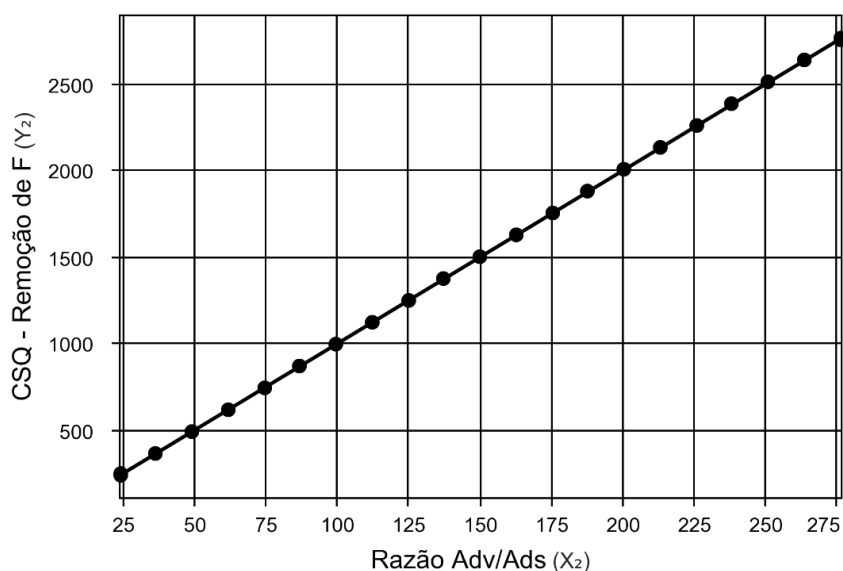
	Fatores	GL	SQ	MQ	Valor-F	Valor-P	R <sup>2</sup>
CST	Modelo	3	25006,3	8335,45	5,56	0,010	
	Linear	2	15547,5	7773,74	5,18	0,021	
	<b>pH</b>	<b>1</b>	<b>6665,1</b>	<b>6665,07</b>	<b>4,44</b>	<b>0,054</b>	
	<b>Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>8882,4</b>	<b>8882,42</b>	<b>5,92</b>	<b>0,029</b>	
	Quadrado	1	9458,9	9458,86	6,31	0,025	
	<b>pH*pH</b>	<b>1</b>	<b>9458,9</b>	<b>9458,86</b>	<b>6,31</b>	<b>0,025</b>	<b>54,36%</b>
	Erro	14	20993,7	1499,55			
	<b>Falta de ajuste</b>	<b>11</b>	<b>20989,0</b>	<b>1908,09</b>	<b>1221,18</b>	<b>0,000</b>	
	Erro puro	3	4,7	1,56	*	*	
	Total	17	46000,0				
CSQ	Modelo	1	7657319	7657319	268764,23	0,000	
	Linear	1	7657319	7657319	268764,23	0,000	
	<b>Razão Adv/Ads</b>	<b>1</b>	<b>7657319</b>	<b>7657319</b>	<b>268764,23</b>	<b>0,000</b>	<b>99,99%</b>
	Resíduos	16	456	28			
	Total	17	7657775				

O modelo de regressão gerado é estatisticamente válido ( $p < 0,1$ ) para o modelo CSQ, no entanto é estatisticamente inválido para CST. No modelo para remoção de fluoreto por CST,

os  $F_{\text{calculados}}$  das variáveis significantes obtida pelo modelo, pH (L), Razão Adsorvato/Adsorvente (L) e pH (Q) foram 4,44; 5,92 e 6,31 (1:14;0,1), respectivamente, sendo maiores que o  $F_{\text{tabelado}}$  (1:14;0,1) = 3,10. No entanto, a falta de ajuste do modelo é relevante com um valor F de 1221,18, muito maior que o valor Tabelado. A falta de ajuste do modelo também se revela no baixo valor do termo do coeficiente de determinação do modelo  $R^2 = 0,5436$ . Dessa forma, o modelo é estatisticamente inválido e não representa o processo que ocorre na remoção de fluoreto pelo adsorvente CST, dentro das condições de ensaio. Cabe ressaltar que as condições de ensaio foram escolhidas por representarem as condições gerais das águas superficiais, efluentes e condições de interesse da legislação brasileira. Para este material no tocante a remoção de fluoreto, os experimentos devem continuar utilizando de experimentos clássicos de cinética e equilíbrio químico, sem a aplicação da otimização.

Para o modelo de remoção de  $F^-$  obtido para o material CSQ, o  $F_{\text{calculado}}$  da variável significativa pelo modelo, Razão Adsorvato/Adsorvente no termo linear foi de 268764,23, maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  (1;16;0,1) = 3,05. Devido a baixa variância do erro puro, ocasionando distorções na análise estatística, as componentes de falta de ajuste + erro puro foram tratados em termos de resíduos. O coeficiente de determinação encontrado para o modelo reparametrizado foi de 0,9999 ( $R^2 = 99,99\%$ ). Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de sulfato pelo adsorvente CSQ. A Figura 69 descreve graficamente o modelo de remoção de fluoreto pelo adsorvente CSQ.

**Figura 69.** Modelo gráfico de remoção de fluoreto para CSQ



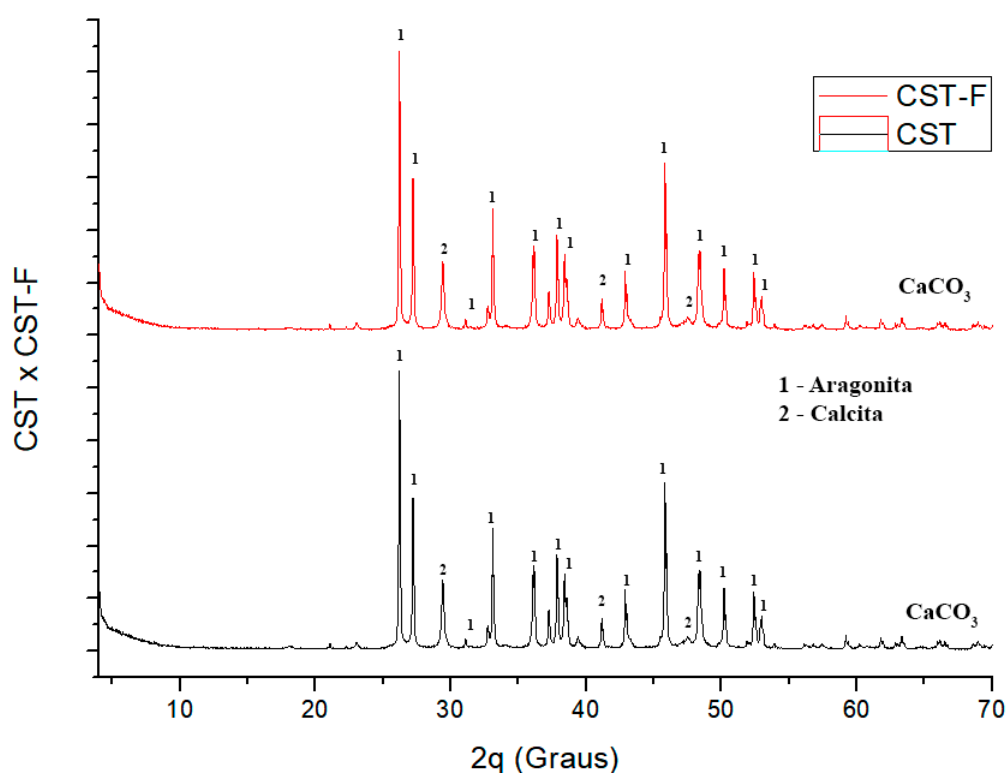
Fonte: O autor, 2019.

Analisando o modelo de forma visual, pode-se chegar a algumas conclusões preliminares: o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento linear na remoção de fluoreto, sendo esse o único fator para a remoção nas condições de ensaio.

#### 3.2.4.1. Caracterização dos materiais após o processo de remoção de F<sup>-</sup>

Com relação ao difratograma de Raios-X (Figura 70), não foi observada mudança na estrutura cristalina do material CST após o processo de remoção, onde é verificada que a estrutura cristalina principal do carbonato de cálcio continua ortorrômbica, ou seja, a fase Aragonita permanece predominante. De tal forma, fica constatado que o material não apresentou alterações químicas em sua estrutura, o que sugere que o único processo evidenciado para a remoção de F<sup>-</sup> é o processo de adsorção.

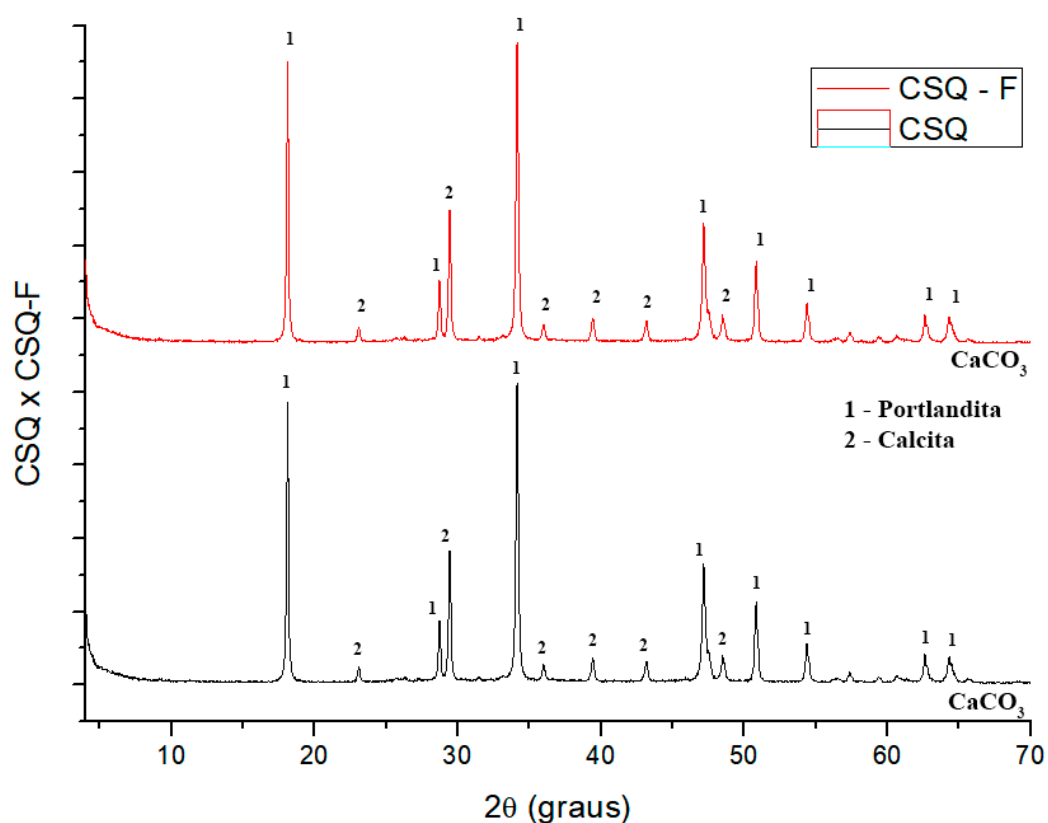
**Figura 70.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CST, antes e após a remoção de F<sup>-</sup>



Fonte: O autor, 2019.

Para o espectrograma de Raios-X referente ao material CSQ (Figura 71), também não é observada a mudança da estrutura cristalina do material. Nesse caso, o hidróxido de cálcio continua se ligando de forma hexagonal, ou seja, a fase Portlandita permanece como sendo a fase predominante. Da mesma forma que no material anterior, essa evidência sugere que o único processo ocorrente na remoção de fluoreto é o processo de adsorção.

**Figura 71.** Espectro comparativo de Raios-X do Material CSQ, antes e após a remoção de  $F^-$

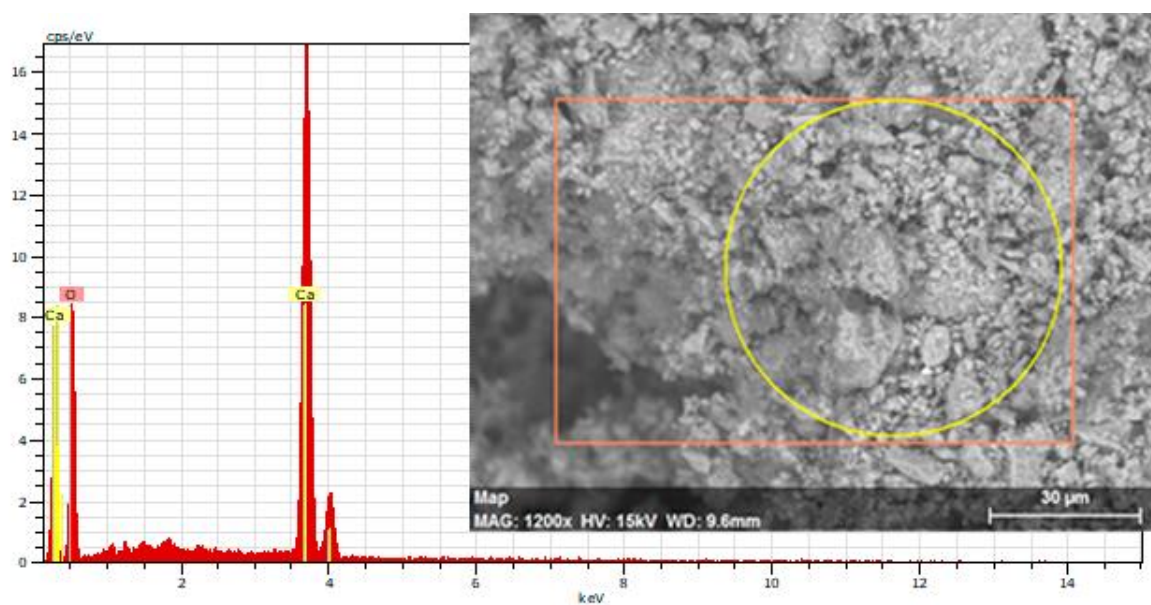


Fonte: O autor, 2019.

A análise de MEV-EDX foi executada de modo a confirmar a existência de fluoreto adsorvida à superfície do pó de Coral Sol CST e CSQ. No entanto, a identificação do fluoreto ocorre na banda energética de 0,67 keV, sendo o seu pico eclipsado pelo forte pico de oxigênio em 0,5 keV, portanto sua identificação fica comprometida quando aplicada essa técnica. As Figuras 72 e 73, são micrografias dos materiais utilizado após a remoção de  $F^-$ .

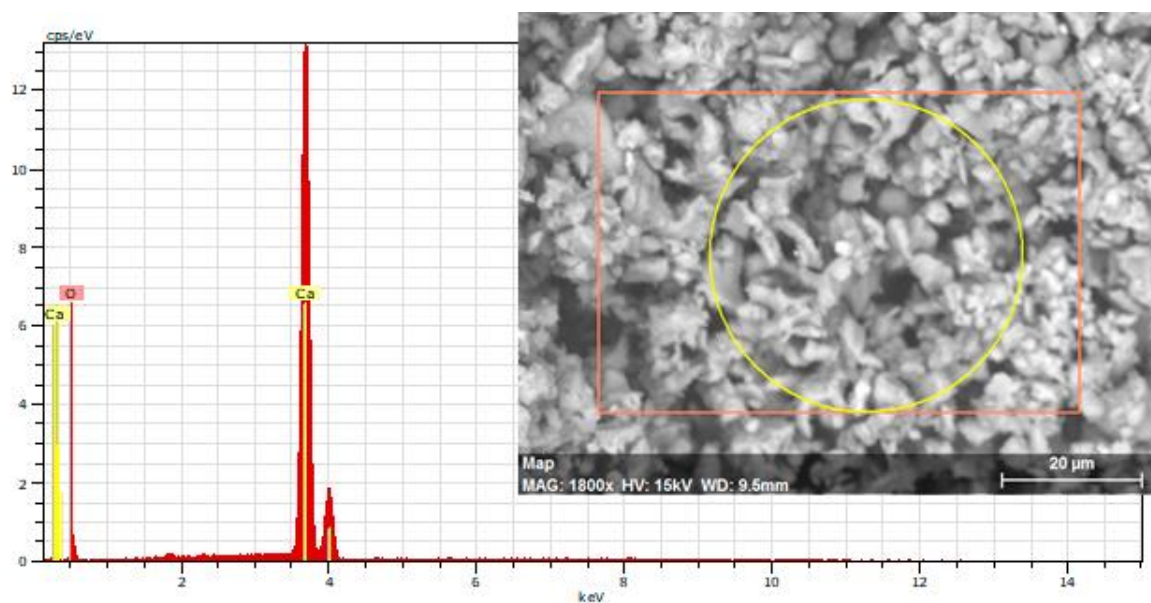


**Figura 72.** Imagem MEV-EDX para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 73.** Imagem MEV-EDX para o material CSQ.



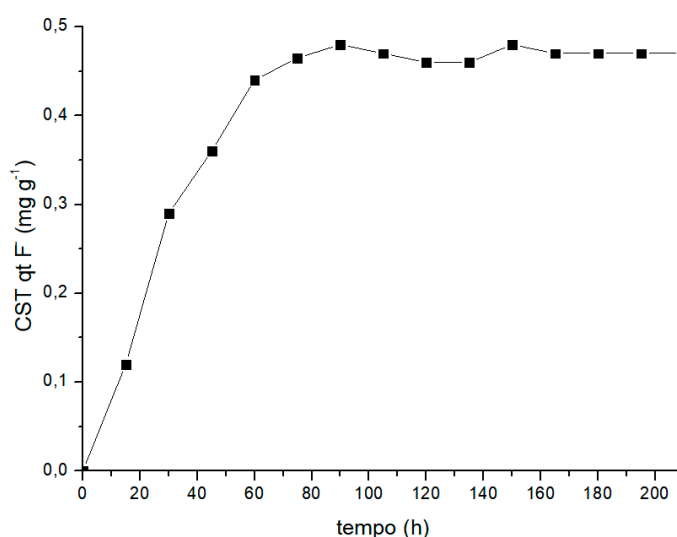
Fonte: O autor, 2019.

Os materiais CST e CSQ foram submetidos a estudos cinético e equilíbrio para caracterização dos processos sortivos que ocorrem no material.

### 3.2.4.2. Estudo Cinético (F<sup>-</sup>)

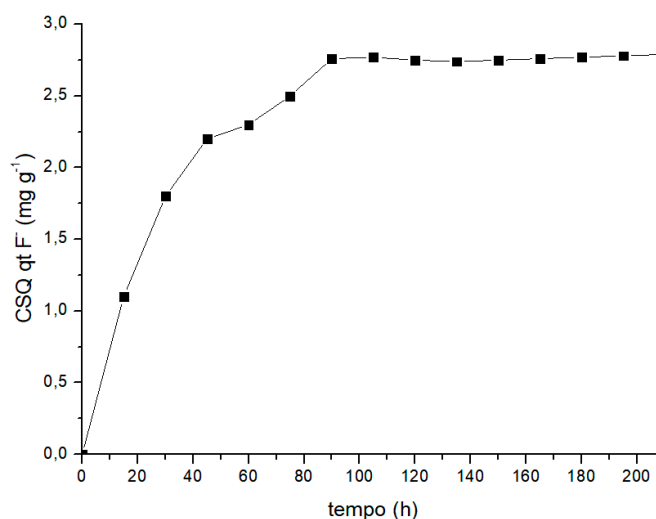
Os estudos cinéticos foram conduzidos sob as condições em que os melhores resultados de remoção de fluoreto foram encontrados, de forma a identificar os mecanismos de adsorção. As condições utilizadas foram: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,00275 (11 ppm de F<sup>-</sup> em solução); e 32°C de temperatura. As Figuras 74 e 75 apresentam as curvas cinéticas de remoção de sulfato nas condições de ensaio para os materiais CST e CSQ.

**Figura 74.** Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 75.** Curva Cinética de remoção de sulfato para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

As curvas cinéticas demonstram que o tempo de remoção de fluoreto para os materiais CST e CSQ foi de 90 minutos para se alcançar o equilíbrio.

De acordo com o resultado cinético o modelo de pseudo-segunda ordem se adequou melhor aos valores obtidos experimentalmente para os materiais CST e CSQ ( $R^2 = 0,9727$  e  $0,9954$ , respectivamente) e podem ser usados para explicar a adsorção de  $F^-$  pelos materiais. Este modelo descreve a natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999). Mais uma vez, os modelos de Weber & Morris não podem ser ignorados para ambos os materiais apresentando alto coeficiente de adequação para CST e CSQ, 0,963 (90 min) e 0,9893 (60 min), respectivamente. Os resultados sugerem que nesse período ocorra o transporte de fluoreto para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material. Também não pode ser descartado para o material CSQ, o modelo de pseudo-primeira ordem (0,9886), este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001).

