

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA

Campus Santa Bárbara D´ Oeste

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção

**MODELO DE UNIDADE INDUSTRIAL PARA REMOÇÃO DE
HORMÔNIOS SINTÉTICOS DE EFLUENTES.**

Edgard Robles Tardelli

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Santa Bárbara d'Oeste,

2019

UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA

Campus Santa Bárbara D' Oeste

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

**MODELO DE UNIDADE INDUSTRIAL PARA REMOÇÃO DE
HORMÔNIOS SINTÉTICOS DE EFLUENTES.**

Edgard Robles Tardelli

Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia de
Produção da Universidade Metodista de
Piracicaba – UNIMEP.

Santa Bárbara d'Oeste

2019

Ficha Catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UNIMEP
Bibliotecária: Gislene Tais de Souza Sperandio - CRB-8/9596.

T181m	<p>Tardelli, Edgard Robles</p> <p>Modelo de unidade industrial para remoção de hormônios sintéticos de efluentes/ Edgard Robles Tardelli. – 2019. 126 f.: il.; 30 cm</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho. Tese (Doutorado) – Universidade Metodista de Piracicaba, Engenharia de Produção, Santa Bárbara d'Oeste, 2019.</p> <p>1. Água - Poluição. 2. Água – Tratamento. 3. Engenharia Industrial I. Coutinho, Aparecido dos Reis. II. Título.</p> <p>CDD – 628.162</p>
-------	--

**Modelo de unidade industrial para remoção de hormônio sintético
presente em efluentes.**

EDGARD ROBLES TARDELLI

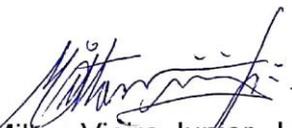
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 17 de setembro de 2019, pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:



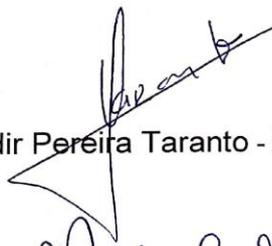
Prof. Dr. Aparecido dos Reis Coutinho - UNIMEP
Presidente e Orientador



Prof. Dr. Fernando Celso de Campos - UNIMEP



Prof. Dr. Milton Vieira Junior - UNIMEP



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto - UNICAMP



Profa. Dra. Marta Maria Duarte Carvalho Vila - UNISO

*Dedico este trabalho a minha esposa
Regina Aparecida Marciano Tardelli.*

Agradecimento

A Deus, pela oportunidade de permitir a realização desta etapa em minha vida, mais acima de tudo pela saúde física e mental para aproveitar as boas oportunidades que a vida gentilmente me oferece.

A minha esposa Regina Aparecida Marciano Tardelli pela compreensão e apoio nas minhas escolhas profissionais.

Ao Prof Dr. Aparecido dos Reis Coutinho por aceitar-me como orientado e imprimir os conceitos acadêmicos necessários com a paciência necessária de um grande mestre.

Aos Prof. Drs. André Luis Helleno, Maria Célia de Oliveira e Maria Rita Pontes Assumpção, pelos ensinamentos e atenção em todos os momentos em que foram solicitados.

Aos técnicos de laboratório da UNISO, principalmente ao Renan Angrizani, Valeria de Campos Orsi e Natacha Fernandes pela colaboração nos ensaios experimentais.

As Prof.^{as} Ana Carolina de Oliveira Plens e Marta Maria Duarte Carvalho Vila pela colaboração.

TARDELLI, EDGARD ROBLES. **MODELO DE UNIDADE INDUSTRIAL PARA REMOÇÃO DE HORMÔNIOS SINTÉTICOS DE EFLUENTES**. 2019. 128 F. TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO- UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA, UNIMEP, SANTA BÁRBARA d'OESTE.

Resumo

A poluição da água é um problema global, estima-se que está afetando a saúde de 100 milhões de pessoas, além de plantas e organismos que vivem nestas águas. Está bem estabelecido que compostos poluentes são introduzidos no ambiente principalmente através dos efluentes de águas residuárias de esgotos industriais, domésticos, hospitalares e de atividades pecuárias. Estes poluentes incluem diferentes compostos químicos tais como os industriais, de higiene pessoal, hormônios e de diversos fármacos. Os hormônios que são disruptores endócrinos (DE), principalmente a versão sintética dos estrógenos que é o 17- α -Ethinilestradiol (EE2) são mais comumente encontrados em águas residuárias. Os métodos convencionais usados nas estações de tratamento de água (ETA) não são eficientes na remoção do EE2. O presente trabalho de pesquisa apresentou como objetivo a proposição de um modelo de uma unidade industrial de remoção de EE2 para uso em efluentes contaminados, por meio da adsorção em carvão ativo de casca de coco granular (CAG). A metodologia usada foi de verificar se o EE2 poderia ser adsorvido pelo CAG, através das medições do ponto de carga zero, curva de adsorção, cinética, termodinâmica, coeficientes de difusão e eficiência da remoção, os quais mostraram que o processo ocorreu por fisissorção, de forma espontânea e exotérmica, com eficiência de remoção de 98%. Com os modelos matemáticos do Teorema de Buckingham, diferença de pressão, tempo de saturação e a curva de ruptura foi possível escalonar os dados experimentais de uma coluna de leito fixo para uma ETA que abastece uma cidade de 50 mil habitantes.

Palavras-chave: Água, Poluição de Águas, 17- α -Ethinilestradiol, Carvão Ativo, Teorema Buckingham, Escalonamento de Processo.

TARDELLI, EDGARD ROBLES. **MODELO DE UNIDADE INDUSTRIAL PARA REMOÇÃO DE HORMÔNIOS SINTÉTICOS DE EFLUENTES**. 2019. 128 F. TESE DE DOUTORADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO DA UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA, UNIMEP, SANTA BÁRBARA d'OESTE.

Abstract

Water pollution is a global problem, estimated to be affecting the health of 100 million people, as well as plants and organisms that live in the waters. It is well established that these pollutants are introduced into the environment mainly through wastewater from industrial, domestic, hospital and livestock sewage. These pollutants include chemical compounds such as industrial products, personal care products, hormones and various other drugs. Hormones are classified as endocrine disruptors (ED), mainly the synthetic version of estrogens which are the 17- α -Ethinylestradiol (EE2) which are most commonly found in wastewater. The conventional methods used in water treatment plants (WTP) are not efficient for the removal of EE2. The objective of this research was to propose a design model of an industrial unit for the removal EE2 from industrial and domestic effluents by adsorption on granular activated carbon (GAC) from coconut, through the analysis of zero charge point, adsorption curve, kinetics, thermodynamics, diffusion coefficients and removal efficiency, which were spontaneously and exothermally processed by physisorption, with 98% removal efficiency. With the mathematical models of Buckingham's Theorem, pressure difference, saturation time, and the breakthrough curves, it was possible to stagger the experimental data from a fixed-bed column to an WTP of cities with 50 thousand inhabitants.

Keywords: Water, Water Pollution, 17- α -Ethinylestradiol, Active Charcoal, Buckingham's Theorem, Scale-up.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE QUADROS E TABELAS.....	II
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	III
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Importância e Justificativa do Trabalho.....	4
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Estrutura do Trabalho.....	6
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	8
2.1 Produção Limpa.....	8
2.2 Poluição das Águas.....	12
2.3 Hormônio- EE2.....	15
2.4 Legislação Ambiental.....	18
2.5 Técnicas de Remoção do EE2 em Águas Residuais.....	19
2.5.1 Tratamento Físico.....	19
2.5.2 Tratamento Químico.....	20
2.5.3 Tratamento Biológico.....	20
2.5.4 Tratamento Terciário.....	21
2.6 Materiais Adsorventes.....	22
2.7 Adsorção.....	24
2.7.1 Processos de Adsorção.....	30
2.7.2 Modelos de Adsorção.....	32
2.7.2.1 Isotermas de Langmuir.....	32
2.7.2.2 Isoterma de Freundlich.....	34
2.7.2.3 Isoterma de Spis.....	36
2.8 Mecanismo de Difusão.....	37

2.9 Termodinâmica.....	42
2.9 Escalonamento de Processo (<i>Scale-up</i>)	49
2.9.1 Scale-up em Adsorção em Leito Fixo.....	53
2.9.2 Curva de Ruptura.....	58
3. METODOLOGIA DA PESQUISA.....	64
4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	66
4.1 Metodologia de Análises do CAG.....	66
4.1.1 Análise Química Imediata.....	66
4.1.2 Diâmetro do Poro e Área Superficial do Carvão Ativo.....	67
4.1.3 Diâmetro da Partícula do Carvão Ativo.....	67
4.1.4 Número de Iodo do Carvão Ativo.....	67
4.1.5 Densidade Real do Carvão.....	68
4.1.6 Umidade do Carvão.....	68
4.1.7 Cinzas do Carvão.....	68
4.1.8 Morfologia do Carvão.....	68
4.1.9 Curva Analítica.....	68
4.1.10 Adsorção do EE2 e o Tempo.....	69
4.1.11 Concentração de Equilíbrio do EE2.....	69
4.1.12 Curva de Ruptura.....	69
4.1.13 Ponto de Carga Zero.....	70
4.1.14 Análise Estatística.....	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1 Características do Carvão Ativo.....	71
5.2 Determinação da Carga Elétrica do CAG (ponto de carga zero)	73
5.3 Adsorção do EE2 em CAG.....	74
5.4 Termodinâmica.....	75
5.5 Difusão e Fluxo de Massa do EE2 em CAG.....	80

5.6 Modelo para Escalonamento em Coluna de Adsorção Leito Fixo.....	84
5.6.1 Teorema dos π de Buckingham.....	85
5.6.2 Diferença de Pressão (ΔP)	88
5.6.3 Tempo de Saturação do Leito Fixo.....	89
5.6.4 Curva de Ruptura (<i>Breakthrough</i>)	90
5.6.5 Dimensionamento da Coluna de Carvão	92
6. CONCLUSÃO.....	96
6.1 Sugestão de Trabalhos Futuros.....	97
REFERÊNCIAS.....	98

Lista de Figuras

	Página
Figura 1. Visão Macro da Pesquisa.....	7
Figura 2. Fluxograma Simplificado da PL.....	8
Figura 3. Evolução das Estratégias de Produção.....	11
Figura 4. Origem e Destino de CTGs no Ambiente.....	13
Figura 5. Fórmula Estrutural do 17 α Etinilestradiol.....	15
Figura 6. Corte Esquemático do Carvão Ativo.....	24
Figura.7. Grupos Funcionais encontrados na Superfície dos Carvões.....	29
Figura 8. Formas das Isotermas de Adsorção.....	31
Figura 9. Energia e a influência do catalisador em reação química.....	44
Figura 10. Constante da Velocidade de Adsorção e a Temperatura.....	47
Figura 11. Coluna de Adsorção com Recheio.....	54
Figura 12. Curva de Ruptura.....	60
Figura 13. Movimento da Zona de Adsorção Frontal em Todo Leito Fixo.....	62
Figura 14. Esquema do Desenvolvimento Experimental.....	65
Figura 15. Coluna Piloto de Adsorção.....	70
Figura 16. Microscopia Eletrônica de V. de Carvão Ativo de Casca de Coco.....	73
Figura 17. Ponto de Carga Zero em CAG.....	74
Figura 18. Evolução da remoção de EE2 em CAG.....	75
Figura 19. Concentração de Equilíbrio (C _{eq}) e a Quantidade Adsorvida (Q _{eq})	77
Figura 20. Capacidade de Adsorção do EE2 (t/Q _t) em função do tempo (t)	78
Figura 21. Determinação da Constante de Arrhenius (T x Ln K).....	80
Figura 22. Curva de Ruptura (Volume x C/C ₀)	91
Figura 23. Montagem das Colunas de CAG para Remoção de EE2.....	95

Lista de Quadros

	Página
Quadro 1. Dimensões de Variáveis de Processo de Escalonamento de Um Fluido.....	51

Lista de Tabelas

		Página
Tabela 1	Propriedades Químicas do EE2.....	16
Tabela 2	Presença de EE2 em Esgoto Sanitário, Efluente de ETE e Água Superficial em diversos Países.....	17
Tabela 3	Características da Adsorção.....	25
Tabela 4	Propriedades Físico-Químicas do CAG.....	72
Tabela 5	Concentração de Equilíbrio (C_{eq}) e Quantidade de Adsorção de EE2 (Q_{eq}) em Carvão Ativo de Casca de Coco Verde em função da Temperatura.....	76
Tabela 6	Relação entre t/q_t e o tempo.....	78
Tabela 7	Determinação de K a partir do Coeficiente Linear ($t/q_t \times t$).....	79
Tabela 8	Termoquímica em Função de Dados Cinéticos.....	80
Tabela 9	Dimensões das Variáveis de Processo de Escoamento de um Fluido.....	86
Tabela 10	Variáveis de Processo.....	87
Tabela 11	Consumo de CAG por Dia para Adsorção de EE2 em Cidades.....	93

Lista de Abreviaturas e Siglas

ACV	Análise Ciclo de Vida
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOPS	<i>Ozonation and Advance Oxidation Processes</i>
AS	Lodo Ativo
ASE	Área Superficial Específica
CAG	Carvão Ativo Granular
CELSAM	Comitê Científico do Centro Latino Americano de Saúde e da Mulher
CMMAD	Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento
CTG	Contaminantes de Terceira Geração
EDs	Disruptores Endócrinos
EE2	17 α Etinilestradiol
EPA	<i>Environment Protection Agency</i>
ETA	Estação de Tratamento de Água Potável
IE	Interferente Endócrino
MBR	Membrana de Biorreator
MIP	Polímeros Molecularmente Impreso
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
PL	Produção Limpa
PCZ	Ponto de Carga Zero
PH _{pcz}	pH no Ponto de Carga Zero
PQ	Pesquisa de Produtividade
TBL	<i>Triplo Botton Line</i>
TC	Teoria de Colisão
TET	Teoria do Estado de Transição
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X
ZTM	Zona de Transferência de Massa

1. INTRODUÇÃO

Todos os dias, são lançados em águas superficiais (rio e mar), milhões de toneladas de efluentes líquidos residuais inadequadamente tratados, de resíduos industriais e agrícolas. Estima-se que 100 milhões de pessoas são afetadas pelas águas contaminadas (MANN *et al.*, 2014).

Os poluentes incluem diferentes classes de compostos químicos, tais como produtos farmacêuticos, os de cuidados especiais, hormônios, drogas, pesticidas e outros de origem industrial (BACCAR *et al.*, 2012).

Os efluentes líquidos e sólidos das Indústrias farmacêuticas e das produtoras de ração animal, bem como os de origem doméstico podem conter hormônios femininos, que são transportados para as águas superficiais e alimentam as estações de tratamento de água potável (ETA) (TERAN *et al.*, 2017).

A ingestão de hormônios em concentrações acima de $1\mu\text{g. L}^{-1}$ interfere no sistema endócrino e são chamados de disruptores ou interferentes endócrinos (IE), eles afetam o sistema hormonal fraudando as comunicações e alterando os mensageiros químicos (hormônios naturais), que atuam naturalmente no organismo. Como resultado a população está sujeita a um conjunto de efeitos maléficos à saúde, o que pode incluir anormalidades sexuais em crianças e adultos, redução no número de espermatozoides no sêmen, incidência de tumores malignos de próstata, útero, ovário e de mama, disfunção da tireoide, endometriose, deformidades de nascimento, fragilização do sistema imunológico entre outras; todos já observados em aves, mamíferos, peixes e crustáceos (SANTAMARTA, 2001).

O hormônio sintético mais consumido no mundo é o 17α Etinilestradiol (EE2), em função da alta eficiência hormonal e do seu baixo preço. Em efluentes ele é encontrado em nível molecular e apresenta baixa biodegradabilidade (> 42 dias) e longa meia vida (108 dias), o que dificulta a sua remoção pelos processos tradicionais de tratamento de água (ZUO *et al.*, 2013).

Os IE ao serem ingerido pelas mulheres, quer como pílula anticoncepcional ou na reposição hormonal, são excretados com uma concentração entre 50 a 90% da concentração inicial ingerida. Os comprimidos comerciais são produzidos com teores entre 0,02 a 0,05 mg (20 a 50 µg) portanto podem aparecer nos efluentes com teores entre 0,01 a 0,045 mg (10 a 45 µg) (MULROY, 2001).

No Brasil os trabalhos publicados são sobre os níveis de EE2 nos mananciais e um dos mais relevante são os contraceptivos orais. De acordo com a ONU (2017) 79% (103,5 milhões) das mulheres brasileiras usam a pílula como método contraceptivo.

A definição de água potável pela legislação da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2019) não contempla a presença de contaminantes endócrinos, pois a sua detecção é realizada com equipamentos de alto custo (cromatografias) e existem poucos estudos no Brasil sobre o assunto.

Muitas indústrias seguem os programas de produção limpa, porém somente esta ação não é suficiente, pois grande parte destes contaminantes são gerados pelos consumidores domésticos e na criação de animais, de modo que este problema é transferido para as ETAs (TERAN *et al.*, 2017).

O conceito de produção limpa na indústria tem como objetivo a aplicação contínua de uma estratégia integrada de prevenção ambiental a processos, produtos e serviços a fim de integrar esses aspectos de forma ampla, considerando as etapas do processo produtivo e o ciclo de vida do produto (UNEP, 1989; PNUMA, 1993). Dentre os fatores que representam o sistema produtivo, destaca-se a redução do consumo de água e energia, bem como a prevenção da geração de resíduos tóxicos e perigosos na fonte de produção (GREENPEACE, 1998).

A evolução da produção limpa está ligada ao conceito do *Triple Bottom Line*, conforme publicado por Elkington (1998), conhecido por 3 P (*People, Planet e Profit*), com os seguintes propósitos: o econômico que é a criação de empreendimentos viáveis, atraentes para os investidores; o ambiental que é analisar a interação de processos e

meio ambiente sem causar danos permanentes; e o social são as ações para trabalhadores, parceiros e sociedade. Estas premissas convergem para o processo de sustentabilidade.

No sentido de manter a sustentabilidade do meio ambiente e continuar a usar os hormônios sintéticos, uma vez que tecnologicamente não se consegue substituir estes fármacos, é importante estudar processos que removam estas substâncias e possam ser viáveis economicamente.

Uma alternativa para remoção destes contaminantes são os processos por adsorção aos quais acumulam uma substância sobre a superfície de outra, utiliza como adsorvente materiais com grande área superficial, alta porosidade, renováveis, de baixo custo e que apresentem grande disponibilidade.

Os subprodutos agrícolas tornam-se excelentes fontes de matérias primas para a produção de adsorventes (TONUCCI *et al.*, 2015). Algumas destas matérias primas estão sendo transformadas em carvão ativo com sucesso na adsorção, como exemplo: casca de coco, serragem, madeira, espiga de milho, tostas de café e casca de laranja (ALSLAIBI *et al.*, 2013).

Estudar um modelo de uma unidade industrial que remova o EE2 de efluentes industriais e doméstico por adsorção em carvão ativo pode ser importante, uma vez que este contaminante afeta a saúde pública.

A transformação de dados piloto para escalonamento industrial (*Scale up*) são obtidos com conhecimento dos processos físico-químicos que envolvem a adsorção e a manutenção das semelhanças entre o piloto e o protótipo quanto a sua geometria, cinemática e dinâmica (BRUNETTI *et al.*, 2008).

1.1 Importância e Justificativa do Trabalho

O crescente consumo de fármacos ao longo das últimas duas décadas proporcionou um aumento da expectativa da vida humana e conseqüentemente gerou novos produtos químicos a serem descartados nos efluentes líquidos e ou sólidos, o que permitiu que os mesmos chegam as ETAs.

Mundialmente, são escassos os trabalhos acadêmicos publicados sobre a aplicação de tecnologias de remoção de fármacos, em que se inclui o hormônio sintético 17α -Ethinilestradiol, em águas destinadas ao abastecimento público. A maioria das pesquisas científicas publicadas atualmente, limitam-se ao estudo das metodologias analíticas de detecção e quantificação dos princípios-ativos desses compostos.

Aquino e colaboradores (2013) demonstram que levantamentos de concentrações de EE2 em águas, realizadas no Brasil entre os anos de 1999 e 2012, apresentaram no esgoto valores entre 12,4 a 5810 $\mu\text{g. L}^{-1}$ e que após passarem pelas ETAs os valores foram de 12,4 a 5040 $\mu\text{g. L}^{-1}$. A ingestão de esteróides em concentrações acima de $1\mu\text{g. L}^{-1}$ interferem no sistema endócrino, portanto os valores encontrados são preocupantes do ponto de vista de saúde pública.

Os contaminantes de origem hormonal, mesmo em baixas concentrações, apresentam problemas de saúde pública, pois não são biodegradáveis e não são retirados quando passam pelas estações de tratamento de água. Assim o presente trabalho está focado na remoção do EE2 por meio de adsorção em carvão ativo e no escalonamento de uma ETA, para atender uma população de 50 mil habitantes.

As tecnologias existentes para remoção de hormônios com eficiência superior a 90% apresentam custos elevados, tais como ultrafiltração, osmose reversa entre outras, o que torna inviável quando da ampliação da escala piloto para as dimensões industriais. Uma das alternativas mais avançadas na remoção do EE2 com eficiência superior a 90% e com menor custo é o processo de adsorção em carvão ativo de biomassa. Utilizar a casca de coco na forma de carvão ativado granular (CAG) para

remoção do EE2 encontrando os modelos matemáticos para escalonamento de uma coluna de adsorção.

O problema da pesquisa é verificar se o CAG é eficiente na remoção do EE2 dos efluentes líquidos contaminados, em seguida escalar o processo de piloto para industrial.

Os dados devem mostrar que a superfície do CA deve adsorver o EE2 apresentar grande extensão e permitir a geração de modelos matemáticos (difusão, cinético e termodinâmico) para o dimensionamento de uma coluna de adsorção para uma cidade de 50 mil habitantes.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a proposição de um modelo de unidade industrial para remoção de hormônios sintéticos de efluentes, por meio da adsorção em carvão ativo.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Selecionar uma biomassa para utilizar como CAG;
- Encontrar a faixa de pH (pH_{pcz}) em que o hormônio pode ser adsorvido no CAG;
- Determinar a eficiência de remoção do hormônio em função do tempo (Isotermas de Spis);
- Encontrar as forças de adsorção (Fissisorção ou Quimissorção) para verificar se podemos reaproveitar o CAG durante o seu uso;
- Dimensionar uma coluna de leito fixo a partir de cálculos dos números adimensionais.

1.3 Estrutura do Trabalho

A figura 1 apresenta a visão macro da pesquisa, em que:

Capítulo 1 – Introdução – Neste capítulo são apresentados a importância dos contaminantes hormonais, a justificativa das suas consequências para o sistema endócrino de humano, o problema que as estações de tratamento de água tradicionais não conseguem remover este contaminante, os objetivos para sua remoção e a estrutura do trabalho.

Capítulo 2 – Referencial Teórico – Este capítulo está dividido em sub-capítulos que abordam as pesquisas referentes à produção limpa, poluição das águas, hormônios, legislação ambiental, técnicas de remoção, materiais adsorventes, mecanismo de difusão e escalonamento de processo.

Capítulo 3 – Metodologia – É apresentado neste capítulo a estrutura metodológica pertinente às etapas de desenvolvimento do trabalho, bem como a descrição das formas utilizadas para a análise dos dados coletados.

Capítulo 4 – Resultados – Este capítulo apresenta os resultados coletados, assim como discussões referentes à caracterização do material adsorvente em função dos parâmetros experimentais adotados, bem como a eficiência de e influência dos mesmos no processo de adsorção do EE2.

Capítulo 5 – Conclusões – São apresentadas as conclusões finais após a discussão a respeito dos resultados obtidos referente à problemática e o objetivo proposto.