**Tabela 31.** Parâmetros obtidos para o modelo de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Weber & Morris para a remoção de fluoreto por CST.

	Model	$R^2$	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g mg (F)}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$K_{id}$ ( $\text{g mg (F)}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )
CST	Pseudo-primeira ordem	0,9114	0,0583	-	-
	Pseudo-segunda ordem	0,9727	-	0,0752	-
	Weber and Morris <sup>*1</sup>	0,963	-	-	0,0557
CSQ	Pseudo-primeira ordem	0,9886	0,0313	-	-
	Pseudo-segunda ordem	0,9954	-	0,0169	-
	Weber and Morris <sup>*2</sup>	0,9893	-	-	0,5021

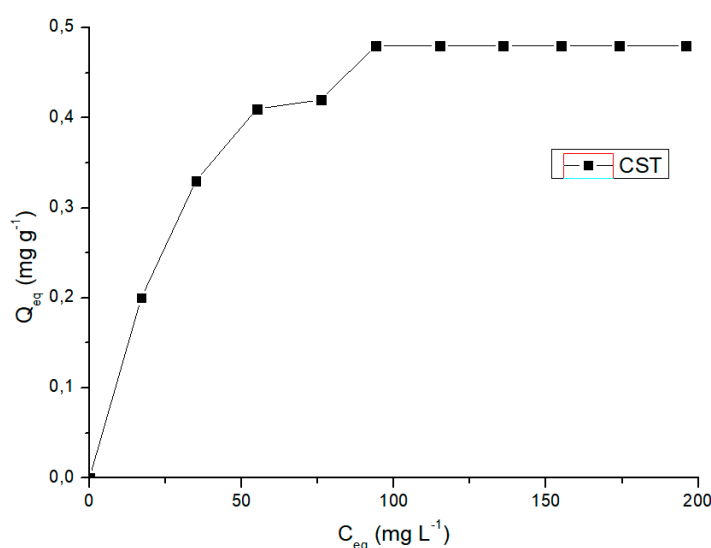
\*1 – 0 a 90 min; 2 – 0 a 60 min

Tais parâmetros obtidos poderão ser utilizados no futuro no cálculo de reatores, tanto de leito fixa, quanto de leito móvel ou fluidizado.

### 3.2.4.3. Equilíbrio de Remoção

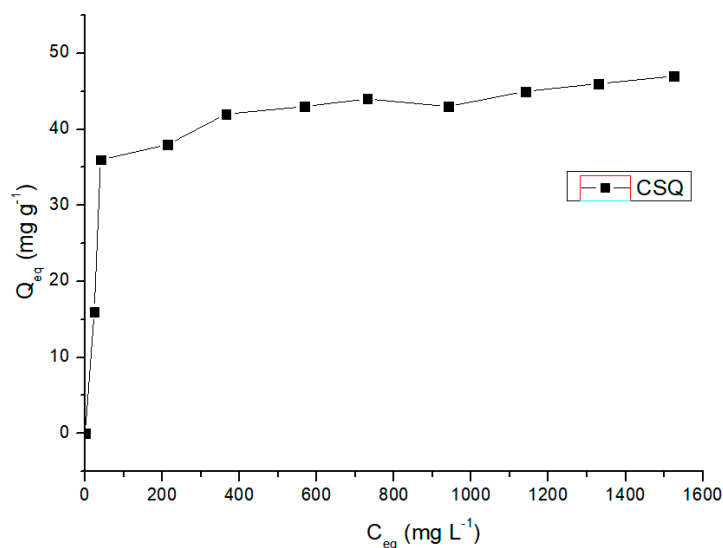
Para todos os materiais as isotermas seguiram o comportamento previsto por Langmuir. O resultado de  $Q_{\max}$  encontrado para o material CST foi de  $0,54 \text{ mg g}^{-1}$  e para CSQ  $46,95 \text{ mg g}^{-1}$  nas condições de ensaio. As condições utilizadas foram: pH igual a 7,0; razão adsorvato/adsorvente em 0,00275 (11 ppm de  $\text{F}^-$  em solução);  $32^\circ\text{C}$  de temperatura e tempo de 100 minutos. As Figuras 76 e 77 apresentam a isoterma de adsorção para fluoreto nas condições de ensaio para CST e CSQ, respectivamente.

**Figura 76.** Isoterma de remoção de fluoreto para o material CST.



Fonte: O autor, 2019.

**Figura 77.** Isoterma de remoção de fluoreto para o material CSQ.



Fonte: O autor, 2019.

Os resultados indicam que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente pela superfície do adsorvente, promovendo a formação de uma monocamada de fluoreto na superfície do material.

**Tabela 32.** Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de fluoreto para os materiais baseados em Coral Sol.

	Model	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	K <sub>F</sub>	N <sub>F</sub>
CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,9931</b>	<b>0,54</b>	0,0464	-	-
	Freundlich	0,852	-	-	0,358	3,003
CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,9978</b>	<b>46,95</b>	0,0274	-	-
	Freundlich	0,9736	-	-	3,054	5,498

Tais parâmetros obtidos poderão ser utilizados no futuro no cálculo de reatores, tanto de leito fixa, quanto de leito móvel ou fluidizado.

#### 3.2.4.4. Considerações

Baseado nos resultados obtidos nos estudos cinético, equilíbrio, termodinâmico e caracterização do material sugere-se que:

- **CST** – O processo de adsorção atinge o equilíbrio em 90 min, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem. De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta do F<sup>-</sup> adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material até 90 min (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Langmuir sugerindo que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente (DĄBROWSKI, 2001), de forma que ocorre a formação de uma monocamada de fluoreto sobre o adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente e é um processo exotérmico e espontâneo (DADASHEV, 2008). Não há mudança cristalográfica e modificação química da estrutura do adsorvente durante todo o processo de remoção de F<sup>-</sup>, se apresentando como Aragonita, cristais de Carbonato de cálcio que se ligam de

forma ortorrômbica. A literatura especializada descreve a remoção de fluoreto por vários compostos ricos em cálcio como sendo muito promissora (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011), no entanto a remoção obtida para o material foi pouco promissora para aplicação na remoção do excesso de Fluoreto em águas de abastecimento com valor máximo de  $0,54 \text{ mg F}^- \text{ g CST}$ , tornando inviável a utilização desse material para a remoção de fluoretos no âmbito em questão.

- CSQ – A transformação química do Coral Sol da fase Aragonita para a fase Portlândita demonstrou aumento significativo na eficiência de remoção de  $\text{F}^-$ , tornando o material promissor na remoção de fluoretos. A remoção máxima obtida foi de  $46,95 \text{ mg F}^- \text{ g}^{-1}$  CSQ. Tais resultados são aderentes aos resultados demonstrados Bhatnagar, Kumar & Silanpää (2011) para materiais semelhantes a portlandita, tais como a Cal, o hidróxido de alumínio impregnado por cal e a alumina ativada impregnada com cálcio, com remoções que chegam a  $43,10 \text{ mg F g}^{-1}$  e  $84,03 \text{ mg F g}^{-1}$ ,  $101,0 \text{ mg F g}^{-1}$ , respectivamente. O processo de remoção principal descreve uma combinação de adsorção e precipitação, sendo que o grau de remoção é fortemente dependente da área superficial do material utilizado (BHATNAGAR; KUMAR; SILLANPÄÄ, 2011). No entanto, em nosso estudo não foram observados as fases de fluorita associadas a precipitação, de tal forma sugere-se que somente o processo sortivo ocorra, nas condições de ensaio. O processo de adsorção atinge o equilíbrio em 90 min, seguindo um modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 = 0,99$ ), sem difusão intra-particular significativa ( $R^2 = 0,89$ ). De tal maneira, o processo ocorre baseado na natureza química do processo de adsorção, incluindo as interações entre forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (HO; MCKAY, 1999), com difusão lenta do P adsorvido a partir da superfície para os poros interiores do material nos 60 min iniciais (BASIBUYUK; FORSTER, 2003; YANG, XIAOYAN; AL-DURI, 2005). A adsorção segue a isoterma de Langmuir sugerindo que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente (DĄBROWSKI, 2001), de forma que ocorre a formação de uma monocamada de fluoreto sobre o adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente e é um processo exotérmico e espontâneo (DADASHEV, 2008).

### 3.3. Remoção de contaminantes emergentes com adsorventes gerados a partir do exoesqueleto de Coral Sol (CST e CSQ).

O procedimento analítico para determinação da remoção de contaminantes emergentes pelos materiais provenientes do Coral Sol em escala de bancada pode ser dividida em cinco etapas: amostragem, execução do ensaio de tratamento na matriz desejada, preparo da amostra para análise, separação, detecção e análise de dados.

Todas as etapas são de extrema importância para se chegar a resultados analíticos consistentes, entretanto para que tais etapas possam ser aplicadas em sequência é necessário que a etapa do preparo da amostra esteja bem desenvolvida e validada. Sendo esta a etapa que necessita de maior tempo de desenvolvimento e aplicação por parte do analista, tornando-se assim um pré-requisito fundamental para se obter resultados confiáveis em ensaios de tratabilidade.

O tempo e o número de estágios dentro da preparação de amostras estão condicionados ao tipo de amostra e suas propriedades, assim como o analito a ser determinado. Geralmente esse processo é constituído pelos estágios de homogeneização, extração, purificação e concentração do contaminante (PAVLOVIĆ et al., 2007; SCOGNAMIGLIO et al., 2016).

Nesse trabalho foi utilizada a técnica de micro extração líquido-líquido (MELLD) para a preparação de amostras. A MELLD é uma técnica inovadora e tem sido aplicada no desenvolvimento de metodologias específicas para a análise de compostos orgânicos alvo em matrizes aquosas de alta complexidade, tais como urina, plasma, águas residuais, esgotos, além de amostras ambientais, tais como água superficial (AMIN; EBRAHIM; POURSAFA, 2017; MOREIRA; YOKOYA; GAITANI, 2014; ROCHA et al., 2016<sup>a</sup>; RYU et al., 2012; VAGHARLAHIJANI et al., 2018; VELA-SORIA et al., 2014). Além disso, tal técnica tem demonstrado ser uma alternativa em potencial para extração de compostos orgânicos de matrizes aquosas de menor custo, consumo, tempo e geração de resíduos, quando comparada a outras técnicas amplamente difundidas, tais como a extração em fase sólida.

Neste capítulo, os resultados estão separados em: 1 – viabilidade de utilização do método da MELLD para 5 analitos-alvo (**Paper II**); 2 – Otimização da MELLD para 18 analitos; 3 – Execução dos ensaios de tratabilidade utilizando os materiais CST e CSQ. Associadas a etapa de tratabilidade, estão as validações da metodologia de extração, estudo preliminar de cinética, estudo de equilíbrio de remoção dos contaminantes e aplicação do material em efluente real em experimentos em escala de bancada.

### 3.3.1. Etapa preliminar: Viabilidade da otimização do método de micro extração líquido-líquido para 5 analitos (Paper II – Submetido)

O método de micro extração líquido-líquido dispersiva (MELLD) é uma técnica de extração e concentração de compostos-alvo aplicada a matrizes aquosas de alta complexidade, tais como efluentes e amostras ambientais. Bisfenol e Benzofenona são substâncias orgânicas amplamente aplicadas na manufatura de produtos em diferentes setores industriais e estão sendo encontradas cada vez mais em diferentes matrizes ambientais e biológicas. Sabe-se atualmente que tais substâncias estão associadas a uma variedade de disfunções fisiológicas e doenças. Portanto, a detecção e quantificação segura dessas substâncias, em tais matrizes fazem-se necessária. O objetivo do presente trabalho foi encontrar as melhores condições para extração e recuperação simultânea de Bisfenol A (BPA), Bisfenol S (BPS), Bisfenol F (BPF), Bisfenol AF (BPAF) e Benzofenona (BZP) por meio do método de Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (MELLD) utilizando-se a abordagem de Desenho Experimental (DoE) para otimização de processos. Em seguida, o MELLD otimizado foi utilizado na extração/recuperação dessas substâncias em matrizes aquosas complexas.

Os analitos foram identificados e quantificados utilizando-se cromatografia de ultra eficiência e espectrometria de massas com equipamento Xevo TQD® Quadrupolo (UPLC-MS/MS Waters). As variáveis e as condições consideradas relevantes para otimização da MELLD foram escolhidas por meio da construção sucessiva de duas matrizes de Plackett-Burman Design (PB) seguida de Delineamento Composto Central Rotacional (CCRD) para otimização simultânea do conjunto de substâncias. Após otimização, as condições que resultaram na melhor extração foram aplicadas a cinco amostras aquosas reais (esgotos bruto e tratado e águas superficiais) obtidas na cidade do Rio de Janeiro.

As eficiências de recuperação variaram de 83%-121% para BPA, 76%-91% para BPS, 89,2%-98,3% para BPF, 60,4%-92,3% para BPAF e 81,5%-98,6% para BZP. As concentrações das substâncias-alvo encontradas nas amostras reais foram: BPA ( $0,054-150 \mu\text{g L}^{-1}$ ), BPS ( $0,329-18,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ), BPF ( $0,048-0,091 \mu\text{g L}^{-1}$ ), BPAF ( $0,005-0,027 \mu\text{g L}^{-1}$ ), BZP ( $0,402-0,923 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A associação de MELLD com UPLC-MS/MS atendeu os requisitos de validação adotados. Destacam-se as seguintes vantagens na aplicação de tal técnica de extração: baixo custo analítico por amostra (cerca de 0,10 USD); baixo volume de amostra requerido; ausência de resíduos gerados por métodos que utilizam cartuchos, permitindo assim a condução de análises cromatográficas de um número maior de amostras de forma mais rápida, com eficiência e simplicidade e de forma ambientalmente mais sustentável.



### 3.3.2. Otimização do método de micro extração líquido-líquido para 18 analitos

A Tabela 33 apresenta as recuperações dos analitos sob as condições da matriz Plackett-Burman, nas condições de experimentais dispostas na Tabela 8.

**Tabela 33.** Recuperação dos compostos alvo obtidos experimentalmente nas condições dispostas pela matriz PB (n=3).

Ensaio	BZF (%)	DEF (%)	SMX (%)	DPAM (%)	TMP (%)	LEV (%)	BPAM (%)	CPAM (%)	IBUP (%)
1	39,87	47,99	22,82	47,03	8,25	45,71	59,05	17,01	<b>94,80</b>
2	5,65	8,91	0,24	25,16	23,15	22,65	28,81	11,24	0,48
3	9,21	16,70	0,18	28,37	3,34	26,13	30,46	13,83	33,99
4	17,35	35,18	38,65	54,52	14,15	51,06	<b>76,89</b>	20,82	<b>91,96</b>
5	1,84	5,84	14,44	22,72	20,15	19,81	28,94	9,72	33,70
6	14,76	13,76	0,14	14,73	14,82	13,30	16,51	6,29	0,22
7	0,81	3,03	0,00	15,97	21,27	14,27	23,13	7,42	0,27
8	34,56	46,38	0,00	45,37	50,16	43,24	67,84	16,21	0,36
9	46,11	53,60	0,00	55,63	<b>76,18</b>	50,24	<b>90,75</b>	20,29	0,34
10	0,86	9,46	0,01	42,73	1,92	40,71	57,35	15,48	<b>66,41</b>
11	12,45	21,52	0,62	51,30	<b>61,09</b>	41,42	<b>84,97</b>	18,83	0,96
12	1,92	6,59	0,00	15,89	3,56	14,77	22,62	7,61	15,96
13	4,36	14,14	0,16	46,68	26,51	44,16	57,72	14,98	0,17
14	3,61	7,39	0,00	38,52	29,11	34,62	<b>60,79</b>	15,03	0,36
15	15,70	26,02	0,17	54,06	18,76	50,09	<b>81,30</b>	20,64	<b>76,59</b>
16	0,34	2,70	9,69	13,35	5,28	12,67	16,91	8,30	11,79
17	25,6	34,05	0,00	50,03	20,99	46,97	<b>70,91</b>	17,51	59,99
18	19,69	30,72	0,31	50,20	18,47	43,85	<b>72,61</b>	16,26	61,64
19	13,48	29,90	0,16	52,05	20,58	49,63	<b>77,25</b>	18,71	65,64
20	6,46	35,53	0,00	49,50	20,78	46,12	<b>73,33</b>	17,42	54,81

*\*Em negrito, remoções que atingem os parâmetros 60-115% preconizados pelas agências de controle.*

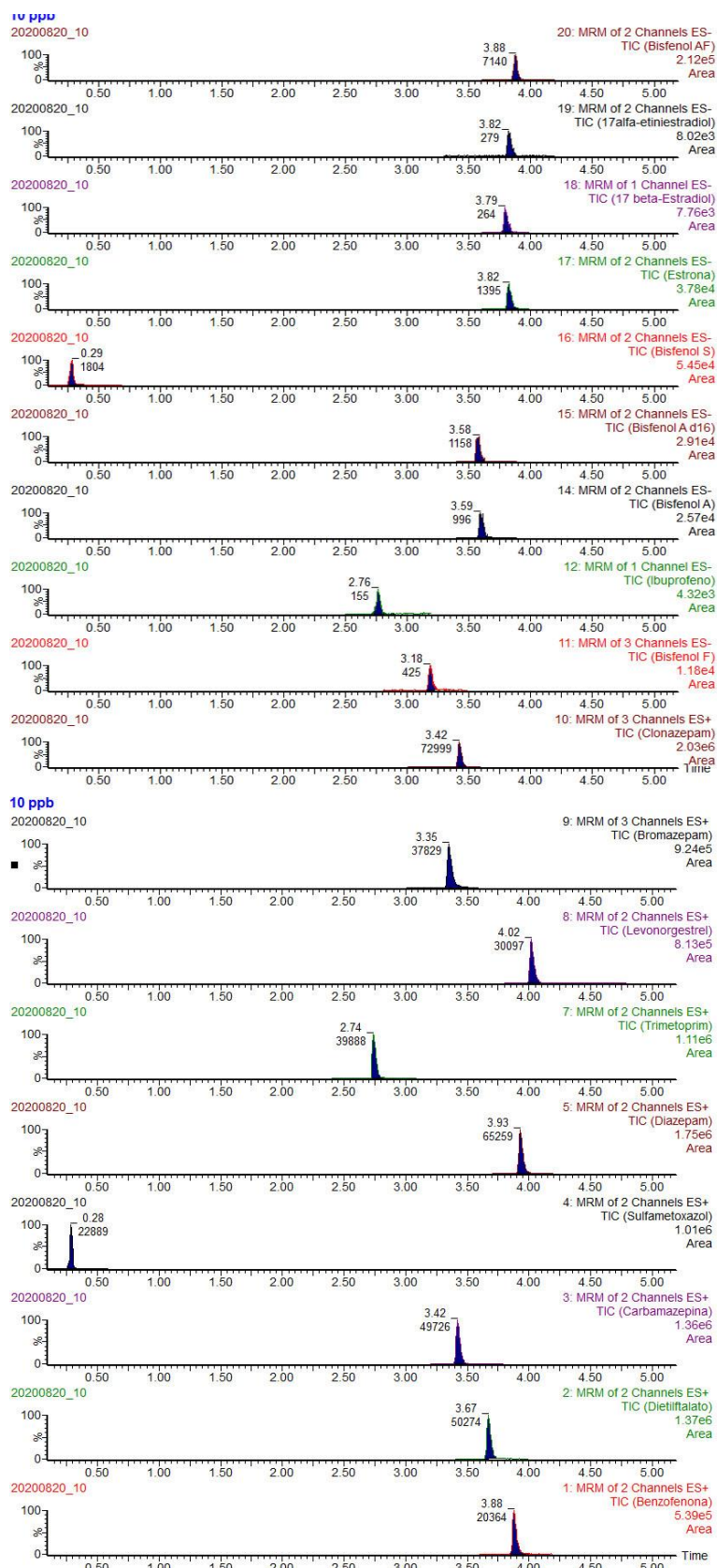
(continuação...)

Ensaio	BPA (%)	BPA <sub>d16</sub> (%)	17 $\alpha$ -EE (%)	CBZ (%)	BPS (%)	BPF (%)	BPAF (%)	17 $\beta$ -E (%)	EST (%)
1	<b>81,79</b>	<b>85,94</b>	<b>106,37</b>	39,59	20,65	64,21	<b>92,88</b>	<b>95,21</b>	<b>100,80</b>
2	17,10	18,74	33,08	21,53	0,24	10,08	8,67	27,53	29,63
3	34,06	39,56	42,25	24,40	3,47	34,69	35,23	37,42	38,51
4	<b>87,29</b>	<b>94,29</b>	<b>107,93</b>	47,28	57,87	<b>90,17</b>	<b>93,89</b>	<b>97,68</b>	<b>99,41</b>
5	31,00	33,39	36,87	19,78	19,47	32,94	34,41	33,56	34,79
6	6,15	6,46	17,85	12,33	0,14	2,75	2,20	14,76	16,25
7	17,03	19,66	22,69	14,93	0,01	14,66	16,81	20,21	20,40
8	<b>75,42</b>	<b>78,81</b>	<b>111,06</b>	39,17	0,02	39,56	50,19	<b>98,08</b>	<b>103,53</b>
9	<b>88,28</b>	<b>93,38</b>	<b>109,84</b>	49,47	0,02	63,77	<b>78,03</b>	<b>98,89</b>	<b>101,31</b>
10	<b>89,16</b>	<b>94,87</b>	<b>102,10</b>	34,79	0,53	<b>81,74</b>	<b>90,71</b>	<b>92,41</b>	<b>94,93</b>
11	<b>65,92</b>	<b>65,09</b>	<b>100,53</b>	45,42	0,77	30,66	38,31	<b>88,59</b>	<b>90,18</b>
12	15,07	16,92	15,40	15,38	0,11	15,38	22,49	13,00	14,52
13	31,40	30,13	<b>101,97</b>	37,22	0,19	8,39	9,85	<b>84,42</b>	<b>95,65</b>
14	50,65	53,67	61,67	32,77	0,04	41,54	47,29	54,45	56,08
15	<b>95,52</b>	<b>101,91</b>	<b>112,10</b>	48,52	4,73	<b>89,75</b>	<b>98,71</b>	<b>100,69</b>	<b>101,05</b>
16	13,23	12,92	16,63	12,82	8,76	13,61	16,38	14,74	14,65
17	<b>93,70</b>	<b>86,23</b>	<b>106,63</b>	41,29	0,75	<b>82,01</b>	<b>94,72</b>	<b>101,59</b>	<b>96,88</b>
18	<b>97,61</b>	<b>97,61</b>	<b>112,62</b>	43,25	6,10	<b>86,54</b>	<b>101,66</b>	<b>105,12</b>	<b>100,94</b>
19	<b>99,36</b>	<b>91,17</b>	<b>112,58</b>	43,26	7,14	<b>88,02</b>	<b>102,03</b>	<b>105,74</b>	<b>102,67</b>
20	<b>92,35</b>	<b>85,07</b>	<b>103,23</b>	41,36	3,83	<b>82,29</b>	<b>89,97</b>	<b>98,07</b>	<b>93,50</b>

De acordo com os resultados de triagem, em termos globais a melhor recuperação foi obtida nas condições do ensaio 4: Tipo de solvente extrator (TSE): diclorometano; Tipo de solvente dispersivo (TSD): acetonitrila; Volume do solvente extrator (VSE): 1000  $\mu$ L; Volume do solvente dispersivo (VSD): 1000  $\mu$ L; Volume da amostra (VA): 5 mL; pH: 4; sem adição de sal (AS); tempo de mistura com vórtex (TMV): 30 segundos; sem sonificação (SONIC) e; sem banho de gelo (BG). Sob tais condições, as recuperações obtidas foram 17,35% para benzofenona (BZF); 35,18% para dietilftalato (DEF); 38,65% para Sulfametoxazol (SMX); 54,52% para diazepam (DPAM); 14,15% para trimetoprim (TMP); 51,6% para levonorgestrel (LEV); 76,89% para bromazepam (BPAM); 20,82% para clonazepam (CPAM); 91,96% para ibuprofeno (IBUP); 87,29% para bisfenol A (BPA); 94,29% para bisfenol A<sub>d16</sub> (BPA<sub>d16</sub>); 107,93% para 17  $\alpha$ -etinilestradiol (17 $\alpha$ -EE); 47,28% para carbamazepina (CBZ); 57,87% para bisfenol S (BPS); 90,17% para Bisfenol F (BPF); 93,89% para Bisfenol AF (BPAF); 97,68% para 17  $\beta$ -Estradiol (17 $\beta$ -E) e 99,41% para Estrona (EST). Recuperações excelentes foram observadas para BPAM, IBUP, BPA, BPA<sub>d16</sub>, 17 $\alpha$ -EE, BPF, BPAF, 17 $\beta$ -E e EST. Nessa triagem inicial, as taxas de recuperação alcançaram os níveis exigidos pelas agências de



Figura 79. Cromatogramas dos padrões analíticos utilizados na matriz plackett-burman



## 3.3.2.1. Efeitos das variáveis independentes sobre a recuperação de cada composto-alvo

A Tabela 34 apresenta os principais resultados dos efeitos primários das variáveis sobre as taxas de recuperação em um nível de confiança de 90%.

**Tabela 34.** Tabela de Efeitos das variáveis relevantes nas condições de ensaio ( $p < 0,1$ ).

Analito	Variável	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
<b>BZF</b>	SD	16,1825	4,629559	3,495473	0,006
	TMV	16,64	4,629559	3,594295	0,005
	BG	-9,9475	4,629559	-2,14869	0,060
<b>DEF</b>	SD	17,37625	3,320413	5,233159	0,000
	TMV	23,67125	3,320413	7,129007	0,000
	BG	-10,6263	3,320413	-3,20028	0,010
<b>SMX</b>	AS	-10,8	2,440061	-4,42612	0,002
	pH	-10,6	2,440061	-4,34415	0,002
	BG	-10,51	2,440061	-4,30727	0,002
	TMV	4,7175	2,440061	1,933353	0,085
	SD	4,6175	2,440061	1,892371	0,091
<b>DPAM</b>	TMV	27,82625	2,765097	10,06339	0,000
	VA	-8,72375	2,765097	-3,15495	0,011
<b>TMP</b>	pH	28,36	5,456401	5,197565	0,000
	TMV	17,0425	5,456401	3,123396	0,012
	VA	-10,5525	5,456401	-1,93397	0,085
	VSE	10,2825	5,456401	1,884484	0,092
<b>LEVO</b>	TMV	26,05125	2,804953	9,28759	0,000
	VA	-6,61375	2,804953	-2,35788	0,042
<b>BPAM</b>	TMV	43,4625	3,223609	13,48256	0,000
	VA	-17,215	3,223609	-5,34029	0,000
	AS	8,055	3,223609	2,498752	0,033
	SON	7,815	3,223609	2,424302	0,038
	pH	7,125	3,223609	2,210256	0,054
<b>CPAM</b>	TMV	8,1025	0,828644	9,77802	0,000
	VA	-4,2825	0,828644	-5,16808	0,000
<b>IBUP</b>	pH	-52,755	10,60016	-4,97681	0,000
	TMV	29,3525	10,60016	2,769062	0,022

(continuação...)

<b>Analito</b>	<b>Variável</b>	<b>Efeito</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t calculado</b>	<b>p-valor</b>
<b>BPA</b>	TMV	53,81125	5,49266	9,796938	0,000
	AS	16,41375	5,49266	2,988306	0,015
	VA	-13,1288	5,49266	-2,39024	0,040
	pH	-11,8963	5,49266	-2,16584	0,058
	BG	-11,2888	5,49266	-2,05524	0,070
<b>BPA<sub>d16</sub></b>	TMV	55,3875	5,884878	9,411835	0,00
	AS	18,9775	5,884878	3,224791	0,010
	pH	-14,2325	5,884878	-2,41849	0,038
	VA	-14,1725	5,884878	-2,40829	0,039
	BG	-12,2975	5,884878	-2,08968	0,066
	VSD	10,8175	5,884878	1,838186	0,099
<b>17 <math>\alpha</math> -EE</b>	TMV	75,6825	5,723653	13,22276	0,000
<b>CBZ</b>	TMV	23,44	2,188531	10,71038	0,000
	VA	-8,6275	2,188531	-3,94214	0,003
<b>BPS</b>	pH	-14,27	4,458835	-3,20039	0,011
	AS	-12,395	4,458835	-2,77987	0,021
	BG	-12,0825	4,458835	-2,70979	0,024
<b>BPF</b>	TMV	37,825	7,383288	5,123057	0,000
	pH	-26,385	7,383288	-3,57361	0,006
	AS	16,035	7,383288	2,171797	0,058
	VA	-14,33	7,383288	-1,94087	0,084
<b>BPAF</b>	TMV	46,13625	8,104331	5,692789	0,000
	pH	-29,1687	8,104331	-3,59916	0,006
	AS	17,85875	8,104331	2,203606	0,055
	BG	-15,4638	8,104331	-1,90808	0,089
<b>17 <math>\beta</math> -E</b>	TMV	67,5375	4,986047	13,5453	0,000
<b>EST</b>	TMV	70,25375	5,351501	13,12786	0,000

*Tempo de Mistura com Vortex (TMV); Solvente Dispersivo (SD); Solvente Extrator (SE); Volume Solvente Dispersivo (VSD); Volume Solvente Extrator (VSE); Volume da Amostra (VA); Adição de Sal (AS); Banho de Gelo (BG); Sonificação (SON).*

Abaixo seguem as interpretações e informações obtidas na análise de triagem para a otimização da microextração líquido-líquido dispersiva visando a melhoria da recuperação dos analitos-alvo. Os diagramas de Pareto para os efeitos padronizados podem ser observados nas figuras 80 e 81.

- **Benzofenona**

Sob as condições experimentais aplicadas, para a Benzofenona, a escolha da acetonitrila como solvente dispersivo impacta positivamente para um aumento de recuperação do analito (Efeito: + 16,1825). O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +16,64) para um impacto positivo na recuperação do analito. Outra variável relevante foi o banho de gelo, o valor negativo encontrado revela que, nas condições de ensaio, a ausência do banho de gelo impacta positivamente na recuperação do analito (Efeito: -9,9475). As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Dietilftalato**

Sob as condições experimentais aplicadas, a escolha da acetonitrila como solvente dispersivo impacta positivamente para um aumento da recuperação do analito (Efeito: +17,376) se comparado a acetona. O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +23,671) para um impacto positivo na recuperação do analito. Assim como o observado para a Benzofenona, a ausência do banho de gelo impacta positivamente na recuperação do analito (Efeito: -10,6263). As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Sulfametoxazol**

Para o Sulfametoxazol, sob as condições experimentais aplicadas, a ausência de sal impacta positivamente na recuperação do analito (Efeito: -10,8). A escolha do pH 4,0 impacta positivamente para um aumento da recuperação do analito (Efeito: -10,6) se comparado ao pH 11. A ausência de banho de gelo também é variável relevante para uma melhor recuperação do analito-alvo (Efeito: -10,51). O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +4,72) e a escolha da acetonitrila como solvente dispersivo impacta positivamente para um aumento da recuperação do analito (Efeito: +4,6175) se comparado a acetona. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Diazepam**

Sob as condições experimentais aplicadas, o volume amostral de 5 mL impactou positivamente para um aumento da recuperação do analito (Efeito: + 11,683) se comparado aos ensaios realizados com 8 mL. O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: + 27,83) para um impacto positivo na recuperação do analito. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Trimetoprim**

Para o Trimetoprim, sob as condições experimentais aplicadas, o volume de solvente extrator que influencia positivamente na recuperação do analito é 1000  $\mu$ L (Efeito: +10,2825), se comparado ao volume de 500  $\mu$ L. O volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -10,5525), se comparado a 8 mL. A recuperação de Trimetoprim é melhor no pH 11,0 do que no 4,0 (Efeito: 28,36). O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: + 17,0425) para um impacto positivo na recuperação do analito. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Levonorgestrel**

Para o Levonorgestrel, sob as condições experimentais aplicadas, O volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -6,61), se comparado a 8 mL. O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +26,05) para um impacto positivo na recuperação do analito. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Bromazepam**

Sob as condições experimentais aplicadas, o tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: + 43,4625) impactando positivamente na recuperação do analito. O volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -17,215), se comparado a 8 mL. No caso do Bromazepam, a adição de sal se mostrou relevante para uma melhor recuperação do analito (Efeito: +8,055), assim como foi observado um efeito positivo na recuperação quando aplicada a sonificação (efeito: 7,815). Por fim, o pH 11,0 influenciou positivamente na



recuperação do analito, se comparado ao pH 4,0 (Efeito: +7,125). As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Clonazepam**

Sob as condições experimentais aplicadas, o tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: + 8,1025) impactando positivamente na recuperação do analito. O volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -4,28), se comparado a 8 mL. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Ibuprofeno**

Para o ibuprofeno, sob as condições aplicadas, o pH 4,0 influenciou positivamente na recuperação do analito, se comparado ao pH 11,0 (Efeito: -52,755). O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: + 29,3525) impactando positivamente na recuperação do analito. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Bisfenol A**

Sob as condições experimentais aplicadas, o tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +53,81) para um impacto positivo na recuperação do analito; a adição de sal se mostrou relevante para uma melhor recuperação do analito (Efeito: +16,41). O volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -11,89), se comparado a 8 mL, o pH 4,0 influenciou positivamente na recuperação do analito, se comparado ao pH 11,0 (Efeito: -11,89) e a ausência do banho de gelo impacta positivamente na recuperação do analito (Efeito: - 11,2888). As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Bisfenol A<sub>d16</sub>**

Sob as condições experimentais aplicadas, o bisfenol A<sub>d16</sub> apresentou comportamento semelhante ao do bisfenol A. O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +55,38) para um impacto positivo na recuperação do analito, a adição de sal se mostrou relevante para uma melhor recuperação do analito (Efeito: +18,98). O volume de amostra que contribui para uma

melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -14,17), se comparado a 8 mL, o pH 4,0 influenciou positivamente na recuperação do analito, se comparado ao pH 11,0 (Efeito: -14,23) e a ausência do banho de gelo impacta positivamente na recuperação do analito (Efeito: -12,30). O volume de solvente dispersivo que influencia positivamente na recuperação do analito é 1000 µL (Efeito: +10,81), se comparado ao volume de 500 µL. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **17 $\alpha$ -Ethinilestradiol**

O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +75,68) para um impacto positivo na recuperação do analito. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Carbamazepina**

Sob as condições experimentais aplicadas, o tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: + 23,44) para um impacto positivo na recuperação do analito e o volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -8,62), se comparado a 8 mL. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Bisfenol S**

Sob as condições experimentais aplicadas, o pH 4,0 influenciou positivamente para a recuperação do analito, em comparação com o pH 11,0 (Efeito: -14,27). Para uma melhor recuperação de bisfenol S, o ensaio deve ocorrer sem adição de sal (Efeito: -12,40) e sem banho de gelo (Efeito: -12,08). As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Bisfenol F**

Nas condições de ensaio, o tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +37,82); o pH 4,0 influenciou positivamente para a recuperação do analito, em comparação com o pH 11,0 (Efeito: -26,38); a adição de sal se mostrou relevante para uma melhor recuperação do analito (Efeito: +16,41) e o volume de amostra que contribui para uma melhor recuperação é de 5 mL (Efeito: -14,33), se comparado a 8 mL. As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **Bisfenol AF**

O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +46,14) para um impacto positivo na recuperação do analito); o pH 4,0 influenciou positivamente para a recuperação do analito, em comparação com o pH 11,0 (Efeito: -29,17); a adição de sal se mostrou relevante para uma melhor recuperação do analito (Efeito: +17,85), com ausência de banho de gelo (Efeito: -15,4638). As demais variáveis não se mostraram relevantes no nível de confiança de 90%.

- **17 $\beta$ -estradiol**

O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +67,5375) para um impacto positivo na recuperação do analito. Sendo esta a única variável relevante no nível de confiança de 90%.

- **Estrona**

O tempo de mistura de 60s se mostrou relevante se comparado aos ensaios sem mistura no vórtex (Efeito: +70,25) para um impacto positivo na recuperação do analito. Sendo esta a única variável relevante no nível de confiança de 90%.

As variáveis independentes não mencionadas acima para cada uma das substâncias-alvo foram aquelas que não exerceram influência significativa nos resultados quando comparados as variáveis relevantes, em um nível de confiança de 90%.

Assim, as variáveis escolhidas como as mais relevantes para o método MELLD nas condições propostas pelo delineamento experimental Plackett-Burman foram: (a) tempo de mistura em vórtex (TMV), que foi uma variável relevante para recuperação de 17 dentre 18 substâncias-alvo investigadas (incluindo o padrão deuterado BPA<sub>d16</sub>); (b) pH, que foi relevante para 9 dos 18 analitos-alvo; (c) volume amostral, que foi relevante para 9 dos 18 analitos-alvo; (d) a adição ou não de sal, que foi relevante para 7 dos 18 analitos alvo; (e) ausência de banho de gelo, relevante para 7 dos 18 analitos; (f) Acetonitrila como solvente dispersivo relevante para 3 dos 18 analitos; (g) uso de sonificação, alterações no solvente dispersivo e extrator, que foram relevante em 1 caso e, por fim, (h) o tipo de solvente extrato usado nas condições experimentais apresentadas é irrelevante.

Figura 80. Diagramas de Pareto para os Efeitos Padronizados - Parte 1

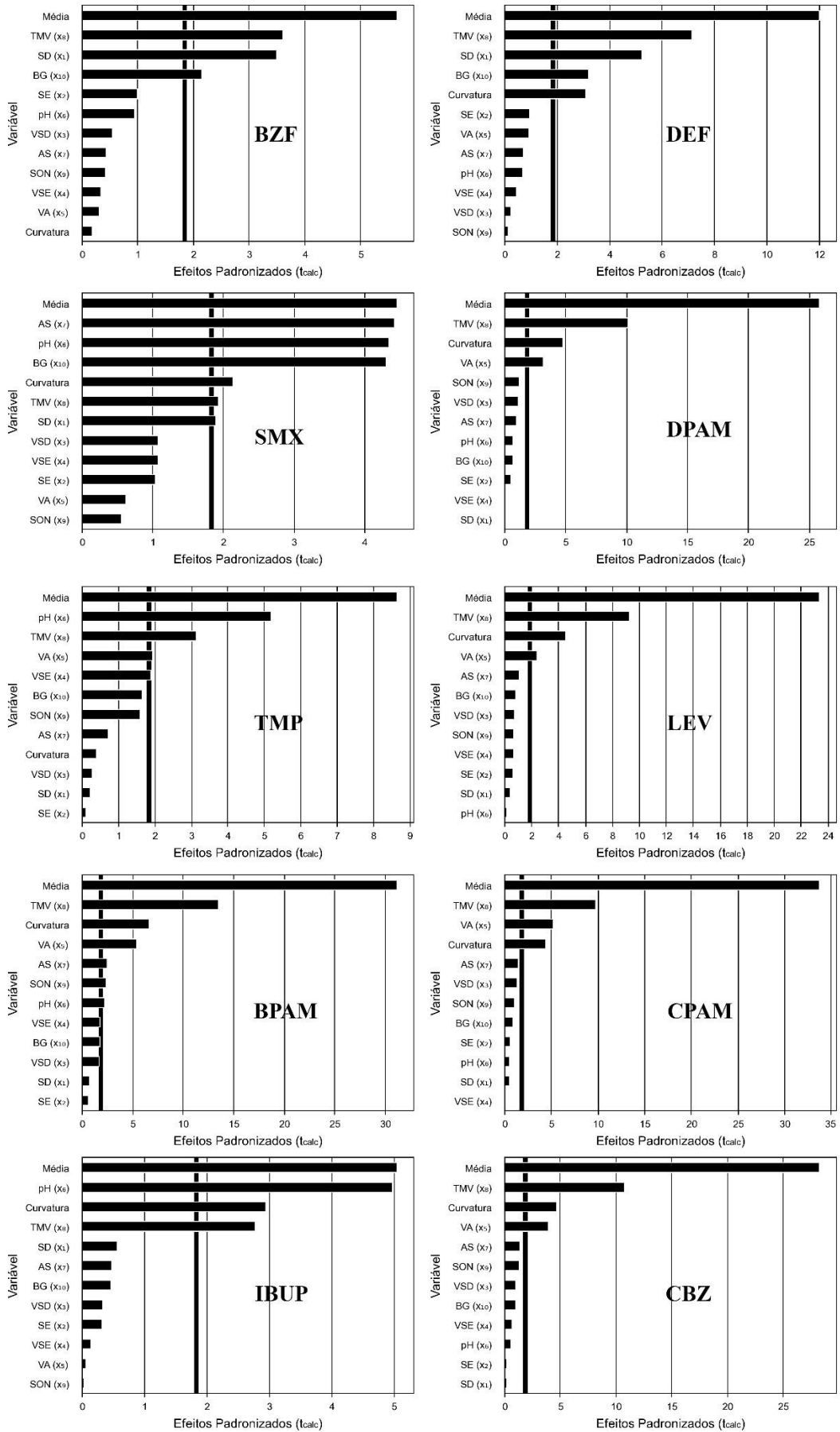
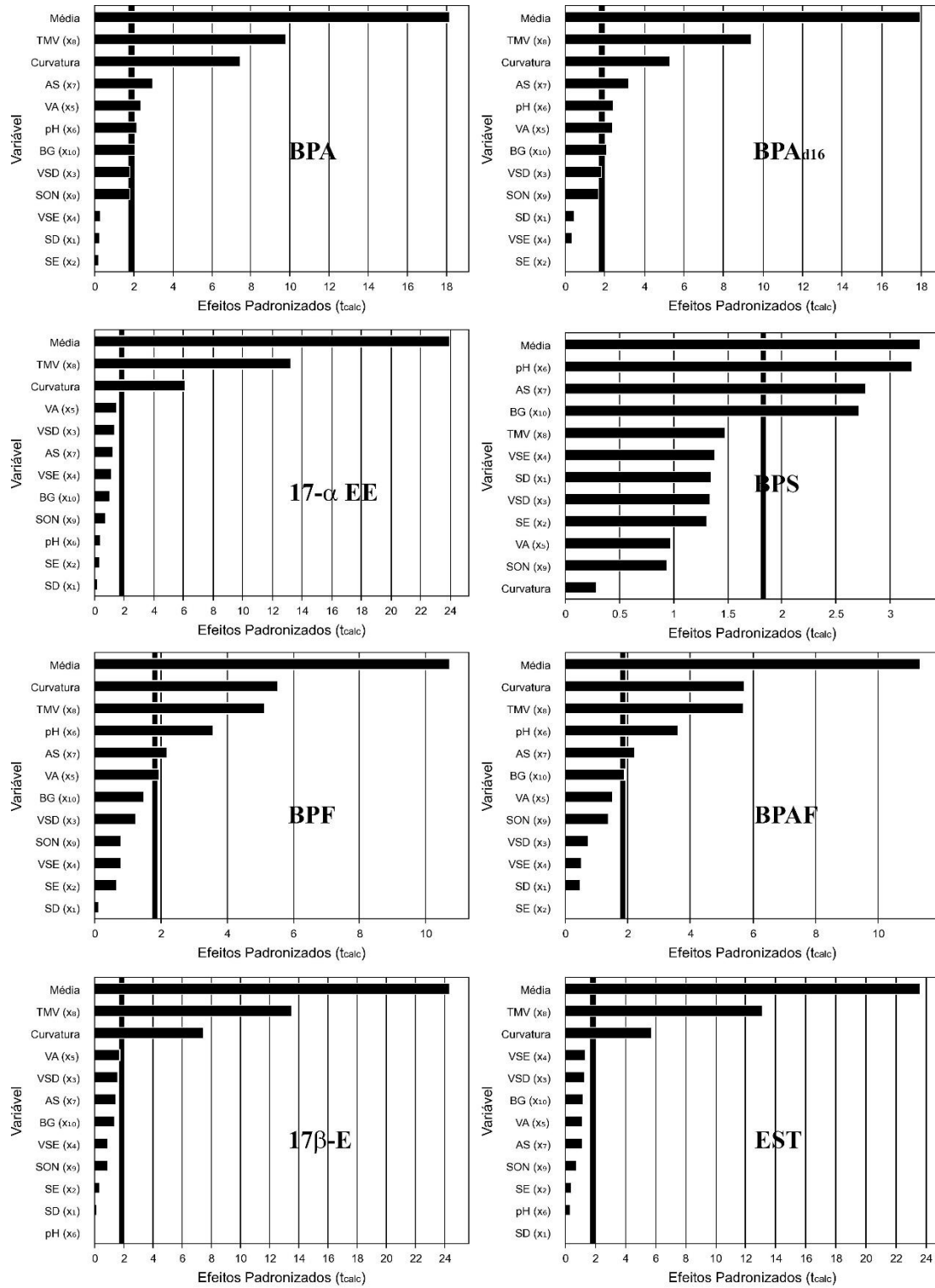