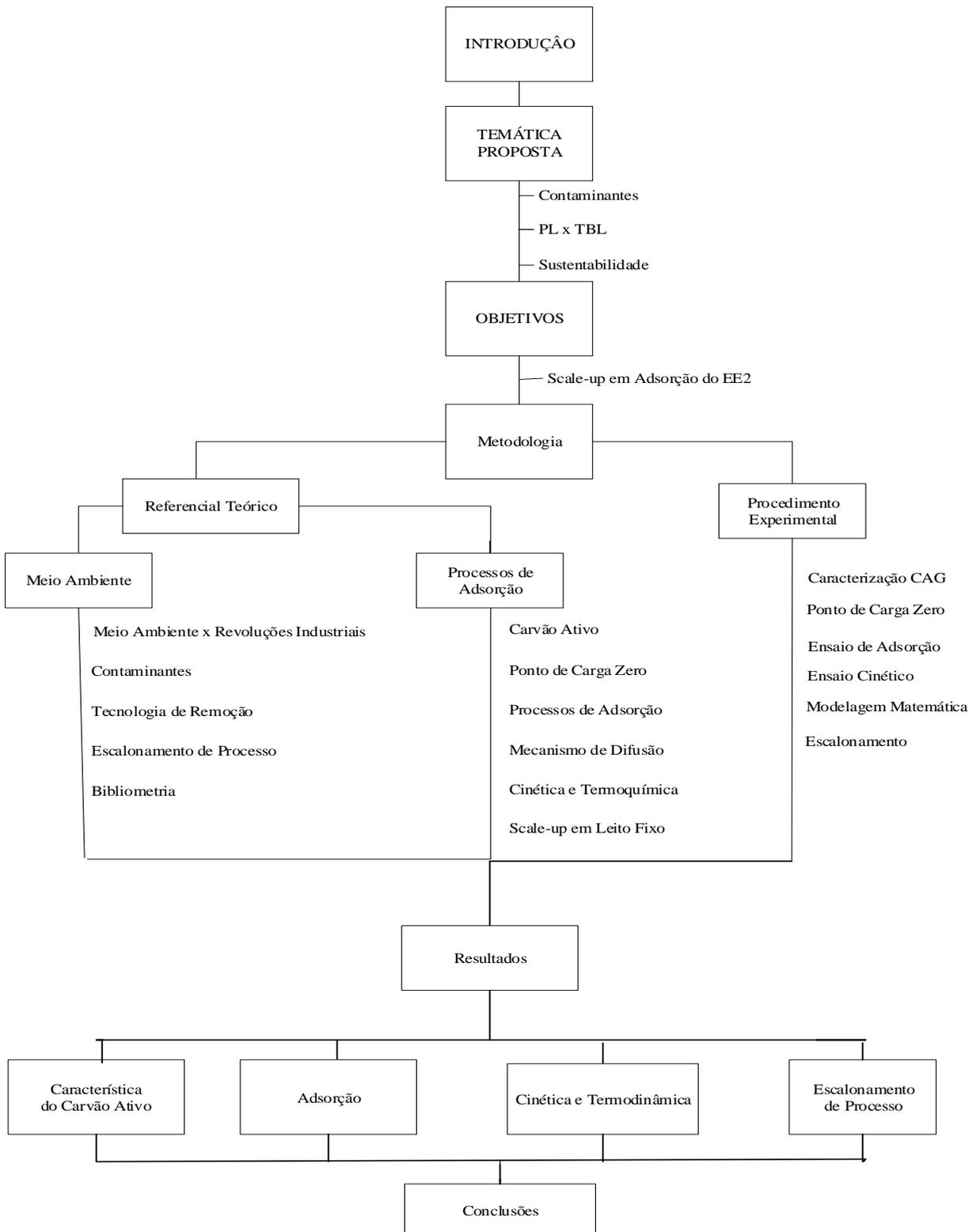


Figura 1. Visão Macro da Pesquisa

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os fármacos encontrados nos efluentes na forma líquida ou sólida são poluentes, pois em sua maioria estão na forma ativa, e podem chegar as águas superficiais, desta forma devemos identificar técnicas de redução e remoção destes poluentes.

2.1 Produção Limpa

No contexto ambiental, a Produção Limpa (PL) é caracterizada por ser uma estratégia integrada com objetivo de prevenção ambiental a processos, produtos e serviços, a fim de integrá-los de forma ampla, considerando as etapas do ciclo de vida do produto (HAMBLIN,2016; PNUMA, 1993; UNEP, 1989).

A PL auxilia na proposição de atividades que busquem eliminar ou minimizar os resíduos, efluentes e emissões no processo onde são gerados, conforme demonstrada na Figura 2.

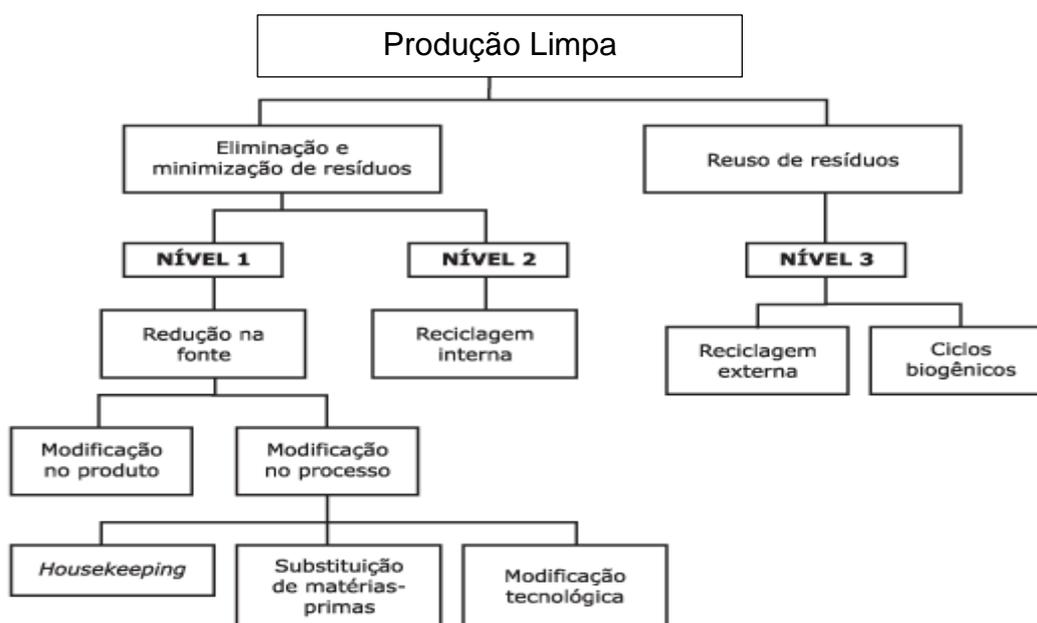


Figura 2. Fluxograma Simplificado das Aplicações da Produção Limpa nos Processos Produtivos (Fonte: adaptado de FAN *et al.*, 2018).

O fluxograma que caracteriza o conceito da PL é apresentado em três níveis distintos:

- Nível 1, reduzir os poluentes por meio de modificações nos processos e produtos.

- Nível 2, minimizar a geração de resíduos por meio de reciclagem interna.
- Nível 3, reutilizar os efluentes e resíduos gerados.

Os últimos três séculos foram marcados pelas revoluções industriais e tecnológicas que culminaram com o surgimento de novas técnicas produtivas, caracterizada por mudanças abruptas e radicais, motivadas pela incorporação de tecnologias, tendo desdobramentos nos âmbitos econômico, social e político (MCKINSEY, 2016).

A primeira revolução industrial deu-se entre os anos de 1760 e 1840, movida por tecnologias como máquinas a vapor e linhas férreas.

A segunda deu-se entre o final do século XIX e início do século XX, tendo como principais inovações a eletricidade, a linha de montagem e a difusão da produção em massa.

A terceira, que se iniciou na década de 1960, rompeu com paradigmas por meio do desenvolvimento de semicondutores e tecnologias como mainframes, computadores pessoais e, mais tarde, nos anos 1990, a internet.

Em 1972, preocupados com o crescimento desenfreado da produção e a necessidade do processo de sustentabilidade, o *Massachusetts Institute of Technology* (MIT) desenvolveu uma série de modelos matemáticos prevendo a relação entre crescimento da população mundial, a industrialização e a produção de alimentos e concluiu que em 100 anos esgotaria todos os recursos naturais.

Após diversas tratativas sobre que caminho a seguir de forma a encontrar soluções, surgiu em 1987, o termo “Sustentabilidade” na Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD) da Organização das Nações Unidas (ONU), a qual foi presidida pela ex-ministra da Noruega, Gro Harlem Brundtland, o qual foi definido como: “A capacidade de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem suas próprias necessidades”. Os países aceitaram as ideias e levaram ao mundo empresarial (HENRIQUES e RICHARDSON, 2004).

O surgimento do conceito *Triple Bottom Line* (TBL) aumentou o seu grau de importância e as organizações passaram a reportar os seus desempenhos na forma

econômica, ambiental e social. Existiram três grandes ondas de pressão pública quanto a agenda ambiental desde 1960, que ocorreram por meio dos ativismos e sempre ocorreram com a crescente preocupação pública (ISENMANN *et al.*, 2007).

A primeira onda (Limites), início da década de 1960, trouxe um entendimento de que os impactos ambientais e demandas de recursos devem ser limitados, o que resultou na legislação ambiental, em que a resposta das empresas foi defensiva (MACHADO, 2012).

A segunda onda (Verde), a partir de 1988, trouxe a percepção mais ampla de que novos tipos de produção, novas tecnologias e novos tipos de produtos são necessários e devem ser sustentáveis. Alguns segmentos das empresas assumiram a liderança e tornou o processo competitivo (MACHADO, 2012).

A terceira onda (globalização), início de 1999, centrou-se no reconhecimento de que o desenvolvimento sustentável requer mudanças na governança das corporações e no processo de globalização. As empresas tiveram que se concentrar na criação de novos mercados. Juntas estas ondas se relacionam e podem alcançar a sustentabilidade (MACHADO, 2012).

Porém, com um grande desenvolvimento e difusão de algumas das tecnologias da terceira revolução industrial, assim como o advento e incorporação de outras tecnologias, autores têm sugerido que, no começo do século XXI, foi dado início a uma quarta revolução industrial denominada Indústria 4.0 (FREEMAN e SOETE, 2008).

A estratégia produtiva significa combinar desempenho econômico e desempenho ambiental para criar e promover valores com menor impacto ambiental. Dentro desta prerrogativa, alguns autores como DeSimone e Popoff (1997), Lehni (2000) e Almeida (2005) relatam em seus trabalhos a necessidade da inserção de elementos de ecoeficiência nos processos produtivos, para que estes possam ser mais sustentáveis, como: agregação de valor aos bens e serviços, redução do consumo de materiais, redução do consumo de energia, redução da emissão de substâncias tóxicas, intensificação da reciclagem de materiais, maximização do uso sustentável de recursos renováveis, e prolongamento da durabilidade dos produtos.

A evolução das estratégias de produção ao longo das décadas conforme demonstrada pelo Jawarir (2006) na Figura 3, mostra evolução da importância dos valores para os *stakeholders*, em ordem crescente de importância durante as décadas seguidos pela produção tradicional (substituição), *lean manufacturing* (reduzir o desperdício), produção verde (Preocupação ambiental-3R- Reduzir, Reutilizar e Reciclar) e encerrando com a produção sustentável (Inovador- 6R- Reduzir, Reutilizar, Reciclar, Recuperar, Redesenho e Remanufatura).

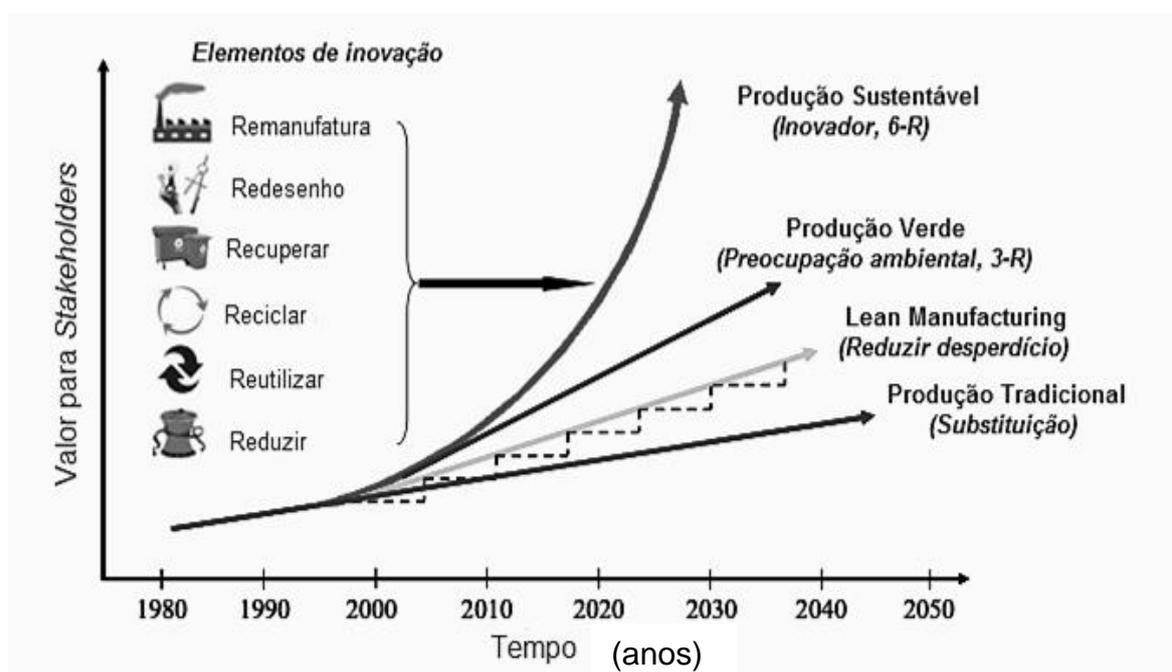


Figura 3- Evolução das Estratégias de Produção (adaptado de Jawahir *et al.*, 2006).