Figura 81. Diagramas de Pareto para os Efeitos Padronizados - Parte 2



### 3.3.2.2. Aplicação do Delineamento composto central rotacional – DCCR

Visando alcançar uma condição em que o maior número possíveis de analitos fique dentro da faixa de 60-115% (AOAC, 2011; EPA, 1992; INMETRO, 2007) para recuperação optou-se por prosseguir a otimização de processos, por meio da técnica de delineamento composto central rotacional tendo como objeto de estudo as variáveis: 1 – pH, segunda variável mais relevante na matriz PB, de forma a encontrar um valor que promova uma melhor recuperação global dos analitos; 2 – volume da amostra (VA), terceira variável mais relevante de acordo com a matriz PB, para encontrar um valor que promova uma melhor recuperação global dos analitos; 3 – adição de sal (AS), a quarta variável mais relevante de acordo com o PB, de forma a encontrar um valor ótimo que promova uma melhor recuperação global dos analitos.

A variável Tempo de mistura no Vortex (TMV) foi fixada em 60s, por demonstrar comprovada eficiência global na recuperação dos analitos. Por questões de ordem prática, comodidade e pelo volume limitado dos tubos de ensaio de fundo cônico utilizados no ensaio optou-se por manter as variáveis volume de solvente dispersivo e extrator (VSE e VSD) em 1000  $\mu$ L. E conforme predito pelo PB, o solvente dispersivo (TSD) utilizado foi a Acetonitrila; o solvente extrator (TSE) foi o Diclorometano, e por fim, os ensaios foram conduzidos sem adição de sal (AS), banho de gelo (BG) e sem sonificação (SON).

A presente etapa tem por objetivo verificar a influência entre variáveis, encontrar um modelo que descreva as melhores condições para recuperação global dos analitos-alvo e obter superfície de resposta que forneça uma descrição visual/gráfica do modelo. As condições experimentais para cada ensaio realizado podem ser consultadas na Tabela 9 e os resultados de recuperação com a aplicação do DCCR encontram-se na Tabela 35.

**Tabela 35.** Recuperação dos compostos alvo obtidos experimentalmente nas condições dispostas pelo DCCR (n=3).

Ensaio	BZF (%)	DEF (%)	SMX (%)	DPAM (%)	TMP (%)	LEV (%)	BPAM (%)	CPAM (%)	IBUP (%)	BPA (%)	BPA <sub>d16</sub> (%)	17 $\alpha$ - EE (%)	CBZ (%)	BPS (%)	BPF (%)	BPAF (%)	17 $\beta$ - E (%)	EST (%)
1	10,90	18,69	2,93	61,34	5,79	57,43	<b>93,01</b>	27,47	<b>98,62</b>	<b>112,59</b>	<b>93,35</b>	122,62	51,83	44,41	<b>108,27</b>	<b>117,26</b>	<b>117,27</b>	<b>119,41</b>
2	14,25	16,03	0,01	54,58	43,18	50,21	<b>92,63</b>	26,45	0,66	<b>102,55</b>	<b>85,22</b>	<b>111,22</b>	49,77	0,20	<b>96,04</b>	<b>109,00</b>	<b>108,35</b>	<b>107,10</b>
3	12,33	13,41	1,01	48,94	5,77	44,97	<b>70,32</b>	22,11	<b>70,10</b>	<b>101,99</b>	<b>82,18</b>	<b>108,20</b>	39,94	27,80	<b>96,93</b>	<b>104,19</b>	<b>106,94</b>	<b>107,47</b>
4	32,46	34,31	0,01	46,60	29,20	44,00	<b>72,95</b>	21,60	0,37	<b>97,18</b>	<b>76,39</b>	<b>108,74</b>	42,55	0,08	<b>80,93</b>	<b>95,62</b>	<b>107,06</b>	<b>113,58</b>
5	7,59	7,51	0,04	54,38	4,38	48,95	<b>87,77</b>	25,07	54,49	<b>87,60</b>	<b>79,74</b>	<b>100,91</b>	45,75	12,16	<b>90,52</b>	<b>98,12</b>	<b>91,28</b>	<b>95,30</b>
6	21,58	25,80	0,00	53,19	35,64	51,58	<b>93,38</b>	23,64	1,20	<b>86,08</b>	<b>79,68</b>	<b>104,96</b>	49,80	0,02	<b>83,54</b>	<b>95,28</b>	<b>95,47</b>	<b>99,71</b>
7	27,63	28,02	0,01	41,37	3,12	37,91	63,09	17,60	<b>84,03</b>	<b>75,75</b>	67,87	<b>89,38</b>	36,53	0,58	<b>75,63</b>	<b>85,37</b>	<b>78,96</b>	<b>84,78</b>
8	29,66	31,78	0,00	48,18	32,63	46,82	<b>73,71</b>	19,42	0,27	<b>81,50</b>	<b>74,50</b>	<b>106,56</b>	42,39	0,11	64,37	<b>76,37</b>	<b>95,74</b>	<b>101,81</b>
9	27,53	29,77	0,02	52,45	2,92	51,41	55,45	22,80	<b>90,56</b>	<b>96,47</b>	<b>75,77</b>	<b>110,15</b>	45,59	34,27	<b>98,68</b>	<b>103,61</b>	<b>100,59</b>	<b>107,24</b>
10	17,61	0,47	0,00	48,81	54,61	44,00	55,78	5,92	1,01	1,34	0,88	<b>77,95</b>	46,32	0,00	0,82	1,16	45,20	<b>84,15</b>
11	11,22	16,66	1,07	<b>65,06</b>	17,59	<b>60,67</b>	<b>101,94</b>	29,10	<b>94,53</b>	<b>93,13</b>	<b>75,89</b>	<b>109,96</b>	56,81	48,24	<b>98,24</b>	<b>112,07</b>	<b>101,37</b>	<b>104,91</b>
12	17,64	22,77	0,03	34,26	9,50	31,69	52,04	14,44	52,48	53,26	44,33	62,61	29,90	2,60	55,96	62,93	57,73	60,53
13	41,25	42,27	15,58	47,32	47,68	41,53	<b>70,83</b>	20,98	64,99	<b>84,97</b>	<b>74,77</b>	<b>93,65</b>	41,92	56,66	<b>82,36</b>	<b>86,99</b>	<b>85,12</b>	<b>93,47</b>
14	42,38	43,21	0,04	55,09	16,84	51,29	<b>83,70</b>	22,47	<b>94,12</b>	<b>96,65</b>	<b>84,73</b>	<b>113,53</b>	47,40	2,41	<b>98,36</b>	<b>111,87</b>	<b>109,47</b>	<b>114,47</b>
15	54,07	48,77	0,28	47,69	11,52	44,72	<b>76,75</b>	21,09	<b>82,96</b>	<b>86,55</b>	60,92	<b>98,52</b>	43,26	22,89	<b>90,57</b>	<b>97,48</b>	<b>93,98</b>	<b>98,15</b>
16	44,18	45,29	0,36	55,56	10,80	51,43	<b>82,46</b>	22,93	<b>95,73</b>	<b>94,32</b>	<b>74,11</b>	<b>113,27</b>	47,50	22,18	<b>99,36</b>	<b>113,87</b>	<b>107,51</b>	<b>113,41</b>
17	49,23	48,46	0,70	54,29	13,35	50,35	<b>75,34</b>	22,55	<b>90,52</b>	<b>92,10</b>	68,70	<b>110,33</b>	46,61	22,54	<b>95,95</b>	<b>112,50</b>	<b>104,62</b>	<b>111,02</b>
18	50,62	48,49	0,05	55,98	11,88	51,83	<b>82,32</b>	22,97	<b>82,56</b>	<b>94,06</b>	<b>74,17</b>	<b>112,00</b>	47,55	22,67	<b>98,36</b>	<b>112,85</b>	<b>105,93</b>	<b>111,92</b>

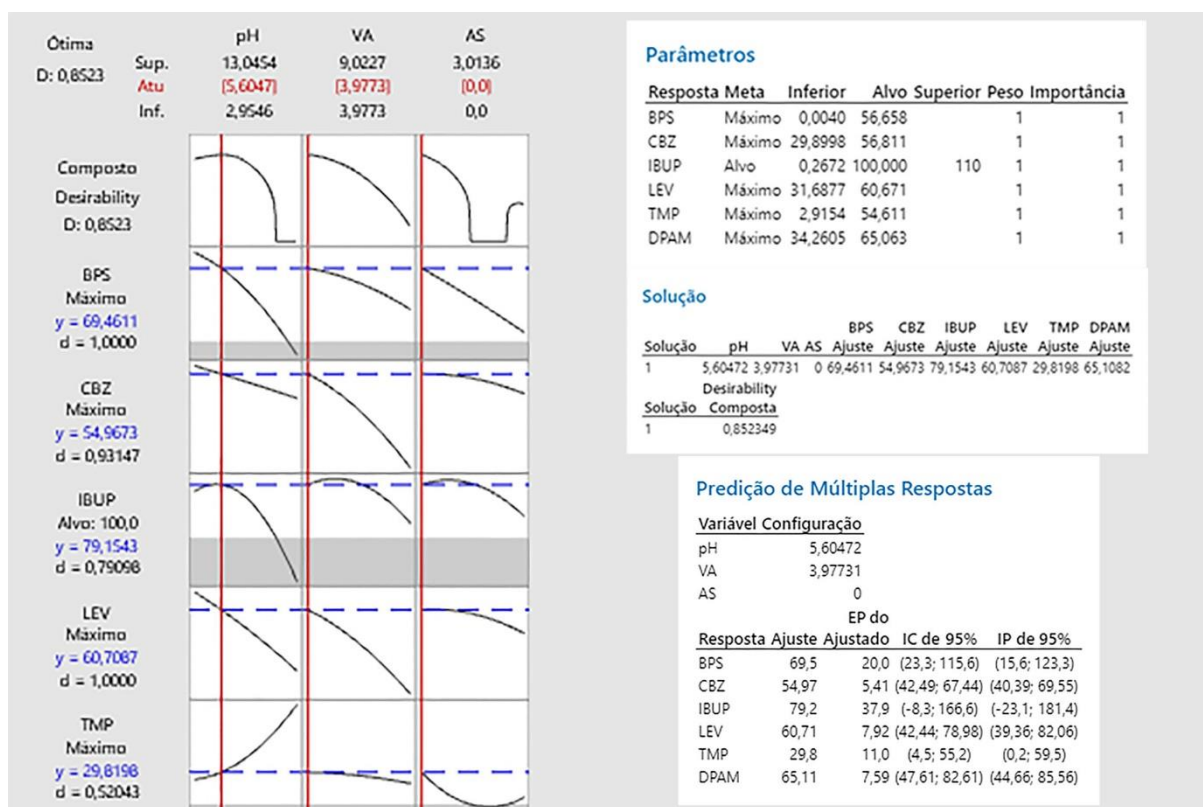
\*Em negrito, remoções que atingem os parâmetros 60-115% preconizados pelas agências de controle (AOAC, INMETRO, EPA).

Dentre os ensaios realizados, os que se destacam são os ensaios 11 (VA: 6,5 mL, pH 5,64, AS: 1,5%), seguidos pelo ensaio 3 (VA: 5 mL, pH 7, AS: 0,6%) e 14 (VA: 6,5 mL, pH 9, AS: 3,0%) por serem os ensaios que conseguem promover uma melhor recuperação global dos analitos. No ensaio de melhor recuperação, ensaio 11, os compostos DPAM, TMP, BPAM, IBUP, BPA, BPA<sub>d</sub>16, 17 $\alpha$ -EE, BPF, BPAF, 17  $\beta$ -E e EST se adequaram aos parâmetros de 60-115% estabelecidos (AOAC, 2011; EPA, 1992; INMETRO, 2007).

Para os compostos supracitados, observa-se boa resiliência com relação as recuperações obtidas nos ensaios, exceto para os compostos DPAM, LEV e IBUP, que se demonstraram mais suscetíveis as alterações das condições experimentais aplicadas.

Como o objetivo é encontrar uma condição ótima que englobe o máximo de compostos possíveis, incluindo os compostos que não foram abrangidos pelos resultados iniciais do DCCR, foi aplicada a função de desejabilidade nos resultados. Diante dos resultados obtidos experimentalmente buscou-se encontrar a condição que maximize (Meta: máximo) as recuperações de DPAM, LEV e IBUP, promovendo também as melhores recuperações para BPS, CBZ, TMP e DPAM (Meta: Máximo), sem que se prejudique a eficiência da recuperação dos compostos onde o objetivo já foi alcançado (alvo: 60-115%).

**Figura 82.** Otimização das respostas através da função desejabilidade





Nas condições estabelecidas, os valores ótimos para as variáveis testadas, nas condições desejáveis para o experimento, foram estabelecidos em: volume amostral de 3,98 mL, pH de 5,60 e não dição de sal (AS: 0%), em adição às variáveis fixadas TMV 60s, SD: Acetonitrila, VSD: 1000 µL, SE: Diclorometano, VSE: 1000 µL, sem sonificação (SON) e sem banho de Gelo (BG). Tais condições otimizadas foram as usadas para a validação do método e análise das amostras reais.

A recuperação prevista obtida utilizando-se as condições otimizadas globais para cada substância-alvo foram: BZF (<40%), DEF (<40%), SMX (<20%), DPAM (65%), TMP (55%), LEV (60,7%), BPAM (60-115%), CPAM (<40%), IBUP (79%), BPA (60-115%), BPA<sub>d16</sub> (60-115%), 17 $\alpha$ -EE (60-115%), CBZ (55%), BPS (69,5%), BPF (60-115%), BPAF (60-115%), 17 $\beta$ -E (60-115%) e EST (60-115%). Aplicando tal ferramenta, foi possível uma melhor recuperação global dos analitos dentro dos parâmetros estabelecidos, com ganho substancial na recuperação de BPS.

Dessa forma, a MELLD pode ser aplicado para os compostos: DPAM (65%), LEV (60,7%), BPAM (60-115%), IBUP (79%), BPA (60-115%), BPA<sub>d16</sub> (60-115%), 17 $\alpha$ -EE (60-115%), BPS (69,5%), BPF (60-115%), BPAF (60-115%), 17 $\beta$ -E (60-115%) e EST (60-115%). A técnica da MELLD, no cenário estabelecido, não foi atingiu os parâmetros analíticos mínimos para ser usada para os concentração dos compostos: BZF (<40%), DEF (<40%), SMX (<20%), TMP (55%), CPAM (<40%), CBZ (55%). Ainda que, os modelos obtidos consigam prever com segurança os resultados analíticos experimentais, exceto pelo SMX que não se adequa aos requisitos estatísticos de validação (Tabela 36), as análises para esse último grupo devem ser efetuadas via injeção direta, quando possível. De acordo com a AOAC, a MELLD nas condições adotadas nessa tese pode ser utilizada para TMP e CBZ nos casos em que a concentração de analito seja de 1 a 10 ppb, sendo aceitável, nesse caso, as recuperações na faixa de 40-110% (AOAC, 2011). A tabela 36 mostra o resultado dos ensaios de validação na condição ótima estabelecida em comparação com o predito pela desejabilidade.

**Tabela 36.** Validação dos resultados na condição ótima predita pelo DCCR através da análise de desejabilidade.

Composto	Resultado Predito pela desejabilidade	DP (%)	Resultado Experimental (%) (n=15)	DP (%) (n=15)	Validação (teste t)
<b>BZF</b>	31,2	13,9	24	4	OK
<b>DEF</b>	37,69	8,44	39	5	OK
<b>SMX</b>	6,6	2,53	35	2	<b>Não</b>
<b>DPAM</b>	65,1	7,56	<b>63</b>	5	OK
<b>TMP</b>	29,8	11	29	13	OK
<b>LEV</b>	60,71	7,92	<b>61</b>	7	OK
<b>BPAM</b>	88,85	7,1	<b>89</b>	3	OK
<b>CPAM</b>	24,72	3,49	26	1	OK
<b>IBUP</b>	79,2	37,9	<b>92</b>	8	OK
<b>BPA</b>	100,2	24,2	<b>94</b>	5	OK
<b>BPAd16</b>	84,9	19,6	<b>94</b>	5	OK
<b>17 a-EE</b>	99	14,9	<b>97</b>	10	OK
<b>CBZ</b>	55	5,41	50	3	OK
<b>BPS</b>	69,5	20	<b>60</b>	6	OK
<b>BPF</b>	89,7	19,7	<b>94</b>	3	OK
<b>BPAF</b>	98,6	23,8	<b>92</b>	4	OK
<b>17 b-E</b>	100	20,2	<b>93</b>	5	OK
<b>EST</b>	102,3	14,8	<b>95</b>	5	OK

*Nas condições de Ensaio: volume amostral de 3,98 mL, pH de 5,60 e não dição de sal (AS: 0%), em adição às variáveis fixadas TMV 60s, SD: Acetonitrila, VSD: 1000 µL, SE: Diclorometano, VSE: 1000 µL, sem sonificação (SON) e sem banho de Gelo (BG).*

A validação dos parâmetros proposta, por meio da técnica de MELLD atendeu aos critérios estabelecidos pelos manuais nacionais e internacionais de metodologias analíticas de validação, com exceção (AOAC, 2011; EPA, 1992; INMETRO, 2003). A linearidade foi enquadrada de acordo com o teste lack of fit ( $p > 0.05$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2 > 0.99$ ) (Tabela 37). O método também apresentou precisão, em termos de repetitividade, com desvio padrão relativo experimental ( $DP < 20\%$ ).

**Tabela 37.** Parâmetros estatísticos das curvas analíticas

<b>Analito</b>	<b>Faixa linear</b>	<b>n</b>	<b>Equação</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Valor de F</b>	<b>p-valor</b>
BZF	1,0 - 100	7	$y = 0,54 + 1,188x$	0,9964	2,6	0,059
DEF	1,0 - 200	9	$y = 13,89 + 1,180x$	0,9956	2,02	0,109
SMX	1,0 - 200	9	$y = 1,81 + 1,248x$	0,9940	0,94	0,499
DZP	1,0 - 200	9	$y = 3,94 + 2,864x$	0,9974	0,43	0,870
TMP	1,0 - 200	9	$y = 3,62 + 2,029x$	0,9962	0,82	0,584
LEV	1,0 - 200	9	$y = 2,72 + 1,505x$	0,9966	0,60	0,749
BPAM	1,0 - 200	9	$y = 1,11 + 1,665x$	0,9964	1,98	0,114
CPAM	1,0 - 25	5	$y = 4,10 + 4,823x$	0,9934	2,46	0,123
IBUP	1,0 - 200	9	$y = -0,0245 + 0,012x$	0,9952	1,98	0,115
BPA	1,0 - 200	9	$y = -0,0531 + 0,051x$	0,9957	2,13	0,093
17- $\alpha$ EE	1,0 - 200	9	$y = -0,0348 + 0,0131x$	0,9926	1,22	0,341
CBZ	1,0 - 200	9	$y = 8,94 + 3,064x$	0,9948	1,50	0,231
BPS	1,0 - 200	9	$y = -0,130 + 0,0996x$	0,9967	1,49	0,234
BPF	1,0 - 200	9	$y = -0,0389 + 0,0182x$	0,9975	2,27	0,076
BPAF	1,0 - 100	7	$y = -0,474 + 0,544x$	0,9961	1,80	0,177
17- $\beta$ E	1,0 - 100	7	$y = 0,009 + 0,0189x$	0,9958	0,16	0,972
EST	1,0 - 150	8	$y = -0,0734 + 0,0921x$	0,9969	0,23	0,959

O limite de detecção (LD) foi calculado pela expressão  $3 \times S/R$  (sinal de ruído) e o limite de quantificação (LQ) foi definido como o valor de concentração mais baixo da curva de calibração pelo método visual (Tabela 38) (ICH, 2005; RIBANI et al., 2004). O limite de detecção e limite de quantificação do método só devem ser aplicados nos casos em que a MELLD for utilizada.

**Tabela 38.** Parâmetros de qualidade do método proposto (MELLD-UPLC-MS / MS).

<b>Analito</b>	<b>Faixa Linear</b> <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD</b> <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ</b> <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Fator</b>	<b>LDM</b> <b>(<math>\text{ng L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQM</b> <b>(<math>\text{ng L}^{-1}</math>)</b>
BZF	1,0 - 100	0,5	1,0	40	12,5	25
DEF	1,0 - 200	0,5	1,0	40	12,5	25
SMX	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
DZP	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
TMP	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
LEV	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
BPAM	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
CPAM	1,0 - 25	0,1	0,5	40	2,5	12,5
IBUP	1,0 - 200	0,5	1,0	40	12,5	25
BPA	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
17- $\alpha$ EE	1,0 - 200	0,5	1,0	40	12,5	25
CBZ	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
BPS	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
BPF	1,0 - 200	0,1	0,5	40	2,5	12,5
BPAF	1,0 - 100	0,1	0,5	40	2,5	12,5
17- $\beta$ E	1,0 - 100	0,1	0,5	40	2,5	12,5
EST	1,0 - 150	0,1	0,5	40	2,5	12,5

No tocante a aplicação da técnica na matriz de efluente real tratado, os resultados do efeito matriz, de forma geral, foram satisfatórios, mostrando variações em torno de 20% (Tabela 39), nas faixas de validação aplicadas. Os efeitos mais proeminentes são observados para o BPF, na matriz dopada com  $1,25 \text{ ng L}^{-1}$ ; BPS e BPAM que apresentam efeito de matriz em todas as faixas estudadas.

**Tabela 39.** Efeito Matriz (EM%) e taxa de recuperação (REC%) para os analitos-alvo de 0,75 a 1,25 ng mL<sup>-1</sup> (n=3).

Analito	0,75 ng mL <sup>-1</sup>					1,25 ng mL <sup>-1</sup>				
	E%	REC%	DP%	EM%	DPR%	E%	REC%	DP%	EM%	DRP%
BPA	4	90	8	121	10	3	87	3	116	4
BPAF	1	84	5	117	9	2	98	7	103	3
BPF	6	83	15	112	9	3	55	6	168	18
BPS	2	77	12	125	11	1	67	20	130	3
BPAM	1	72	14	138	8	1	88	17	130	9
CPAM	1	81	5	79	11	1	87	1	81	1
CBZ	1	84	3	131	12	1	86	4	120	4
DPAM	2	75	8	112	8	2	82	6	117	3
EST	1	78	7	125	12	2	86	6	119	3
17β - E	3	79	1	118	3	3	87	5	117	8
17 α - EE	5	80	3	129	10	6	86	5	121	3
IBUP	6	65	1	110	9	4	68	4	119	3
LEV	2	69	8	105	10	1	76	9	108	2

*\*E% - variação da repetibilidade das injeções; REC% - Recuperação do analito; DP% - desvio-padrão da recuperação do analito; EM% - Efeito de matriz; DRP – Desvio padrão relativo.*

### 3.3.3. Ensaio de remoção de analitos pelos materiais de Coral Sol

#### 3.3.3.1. Ensaio Pré-Cinético

Visando encontrar o tempo mínimo para que os analitos cheguem a um estado de equilíbrio químico com os adsorventes, um ensaio pré-cinético foi realizado. O ensaio foi realizado em pH inicial 7,0; 50 mg de adsorvente e temperatura de 27°C, os ensaios foram executados de 0 a 120h de tempo de adsorção. As concentrações de analito utilizadas foram de 100 ppb em um volume de 50 mL. Após os ensaios de remoção, as amostras foram filtradas e analisadas por cromatografia via injeção direta. A tabela 40 apresentam os resultados dos ensaios pré-cinéticos executados, para os materiais CST e CSQ.

**Tabela 40** – Remoção de contaminantes emergentes pelos materiais de Coral Sol nos períodos de 0 à 120h para o material CST.

Analito	CST		CSQ	
	Remoção (%)	Tempo (h)	Remoção (%)	Tempo (h)
<b>BZF</b>	0	-	0	-
<b>DEF</b>	56	24	90	2
<b>SMX</b>	0	-	90	24
<b>DPAM</b>	14	1	5	2
<b>TMP</b>	32	5	0	-
<b>LEV</b>	44	3	0	-
<b>BPAM</b>	0	-	5	2
<b>CPAM</b>	12	24	94	20
<b>IBUP</b>	1	24	50	24
<b>BPA</b>	10	5	5	24
<b>BPAd16</b>	8	4	4	20
<b>17-<math>\alpha</math> EE</b>	30	24	5	20
<b>CBZ</b>	10	5	0	-
<b>BPS</b>	0	-	0	-
<b>BPF</b>	8	24	0	-
<b>BPAF</b>	27	24	3	24
<b>17-<math>\beta</math> E</b>	35	24	3	24
<b>EST</b>	39	24	2	24

Observa-se para o material CST, alguma capacidade de remoção para DEF, DPAM, TMP, LEV, BPAM, CPAM, BPA, BPAd16, 17 a – EE, CBZ, BPF, BPAF, 17 b -E e EST, no tempo máximo 24h para se encontrar o equilíbrio remoção, por via sortiva. Com resultados mais promissores para DEF e LEV.

O material CSQ, de forma geral, tem menor capacidade para remoção da variada gama dos analitos analisados, no entanto a remoção parece ocorrer de forma especializada com resultados promissores de 90%, 90%, 94% e 50% para DEF, SMX, CPAM e IBUP, nos tempos de equilíbrio de 2, 24, 20 e 24h, respectivamente.

Dessa forma, os experimentos de equilíbrio foram executados no tempo de 24h.

#### 3.3.3.2. Equilíbrio de Remoção

Para todos os analitos-alvo, as isotermas seguiram o comportamento predito por Langmuir, os resultados e constantes obtidos podem ser consultados nas Tabela 41. O material CST apresenta constante de remoção máxima  $Q_{max}$  em valores pouco relevantes visando uma aplicação desse material para remoção de contaminantes emergentes em efluentes reais. Contudo, o material CSQ se apresenta promissor para as remoções de DEF, SMX, CPAM e IBUP, sobretudo quando se comparada as condições encontradas nos corpos hídricos brasileiros (ver item 1.2).

**Tabela 41** – Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção de Contaminantes Emergentes pelos materiais a base de coral sol.

		Model	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (μg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L μg <sup>-1</sup> )	K <sub>F</sub>	N <sub>F</sub>
BZF	CST	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
	CSQ	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
DEF	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,9941</b>	<b>1127</b>	107	-	-
		Freundlich	0,8896	-	-	266,05	286,01
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,9978</b>	<b>1818</b>	164	-	-
		Freundlich	0,823	-	-	436,6	478,14
SMX	CST	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,976</b>	<b>1807</b>	198	-	-
		Freundlich	0,919	-	-	420,23	432,58
DPAM	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,972</b>	<b>289</b>	156	-	-
		Freundlich	0,867	-	-	70,48	71,14
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,973</b>	<b>112</b>	54	-	-
		Freundlich	0,899	-	-	27,31	28,14
TMP	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,961</b>	<b>643</b>	98	-	-
		Freundlich	0,870	-	-	149,53	158,01
	CSQ	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
LEV	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,986</b>	<b>886</b>	417	-	-
		Freundlich	0,886	-	-	220,95	235,62
	CSQ	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
BPAM	CST	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,992</b>	<b>101</b>	65	-	-
		Freundlich	0,910	-	-	25,34	27,15
CPAM	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,991</b>	<b>241</b>	36	-	-
		Freundlich	0,855	-	-	56,05	59,65
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,992</b>	<b>1823</b>	295	-	-
		Freundlich	0,856	-	-	433,02	445,65
IBUP	CST	Langmuir	-	< 2,0	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,993</b>	<b>1047</b>	323	-	-
		Freundlich	0,920	-	-	222,76	292,16
BPA	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,961</b>	<b>203</b>	96	-	-
		Freundlich	0,854	-	-	52,19	53,03
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,987</b>	<b>104</b>	42	-	-
		Freundlich	0,923	-	-	23,32	26,14



(continuação...)

		Model	R2	Qmax (mg g <sup>-1</sup> )	KL (L mg <sup>-1</sup> )	KF	NF
17 $\alpha$ - EE	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,986</b>	<b>604</b>	127	-	-
		Freundlich	0,912	-	-	140,46	146,55
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,983</b>	<b>103</b>	13	-	-
		Freundlich	0,891	-	-	25,81	27,42
CBZ	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,993</b>	<b>212</b>	14	-	-
		Freundlich	0,921	-	-	58,88	59,65
	CSQ	Langmuir	-	<b>&lt; 2,0</b>	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
BPS	CST	Langmuir	-	<b>&lt; 2,0</b>	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
	CSQ	Langmuir	-	<b>&lt; 2,0</b>	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
BPF	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,964</b>	<b>162</b>	63	-	-
		Freundlich	0,912	-	-	41,75	44,23
	CSQ	Langmuir	-	<b>&lt; 2,0</b>	-	-	-
		Freundlich	-	-	-	-	-
BPAF	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,975</b>	<b>542</b>	203	-	-
		Freundlich	0,914	-	-	143,38	147,52
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,971</b>	<b>62</b>	52	-	-
		Freundlich	0,913	-	-	13,33	18,12
17 $\beta$ - E	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,984</b>	<b>714</b>	239	-	-
		Freundlich	0,897	-	-	12,70	14,52
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,986</b>	<b>62</b>	18	-	-
		Freundlich	0,896	-	-	14,86	15,15
EST	CST	<b>Langmuir</b>	<b>0,965</b>	<b>789</b>	356	-	-
		Freundlich	0,924	-	-	197,24	201,55
	CSQ	<b>Langmuir</b>	<b>0,962</b>	<b>44</b>	19	-	-
		Freundlich	0,917	-	-	11,12	12,54

\* $Q_{max} < 2,0$ , remoção menor que a do LQ.

O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou para explicar como os compostos são adsorvidos pelos materiais CST e CSQ. Dessa forma sugere-se que:

- Existe um número definido de sítios que conseguem atrair e capturar as moléculas orgânicas dos analitos-alvo;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida.

### 3.3.3.3. Remoção de Micropoluentes em efluente real

A amostra de efluente real tratada proveniente de estação de tratamento municipal utilizada no ensaio tinha as seguintes características: pH – 7,38; Dureza – 122 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>; Sólidos Solúveis Totais - 11 mg L<sup>-1</sup>; DQO – 50,2 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>; Nitrogênio Total – 18,5 mg L<sup>-1</sup>; Fósforo Total – 2,1 mg L<sup>-1</sup> P. Os resultados de remoção de micropoluentes estão dispostos na tabela 42.

Assim como o previsto nos ensaios de equilíbrio, a remoção dos contaminantes emergentes pelo material de coral sol sem tratamento (CST) foi pouco relevante. Destacando-se a remoção de 21,3% de Sulfametoxazol na matriz real. Observa-se, também, que a matriz influencia negativamente no fenômeno de adsorção, pois as remoções encontradas para CST foram severamente reduzidas se comparadas aos ensaios de equilíbrio, que foram realizados em água deionizada.

Contudo, o material de Coral Sol modificado quimicamente (CSQ), apresentou ótimas remoções para DEF (653,41 µg g<sup>-1</sup> – 99,99%), SMX (627,43 µg g<sup>-1</sup> – 99,99%), CPAM (362,52 µg g<sup>-1</sup> – 99,99%) e BPS (236,73 µg g<sup>-1</sup> – 96,44%). A matriz influenciou negativamente na adsorção de IBUP inviabilizando a remoção não condições de ensaio. Por outro lado, a matriz parece ter influenciado positivamente na remoção de BPS via processo sortivo com o material CSQ. Um incremento substancial na capacidade de adsorção foi observado na matriz real.

Uma vez que as amostras reais tratadas foram dopadas com uma concentração de 50 ppb, concentração muito acima das comumente encontradas em matrizes aquosas reais na realidade brasileiro (ver item 1.2), o Coral Sol modificado quimicamente (CSQ) se apresenta como um material promissor para a remoção desses compostos. Como o material é resistente a altas temperaturas, os compostos orgânicos podem ser degradados termicamente e o Coral pode ser regenerado para o reuso nos ensaios visando a remoção desses compostos orgânicos.

**Tabela 42** – Remoção de contaminantes emergentes pelos materiais de Coral Sol em efluente tratado real.

Analito	Material	C <sub>inicial</sub> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	C <sub>final</sub> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Remoção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Remoção (%)
BZF	CST	63,78	59,17	46,16	7,24
	CSQ		61,10	26,77	4,20
DEF	CST	65,34	64,24	11,02	1,69
	CSQ		< LQ	653,41	<b>99,99</b>
SMX	CST	62,74	49,37	133,71	21,31
	CSQ		< LQ	627,43	<b>99,99</b>
DPAM	CST	53,62	49,75	38,74	7,23
	CSQ		46,39	72,37	13,50
TMP	CST	105,24	102,82	24,23	2,30
	CSQ		89,47	157,69	14,98
LEV	CST	16,81	16,74	0,76	0,45
	CSQ		10,89	59,23	35,24
BPAM	CST	59,78	54,18	56,02	9,37
	CSQ		44,03	157,52	26,35
CPAM	CST	36,25	33,21	30,44	8,40
	CSQ		< LQ	362,52	<b>99,99</b>
IBUP	CST	44,65	44,61	0,40	0,09
	CSQ		44,42	2,30	0,52
BPA	CST	51,11	49,40	17,09	3,34
	CSQ		51,10	0,13	0,03
17 $\alpha$ - EE	CST	28,87	23,69	51,76	17,93
	CSQ		28,86	0,06	0,02
CBZ	CST	82,84	80,79	20,47	2,47
	CSQ		58,61	242,27	29,25
BPS	CST	24,55	22,60	19,45	7,92
	CSQ		0,88	236,73	<b>96,44</b>
BPAF	CST	50,99	50,97	0,18	0,03
	CSQ		50,91	0,78	0,15
17 - $\beta$ E	CST	32,31	31,30	10,14	3,14
	CSQ		31,20	11,14	3,45
EST	CST	45,74	44,80	9,47	2,07
	CSQ		45,62	1,22	0,27

## 4. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no presente estudo visando a utilização dos materiais de Coral Sol na remediação ambiental para tratamento de contaminantes presentes em efluentes líquidos são:

- Os materiais compostos pela fração bruta do esqueleto de Coral Sol (CST) e esqueleto de Coral Sol modificado fisicamente (CSA) são Carbonatos de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), nas fases cristalina Aragonita e Calcita, respectivamente. Enquanto a fração modificada quimicamente (CSQ) é formada por óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) que nas condições de ensaio reagem com a água formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , na fase cristalina portlandita;

### 4.1. Remoção de Fósforo:

- Não foram observadas modificações químicas nos materiais CST, CSA e CSQ, após o processo de remoção sugerindo uma remoção de ortofosfatos puramente por processos sortivos;
- A análise de MEV-EDX confirmou a presença de fósforo na superfície dos adsorventes;
- Nas condições de ensaio do DCCR, os materiais CST, CSA e CSQ utilizados apresentaram capacidade elevada para remoção de ortofosfatos via processos sortivos de 3685,0; 3712,5; 4567,5 mg de P por Kg de material, respectivamente;
- Para CST e CSA, o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo. A diminuição na temperatura contribui pouco, mas de forma relevante para o aumento da remoção de fósforo. O aumento do pH na faixa estudada promove um acréscimo na eficiência de remoção de fósforo;
- Para CSQ, o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de fósforo, sendo esse o único fator para a remoção de fósforo;
- Nas condições otimizadas, os materiais CST, CSA e CSQ apresentaram processo sortivo rápido atingindo o equilíbrio de adsorção em 10; 7,5 e 10 minutos, respectivamente. Em todos os casos, os modelos de pseudo-segunda ordem ( $R^2 > 0,99$ ) se adequam ao fenômeno, com constantes de 0,1952 g CST  $\text{mg P}^{-1} \text{min}^{-1}$ ; 0,3431 g CSA  $\text{mg P}^{-1} \text{min}^{-1}$  e 0,1843 g CSQ

mg P<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. No entanto, para os materiais CST e CSA não se pode desprezar o modelo de difusão intraparticular, sugerindo que ocorre o transporte de fósforo para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material;

- Os processos sortivos observados para os materiais CST, CSA e CSQ são predominantemente físicos, seguindo o padrão previsto pela Isoterma de Langmuir. As remoções máximas determinadas pelo modelo foram de 6,0 mg P g<sup>-1</sup> CST, 6,5 mg P g<sup>-1</sup> CSA e 9,0 mg P g<sup>-1</sup> CSQ;
- Os materiais CST e CSA removeram cerca de 80% dos ortofosfatos presentes na amostra de efluente real, enquanto o material CSQ removeu 98,64% dos ortofosfatos presentes e, portanto, os materiais de Coral Sol apresentam grande potencial para aplicação em reatores de tratamento terciário visando a remoção de ortofosfatos. O modelo desenvolvido apresentou ótima capacidade de predição da remoção;
- Do ponto de vista técnico-econômico, o material CST demonstra ser mais promissor que o CSA, pois não necessita de um alto forno para ser gerado;
- Os materiais utilizados no tratamento de fósforo podem ser reaproveitados na agricultura como fertilizante e calagem de solos;

#### **4.2. Remoção de Nitrato:**

- Não foram observadas modificações químicas nos materiais CST e CSQ, após o processo de remoção, sugerindo uma remoção de nitratos puramente por processos sortivos. No entanto observou-se que o material CSQ se tornou muito mais higroscópico após o processo de remoção de nitrato;
- Nas condições de ensaio do DCCR, os materiais CST e CSQ utilizados apresentaram remoção máxima de nitrogênio na forma de nitrato via processos sortivos de 1030 mg N Kg<sup>-1</sup> CST; 1050,0 mg de N por Kg de CSQ, respectivamente;
- Os modelos de remoção obtidos pelo DCCR não se adequaram tão bem ao contaminante nitrato apresentando R<sup>2</sup> = 70% para CST e R<sup>2</sup> = 75%;

- Para CST e CSQ foram observados um valor mínimo de remoção para N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na razão adsorvato/adsorvente de 0,005 indicando que o modelo obtido não é adequado para prever o ensaio sortivo;
- Nas condições otimizadas, os materiais CST e CSQ apresentaram processo sortivo muito lento atingindo o equilíbrio de adsorção em 60 e 70 horas, respectivamente. Em todos os casos, os modelos de pseudo-segunda ordem ( $R^2 > 0,96$  e  $0,99$ ) se adequam ao fenômeno, com constantes de  $0,0841 \text{ g CST mg N}^{-1} \text{ h}^{-1}$  e  $0,1419 \text{ g CSQ mg N}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . No entanto, para os materiais CST e CSQ não se podem desprezar o modelo de difusão intraparticular, sugerindo que ocorre o transporte de fósforo para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material;
- Os processos sortivos observados para os materiais CST e CSQ são predominantemente físicos, seguindo o padrão previsto pela Isoterma de Freundlich. As remoções máximas obtidas foram de  $1,12 \text{ mg N g}^{-1}$  CST e  $1,23 \text{ mg N g}^{-1}$  CSQ. Sendo provável que a adsorção ocorre em uma estrutura multicamada;
- Os materiais de Coral Sol não parecem promissores para a remoção de nitratos com o intuito de tratamento de água, pois apresentam baixos valores de remoção, se comparado aos valores legais e pela cinética muito lenta.