A ecoeficiência, para DeSimone e Popoff (1997), pode ser alcançada mediante o fornecimento de bens e serviços a preços competitivos que satisfaçam as necessidades humanas e tragam qualidade de vida, e permitem reduzir o impacto ambiental e o consumo de recursos ao longo do ciclo de vida, a um nível, no mínimo, equivalente à capacidade de sustentação estimada da Terra.

A implantação da PL minimiza a emissão de poluentes e reduz o consumo de recursos não renováveis. O uso da PL na redução do EE2 em efluentes industriais é uma estratégia que resolve parte do problema, pois existem emissões do setor doméstico e na criação de animais que devem ser controladas no tratamento de água para fornecimento a população.

2.2 Poluição das Águas

A poluição da água é uma consequência da descarga direta ou indireta de poluentes em corpos de água sem um tratamento adequado para remover quaisquer compostos prejudiciais, afetando tanto as plantas como outros organismos vivos nela presentes. Em quase todos os casos, o efeito é prejudicial não apenas para espécies e populações individuais, mas também para as comunidades biológicas naturais (MANN *et al.*, 2014).

A água é amplamente utilizada pela indústria, pelas práticas agrícolas e pela população em geral, o que, por sua vez, libera muitos compostos (perigosos ou não) em suas águas residuais. De fato, práticas agrícolas, descargas industriais e seres humanos, exercem influência sobre a presença de poluentes em águas residuais (DEBLONDE *et al.*, 2011).

Os efluentes líquidos e sólidos da indústria farmacêutica e da produção de ração animal, bem como os domésticos são denominados de contaminantes de terceira geração (CTG). Na indústria os CTGs são resultantes do processo de produção e da limpeza de equipamentos, sendo lançados em esgotos e chegam às águas superficiais e subterrâneas.

Os efluentes domésticos, que são oriundos do uso de fármacos que não são absorvidos ou metabolizados pelos consumidores de medicamentos seguem o mesmo destino dos efluentes industriais (GRASSI *et al.*, 2013).

As águas superficiais são utilizadas no abastecimento das estações de tratamento de água potável (ETA). Como os processos tradicionais de tratamento de água não conseguem remover os CTGs, eles aparecem na água potável e podem ser prejudiciais saúde (GRASSI *et al.*, 2013).

Nos anos de 1970 nos EUA, iniciaram-se estudos voltados à detecção de CTG em recursos hídricos e águas residuais tratadas.

Os estudos destes CTGs realizados na época quantificavam em níveis de traços as suas concentrações ($\mu\text{g. L}^{-1}$) (TAMBOSI *et al.*, 2010). Os riscos são implícitos para as formas aquáticas e terrestres, incluindo os seres humanos. Nos EUA foram realizadas análises em águas superficiais e em água potável e foram encontrados os contaminantes em ambos os casos. Um dos maiores problemas são os hormônios, principalmente o EE2, pois os mesmos em baixas concentrações atuam como interferentes endócrinos (IE) (RANDHIR e ROLF, 2013).

As formulações de rações na pecuária e na aquicultura contêm EE2 para uso no crescimento dos animais. A quantidade de estrogênio excretado pelo gado é da mesma ordem em magnitude a dos seres humanos (BRICIU *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012).

A U.S. Environment Protection Agency (EPA) traçou as rotas que os produtos dos CTGs nos efluentes sólidos ou líquidos poderiam seguir até encontrarem as ETAs, conforme demonstrada na Figura 4:

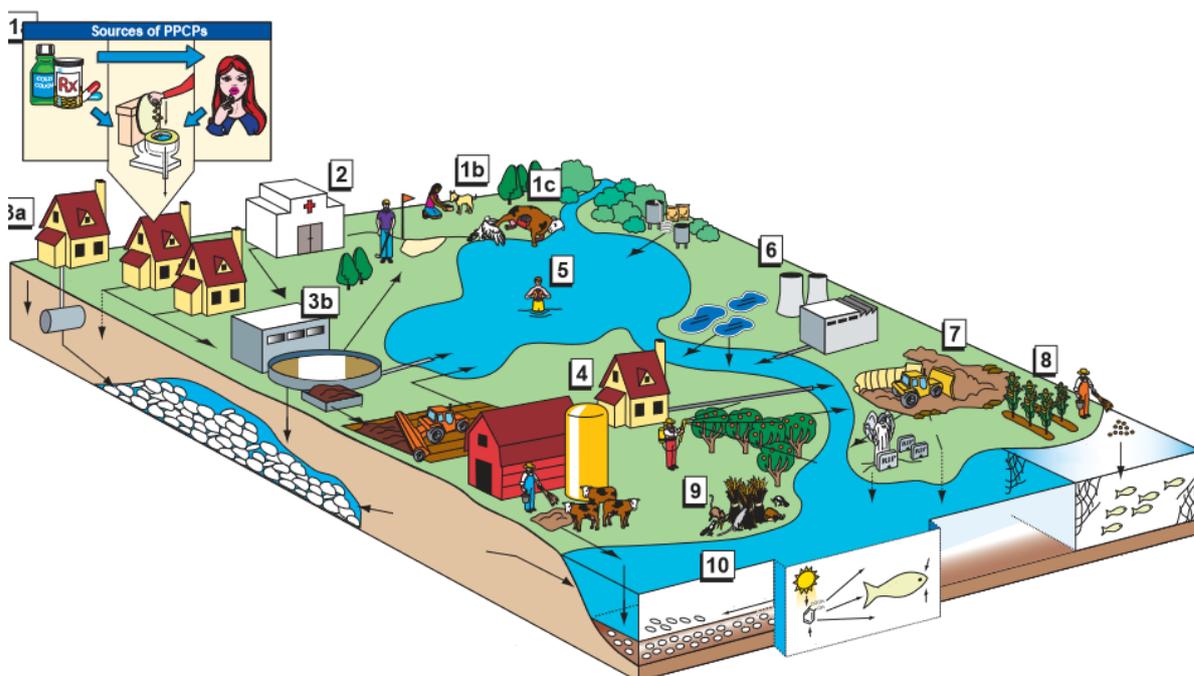


Figura 4. Origem e Destino de CTGs no Ambiente (EPA, 2006).

Ainda de acordo com a Figura 3, as principais rotas dos efluentes sólidos e líquidos são destacados, a seguir:

- 1) Os indivíduos em suas casas ingerem medicamentos e parte destes fármacos não são metabolizados e são excretados; uma parte pode ser por medicamentos vencidos, esgotos com problemas de vazamento em tubulações ou carcaça de animais domésticos.
- 2) Resíduos hospitalares tratados e não tratados para o sistema de esgoto doméstico, podendo aparecer fármacos altamente tóxicos, produtos usados em exames clínicos, etc.
- 3) Áreas privadas com lixiviação, reciclagem e reutilização na irrigação ou uso doméstico, excesso de esgoto não tratado em períodos de chuva excessiva ou falhas no sistema de tratamento e os mesmos vão diretamente para as águas superficiais.
- 4) Fertilização de solos com sólidos de esgoto (biossólidos), esgotos residenciais não tratados e lançados diretamente em águas superficiais, pulverização de plantas com águas superficiais, medicamentos e ração animais, principalmente em animais confinados.
- 5) Liberação de águas através de banhos, lavagem e piscinas.
- 6) Descarte de resíduos industriais controlados e regulados, eliminação de drogas de laboratórios clandestinos e uso de drogas ilícitas.
- 7) Disposição em aterros por lixo doméstico, lixiviação de aterros, resíduos médicos e outros resíduos perigosos.
- 8) Liberação de águas na aquicultura (ração com medicamento) e liberação de produção terapêutica em plantas (*molecular pharming*).
- 9) Liberação de fármacos usados com agente de controle de pragas (Ex.: aminopiridina- avicida, azocolesterol-inibidor reprodutivo de aves, antibiótico-controlador patogênicos em pomar, etc.).
- 10) Destino ambiental, como o transporte do domínio terrestre para o aquoso, foto transformação e alterações físico-química, degradação, mineralização e volatilização.

2.3 Hormônio- EE2

O EE2 normalmente se liga aos receptores hormonais e ativam, reprimem e / ou interferem na síntese e no metabolismo dos hormônios produzidos no corpo humano (BHANDARI *et al.*, 2015). Os estrogênios esteróides, podem produzir efeitos imprevistos em baixas concentrações, afetando vários organismos aquáticos em águas naturais (JARDIM, 2012).

Os hormônios esteróides, compostos biologicamente ativos que são sintetizados a partir do colesterol, têm em comum um anel ciclopentanoperidrofenantreno. Segundo Silva *et al.* (2012), os estrogênios naturais, como estrona, 17-estradiol e estriol, juntamente com a versão sintética, o 17-etinilestradiol (Figura 5 e Tabela 1), são os estrogênios mais comumente encontrados nas águas residuárias. Existem estudos que relatam a capacidade do EE2 de alterar a determinação do sexo, atrasos na maturidade sexual e diminuição das características sexuais secundárias dos organismos expostos, mesmo em baixas concentrações (AHMAD e HAMEED, 2010).

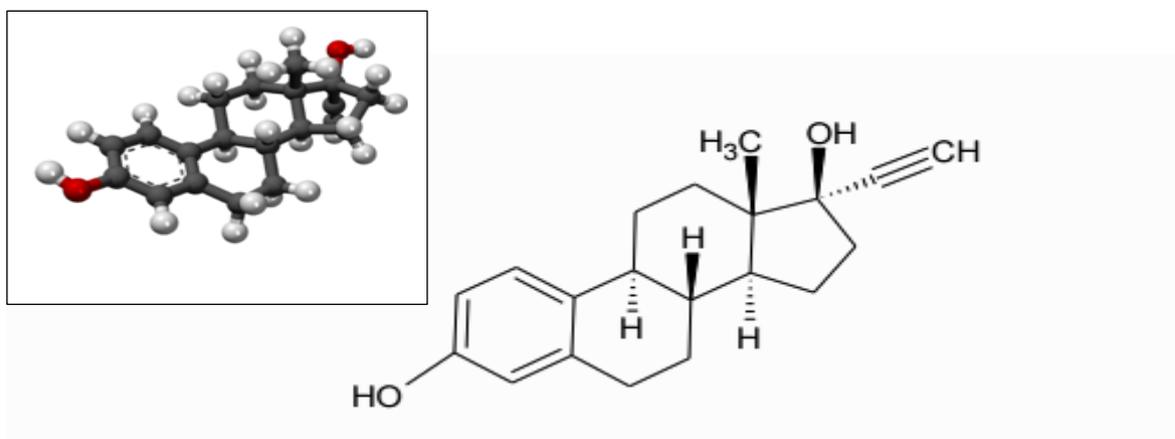


Figura 5- Fórmula Estrutural do 17 α Etinilestradiol (PUBCHEM, 2019).

O hormônio conforme tabela 1 é solúvel em gordura, assim, altos níveis podem estar presentes em carne, peixe, ovos e derivados do leite. Hartmann *et al.* (1998), relataram a ocorrência de hormônios sexuais (estrona, testosterona e progesterona)

em carne (gado, suíno, aves, peixe), leite e seus derivados, ovos e plantas (gramíneas e leguminosas).

Alguns resíduos no solo podem ser absorvidos e se acumular nos tecidos vegetais, resultando em risco à saúde humana quando consumidos (REGITANO *et al.*, 2010). Assim a utilização de excretas animais e do lodo de esgoto para fins de adubação consiste em uma das principais vias de disseminação destes compostos no ambiente (CHRISTIAN *et al.*, 2003).

Tabela1. Propriedades Químicas do EE2 (PubChem, 2019).

CAS	57-36-6
Nome	Ethinyl Estradiol
Fórmula Molecular	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Massa Molecular	296,41 g.mol ⁻¹
Função	Alto potencial estrogênico (biodisponibilidade de 43%)
LogP (octanal/água)	3,67
Ponto de Fusão	142-146 °C
Solubilidade em Água	4,3 mg. L ⁻¹
Área Molecular	40,5 Å ²
Diâmetro Molecular	0,36 nm

A Tabela 2 demonstra que este problema afeta países de todos os continentes. O EE2 apresenta alta disponibilidade por via oral e é um dos principais e mais potentes estrogênios sintéticos de grande produção e consumo. A presença do grupo etinil no carbono 17 proporciona o aumento da sua eficiência (Hartmann *et al.*, 1998).