#### **4.3. Remoção de Sulfato:**

- Não foram observadas modificações cristalográficas no material CST, sugerindo processo sortivo. Para CSQ foi observada a mudança da fase portlandita – Ca(OH)<sub>2</sub> para Gipsita [Ca(SO<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O] após o processo de remoção; dessa forma, o processo de remoção de sulfato é o de precipitação.
- A análise de MEV-EDX confirmou a presença de sulfatos na superfície do adsorvente CST e no precipitado CSQ;
- Para CST o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de sulfato; a diminuição na temperatura reflete no aumento da remoção de sulfato; o aumento do pH na faixa estudada promove um acréscimo na eficiência de remoção de sulfato. Para CSQ: o aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em um aumento na remoção de

sulfato, sendo esse o único fator para a remoção de sulfato nas condições de ensaio (remoção estequiométrica);

- As curvas cinéticas demonstram que o tempo de remoção de sulfato para o material CST é de 12h, enquanto para o material CSQ a remoção de sulfato chega ao equilíbrio em 30 minutos. Para CST o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 > 0,99$ ) se adequou ao fenômeno, com constantes de  $0,0005054 \text{ g CST mg SO}_4^{-1} \text{ h}^{-1}$ . No entanto não se pode desprezar o modelo de difusão intraparticular, sugerindo que ocorre o transporte de sulfato para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material;
- O processo sortivo observado para o material CST segue o padrão previsto pela Isotherma de Langmuir. A remoção máxima determinada pelo modelo foi de  $81,96 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ g}^{-1} \text{ CST}$ . Os resultados indicam que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente pela superfície do adsorvente, promovendo a formação de uma monocamada de sulfato na superfície;
- Os materiais de Coral Sol apresentam grande potencial para aplicação para remoção de Sulfatos tanto como tratamento terciário via processos sortivos visando a remoção de ortofosfatos, quanto no tratamento primário como insumo de processos de precipitação;
- Existe a possibilidade do material CSQ utilizado no tratamento de sulfatos ser reaproveitados na construção civil, após tratamento adequado;

#### **4.4. Remoção de Fluoreto:**

- Não foram observadas modificações químicas nos materiais CST e CSQ, após o processo de remoção de fluoreto, sugerindo que a remoção de fluoretos se deu via processos sortivo;
- Nas condições de ensaio do DCCR, os materiais CST e CSQ utilizados apresentaram remoção máxima de fluoretos de  $467 \text{ mg F Kg}^{-1} \text{ CST}$ ;  $2752,5 \text{ mg de F por Kg de CSQ}$ ;
- Nas condições de ensaio, o modelo obtido para CST para o DCCR é inválido estatisticamente. Para CSQ, o aumento na razão adsorvato/adsorvente se reflete em um aumento linear na remoção de fluoreto, sendo esse o único fator para a remoção nas condições de ensaio.

- As curvas cinéticas demonstram que o tempo de remoção de fluoreto para o material CST e CSQ foi de 90 minutos. Para ambos os materiais, o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 > 0,99$ ) se adequou ao fenômeno, com constantes de  $0,0752 \text{ g CST mg F}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e  $0,0169 \text{ g CSQ mg F}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Para ambos os materiais não se pode desprezar o modelo de difusão intraparticular, sugerindo que ocorre o transporte de fluoreto para os poros internos do adsorvente por meio do processo de difusão na superfície do material;
- Os processos sortivos observados para os materiais CST e CSQ são predominantemente físicos, seguindo o padrão previsto pela Isoterma de Langmuir. As remoções máximas determinadas pelo modelo foram de  $0,54 \text{ mg F g}^{-1}$  CST e  $46,95 \text{ mg F g}^{-1}$  CSQ;
- O material CSQ apresentou grande potencial para aplicação em reatores de tratamento terciário visando a remoção de fluoreto via processo sortivo, quando observados os parâmetros legais e seu desempenho. O modelo desenvolvido apresentou ótima capacidade de predição da remoção. No entanto, o material CST não se mostrou promissor para tal uso.

#### **4.5. Remoção de Contaminantes Emergentes:**

- A otimização da microextração líquido-líquido dispersiva foi alcançada para 12 analitos de interesse com ótimos resultados de recuperação de tais analitos (60-115%) atingindo-se os requisitos de validação adotados;
- Os ensaios de pré-cinética demonstram que o tempo de 24h é o suficiente para que as remoções dos contaminantes-alvo sejam completas;
- Os processos sortivos observados para os contaminantes emergentes seguiram o padrão previsto pela isoterma de Langmuir, com destaque para o material CSQ que apresenta capacidade promissora de remoção  $Q_{\max}$  de DEF ( $1818 \mu\text{g g}^{-1}$ ), SMX ( $1807 \mu\text{g g}^{-1}$ ), CPAM ( $1823 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e IBUP ( $1047 \mu\text{g g}^{-1}$ );
- A amostra real (efluente municipal tratado) utilizada impactou severamente as remoções pelo CST, inviabilizando o uso do material como adsorvente para a remoção dos analitos-alvo desse trabalho. A matriz também influenciou na remoção de IBUP pelo material CSQ. Foi observado que a matriz impacta de forma relevante a transferência de BPS da fase aquosa para a superfície de CSQ.



- Diferentemente do CST, o material CSQ mostrou-se muito promissor para uso em matrizes ambientais reais, com remoção quase que completa de DEF ( $653,41 \mu\text{g g}^{-1} - 99,99\%$ ), SMX ( $627,43 \mu\text{g g}^{-1} - 99,99\%$ ), CPAM ( $362,52 \mu\text{g g}^{-1} - 99,99\%$ ) e BPS ( $236,73 \mu\text{g g}^{-1} - 96,44\%$ ).

Com base nestes resultados, os materiais de Coral Sol mostraram ser uma alternativa promissora e potencialmente sustentável como material adsorvente e precipitante, podendo ser útil em diversas aplicações, tais como: tratamento de águas residuais urbanas e industriais e controle da população de Coral Sol, a partir de sua exploração. Dessa forma, dando um uso conveniente para os resíduos gerados pela remoção dessa espécie invasora da costa brasileira e com possibilidade de um uso posterior em processos agrícolas e na construção civil.

## 5. RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Testar a eficiência dos materiais de Coral Sol para a remoção de outros compostos;
- Testar os materiais de forma a se obter parâmetros relativos à competição de ânions nos fenômenos de remoção;
- Testar os materiais de Coral Sol após tratamento de fósforo para uso na agricultura visando a correção do pH dos solos e como fertilizante (P);
- Testar os materiais de Coral Sol após tratamento de sulfatos como insumo em aplicações na construção civil, gessos;
- Aplicar o Coral Sol na confecção de variados tipos de membranas em aplicações diversificadas agregando valor ao material;
- Sintetizar compósitos em diversas combinações de materiais de modo ampliar a gama de contaminantes a serem removidos ou dar outras aplicações aos materiais gerados, a fim de agregar valor ao material;
- Testar o material como meio elemento filtrante em reatores de polimento de contaminantes em ensaio de bancada;
- Testar o material como fase sólida em processos de extração em fase sólida (SPE) e em processo de microextração em fase sólida (SPME) adaptada.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, A L; SUMATHI, S; HAMEED, B H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: equilibrium and kinetic studies. *Water research*, v. 39, n. 12, p. 2483–94, jul. 2005.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Separation and Purification Technology*, v. 21, n. 3, p. 285–294, jan. 2001.
- ALMEIDA SAÁ, Antonella C. *et al.* Unraveling interactions: do temperature and competition with native species affect the performance of the non-indigenous sun coral *Tubastraea coccinea*? *Coral Reefs*, v. 39, n. 1, p. 99–117, 2020.
- ALSHANA, Usama *et al.* DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION BASED ON SOLIDIFICATION OF FLOATING ORGANIC DROP COMBINED WITH COUNTER-ELECTROOSMOTIC FLOW NORMAL STACKING MODE IN CAPILLARY ELECTROPHORESIS FOR THE DETERMINATION OF BISPHENOL A IN WATER AND URINE SAMPLES. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, v. 36, n. 20, p. 2855–2870, dez. 2013.
- AMIRIDOU, Diana; VOUTSA, Dimitra. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 281–286, jan. 2011.
- ANNADURAI, Gurusamy; JUANG, Ruey Shin; LEE, Duu Jong. Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate. *Advances in Environmental Research*, v. 6, p. 191–198, 2002.
- ANVISA. *Anuário Estatístico do Mercado Farmacêutico Estatístico do Mercado Farmacêutico 2018*. Brasília: [s.n.], 2019.
- AOAC. Annex I : Validation Study Protocols. p. 1–27, 2011.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 22nd. Ed. ed. [S.l.]: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.
- API, A. M. Toxicological profile of diethyl phthalate: A vehicle for fragrance and cosmetic ingredients. *Food and Chemical Toxicology*, v. 39, n. 2, p. 97–108, 2001.
- AQUINO, Sf De. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Eng Sanit ...*, n. September, p. 187–204, 2013.
- ARIAS, C.A; DEL BUBBA, M; BRIX, H. Phosphorus removal by sands for use as media in

- subsurface flow constructed reed beds. *Water Research*, v. 35, n. 5, p. 1159–1168, abr. 2001.
- ASSUNÇÃO, Fernando Augusto Lopes. Estudo da remoção de nitrogênio, com ênfase na volatilização de amônia, em lagoas de polimento de efluentes de reatores UASB tratando esgotos urbanos de Belo Horizonte/MG. p. 89, 2009.
- ATSDR. *Toxicological Profile for Diethyl Phthalate*. Agency of Toxic Substances and Disease Registry. [S.l.: s.n.], 1995.
- AZIZIAN, Saeid. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of colloid and interface science*, v. 276, n. 1, p. 47–52, ago. 2004.
- B. K. MATUSZEWSKI, \*; M. L. CONSTANZER, And; CHAVEZ-ENG, C. M. Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC–MS/MS. 2003.
- BAKER, David R.; KASPRZYK-HORDERN, Barbara. Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 44, p. 8036–8059, nov. 2011.
- BALÁZS, Adrienn *et al.* Hormonal activity, cytotoxicity and developmental toxicity of UV filters. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 131, p. 45–53, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.04.037>>.
- BARADIE, Bilal; SHOICHET, Molly S. Novel fluoro-terpolymers for coatings applications. *Macromolecules*, v. 38, n. 13, p. 5560–5568, 2005.
- BARSE, A. V. *et al.* Endocrine disruption and metabolic changes following exposure of *Cyprinus carpio* to diethyl phthalate. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, v. 88, n. 1, p. 36–42, 2007.
- BASIBUYUK, M.; FORSTER, C.F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 9, p. 1311–1316, abr. 2003.
- BERIJANI, Sana *et al.* Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–flame photometric detection: Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water. *Journal of Chromatography A*, v. 1123, n. 1, p. 1–9, ago. 2006.
- BHATNAGAR, Amit; KUMAR, Eva; SILLANPÄÄ, Mika. Fluoride removal from water by adsorption—A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 3, p. 811–840, jul. 2011.

- BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, Nitrate[102] competição, v. 168, n. 2, p. 493–504, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>>.
- BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências*. *Quimica Nova*. [S.l: s.n.], 2007
- BIRKETT, Jason W; LESTER, John Norman. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes [Elektronisk Resurs]*. [S.l.]: Lewis Publishers, 2003.
- BJÖRNSDOTTER, Maria K.; DE BOER, Jacob; BALLESTEROS-GÓMEZ, Ana. Bisphenol A and replacements in thermal paper: A review. *Chemosphere*, v. 182, p. 691–706, 2017.
- BÖGER, Beatriz *et al.* Determination of carbamazepine and diazepam by SPE-HPLC-DAD in Belém River water, Curitiba-PR/Brazil. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 13, n. 2, p. 1, 29 mar. 2018. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1980-993X2018000200308&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1980-993X2018000200308&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>.
- BOIX, Clara *et al.* Fast determination of 40 drugs in water using large volume direct injection liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, v. 131, p. 719–727, 2015.
- BOLAN, N. S.; SYERS, J. K.; SUMNER, M. E. Calcium-Induced Sulfate Adsorption by Soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 57, n. 3, p. 691, 1993.
- BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)*, v. 13, n. 1, p. 1–38, 1951.
- BRAGA, Benedito *et al.* *Introdução à Engenharia Ambiental: o Desafio do Desenvolvimento Sustentável*, 2ª edição. 2ª ed. São Paulo: Editora Pearson, 2005.
- BRANCO, S. M. *Hidrologia aplicada a engenharia sanitária*. 3ª Ed. ed. São Paulo: CETESB/ACETESB, 1986.
- BRANCO, S. M.; ROCHA, A. A. *Poluição, Proteção e usos múltiplos de represas*. São Paulo: Edgard Blucher, 1979.
- BRASIL. *Constituição da República Federativa do Brasil*. . Brasília: Centro Gráfico. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/constituicao/constituicao.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm)>. , 1988
- BRASIL. *Monitoramento de Fósforo Resolução CONAMA 359/05*. . [S.l: s.n.], 2010.
- BRASIL. *Plano Nacional de Prevenção, Controle Monitoramento do Coral Sol (Tubastraea spp.) no Brasil*. . Brasília: [s.n.], 2018.
- BRAYFIELD, Alison. *Martidale: The Complete Drug Reference*. 38. ed. London, UK:

- Pharmaceutical Press, 2014.
- BREITHOLTZ, Magnus *et al.* An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 78, p. 63–71, abr. 2012.
- BRICIU, Rodica Domnica; KOT-WASIK, Agata; NAMIESNIK, Jacek. Analytical challenges and recent advances in the determination of estrogens in water environments. *J. Chromatogr. Sci.*, v. 47, n. 2, p. 127–139, 2009.
- BRIX, Hans; ARIAS, C A; DEL BUBBA, M. Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science & Technology*, v. 44, n. 11–12, p. 47–54, 2001.
- BROCK, T D *et al.* *Biology of microorganisms*. . [S.l.]: Prentice Hall, New Jersey. , 1994
- BROGOWSKI, Zygmunt; RENMAN, Gunno. Characterization of opoka as a basis for its use in wastewater treatment. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 13, n. 1, p. 15–20, 2004.
- BUSHRA, Rabia; ASLAM, Nousheen. An overview of clinical pharmacology of ibuprofen. *Oman Medical Journal*, v. 25, n. 3, p. 155–161, 2010.
- CABADO, Ana G. *et al.* Determination of bisphenol A diglycidyl ether, novolac glycidyl ether and their derivatives migrated from can coatings into foodstuff by UPLC-MS/MS. *European Food Research and Technology*, v. 235, n. 2, p. 231–244, 2008.
- CAIRNS, S. *Tubastraea Lesson, 1829*.
- CALAFAT, Antonia M.; MCKEE, Richard H. Integrating biomonitoring exposure data into the risk assessment process: Phthalates [diethyl phthalate and di(2-ethylhexyl) phthalate] as a case study. *Environmental Health Perspectives*, v. 114, n. 11, p. 1783–1789, 2006.
- CALDAS, Sergiane Souza *et al.* Determination of pharmaceuticals, personal care products, and pesticides in surface and treated waters: Method development and survey. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 8, p. 5855–5863, 2013.
- CALOW, P.; PETTS, G. E. *The Rivers Handbook - Vol. 1*. Oxford, United Kingdom: Blackwell Scientific Publishers, 1992.
- CAMPANHA, Mariele B. *et al.* A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2015.
- CAMPILLO, Natalia *et al.* Ten years of dispersive liquid–liquid microextraction and derived techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, v. 52, n. 4, p. 267–415, 2017.
- CAREGHINI, Alessandro *et al.* Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles

- in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 8, p. 5711–5741, 2015.
- CARGILL, D. I. *et al.* Fate of ingested radiolabeled ethynylestradiol and its 3-cyclopentyl ether in patients with bile fistulas. *The Journal of clinical endocrinology and metabolism*, v. 29, n. 8, p. 1051–1061, 1969.
- CARPES, Raphael de Mello *et al.* Anti-inflammatory potential of invasive sun corals (Scleractinia: Tubastraea spp.) from Brazil: alternative use for management? *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, p. 1–15, 2020.
- CASTRO, Clovis B; PIRES, Débora O. Brazilian coral reefs: what we already know and what is still missing. *Bulletin of Marine Science*, v. 69, n. 2, p. 357–371, 2001.
- CELANO, Rita *et al.* Ultra-preconcentration and determination of selected pharmaceutical and personal care products in different water matrices by solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction prior to ultra high pressure liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1355, p. 26–35, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.06.009>>.
- CERVENY, D. *et al.* Bioconcentration and behavioral effects of four benzodiazepines and their environmentally relevant mixture in wild fish. *Science of the Total Environment*, v. 702, p. 134780, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134780>>.
- CETESB - ANA. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. *COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB; AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS.*, p. 326, 2011.
- CHÁVEZ-MORENO, Carmin A. *et al.* Optimization of solid-phase extraction of parabens and benzophenones in water samples using a combination of Plakett-Burman and Box-Behnken designs. *Journal of Separation Science*, v. 41, n. 24, p. 4488–4497, dez. 2018.
- CHEN, Da *et al.* Bisphenol Analogues Other Than BPA: Environmental Occurrence, Human Exposure, and Toxicity—A Review. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 11, p. 5438–5453, 7 jun. 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.5b05387>>.
- CHEN, Wei *et al.* Simultaneous determination of 20 trace organic chemicals in waters by solid-phase extraction (SPE) with triple-quadrupole mass spectrometer (QqQ-MS) and hybrid quadrupole Orbitrap high resolution MS (Q-Orbitrap-HRMS). *Chemosphere*, v. 163, p. 99–107, nov. 2016.
- CHEN, Wen-Ling *et al.* Ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass

- spectrometry determination of feminizing chemicals in river water, sediment and tissue pretreated using disk-type solid-phase extraction and matrix solid-phase dispersion. *Talanta*, v. 89, p. 237–245, 2012.
- CHEREMISINOFF, Paul N.; ELLERBUSCH, Fred. *Carbon adsorption handbook*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1978.
- CHEUNG, W H; SZETO, Y S; MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource technology*, v. 98, n. 15, p. 2897–904, nov. 2007.
- CHINOY, N J. Effects of fluoride on physiology of animals and human beings. *Indian J Environ Toxicol*, v. 1, n. 1, p. 17–32, 1991.
- CHOI, Keun Joo *et al.* Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 3, p. 399–408, 2006.
- CHOWDHURY, Shamik; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in colloid and interface science*, v. 204, p. 35–56, fev. 2014.
- CHRISTIANSEN, Sofie *et al.* Low-dose perinatal exposure to di(2-ethylhexyl) phthalate induces anti-androgenic effects in male rats. *Reproductive Toxicology*, v. 30, n. 2, p. 313–321, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2010.04.005>>.
- CIRKEL, D. G. *et al.* Sulphate reduction and calcite precipitation in relation to internal eutrophication of groundwater fed alkaline fens. *Biogeochemistry*, v. 117, n. 2–3, p. 375–393, 2014.
- CLARK, Earl. Sulfolane and Sulfones. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000. .
- COLBORN, Theo; DUMANOSKI, Dianne; MYERS, John Peterson. *Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence and Survival?--a Scientific Detective Story*. 1996.
- CORONADO, Michael *et al.* Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. *Aquatic Toxicology*, v. 90, n. 3, p. 182–187, 2008.
- CREED, Joel C. *et al.* The invasion of the azooxanthellate coral *Tubastraea* (Scleractinia: Dendrophylliidae) throughout the world: history, pathways and vectors. *Biological Invasions*, p. 1–23, 2016.
- CREED, Joel C; DE PAULA, Alline F. Substratum preference during recruitment of two invasive alien corals onto shallow-subtidal tropical rocky shores. *Marine Ecology Progress*



- Series*, v. 330, p. 101–111, 2007.
- DA SILVA, Claudia Pereira; EMÍDIO, Elissandro Soares; DE MARCHI, Mary Rosa Rodrigues. The occurrence of UV filters in natural and drinking water in São Paulo State (Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 24, p. 19706–19715, 2015.
- DĄBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001.
- DADASHEV, Raykom. *Thermodynamics of Surface Phenomena*. [S.l.]: Cambridge International Science Pub, 2008.
- DANZL, Erica *et al.* Biodegradation of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in seawater. *International journal of environmental research and public health*, v. 6, n. 4, p. 1472–84, 2009.
- DASH, Simanchal. ENVIRONMENTAL POLLUTION AND ITS DISASTROUS EFFECT : A REVIEW. *International Journal of Recent Scientific Research*, v. 6, n. 2, p. 2554–2560, 2015.
- DE ABREU, Murilo Sander *et al.* Diazepam and fluoxetine decrease the stress response in zebrafish. *PLoS ONE*, v. 9, n. 7, p. 1–5, 2014.
- DE JESUS GAFFNEY, Vanessa *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water Research*, v. 72, p. 199–208, 2015.
- DE LIMA, C R M; PEREIRA, M R; FONSECA, J L C. Equilibrium and kinetic aspects of sodium cromoglycate adsorption on chitosan: mass uptake and surface charging considerations. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, v. 109, p. 52–8, set. 2013.
- DE PAULA, Alline Figueira; CREED, Joel Christopher. Two species of the coral *Tubastraea* (Cnidaria, Scleractinia) in Brazil: a case of accidental introduction. *Bulletin of Marine Science*, v. 74, n. 1, p. 175–183, 2004.
- DE SÁ SALOMÃO, André Luis *et al.* Engineered ecosystem for on-site wastewater treatment in tropical areas. *Water Science and Technology*, v. 66, n. 10, p. 2131–2137, 2012.
- DE SÁ SALOMÃO, André Luís; MARQUES, Marcia. Estrogenicity and Genotoxicity Detection in Different Contaminated Waters. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, v. 21, n. 7, p. 1793–1809, out. 2015.
- DE SOUSA, Diana Nara Ribeiro *et al.* Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 484, n. 1, p. 19–26, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.135>>.