AQUINO (2013) demonstrou que em levantamentos de concentrações de EE2 em águas, realizadas no Brasil entre os anos de 1999 e 2012, apresentaram no esgoto valores entre 12,4 a 5810 µg. L⁻¹ e que ao passar pela estação de tratamento os valores encontrados ficaram entre 12,4 a 5040 µg. L⁻¹. Estes valores demonstraram a dificuldade na remoção do EE2 pelo sistema tradicional das ETAs. A presença de

concentrações de $1\mu\text{g. L}^{-1}$ é suficiente para interferir no sistema endócrino humano (RUDDER *et. al*, 2004). A ocorrência do EE2 (ng. L^{-1}) em diversos países apresentam valores, em muitos casos, superiores ao mínimo necessário para afetar a saúde humana e dos animais.

Tabela 2- Presença de EE2 em esgoto sanitário, efluente de ETE e água superficial em diversos países.

Ocorrência EE2 (ng. L^{-1})				
Pais	Esgoto Sanitário	Efluente ETE	Água Superficial	Referência
Brasil	5810	5040	1200-3500	Ghiselli, 2006
	n.d.	n.d.	<1-54	Moreira <i>et al.</i> , 2009
	600-1260	<470	n.d.	Froehner, 2012
	n.d.	n.d.	<17-4390	Montagner e Jardim, 2011
	<100-1380	<100-1000	n.d.	Pessoa <i>et al.</i> , 2011
	<20-5230	<20-1200	n.d.	Souza, 2011
	n.d.		<5-64	Moreira <i>et al.</i> , 2011
	n.d.	12,4	n.d.	Brandt, 2012
	<12,4- 41,3	<12,4	n.d.	Queiroz <i>et al.</i> , 2012
USA	n.d.	n.d.	73,0	Kolpin <i>et al.</i> , 2002
	n.d.	n.d.	3,01-4,67 (estuário)	Zuo <i>et al.</i> , 2013
Suécia	n.d.	4,5	2,0	Larsson <i>et al.</i> , 1999
Alemanha	n.d.	n.d.	45,0	Ternes <i>et al.</i> , 1999
	n.d.	n.d.	2,1- 17,9 (mar)	Beck <i>et al.</i> , 2005
Canadá	n.d.	n.d.	9,0	Ternes <i>et al.</i> , 1999
Obs.: n.d.	Não	determinado		

2.4 Legislação Ambiental

No Brasil, os parâmetros de potabilidade da água são determinados pela portaria número 2.914, de 12 de dezembro de 2011, publicada pelo Ministério da Saúde. Essa norma prevê as características aceitáveis da água para consumo humano, como as relacionadas à microbiologia, turbidez e ao pH, e as concentrações permitidas para várias substâncias químicas que representam risco à saúde, incluindo uma diversidade de agrotóxicos e pesticidas. Não há, entretanto, qualquer previsão para fármacos ou hormônios. E, mesmo em nível mundial, ainda não há legislação voltada à regulamentação dos fármacos (PIZZOLATO, 2017).

Esses parâmetros não são simples de se estabelecer. Para saber, por exemplo, a quantidade máxima de determinada substância que pode ser ingerida sem oferecer risco à nossa saúde, são necessários inúmeros testes e anos de pesquisas. Há muitos laboratórios ao redor do mundo trabalhando para tentar estabelecer esses números e fazer as recomendações (ROBLES-MOLINA *et al.*, 2014).

Na Europa foi montada uma Comissão Europeia para definir a política da água, pois a estrutura geopolítica faz com que vários países compartilhem os mesmos rios e lagos, portanto as ações devem ser integradas para recuperação dos corpos hídricos, neste período eles vão monitorar uma série de substâncias químicas que incluem pesticidas, dioxinas, produtos químicos industriais e produtos farmacêuticos. O EE2 está classificado como prioritário e existe o consenso de limitar a sua concentração em 0,035 ng. L⁻¹ (CUNHA *et al.*, 2016).

Nos Estados Unidos, a Agência Proteção Ambiental (EPA, 2016) é responsável por regulamentar a qualidade dos recursos hídricos e da água para consumo humano. A Lei da Água Limpa, *Clean Water Act* (CWA), aprovada em 1948 e alterada várias vezes ao longo dos anos, é a referência legal que estabelece a estrutura básica para a regulação a eliminação de poluentes nas águas e na qualidade padrões para águas superficiais dos EUA. Quanto ao controle da poluição, os padrões nacionais de qualidade de água superficial incluem 126 substâncias, mas não os estrogênios.

O CWA prevê que os estados mantenham audiências públicas para rever seus padrões de qualidade da água, a fim de garantir a conformidade com as evidências científicas e usos da água por seres humanos e vida aquática. Quanto à qualidade da água para consumo humano, a EPA também atua como agência reguladora. A Lei da Água Potável Segura, *Safe Drinking Water Act (SDWA)*, passou pelo Congresso em 1974 e foi alterada em 1986 e 1996 é a legislação vigente para todos como água realmente ou potencialmente utilizadas para consumo humano. A lei autoriza a EPA a estabelecer padrões para abastecimento público de água e exige que o sistema operador cumpra os regulamentos para proteção da saúde humana.

Atualmente, a EPA 816-F-09-0004, emitida em maio de 2009, estabelece normas para uma lista de 88 contaminantes, incluindo microorganismos, desinfetantes, subprodutos de desinfecção, compostos orgânicos e inorgânicos e nucleotídeos radioativos. No entanto, a lista não inclui 17α -etinilestradiol ou qualquer outro estrogênio (CUNHA *et al.*, 2016).

2.5 Técnicas de Remoção de EE2 em Águas Residuais

Os processos utilizados na remoção de EE2 são classificados como físicos, químicos, biológicos e tratamento terciário (ARIS *et al.*, 2014), destacados a seguir:

2.5.1 Tratamento Físico

O processo de adsorção em carvão ativo em pó, ou granular, que apresenta alta eficiência de remoção do EE2 (> 90%), principalmente os que apresentam alto coeficiente de partição (octanal e água), como é o EE2. A desvantagem deste processo são os resíduos gerados, custo elevado de operação e manutenção do carvão ativo, remoção de matéria orgânica e outros compostos químicos por não ser seletivo (BEHERA *et al.*, 2011; D' ASCENZO *et al.*, 2003; MICHAEL *et al.*, 2007).

Outro processo consiste no tratamento por membranas (osmose reversa ou membrana em biorreator -MBR), que consegue remover os CTGs em baixas concentrações, podendo remover partículas de tamanho de bactérias e apresenta menor sorção de lodo em MBR (GAO *et al.*, 2011). A desvantagem desta tecnologia

é o alto custo de energia, incrustação de solutos orgânicos, geração de resíduos tóxicos e a dessorção de poluentes em que pode ocorrer em processo inverso e o mesmo é dependente das características físico-química dos poluentes.

Também destaca-se tecnologia em MIP (*molecular imprinted polymer*) que é um processo de adsorção seletiva de moléculas e apresenta a vantagem de não ser destrutiva. Também pode ser regenerada com baixo custo, apresenta resistência a alta temperatura, pressão e ácidos e bases. A desvantagem é a produção de efluentes tóxicos e tem capacidade de se vincular os hormônios (BALLESTEROS e RUBIO, 2011).

Os equipamentos que contêm nanotubo de carbono de parede única e de paredes múltiplas, que apresentam alta capacidade de adsorção de metais pesados e moléculas orgânicas (ZHANG *et al.*, 2013). A desvantagem do seu uso é o alto custo em equipamentos de alta escala e pode ser poluentes por lançar nanotubos nos recursos hídricos.

2.5.2 Tratamento Químico

O tratamento químico consiste na adição de reagentes químicos, como o cloreto férrico como coagulante que é a permuta de troca iônica em sistemas contínuos; conseguem remover pequenos contaminantes (hormônios e alguns agroquímicos) com uma alta capacidade de remoção de componentes hidrofóbicos (SCHAFER *et al.*, 2002). A desvantagem é a produção de precipitados de sais e a formação de grande quantidade de lodo, e apresenta um custo elevado.

2.5.3 Tratamento Biológico

O tratamento biológico: consiste na tecnologia com lodo ativado por sistema de bactéria, fotodegradação ou *trickling filter* (leito fixo de rochas, coque, cascalho, escoria, espuma de poliuretano, turfa, plástico e cerâmica) que forma um biofilme na superfície e utiliza difusão de ar. Este processo permite uma alta remoção de

poluentes em efluentes, com uso de bactérias oxidantes de amônia para degradação do EE2 (GAULKE *et al.*, 2008).

Na fotodegradação para ter condições efetivas (aeróbica e anaeróbica) dependem da temperatura, umidade e conteúdo de oxigênio (COLUCCI e TOPP, 2001). A desvantagem deste processo é a produção de lodo tóxico em grande escala, não remove os componentes polares e os recalcitrantes (DE MÊS *et al.*, 2005; JOHNSON *et al.*, 2000).

2.5.4 Tratamento Terciário

A remoção oxidativa por ozonização e processo de oxidação avançada (AOPS), apresentam um alto potencial de remoção de recalcitrantes e estrógenos (AURIOL *et al.*, 2006; MORIYAMA *et al.*, 2004) e degradação da maior parte dos poluentes com radical hidroxil. A desvantagem deste processo é o risco da oxidação e a presença de estrógenos ativos, produção de produtos carcinogênicos e ou mutagênicos, alto consumo de energia e efeitos de interferência em radicais (ESPLUGAS *et al.*, 2007; KLAVARIOTI *et al.*, 2009; WESTERHOFF *et al.*, 2009). Além disso, destaca-se a cloração, que é a remoção econômica de estrogênio em solução aquosa. A desvantagem é a produção de subprodutos (MORIYAMA *et al.*, 2004).

O uso do Dióxido de Manganês apresenta uma alta remoção de estrógenos, porém apresenta um alto custo e raramente é utilizado em larga escala (JOHNSON e SUMPTER, 2001; TERNES *et al.*, 1999).

Outra alternativa é a reação de fotólise com ultravioleta que é conhecida como o processo Photo-Fenton, a qual utiliza luz ultravioleta com peróxido de hidrogênio e ferro e é utilizado em aplicações comerciais. Como desvantagem produz subprodutos tóxicos e apresenta um custo elevado (YAPING *et al.*, 2010).

2.6 Materiais Adsorventes

A remoção do EE2 pela tecnologia do processo físico por adsorção é aquela que acumula uma substância sobre a superfície de outra e utiliza como adsorvente materiais com grande área superficial, alta porosidade, renováveis, de baixo custo e que apresentem grande disponibilidade (TONUCCI *et al.*, 2015).

Os subprodutos agrícolas tornam-se excelentes fontes de matérias primas para a produção de adsorventes (TONUCCI *et al.*, 2015). Algumas destas matérias primas estão sendo transformadas em carvão ativo com sucesso na adsorção como exemplo temos: casca de coco, serragem, madeira, espiga de milho, tostas de café e casca de laranja (ALSLAIBI *et al.*, 2013).

A tecnologia de processo físico na adsorção com carvão ativo ocorre com forças intermoleculares de atração fraca entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida. Esse tipo de adsorção é rápido e reversível (NASCIMENTO, 2014).

O carvão ativo é um material de carbono com porosidade bastante desenvolvida e apresenta a propriedade de adsorção e capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos e impurezas no interior de seus poros, sendo muito utilizado em sistemas de filtragem (ALVES, 2012).

Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se, muitas vezes, onerosa. Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos, de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado. As biomassas são fontes de carbono de baixo custo e renováveis, tais como a casca de coco, bagaço de laranja, borra do café, casca de arroz, casca de mandioca, etc., as quais podem transformar-se em carvão ativo (BANSAL e GOYAL, 2005).

A produção de carvão ativo é realizada por degradação térmica do material envolvendo a etapa de pré-carbonização, carbonização e ativação física em altas

temperaturas, o que promove a decomposição das fibras e resulta no aumento da estrutura porosa.

A etapa de pré-carbonização, denominada como estabilização, requer a utilização de ar atmosférico sob temperaturas de 180°C e 300°C, para modificação inicial da estrutura da fibra a fim de resistir a altas temperaturas durante a etapa de carbonização, na qual ocorre eliminação de impurezas e componentes voláteis. A quantidade de oxigênio nesse momento encontra-se na faixa entre 8-12% (PASTOR *et al.*, 1999; RODRIGUEZ e REINOSO *et al.*, 1998). Posteriormente, na carbonização, o material é submetido a temperaturas de 400°C a 1100°C, em atmosfera inerte, atingindo teores de carbono superior a 90%.

Nas etapas de carbonização e ativação a utilização de taxas de aquecimento inferiores a 3°C.min⁻¹ proporcionam maiores rendimentos em massa, alta tensão de ruptura e elevado volume de microporos. Nessas etapas, obtêm-se a estrutura porosa pouco desenvolvida em função da presença de carbonos amorfos, os quais reagem com a atmosfera oxidante na temperatura final de ativação (RODRIGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998).

A ativação ocorre entre as temperaturas de 800°C – 1100°C na presença de gás oxidante e pode se dar pelo método físico ou químico. O método físico ocorre com a utilização de vapor d'água ou dióxido de carbono (CO₂) como agentes oxidantes. A ativação química faz uso de componentes químicos no material não carbonizado, entre as temperaturas de 400°C - 800°C, na ausência de ar e sucessivas remoções do elemento oxidante (LINARES e CAZOLA, 2008).

Em temperaturas em torno de 800°C formam materiais com alta capacidade adsortiva, maior desenvolvimento de microporos e redução do volume de mesoporos, conforme figura 6. A utilização de CO₂ aliada a essa etapa favorece o desenvolvimento da estrutura microporosa no material (RODRIGUEZ e REINOSO *et al.*, 1998; LINARES e CAZOLA, 2008).

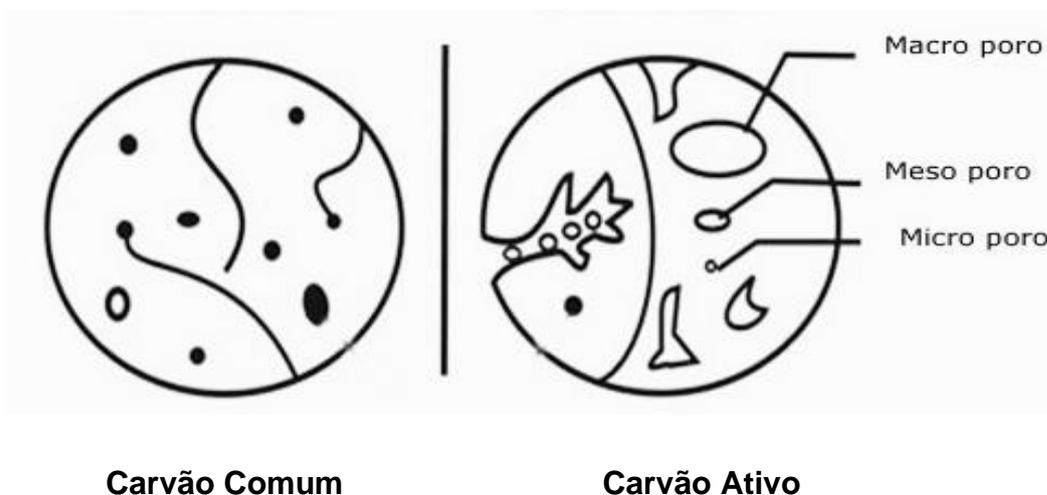


Figura 6 – Corte Esquemático do Carvão Ativo (Fonte: CLARK, 2010).

2.7 Adsorção

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Isso acontece quando duas fases imiscíveis são postas em contato, e ocorrem quando a concentração de uma substância em uma fase é maior na interface do que no seu interior (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Dependendo das forças envolvidas nestes fenômenos, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) conforme demonstrado na Tabela 3 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Uma das características da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é não localizada, ao passo que a adsorção química ocorre nos sítios ativos, sendo assim, é localizada.

Na fisissorção o processo é não-específico, rápido e reversível, quando da modificação da temperatura e/ou pressão, ou pH, podendo provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (CLARK, 1991).

O adsorvato encontra-se ligado a superfície do carvão ativo por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos) além de outras forças, tais quais forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio.

A quimissorção é específica e envolve a formação de um composto bidimensional (NUNES, 2009) e há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, em que há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido. Neste caso, a energia de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reações químicas.

Tabela 3- Características da adsorção (KRALIK, 2014).

Fisissorção	Quimissorção
Baixa entalpia de adsorção (10-40 KJ/mol).	Alta entalpia de adsorção (20-400 KJ/mol).
Processo Reversível	Processo Irreversível
Força de atração intermolecular são de van der Waals, pontes de hidrogênio, etc.	Força de atração de valências, ou seja, química.
Formam camadas intermoleculares	Geralmente formam camadas monomoleculares.
O processo é observado em condições de baixa temperatura.	O processo é observado em condições de alta temperatura.
Não é específica	É altamente específica

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de 50 kJ/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, com valores acima de 200 kJ/mol (SOMASUNDARAN, 2006).

As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (química e física). Por exemplo na química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada, enquanto que na física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso. Os fatores que influenciam no processo de adsorção: são a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (COONEY, 1999).

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al.*, 2004).

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (SEKAR *et al.*, 2004).

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade. Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas, etc.) são comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH e HANAFIAH, 2008).

O efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ *et al.*, 2004). Segundo Khattri e Singh (2009), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN *et al.*, 2006).

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta com a temperatura, cuja dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção. Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005).

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{pcz}) (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Os valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{pcz} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APEEL *et al.*, 2003).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Conseqüentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas,

ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (CEROVIC *et al.*, 2007).

A química superficial dos materiais carbonosos depende de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (CASTILLA, 2004).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Ao ser a estrutura do carvão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (RODRIGUES e REINOSO e SABIO e MOLINA, 2004).

Quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, que pode ser proveniente de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons π , nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004).

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). Também muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular a umidade e o comportamento de adsorção, são influenciadas pelo oxigênio quimissorvido (BOEHM, 2002).

A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, pois pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorbato (CASTILLA, 2004).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos

funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002). Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamentos térmico e químico (JUNG *et al.*, 2001).

As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, mostrados na Figura 7, são determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, em tratamento, sob ação de agentes oxidantes como o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc; além de com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (RODRIGUES e REINOSO e SABIO e MOLINA, 1998; FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Os tratamentos químicos fixam certa quantia de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização, e aumentando a densidade da carga superficial, conforme figura 7.

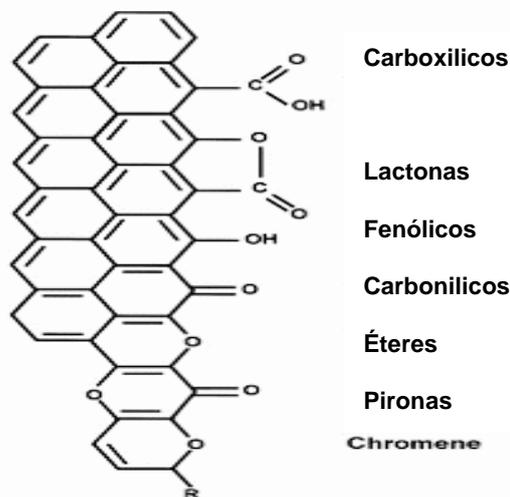


Figura 7 – Grupos Funcionais encontrados na Superfície dos Carvões (JUNG *et al.*, 2001).

Os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (LOPES e RAMON *et al.*, 1999; CASTILLA *et al.*, 2000).

A ativação na fase gasosa aumenta a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions. Carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions. As propriedades superficiais básicas são atribuídas à presença de grupos superficiais básicos. Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo (BOEHM, 2002).

O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato. Os métodos para determinação dos grupos funcionais, encontrados na superfície do carvão incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002).

A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm (2002), na qual o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida. Titulações com bases progressivamente mais fortes fornecem informações sobre a carga superficial total, bem como as funções oxigenadas individuais na superfície dos carvões (TOLES *et al.*, 1999).

2.7.1 Processos de Adsorção

As isotermas são utilizadas para prever se um adsorvente efetivamente adsorverá um soluto e se a purificação requerida pode ser obtida a temperatura constante (SOUZA, 2009).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas.

Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em unidade de massa ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente). Assim, pode ser elaborado um gráfico de q versus C_e (Figura 8) por meio do uso da equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (1)$$

Em que:

q : Capacidade de adsorção (mg. g^{-1});

C_0 : Concentração inicial do adsorvato (mg. L^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L^{-1});

V : Volume da solução (L);

m : Massa do adsorvente (g).

O processo de separação do soluto do fluido pode ser classificado como linear, favorável, extremamente favorável e desfavorável conforme a Figura 8.

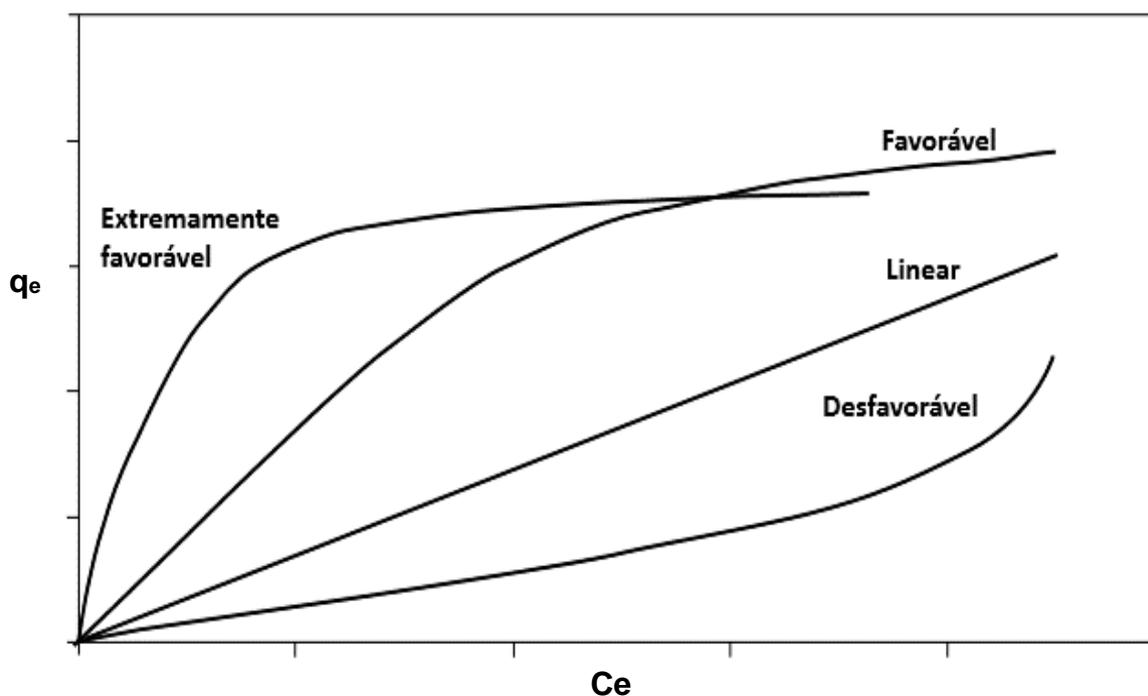


Figura 8- Formas das Isotermas de Adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma linear mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma favorável e a extremamente favorável informam que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A isoterma desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente (MOREIRA, 2011).

2.7.2 Modelos de Adsorção

Os modelos de adsorção são realizados por meio das isotermas que são mais utilizadas: Langmuir, Freundlich e Sips.

2.7.2.1 Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos: existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada; cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A equação 2, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1916; TONUCCI *et al.*, 2015):

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

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg. g⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg. g⁻¹);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg. L⁻¹).

De acordo com Cooney (1999), as suposições decorrentes da equação de Langmuir podem ser explicadas a partir das considerações feitas para o desenvolvimento da mesma. Quando uma solução é posta em contato com o adsorvente e o sistema atinge o equilíbrio, este estado de equilíbrio nada corresponde a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente.

Assim o conceito de “equilíbrio” implica em que a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim que as suas velocidades (taxas) são iguais.

A velocidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato no líquido (C_e), e para a fração da área de superfície do adsorvente que está vazia (1 - θ), em que θ é a fração da superfície coberta (SOHN e KIM, 2005), de acordo com a equação 3:

$$\text{Taxa de adsorção} = k_1 C_e (1 - \theta) \quad (3)$$

Em que:

K₁: constante para adsorção (L.t⁻¹).