- DEBRASSI, Aline; LARGURA, Maria Claudia Tonelli; RODRIGUES, Clóvis Antonio. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-Carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química nova*, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.
- DHONT, Marc. History of oral contraception. *European Journal of Contraception and Reproductive Health Care*, v. 15, n. SUPPL. 2, p. 12–18, 2010.
- DIXIT, Ruchita *et al.* Bioremediation of Heavy Metals from Soil and Aquatic Environment: An Overview of Principles and Criteria of Fundamental Processes. *Sustainability*, v. 7, n. 2, p. 2189–2212, 2015.
- DJILANI, Chahrazed *et al.* Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, v. 189–190, p. 203–212, maio 2012.
- DOKULIL, Martin T.; TEUBNER, Katrin. Eutrophication and Climate Change: Present Situation and Future Scenarios. In: ANSARI, ABID A. *et al.* (Org.). *Eutrophication: causes, consequences and control*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. p. 1–16.
- DOS REIS, Luís Gustavo T *et al.* Separation of Malachite Green and Methyl Green cationic dyes from aqueous medium by adsorption on Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using sodium dodecylsulfate as carrier. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, n. 2, p. 532–540, 2011.
- DROGUETT, S. *Elementos de Catalisis Heterogênea*. Serie de Q ed. [S.l.]: Secretaria General de La Organizacion de Los Estados Americanos, 1983.
- ELADAK, Soria *et al.* A new chapter in the bisphenol a story: Bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility*, v. 103, n. 1, p. 11–21, 2015.
- ELIBOL, Murat. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 667–673, 2002.
- ELINE SIMÕES GONÇALVES. Ocorrência E Distribuição De Fármacos, Cafeína E Bisfenol-a Em Alguns Corpos Hídricos No Estado Do Rio De Janeiro. - Realidade Brasileira, p. 198, 2012.
- ELLIS, J. B. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environmental Pollution*, v. 144, n. 1, p. 184–189, 2006.
- EPA. *GUIDANCE FOR METHODS DEVELOPMENT AND METHODS VALIDATION FOR THE RCRA PROGRAM*. . [S.l: s.n.], 1992.
- ESTEVES, F A. *Fundamentos de Limnologia*. 2 ed. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1988.
- FARRÉ, Marinel La *et al.* Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC - Trends in Analytical*

- Chemistry*, v. 27, n. 11, p. 991–1007, 2008.
- FERNANDO, W. Ashane M. *et al.* Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Minerals Engineering*, v. 117, n. September 2017, p. 74–90, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004>>.
- FERREIRA, A. Environmental Investigation of Psychiatric Pharmaceuticals: Guandu River, Rio De Janeiro State, Southeast Brazil. *Journal of Chemical Health Risks*, v. 4, n. 3, p. 25–32, 2014.
- FISCHER, Astrid *et al.* Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. *Journal of Environmental Management*, -Introdução novas substâncias agir legalmente estratégias de mitigação (não deixar essas substâncias entrarem no ciclo) DSSs, v. 193, p. 360–372, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.002>>.
- FROEHNER, Sandro *et al.* Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 216, n. 1–4, p. 463–471, 2011.
- GANI, Khalid Muzamil; KAZMI, Absar Ahmad. Ecotoxicological risk evaluation and regulatory compliance of endocrine disruptor phthalates in a sustainable wastewater treatment scheme. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019.
- GIULIVO, Monica *et al.* Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research*, v. 151, p. 251–264, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.011>>.
- GONÇALVES JÚNIOR, Affonso Celso; SELZLEIN, Claudemir; NACKE, Herbert. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 31, n. 1, p. 103–108, abr. 2009.
- HALFORD, Gayle M.; LORDKIPANIDZÉ, Marie; WATSON, Steve P. 50th anniversary of the discovery of ibuprofen: An interview with Dr Stewart Adams. *Platelets*, v. 23, n. 6, p. 415–422, 2012.
- HALIKIA, I *et al.* Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. *The European Journal of Mineral Processing And Environmental Protection*, v. 1, n. 2, p. 89–102, 2001.
- HAN, Runping *et al.* Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. *Carbohydrate Polymers*,

- v. 79, n. 4, p. 1140–1149, mar. 2010.
- HARPER, David. *Eutrophication of Freshwaters*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.
- HARRISON, Paul T.C. Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 126, n. 11–12, p. 1448–1456, 2005.
- HARTMANN, Jens; BEYER, Reinhard; HARM, Stephan. Effective Removal of Estrogens from Drinking Water and Wastewater by Adsorption Technology. *Environmental Processes*, v. 1, n. 1, p. 87–94, 2014.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 158, n. 1, p. 77–97, out. 2004.
- HO, Y.S; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451–465, jul. 1999.
- HOLMER, Marianne; HASLER-SHEETAL, Harald; KENNEDY, Hilary Anne. Sulfide intrusion in seagrasses assessed by stable sulfur isotopes — a synthesis of current results. *Frontiers in Marine Science*, v. 1, n. November, p. 1–12, 2014.
- HUANG, Po Chin *et al.* Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere*, v. 73, n. 4, p. 539–544, 2008.
- HUGHES, John M *et al.* Phosphates: Geochemical, geobiological, and materials importance. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, v. 48, 2002.
- ICH. ICH Topic Q2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology. *International Conference on Harmonization*, v. 1994, n. November 1996, p. 17, 2005.
- IKE, M *et al.* Biodegradation of a variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, v. 53, n. 6, p. 153–9, 2006.
- INMETRO. Orientação Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos - DOQ-CGCRE-008. *Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial*, p. 25, 2007.
- ISLAM, Mahamudur; PATEL, Rajkishore. Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency. *Chemical Engineering Journal*, v. 169, n. 1–3, p. 68–77, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.054>>.
- JOBLING, Susan *et al.* Widespread sexual disruption in wild fish. *Environmental Science and Technology*, v. 32, n. 17, p. 2498–2506, 1998.
- JOHANSSON WESTHOLM, Lena. Substrates for phosphorus removal-potential benefits for on-site wastewater treatment? *Water research*, v. 40, n. 1, p. 23–36, jan. 2006.
- JOHNSON, D. Barrie; HALLBERG, Kevin B. Acid mine drainage remediation options: A

- review. *Science of the Total Environment*, v. 338, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 3–14, 2005.
- JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. *Tratamento de esgoto doméstico*. 4 ed. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005.
- KABIR, Eva Rahman; RAHMAN, Monica Sharfin; RAHMAN, Imon. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 40, n. 1, p. 241–258, jul. 2015.
- KAHLENBORN, Chris; PECK, Rebecca; SEVERS, Walter B. Mechanism of action of levonorgestrel emergency contraception. *Linacre Quarterly*, v. 82, n. 1, p. 18–33, 2015.
- KAPANEN, A. *et al.* Diethyl phthalate in compost: Ecotoxicological effects and response of the microbial community. *Chemosphere*, v. 67, n. 11, p. 2201–2209, 2007.
- KARAGEORGIU, Kostantinos; PASCHALIS, Maximos; ANASTASSAKIS, Georgios N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent. *Journal of hazardous materials*, v. 139, n. 3, p. 447–52, jan. 2007.
- KARAOLIA, Popi *et al.* Reduction of clarithromycin and sulfamethoxazole-resistant *Enterococcus* by pilot-scale solar-driven Fenton oxidation. *Science of the Total Environment*, v. 468–469, p. 19–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.027>>.
- KAY, Paul *et al.* Widespread, routine occurrence of pharmaceuticals in sewage effluent, combined sewer overflows and receiving waters. *Environmental Pollution*, - Introdução fármacos- concentração-variações temporais- concentrações ao longo do rio, v. 220, p. 1447–1455, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.087>>.
- KHAN, Nazmul Abedin *et al.* Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal–organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, v. 282, p. 194–200, jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.047>>.
- KOH, Y K K *et al.* Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environmental technology*, v. 29, n. 3, p. 245–267, 2008.
- KONNO, Yousuke *et al.* Synthesis and properties of fluorine-containing polyethers with pendant hydroxyl groups by the polyaddition of bis(epoxide)s with diols. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, n. 10, p. 2543–2550, 2004.
- KOO, Hyun Jung; LEE, Byung Mu. Human monitoring of phthalates and risk assessment. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A*, v. 68, n. 16, p. 1379–1392, 2005.
- KUMAR, Eva. *Removal of Anionic Pollutants from Water Using Adsorption Technology*. 2013.

- 64 f. Linnaeus University, 2013.
- KWON, Hyok-Bo *et al.* Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 41, n. 1, p. 75–82, abr. 2004.
- LAGES, Bruno G. *et al.* Chemical defenses against generalist fish predators and fouling organisms in two invasive ahermatypic corals in the genus *Tubastraea*. *Marine Ecology*, v. 31, n. 3, p. 473–482, 2010.
- LI, Yanzhong *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of hazardous materials*, v. 137, n. 1, p. 374–83, set. 2006.
- LIAO, Chunyang *et al.* Bisphenol Analogues in Sediments from Industrialized Areas in the United States, Japan, and Korea: Spatial and Temporal Distributions. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 21, p. 11558–11565, 6 nov. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/es303191g>>.
- LIAO, Chunyang; LIU, Fang; KANNAN, Kurunthachalam. Bisphenol S, a New Bisphenol Analogue, in Paper Products and Currency Bills and Its Association with Bisphenol A Residues. *Environmental Science & Technology*, v. 46, n. 12, p. 6515–6522, jun. 2012.
- LIMA, Cintia; CREED, Joel C. *Projeto Coral-Sol: Controle do coral exótico invasor Tubastraea para recuperação ambiental, geração de renda e desenvolvimento social*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2010.
- LIMONS, Rafaela da Silva. *Avaliação do Potencial de Utilização da Macrófita Aquática Seca salvinia sp. no Tratamento de Efluentes de Fecularia*. 2008. 87 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.
- LITO, Patrícia F.; ANICETO, José P. S.; SILVA, Carlos M. Removal of Anionic Pollutants from Waters and Wastewaters and Materials Perspective for Their Selective Sorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 9, p. 6133–6155, out. 2012.
- LIU, Yu. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 274, n. 1–3, p. 34–36, fev. 2006.
- LOCATELLI, Marco Antonio F.; SODRÉ, Fernando F.; JARDIM, Wilson F. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 60, n. 3, p. 385–393, 2011.
- MAHMOODI, Niyaz Mohammad *et al.* Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, v. 268, n. 1–3, p. 117–125, 2011.
- MAHRAMANLIOGLU, M.; KIZILCIKLI, I.; BICER, I. O. Adsorption of fluoride from

- aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 115, n. 1, p. 41–47, 2002.
- MANAHAN, Stanley E. *Environmental chemistry*. [S.l.]: CRC press, 2010.
- MANDARIC, Ladislav *et al.* Contamination sources and distribution patterns of pharmaceuticals and personal care products in Alpine rivers strongly affected by tourism. *Science of the Total Environment*, - ver anotações- interessante introdução- correlação positiva com turistas(varios farmacos)-pka de compostos, v. 590–591, p. 484–494, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.185>>.
- MANDRAH, Kapil *et al.* Occurrence and estrogenic potency of eight bisphenol analogs in sewage sludge from the U.S. EPA targeted national sewage sludge survey. *Chemosphere*, v. 119, p. 318–328, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.053>>.
- MANTELATTO, M C *et al.* Range expansion of the invasive corals *Tubastraea coccinea* and *Tubastraea tagusensis* in the Southwest Atlantic. *Coral Reefs*, v. 30, n. 2, p. 397, 2011.
- MANTELL, C L. *Adsorption McGraw-Hill*. 2 ed. ed. New York: McGraw-Hill New York, 1951.
- MAR DA COSTA, Normara Yane *et al.* Biogeochemical mechanisms controlling trophic state and micropollutant concentrations in a tropical artificial lake. *Environmental Earth Sciences*, v. 75, n. 10, 2016.
- MARONEZE, Mariana Manzoni *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. *Revista Ambiente e Agua*, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.
- MARTÍNEZ BUENO, M. J. *et al.* POCIS passive samplers as a monitoring tool for pharmaceutical residues and their transformation products in marine environment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 6, p. 5019–5029, mar. 2016.
- MASSCHELEIN, Willy J. Unit processes in drinking water treatment. *Environmental science and pollution control series*. New York: Marcel Dekker Inc., 1992. p. 635.
- MAYNARD, Isabella Ferreira Nascimento *et al.* Assessing the presence of endocrine disruptors and markers of anthropogenic activity in a water supply system in northeastern Brazil. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 54, n. 9, p. 891–898, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1606574>>.
- MCCABE, W L; SMITH, JC; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7<sup>a</sup> Ed. ed. New York: Mc-Graw Hill, 2005.
- MCCAFFERTY, E. *Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes*. Cham: Springer

- International Publishing, 2015. (SpringerBriefs in Materials).
- MENTOR, Anna *et al.* Developmental exposure to a human relevant mixture of endocrine disruptors alters metabolism and adipogenesis in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, v. 238, 2020.
- METCALF & EDDY, Boston; TCHOBANOGLIOUS, George. *Wastewater Engineering: Treatment Disposal Reuse*. 5nd Editio ed. [S.l.]: Central Book Company, 2016.
- MEYBECK, Michel. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *Am. J. Sci*, v. 282, n. 4, p. 401–450, 1982.
- MIZRAHI, Damián *et al.* Allelopathic effects on the sun-coral invasion: facilitation, inhibition and patterns of local biodiversity. *Marine Biology*, v. 164, n. 6, 2017.
- MOLINS-DELGADO, Daniel; DÍAZ-CRUZ, M. Silvia; BARCELÓ, Damià. Ecological risk assessment associated to the removal of endocrine-disrupting parabens and benzophenone-4 in wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 310, p. 143–151, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.030>>.
- MONTAGNER, Cassiana C. *et al.* Ten years-snapshot of the occurrence of emerging contaminants in drinking, surface and ground waters and wastewaters from São Paulo State, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019.
- MONTAGNER, Cassiana C.; JARDIM, Wilson 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, n. 8, p. 1452–1462, 2011.
- MONTAGNER, Cassiana C; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 11 jul. 2017. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=6640&nomeArquivo=RV20170146.pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6640&nomeArquivo=RV20170146.pdf)>.
- MONTEIRO, Raquel Almeida. *Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas Fibras de Coco*. 2009. 76 f. Universidade de São Paulo, 2009.
- MONTGOMERY, Douglas C. *Design and Analysis of Experiments*. [S.l.: s.n.], 2001. v. 2.
- MOREIRA, F M S; SIQUEIRA, J O. Microbiologia e Bioquímica de Microrganismos. *UFPA, Lavras*, 2002.
- MOREIRA, Miriany *et al.* Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*, v. 32, n. 12, p. 1409–1417, 2011.



- MORENO-CASTILLA, Carlos. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004.
- MOTA, F S B; VON SPERLING, M. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. *Rio de Janeiro: ABES*, 2009.
- MULDER, Arnold. The quest for sustainable nitrogen removal technologies. *Water Science and Technology*, v. 48, n. 1, p. 67–75, 2003.
- NJOKU, V O *et al.* Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. *Australian Journal of Basic & Applied Sciences*, v. 5, n. 5, 2011.
- NOGUEIRA NUNES, Chalder; EGÉA DOS ANJOS, Vanessa; PÉRCIO QUINÁIA, Sueli. Determination of Diazepam and Clonazepam in Natural Water – a Voltammetric Study. *Electroanalysis*, v. 30, n. 1, p. 109–118, 2018.
- NUNES, José Alves. *Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. 4ª Edição ed. Aracajú: J. Andrade, 2014.
- O'CONNELL, Mary Beth. Pharmacokinetic and Pharmacologic Variation Between Different Estrogen Products. *The Journal of Clinical Pharmacology*, v. 35, n. 9 S, p. 18S-24S, 1995.
- OETKEN, M. *et al.* Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part I. The antiepileptic drug carbamazepine. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 49, n. 3, p. 353–361, 2005.
- OGGIER, Daniela M. *et al.* Effects of diazepam on gene expression and link to physiological effects in different life stages in zebrafish danio rerio. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 19, p. 7685–7691, 2010.
- OKIEL, Khaled; EL-SAYED, Mona; EL-KADY, Mohamed Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 20, n. 2, p. 9–15, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.002>>.
- OZCAN, A Safa; OZCAN, Adnan. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science*, v. 276, n. 1, p. 39–46, ago. 2004.
- ÖZER, Ayla *et al.* Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Journal*, v. 146, p. 377–387, 2009.
- PÁDUA, Valter L. *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano*. [S.l.: s.n.], 2009.
- PAIXÃO, Monique Monsore; VIANNA, Marco Tadeu Gomes; MARQUES, Marcia.

- Graphene and graphene nanocomposites for the removal of aromatic organic compounds from the water: systematic review. *Materials Research Express*, v. 5, n. 1, p. 012002, 8 jan. 2018. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/2053-1591/5/i=1/a=012002?key=crossref.cad460d8d05615dde3a68ea96c22c126>>.
- PARLAMENTO EUROPEU; CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA. Directivas: Directiva 2008/105/CE do parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2008. *Journal Oficial da União Europeia*, p. 14, 2008.
- PAROLINI, Marco; BINELLI, Andrea; PROVINI, Alfredo. Chronic effects induced by ibuprofen on the freshwater bivalve *Dreissena polymorpha*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 6, p. 1586–1594, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.04.025>>.
- PEREIRA, Camilo D. Seabra *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, v. 548–549, p. 148–154, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.051>>.
- PEZOTI JUNIOR, Osvaldo *et al.* Synthesis of ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 105, p. 166–176, 2014.
- PIVELI, Roque. *Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos*. 2. ed. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2004.
- PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. *Biometrika*, v. 33, n. 4, p. 305, jun. 1946. Disponível em: <<https://www.jstor.org/stable/2332195?origin=crossref>>.
- POMATI, Francesco *et al.* Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, v. 67, n. 4, p. 387–396, 2004.
- POMPEI, Caroline Moço Erba *et al.* Occurrence of PPCPs in a Brazilian water reservoir and their removal efficiency by ecological filtration. *Chemosphere*, v. 226, p. 210–219, 2019.
- POUNDS, Nadine *et al.* Acute and chronic effects of ibuprofen in the mollusc *Planorbis carinatus* (Gastropoda: Planorbidae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 70, n. 1, p. 47–52, 2008.
- PUNMIA, Dr. B. C. *et al.* *Waste Water Engineering*. 2nd Edition ed. New Delhi: Laxmi Publications, 1998.
- QUEIROZ, F. B. *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. *Water*

- Science and Technology*, v. 66, n. 12, p. 2562–2569, 2012.
- QUEIROZ, Fernanda B. *et al.* Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 2, p. 298–312, 2014.
- REZAEI, Mohammad *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. *Journal of Chromatography A*, v. 1116, n. 1–2, p. 1–9, maio 2006.
- ROCHA, Bruno Alves *et al.* A fast method for bisphenol A and six analogues (S, F, Z, P, AF, AP) determination in urine samples based on dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, v. 154, p. 511–519, jul. 2016.
- ROCHA, Bruno Alves; DE OLIVEIRA, Anderson Rodrigo Moraes; BARBOSA, Fernando. A fast and simple air-assisted liquid-liquid microextraction procedure for the simultaneous determination of bisphenols, parabens, benzophenones, triclosan, and triclocarban in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, v. 183, p. 94–101, jun. 2018.
- ROCHESTER, Johanna R.; BOLDEN, Ashley L. Bisphenol S and F: A systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol a substitutes. *Environmental Health Perspectives*, v. 123, n. 7, p. 643–650, 2015.
- RODRIGUES, Keila Letícia Teixeira *et al.* Chemometric approach to optimize the operational parameters of ESI for the determination of contaminants of emerging concern in aqueous matrices by LC-IT-TOF-HRMS. *Microchemical Journal*, v. 117, p. 242–249, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.06.017>>.
- RODRIGUES, M I; IEMMA, A F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos Casa do Pão Editora*. . [S.l.]: Campinas. , 2009
- RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antonio Francisco. *Experimental design and process optimization*. 1. ed. New York: CRC Press, 2014.
- ROUSE, J J *et al.* Controlled drug delivery to the lung: Influence of hyaluronic acid solution conformation on its adsorption to hydrophobic drug particles. *International journal of pharmaceuticals*, v. 330, n. 1–2, p. 175–82, fev. 2007.
- ROVANI, Suzimara *et al.* Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *Journal of hazardous materials*, v. 271, p. 311–20, abr. 2014.
- SALAS, H.; MARTINO, P. *Metodologias Simplificadas para la Evaluacion de Eutrofication*

- em Lagos Calidos Tropicales.* . [S.l: s.n.], 2001.
- SAMPAIO, Cláudio L S; MIRANDA, Ricardo J; MAIA-NOGUEIRA, Rodrigo. New occurrences of the nonindigenous orange cup corals. *Check List*, v. 8, n. 3, p. 528–530, 2012.
- SANTUCCI, L. B. *et al.* Effects of early protein malnutrition and environmental stimulation upon the reactivity to diazepam in two animal models of anxiety. *Pharmacology, Biochemistry and Behavior*, v. 49, n. 2, p. 393–398, 1994.
- SARAVANAN, M. *et al.* Effects of Ibuprofen on hematological, biochemical and enzymological parameters of blood in an Indian major carp, *Cirrhinus mrigala*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 34, n. 1, p. 14–22, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2012.02.005>>.
- SAWYER, Clair N; MCCARTY, Perry L; PARKIN, Gene F. *Chemistry for environmental engineering*. 5. ed. New York: McGraw-Hill New York, 2002.
- SCHNEIDER, Eduardo Luiz. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 93 f. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.
- SCHNEIDER, Samantha L.; LIM, Henry W. Review of environmental effects of oxybenzone and other sunscreen active ingredients. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v. 80, n. 1, p. 266–271, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaad.2018.06.033>>.
- SCHWARZENBACH, René P. *et al.* Global Water Pollution and Human Health. *Annual Review of Environment and Resources*, - Introdução mto mto boa- Engloba tanto inorgs quanto orgs- Mecanismos relacionados a partição- Ver coeficientes de partição (Kow)- pKa- Ver tabela- Pular a parte dos pesticidas- Ver parte dos farmacos- Farmacos no mundo- Foco dos países subdesenvolvidos no tratamento de água em detrimento do esgoto- Tratamento de Esgoto, v. 35, n. 1, p. 109–136, 2010. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-environ-100809-125342>>.
- SHOHEL, Mohammad *et al.* A systematic review of effectiveness and safety of different regimens of levonorgestrel oral tablets for emergency contraception. *BMC Women's Health*, v. 14, n. 1, p. 1–10, 2014.
- SILVA, Amanda Guilherme Da *et al.* Eleven years of range expansion of two invasive corals (*Tubastraea coccinea* and *Tubastraea tagusensis*) through the southwest Atlantic (Brazil). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 141, p. 9–16, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2014.01.013>>.
- SILVA, Eder Carvalho; BARROS, Francisco. MACROFAUNA BENTÔNICA

- INTRODUZIDA DO BRASIL: LISTA DE ESPÉCIES MARINHAS E DULCICOLAS E DISTRIBUIÇÃO ATUAL. *Oecologia Australis*, v. 15, n. 2, p. 326–344, 2011.
- SMITH, V.H.; TILMAN, G.D.; NEKOLA, J.C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, v. 100, n. 1–3, p. 179–196, jan. 1999.
- SOLAK, Seyhan *et al.* A comparative study of removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) from treated wastewater using highly crosslinked polymeric adsorbents and activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 89, n. 6, p. 819–824, 2014.
- SOUZA, Liliane Gonçalves De. *Estudo da remoção de ânions de águas residuárias, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do tipo Mg-Al-CO<sub>3</sub>*. 2008. 132 f. Universidade Federal do rio de Janeiro, 2008.
- STUMPF, Marcus *et al.* Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 1–2, p. 135–141, 1999.
- SUNDUKOV, Yu.N. First record of the ground beetle *Trechoblemus postilenatus* (Coleoptera, Carabidae) in Primorskii krai. *Far Eastern Entomologist*, v. 165, p. 16, 2006.
- SUZUKI, Satoru *et al.* Who possesses drug resistance genes in the aquatic environment?: Sulfamethoxazole (SMX) resistance genes among the bacterial community in water environment of Metro-Manila, Philippines. *Frontiers in Microbiology*, v. 4, n. APR, 2013.
- TANG, Yankui *et al.* Emerging pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, and risk assessment. *Water Environment Research*, v. 91, n. 10, p. 984–991, 2019.
- TAVARES, C R G *et al.* Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta. 2003, Rio de Janeiro: [s.n.], 2003. p. 24–31.
- TERNES, Thomas A.; JOSS, Adriano; SIEGRIST, Hansruedi. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, - Contaminação dos PCPPs e atuação nas WTTTPs rotas no meio ambiente Ocorrência e consequências ambientais história do tratamento Remoção em WWTPs-sorção- degradação biológica-tratamento separado em hospitais- rotulação dos compostos- disposição dos rejeitos- separação da urina, v. 38, n. 20, p. 392A-399A, 7 out. 2004. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9781107415324A009>>.
- TERNES, Thomas A; JOSS, Adriano. *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances*. [S.l.: s.n.], 2006.
- THOMAS, Kevin V. *et al.* Screening for selected human pharmaceuticals and cocaine in the urban streams of Manaus, Amazonas, Brazil. *Journal of the American Water Resources*

- Association*, v. 50, n. 2, p. 302–308, 2014.
- THORNTON, Jeffrey A *et al.* *Assessment and control of nonpoint source pollution of aquatic ecosystems: a practical approach*. Nashville: Parthenon Publishing Group, 1999.
- TOLOU-GHAMARI, Zahra *et al.* A quick review of carbamazepine pharmacokinetics in epilepsy from 1953 to 2012. *Journal of research in medical sciences : the official journal of Isfahan University of Medical Sciences*, v. 18, n. Suppl 1, p. S81–S85, mar. 2013. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23961295>>.
- TOPPARI, J *et al.* Male reproductive health and environmental xenoestrogens. *Environmental Health Perspectives*, v. 104, n. Suppl 4, p. 741–803, 1996. Disponível em: <<http://www.ehponline.org/ambra-doi-resolver/10.1289/ehp.96104s4741>>.
- TORTORA, Gerard J; CASE, Christine L; FUNKE, Berdell R. *Microbiologia-12ª Edição*. [S.l.]: Artmed Editora, 2016.
- TRIEBSKORN, R. *et al.* Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1405–1416, 2007.
- TSIAKA, Pinelopi *et al.* Carbamazepine-mediated pro-oxidant effects on the unicellular marine algal species *Dunaliella tertiolecta* and the hemocytes of mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Ecotoxicology*, v. 22, n. 8, p. 1208–1220, 2013.
- TURNER, Brett D *et al.* Fluoride Removal by Calcite : Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption Fluoride Removal by Calcite : Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption. *Water Research*, v. 33, n. 6, p. 3395–3402, 2014.
- TUSSEAU-VUILLEMIN, M H. Do food processing industries contribute to the eutrophication of aquatic systems? *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 50, n. 2, p. 143–52, out. 2001.
- TUUTIJÄRVI, T. *Arsenate removal from water by adsorption with magnetic nanoparticles*. 2013. 94 f. Aalto University, Finland, 2013.
- UGILT, Helle. *Adsorption of arsenic and phosphate onto the surface of calcite as revealed by batch experiments and surface complexation modelling*. 2011. 2011.
- ULLAH, Asad *et al.* Bisphenol A and its analogs bisphenol B, bisphenol F, and bisphenol S: Comparative in vitro and in vivo studies on the sperms and testicular tissues of rats. *Chemosphere*, v. 209, p. 508–516, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.089>>.
- VÄLITALO, Pia *et al.* Estrogenic activity in Finnish municipal wastewater effluents. *Water*

- Research*, v. 88, p. 740–749, 2016.
- VANDENBERG, Laura N. *et al.* Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, v. 24, n. 2, p. 139–177, ago. 2007.
- VASQUES, A. R. *Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo*. 2008. 153 f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- VEGLIÒ, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Standardisation of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modelling study. *Process Biochemistry*, v. 38, n. 6, p. 953–961, jan. 2003.
- VELA-SORIA, F. *et al.* A multiclass method for the analysis of endocrine disrupting chemicals in human urine samples. Sample treatment by dispersive liquid–liquid microextraction. *Talanta*, v. 129, p. 209–218, nov. 2014.
- VESILIND, P Aarne; MORGAN, Susan M; HEINE, Lauren G. *Introduction to Environmental Engineering*. [S.l.]: Cengage Learning, 2010.
- VIANNA, Marco Tadeu Gomes; MARQUES, Marcia; BERTOLINO, Luiz Carlos. Sun coral powder as adsorbent: Evaluation of phosphorus removal in synthetic and real wastewater. *Ecological Engineering*, v. 97, p. 13–22, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857416304852>>.
- VIJAYARAGHAVAN, K; PALANIVELU, K; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. *Bioresource technology*, v. 97, n. 12, p. 1411–9, ago. 2006.
- VOHLA, Christina *et al.* Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands—A review. *Ecological Engineering*, v. 37, n. 1, p. 70–89, jan. 2011.
- VOLESKY, B; HOLAN, Z R. Biosorption of heavy metals. *Biotechnology progress*, v. 11, n. 3, p. 235–50, jan. 1995.
- VON SPERLING, Marcos; DE LEMOS CHERNICHARO, Carlos Augusto. *Biological wastewater treatment in warm climate regions*. London, UK: IWA publishing, 2005. v. 1.
- WAN NGAH, W S; HANAFIAH, M A K M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource technology*, v. 99, n. 10, p. 3935–48, jul. 2008.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of Sanitary Engineering*, n. 89, p. 31–60, 1963.
- WEN, Yuezhong *et al.* Carbonaceous sulfur-containing chitosan–Fe(III): A novel adsorbent for efficient removal of copper (II) from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 259, p. 372–

- 380, jan. 2015.
- WESTERHOFF, Paul *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental science & technology*, v. 39, n. 17, p. 6649–6663, 2005.
- WETZEL, Robert G. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Third Edit ed. San Diego: Academic Press, 2001.
- WHO. *Depression and Other Common Mental Disorders: Global Health Estimates*. World Health Organization. [S.l: s.n.], 2017.
- WHO. World health organization model list of essential medicines. *Mental and Holistic Health: Some International Perspectives*, p. 119–134, 2019.
- WITEK-KROWIAK, Anna; SZAFRAN, Roman G.; MODELSKI, Szymon. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, v. 265, n. 1–3, p. 126–134, jan. 2011.
- WOODARD, Frank. *Industrial waste treatment handbook*. Woburn: Butterworth-Heinemann, 2001.
- WU, Feng-Chin; TSENG, Ru-Ling; JUANG, Ruey-Shin. Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 153, n. 1–3, p. 1–8, nov. 2009.
- XI, Yunfei; MALLAVARAPU, Megharaj; NAIDU, Ravendra. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, v. 48, n. 1–2, p. 92–96, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.047>>.
- XIA, Liang; ZHENG, Liang; ZHOU, Jun Liang. Effects of ibuprofen, diclofenac and paracetamol on hatch and motor behavior in developing zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*, v. 182, p. 416–425, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.054>>.
- XIAO, Changyun *et al.* Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: A systematic review of plant toxicology studies. *Journal of Hazardous Materials*, p. 121488, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121488>>.
- YANG, Xiaoyan; AL-DURI, Bushra. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, v. 287, n. 1, p. 25–34, jul. 2005.
- YANG, Yi *et al.* Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, Introdução mto boausar tudo o q for possivelecotox effectspuxar pras



- condições brasileirastipos de contaminanteseeficiencia no tratamento de esgototratamento de aguatratoamento avançado (membrana, carvão ativado, POAs), v. 596–597, p. 303–320, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717309373>>.
- YANG, Yunjia *et al.* Simultaneous determination of seven bisphenols in environmental water and solid samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1328, p. 26–34, 2014.
- YUN, Yeoung-Sang *et al.* Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 21, p. 4353–4358, nov. 2001.
- ZARE JEDDI, Maryam *et al.* A margin of exposure approach to assessment of non-cancerous risk of diethyl phthalate based on human exposure from bottled water consumption. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 24, p. 19518–19528, 2015.
- ZELMANOV, Grigori; SEMIAT, Raphael. Phosphate removal from aqueous solution by an adsorption ultrafiltration system. *Separation and Purification Technology*, v. 132, p. 487–495, ago. 2014.
- ZHANG, Haifeng *et al.* Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China. *Science of the Total Environment*, v. 655, p. 607–613, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.053>>.
- ZHANG, Yin Feng *et al.* Bisphenol A alternatives bisphenol S and bisphenol F interfere with thyroid hormone signaling pathway in vitro and in vivo. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 1072–1079, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.027>>.
- ZHANG, Yingying *et al.* Characterization of microbial community and antibiotic resistance genes in activated sludge under tetracycline and sulfamethoxazole selection pressure. *Science of the Total Environment*, v. 571, p. 479–486, 2016.
- ZHANG, Yufeng; LEE, Hian Kee. Determination of ultraviolet filters in water samples by vortex-assisted dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1249, p. 25–31, ago. 2012.
- ZHAO, Pengfei *et al.* Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction and chiral liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the simultaneous enantioselective determination of representative proton-pump inhibitors in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016.
- ZHOU, Yuming; YU, Chunxiang; SHAN, Yun. Adsorption of fluoride from aqueous solution on La<sup>3+</sup>-impregnated cross-linked gelatin. *Separation and Purification Technology*, v. 36, n. 2, p. 89–94, 2004.
- ZILBERMAN, Isaac. *Introdução À Engenharia Ambiental*. 1. ed. Canoas: Editora da ULBRA,

1997.

ZIV-GAL, Ayelet; FLAWS, Jodi A. Evidence for bisphenol A-induced female infertility: a review (2007–2016). *Fertility and Sterility*, v. 106, n. 4, p. 827–856, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fertnstert.2016.06.027>>.

ZOU, Yinyan *et al.* Determination of bisphenol A diglycidyl ether, novolac glycidyl ether and their derivatives migrated from can coatings into foodstuff by UPLC-MS/MS. *European Food Research and Technology*, v. 235, n. 2, p. 231–244, 2012.

## LISTA DE PUBLICAÇÕES

As seguintes publicações fazem parte do trabalho desenvolvido nessa tese.

- I. **VIANNA, M. T. G., MARQUES, M., BERTOLINO, L. C.** Sun coral powder as adsorbent: Evaluation of phosphorus removal in synthetic and real wastewater, *Ecological Engineering*. 97 (2016) 13–22. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.08.004>.
- II. **COUTINHO, R., VIANNA, M. T. G., MARQUES, M.** Design of experiments in the optimization of conditions of dispersive liquid-liquid microextraction of four bisphenols and benzophenone in complex water matrices, *Journal of Chromatography A*. (Manuscrito Submetido – Em revisão)

As seguintes publicações estão relacionadas ao trabalho desenvolvido na tese:

- III. **VIANNA, M. T. G., MARQUES, M.** Sun-Coral powder as adsorbent for phosphorus removal in wastewater. In: *American Academy of Sciences - The Eighth International Conference on Environmental Science and Technology*, 2016, Houston, Texas - USA. Proceedings from the Eighth International Conference on Environmental Science and Technology, held on June 6-10, 2016 in Houston, Texas, USA. Houston: American Science Press, 2016. v. 1. p. 199-205 (Artigo de congresso).  
\*Agradado com o Student Award Paper (2<sup>nd</sup> place) pela American Academy of Sciences.
- IV. **VIANNA, M. T. G., MARQUES, M.** II-483 – Uso do Coral Sol na Remediação Ambiental: Remoção de Sulfatos de Efluentes Líquidos. In: 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2019, Natal. Anais Eletrônicos - 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Ambiental e Sanitária, 2019. (Artigo de congresso).
- V. **VIANNA, M. T. G.; COUTINHO, R. ; SALOMÃO, A. L. S.; MARQUES M.** II-518 – Otimização do Método de Microextração líquido-líquido dispersiva para determinação de Bisfenol-A e Bisfenol S em Efluentes Sanitários. In: 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019, Natal. Anais Eletrônicos - 30º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019. (Artigo de congresso).

- VI.** VIANNA, M. T. G.; SILVA, A.S.A.; SALOMÃO, A.L.S.; MARQUES, M. Sun Coral Exoskeleton Filter in an Engineered Ecosystem for Phosphorus Removal from Treated Sewage. In: *Linnaeus Ecotech 2016*, Kalmar. Proceedings - Linnaeus Ecotech 2016 - The 10th International Conference on the Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region, and the World. Vaxjö: Linnaeus University, 2016. (*Artigo de congresso*)
- VII.** PEREIRA, W. C. M., VIANNA, M.T.G., MARQUES, M. Remoção de fósforo usando Coral Sol como meio filtrante para polimento de efluente doméstico. In: 26ª SEMIC UERJ - Semana de Iniciação Científica. Rio de Janeiro: UERJ, 2017.

Outras publicações do autor durante o período de doutoramento:

- VIII.** PAIXÃO, M. M.; VIANNA, M. T. G.; MARQUES, M. Graphene and graphene nanocomposites for the removal of aromatic organic compounds from the water: systematic review. *Materials Research Express*, v. 5, p. 012002, 2018. doi:<http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aaa047>
- IX.** HOGLAND, W.; VIANNA, M. T. G. Experiences of Collaboration Projects Between Academy and Industry. In: *Linnaeus Ecotech 2016*, 2016, Kalmar. Proceedings - Linnaeus Ecotech 2016 - The 10th International Conference on the Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region, and the World. Kalmar: Linnaeus University, 2016. (*Artigo de congresso*)
- X.** MENDES, M. P.; SALOMÃO, A. L. S.; VIANNA, M. T. G.; SANTOS, V. M. L.; MARQUES, M. Gasoline-contaminated groundwater: Ecological Risk Assessment (ERA). In: *Linnaeus Eco-Tech 2016*, 2016, Kalmar. Proceedings - Linnaeus Ecotech 2016 - The 10<sup>th</sup> International Conference on Establishment of Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region and the World. Vaxjö: Linnaeus University, 2016. (*Artigo de congresso*)

- XI.** MENDES, M. P. ; CUNHA, D. L. ; DOS SANTOS, V. M. L. ; VIANNA, M. T. G.; MARQUES, M. Ecological risk assessment (ERA) based on contaminated groundwater to predict potential impacts to a wetland ecosystem. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 26332-26349, 2020.

Contribuição do autor nos artigos:

**Artigos I, II, III, IV, V, VI, VII:** O autor, sob supervisão do orientador, foi responsável: pela estruturação do artigo, planejamento experimental, montagem e condução dos experimentos, responsável pelas análises, interpretação dos dados, preparação de figuras e confecção do manuscrito.

**Artigo VIII:** O autor foi responsável pela estruturação do artigo, pela confecção de parte do manuscrito, preparação de figuras e revisão técnica.

**Artigo IX:** O autor, sob supervisão do Prof. William Hogland (*Linnaeus University*), foi responsável: pela estruturação do artigo, preparação de figuras e confecção do manuscrito.

**Artigo X e XI:** O autor foi responsável pelo planejamento experimental, montagem e condução de parte dos experimentos.