Admitindo-se que todos os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia, ou seja, são de tal forma homogênea, que k₁ assume o mesmo valor para todos os sítios. Além disso, pode-se admitir o fato de que a cobertura da superfície se dá de maneira mono (molecular ou elementar), isto é, somente é possível a formação

de uma monocamada, então a taxa de adsorção é proporcional a $(1 - \theta)$, isto é, a total cobertura (adsorção) estará completa quando $\theta = 1$.

2.7.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução com características empíricas, sendo que o mesmo pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996; TONUCCI *et al.*, 2015).

Considera-se o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906; FEBRIANTO, 2009). A equação 4 da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

A equação 4 pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

Em que:

q_e = quantidade de soluto adsorvido (mg. g⁻¹);

C_e = concentração de equilíbrio em solução (mg. L⁻¹)

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F = constante da capacidade de adsorção de Freundlich (L. mg⁻¹).

A determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO, 2009).

A análise dos pressupostos sugeridos pelo presente modelo e sua equação, permite destacar que o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta. Contudo, a análise do processo de adsorção, indica que isso é fisicamente impossível, de modo que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999).

A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir.

De acordo com Cooney (1999), há evidências experimentais de que as distribuições de energia não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE e SITE, 2001).

A equação de Freundlich é incapaz de prever dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas faixas de concentrações elevadas. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração muito baixa. No entanto, geralmente, os trabalhos encontram-se dentro de uma faixa de concentração considerada moderada, podendo assim ser utilizada para ajuste de dados (COONEY, 1999).

2.7.2.3 Isoterma de Sips

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich são conhecidos como modelo de Sips, representados pela equação:

$$q_{eq} = q_{sat} \cdot K_{LF} \cdot C_{eq}^n / (1 + K_{LF} \cdot C_{eq}^n) \quad (6)$$

Em que:

q_{eq} é a quantidade adsorvida de EE2 (mg. g⁻¹);

C_{eq} é a concentração de EE2 em equilíbrio (mg. L⁻¹);

K_{LF} é a constante de adsorção de Langmuir-Freundlich (L.mg⁻¹);

q_{sat} é a capacidade máxima adsorção (mg. g⁻¹);

n é o parâmetro de heterogeneidade.

Este modelo, quando em baixas concentrações, segue o comportamento do modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto que em altas concentrações, segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação (VAGHETTI *et al.*, 2001).

Quando valor do parâmetro de heterogeneidade é igual 1, o modelo assume a equação de Langmuir; para $n > 1$, considera-se uma cooperatividade positiva (Equação de Freundlich) e quando $0 < n < 1$ se espera uma cooperatividade negativa de adsorção (SIPS, 1948).

A cinética na adsorção de um soluto em material adsorvente sofre variação em função do tempo, pois a concentração se reduz e o material ocupa os seus sítios de adsorção. A equação é de segunda ordem ($n=2$):

$$\frac{dq_t}{dt} = K \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Em que:

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg. g⁻¹);

q_t = capacidade de adsorção no tempo t (mg. g⁻¹).

K = constante (g.mg⁻¹.min⁻¹).

A taxa de variação temporal da capacidade de adsorção é linearmente proporcional ao gradiente da capacidade de adsorção. Uma linearização é possível, e apresentada pelas equações 8 e 9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot K} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ Y = & B + & AX \end{array} \quad (9)$$

Dessa forma, a relação entre t/q_t e t deve fornecer uma reta cujo coeficiente angular permite o cálculo de q_e e cujo intercepto no eixo das ordenadas fornece a constante de velocidade K.

2.8 Mecanismos de Difusão

A transferência de massa das moléculas da fase líquida para o adsorvente ocorre em três etapas. A primeira etapa é por difusão externa, em seguida através dos poros do adsorvente (difusão interna) e sobre a superfície interna intraparticular, envolvendo diferentes mecanismos de adsorção, como a física, química, permuta de troca iônica, complexação e precipitação química (RUTHUVEN, 1984, CAVALCANTE JÚNIOR, 2008).

A difusão de massa externa são as que ocorrem na superfície externa das partículas adsorvente. O processo depende das condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido no leito do adsorvente. O coeficiente de transferência de massa pode ser estimado por correlações empíricas, por meio dos números adimensionais, para sistemas gasosos e líquidos (CAVALCANTE JÚNIOR, 2008).

O soluto pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo Poiseuille (RUTHUVEN, 1984; CAVALCANTE JÚNIOR, 2008).

A difusão molecular em carvão ativo é calculada de acordo com a equação desenvolvida por Wilke e Chang (WILKE, 1955) para soluções infinitamente diluídas (Equação 10).

$$\frac{D_{ab,H_2O} \times \mu}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} \times (\phi_{H_2O} \times M_{H_2O})^{1/2}}{(V_m)^{0.6}} \quad (10)$$

Em que:

D_{ab,H_2O} = Difusividade do soluto (a) no solvente (b) ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

T = Temperatura do meio (K);

ϕ_{H_2O} = Parâmetro de associação da água;

M_{H_2O} = Massa molecular do solvente (g mol^{-1});

μ = Viscosidade da solução (cP);

V_m = Volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Segundo Le Bas (1915) o volume molecular do soluto pode ser obtido utilizando os parâmetros de associação dos átomos usados na molécula do soluto, no caso do EE2 seria a equação 11:

$$V_{EE2} = [(20 \times F_C) + (24 \times F_H) + (2 \times F_O)] - [4 \times F_{benzene\ ring}] \quad (11)$$

Considerando a difusão de moléculas (gás ou solutos em líquidos diluídos) por poros capilares muito pequenos, se o diâmetro do poro for menor que o percurso livre médio das moléculas de gás de difusão e a densidade desse gás for baixa, a molécula de gás irá colidir com a parede dos poros com maior frequência do que entre elas. Esse processo é conhecido como fluxo de Knudsen ou difusão de Knudsen e pode ser estimado pela Equação (12) (WELTY *et al.*, 2009).

$$D_{ab,k} = 4850 \times d_{poro} \times \sqrt{\frac{T}{M_{soluto}}} \quad (12)$$

Em que:

$D_{ab,k}$ = difusividade do soluto por Knudsen ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

T = Temperatura absoluta (K);

M_{soluto} = massa molecular do soluto (g mol^{-1});

d_{poro} = diâmetro do poro (cm).

Geralmente, o processo de Knudsen só é significativo em condições em que a pressão é baixa e o diâmetro pequeno dos poros prevalece. No entanto, existem casos em que a difusão por Knudsen ($D_{ab,k}$) e a difusão molecular (D_{ab,H_2O}) podem ser importantes. Considerando que a difusão de Knudsen e a difusão molecular competem entre si por meio de uma abordagem de "resistências em série", então a difusividade efetiva pode ser determinada pela Equação (13) (WELTY *et al.*, 2009).

$$\frac{1}{D_{ab,eff}} = \frac{1}{D_{ab,H_2O}} + \frac{1}{D_{ab,K}} \quad (13)$$

Em que:

$D_{ab,eff}$ = difusividade efetiva ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

D_{ab,H_2O} = Difusividade do soluto (a) no solvente (b) ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

$D_{ab,k}$ = difusividade do soluto por Knudsen ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

O coeficiente de difusão efetivo é baseado na difusão dentro de poros retos e cilíndricos, alinhados em uma disposição paralela. No entanto, na maioria dos materiais porosos, os poros de vários diâmetros são torcidos e interligados entre si, e o caminho para a difusão da molécula dentro dos poros é "tortuoso". Para esses materiais, se um diâmetro médio de poro é assumido, uma aproximação para o coeficiente de difusão efetivo em poros aleatórios é dada pela Equação (14) (WELTY *et al.*, 2009).

$$D'_{ab,eff} = \varepsilon^2 \times D_{ab,eff} \quad (14)$$

Em que:

$D'_{ab,eff}$ = difusividade em função da porosidade ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

ε = porosidade (volume de vazio/ volume total do leito).

Geralmente, a difusão do soluto é dificultada por poros cheios de solvente. Nesta situação, se for considerada a difusão de uma molécula de soluto através de um minúsculo poro capilar de um material adsorvente cheio de solvente líquido, à medida que o diâmetro molecular dos adsorbatos se aproxima do diâmetro do poro, o transporte difusivo dos mesmos através do solvente aquoso é dificultado pela presença do poro e da parede dos poros (WELTY et al., 2009). Os modelos gerais de coeficientes de difusão que descrevem a "difusão impedida" de solutos em poros cheios de solvente assumem a forma da Equação (15).

$$D_{ab} = D'_{ab,eff} \times F_1(\varphi) \times F_2(\varphi) \quad (15)$$

Em que o coeficiente de difusão molecular do soluto no solvente na diluição infinita (D_{ab}) é reduzido por dois fatores de correção, $F_1(\varphi)$ e $F_2(\varphi)$, ambos teoricamente limitados por 0 e 1. Esses fatores de correção são em função do diâmetro reduzido do poro (φ), de acordo com a equação (16).

$$\varphi = \frac{d_{soluto}}{d_{poro}} \quad (16)$$

Em que:

d_{soluto} = diâmetro soluto (cm);

d_{poro} = diâmetro do poro (cm).

Se $\varphi > 1$, o soluto é muito grande para entrar no poro, tem se um fenômeno conhecido como exclusão de soluto. À medida que φ se aproxima de 1, $F_1(\varphi)$ e $F_2(\varphi)$ diminuem assintoticamente para zero, de modo que, para $\varphi=1$, o coeficiente de difusão efetivo é zero. O fator de correção $F_1(\varphi)$ é baseado em argumentos geométricos simples para exclusão estérica, podendo ser determinado pela equação 17 (WELTY et al., 2009).

$$F_1(\varphi) = \frac{\pi \times (d_{poro} - d_{soluto})^2}{\pi \times d_{poro}^2} = (1 - \varphi)^2 \quad (17)$$

Em que:

φ = diâmetro reduzido ($0 \leq \varphi \leq 1$);

d_{soluto} = diâmetro soluto (cm);

d_{poro} = diâmetro do poro (cm).

O fator de correção $F_2(\varphi)$, que é o fator de impedimento hidrodinâmico, baseia-se nos cálculos hidrodinâmicos que envolvem o movimento Browniano impedido das moléculas de soluto dentro do poro cheio de solvente. Os modelos analíticos para $F_2(\varphi)$, assumindo a difusão de uma molécula rígida de soluto esférico em um poro cilíndrico linear, são geralmente soluções assintóticas em uma gama limitada de φ , e ignoram as interações eletrostáticas ou outras interações energéticas de soluto-solvente-poro. O modelo mais comum para $F_2(\varphi)$ (Equação 18) foi desenvolvido por Renkin (RENKIN, 1954).

$$F_2(\varphi) = 1 - 2,104 \times \varphi + 2,090 \times \varphi^3 - 0,950 \times \varphi^5 \quad (18)$$

Para $0 \leq \varphi \leq 0,6$, em que:

d_{poro} = diâmetro do poro (cm);

$F_1(\varphi)$ e $F_2(\varphi)$ = fatores de correção;

φ = diâmetro reduzido do poro.

Usando esses valores na equação (14), juntamente com $D'_{ab,eff}$, conforme calculado anteriormente, o coeficiente de difusão efetivo (real) é calculado como (RENKIN, 1954; WELTY *et al.*, 2009):

$$D_{ab} = D'_{ab,eff} \times F_1(\varphi) \times F_2(\varphi) \quad (19)$$

Em que:

D_{ab} = difusividade efetiva real ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

A transferência de massa entre um fluido em movimento e uma superfície separados por uma interface móvel e denominado de transferência de massa por convecção e se dá da maior para a menor concentração da espécie transferida.

O fluxo de massa, ou seja, a quantidade em gramas do EE2 adsorvida no CAG por cada cm de penetração na coluna, por unidade de tempo (segundos) pode ser calculado a partir da equação 20 :

$$N = K_c \cdot \Delta C_{EE2} \quad (20)$$

Sendo K_c o coeficiente de transferência de massa ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) e o ΔC_{EE2} a diferença de concentração.

O K_c foi obtido pelo número de Sherwood para escoamento laminar ($\text{Reynold} < 2,0 \times 10^5$), dado como a equação 21:

$$\text{Sh} = \frac{K_c D}{D_{EE2,H_2O}} \quad (21)$$

Em que:

Sh = Número de Sherwood

K_c = coeficiente de transferência de massa ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$);

D = diâmetro da coluna (cm);

D_{EE2,H_2O} = coeficiente de difusão do EE2 na Água ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

O número de Sherwood representa a razão entre a transferência de massa convectiva e a difusiva.

2.9 Termodinâmica

A escolha de um material para ser adsorvente é realizada principalmente pela sua cinética e termodinâmica, pois estes parâmetros permitem observar se a reação de adsorção é considerada espontânea, ou seja, se apresentar a energia livre de Gibbs negativa para essa grandeza, representam um processo termodinamicamente espontâneo (MONTEIRO, 2009; COELHO *et al.*, 2014).

Na cinética, o que se determina é a velocidade com que a adsorção ocorre no adsorvente, de modo que as teorias importantes são a da teoria de colisão (TC) e teoria do estado de transição (TET) (CHANG, 2010).

Na teoria de colisão as moléculas se aproximam com bastante velocidade e se chocam com o adsorvente, a adsorção depende da frequência das colisões, da energia dos choques e da orientação apropriada das moléculas. No TET ocorre a inclusão da energia de ativação para ocorrer a adsorção, que corresponde a energia adicional ocorrer a adsorção (CHANG, 2010).

A adsorção é normalmente exotérmica e deve, à pressão constante, decrescer continuamente com a temperatura. Arrhenius foi o primeiro cientista a reconhecer a dependência da constante de velocidade com a temperatura, por meio das equações 22 e 23 (CHANG, 2010):

$$K(T) = A \exp(-E_a / RT) \quad (22)$$

$$\ln K = \ln A - E_a / RT \quad (23)$$

Em que:

k = constante de velocidade (min^{-1});

A = “constante de Arrhenius” ou “fator pré-exponencial” (min^{-1});

E_a = “energia de ativação” da reação ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$);

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

T = temperatura absoluta (K).

Para uma adsorção ocorrer, as moléculas do adsorvente devem ter energia suficiente para ultrapassar uma barreira de energia que a separa do adsorvato. A altura da barreira de energia é ΔE_k , quando o processo de adsorção avança no sentido direto, isto é, as moléculas serem adsorvidas na superfície do material (CHANG, 2010).

Segundo a Teoria das Colisões, para que a adsorção ocorra o adsorvente e o adsorvato devem se aproximar com energia cinética suficiente ao longo de sua linha de aproximação, de modo que possam transpor a “Barreira de Ativação”.

A figura 9 ilustra o perfil de reação segundo a Teoria das Colisões, mostrando a variação da energia potencial durante o processo:

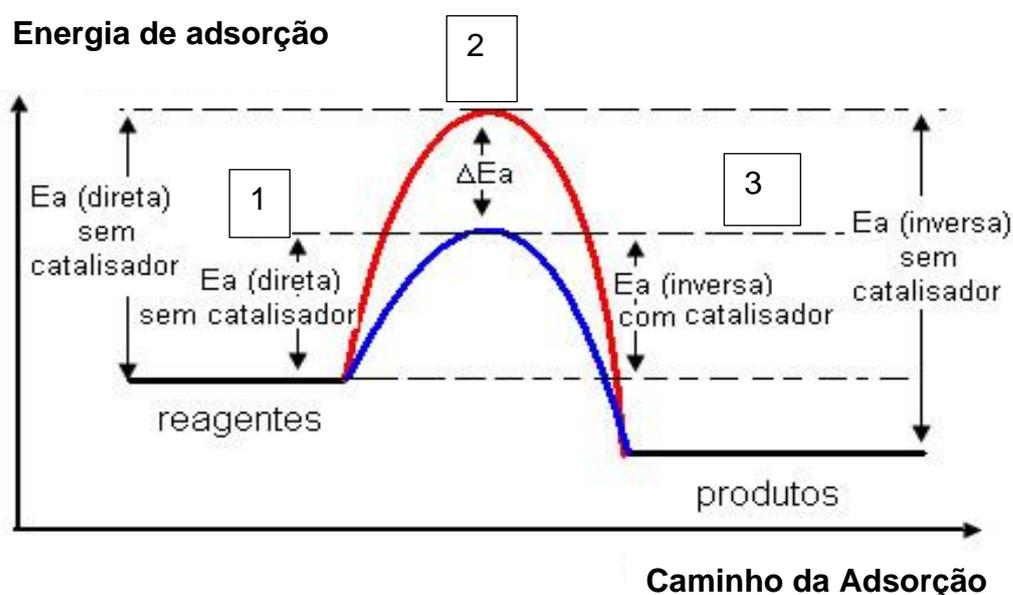


Figura 9. Energia e a influência do catalisador em reação de adsorção (adptado de CHANG, 2010).

A interpretação da Figura 9 por CHANG (2010) indica que:

- Em 1 o adsorvente e o adsorvato se encontram distantes um do outro; em seguida, a energia potencial começa a aumentar quando os dois entram em contato. Neste instante, a nuvem eletrônica de cada um deles começa a se deformar até suas ligações se romperem.
- Em 2, a energia potencial atinge o pico máximo quando as moléculas estão altamente deformadas.
- Em 3, quando novas ligações são formadas (adsorvente e adsorvato), a energia potencial diminui, com os dois se afastando um do outro.

A altura da barreira de ativação corresponde à diferença de energia entre adsorvente e adsorvato e é denominada de “Energia de Ativação” da adsorção (ATKINS e JONES, 2012).

Supondo-se que a “velocidade de colisão” entre o adsorvente e o adsorvato, A e B, é diretamente proporcional às suas concentrações, tem-se as seguintes considerações (ATKINS e JONES, 2012):

a) Torna-se necessário multiplicar a velocidade de colisão por um fator f que representa a fração de colisões que tem energia cinética de pelo menos E_a ao longo da linha de aproximação, uma vez que, apenas essas colisões levam à formação da adsorção. Sendo o fator f definido pela equação 24:

$$f = e^{-E_a/RT} \quad (24)$$

b) A “velocidade da adsorção” é proporcional à “velocidade de colisão” multiplicada pela fração de colisões (equação 25):

$$f: \text{velocidade da reação} \sim [B][A] e^{-E_a/RT} \quad (25)$$

c) A comparação entre essa expressão e a lei de velocidade de 2ª ordem em relação ao adsorvente e adsorvato, fornece:

$$\text{Velocidade da adsorção} = K [A] \cdot [B] \quad (26)$$

Portanto, a partir das equações 25 e 26, tem se que:

$$k \sim E_a/RT \quad (27)$$

Esta expressão tem a forma da equação de Arrhenius, identificando a constante de proporcionalidade com o fator pré-exponencial A , que corresponde à constante de proporcionalidade entre as concentrações do adsorvente e adsorvato e a velocidade com que os mesmos colidem (ATKINS e JONES, 2012).

A energia de ativação, E_a , é a energia cinética mínima exigida para que uma colisão entre o adsorvente e adsorvato resulte em uma adsorção.

A relação entre a constante de velocidade da adsorção e a temperatura são avaliadas de acordo com Figura 10 (ATKINS e JONES, 2012):

(a) uma elevada energia de ativação corresponde a uma velocidade de adsorção que é sensível à temperatura (a curva de Arrhenius tem uma inclinação acentuada);

(b) uma pequena energia de ativação indica uma velocidade de adsorção que varia ligeiramente com a temperatura (a curva de Arrhenius tem uma inclinação pequena);

(c) uma reação com energia de ativação nula, como para certas reações de recombinação de radicais em fase gasosa (por exemplo, as reações radicalares na química orgânica), tem uma velocidade que é virtualmente independente da temperatura.

Uma vez conhecida a energia de ativação de uma adsorção, é possível prever o valor da constante de velocidade k_2 , na temperatura T_2 , a partir do valor de k_1 na temperatura T_1 é calculado conforme a figura 10a e 10b por meio da equação 28 (ATKINS *et al.*, 2010):

$$\frac{\ln K_2}{\ln K_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (28)$$

A obtenção da constante K_2 de velocidade do processo adsorvativo é descrita pela equação de Arrhenius (ATKINS *et al.*, 2010) em que:

$$\ln (K_2) = \ln (A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (29)$$

Dessa forma, plotando-se $\ln (K_2)$ como uma função do inverso da temperatura (K), obtém-se uma reta cujo o coeficiente angular é a energia de ativação do processo de adsorção (E_a) dividida pela constante universal dos gases perfeitos (R) e cujo intercepto no eixo das ordenadas fornece o logaritmo natural do fator pré-

exponencial A (COELHO *et al.*, 2014). A obtenção da constante K permite calcular a energia livre de Gibbs, conforme equação 30:

$$\Delta G = RT \ln K \quad (30)$$

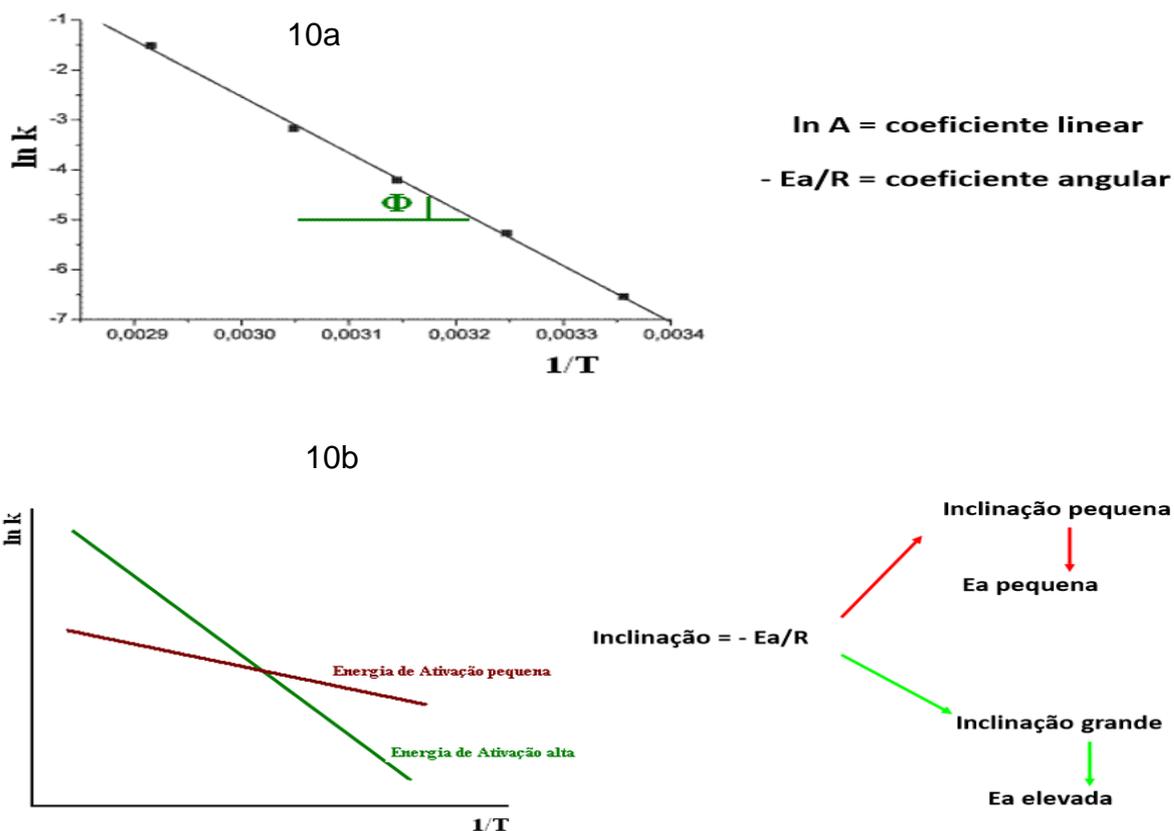


Figura 10. Constante da Velocidade de Adsorção e a Temperatura (Fonte: adaptado de ROBERT, 2010).

A energia livre de Gibbs é a energia da qual o processo dispõe para realizar trabalho útil à temperatura e pressão constante. Dessa forma, dispondo-se dos valores de K para diferentes temperaturas, pode-se calcular o ΔG para cada uma delas. Quanto mais negativo o valor obtido, maior é a espontaneidade da adsorção (ATKINS e JONES, 2012).

Quando o processo é exotermico o ΔG diminui com o aumento da temperatura, em função de maior energia das partículas do adsorvato a temperaturas mais elevadas, a taxa de escape da superfície do adsorvente será maior, causando uma diminuição da eficiência de adsorção do material (HO e MCKAY, 2003).

A equação de Van't Hoff estabelece a relação entre $\ln K$, a entropia e a entalpia da adsorção, de acordo com a equação 31 (COELHO *et al.*, 2014):

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (31)$$

A equação 28 permite que ao plotar $\ln K$ como função do inverso da temperatura absoluta, obtenha-se uma reta cujo coeficiente angular permite calcular a entalpia de adsorção e cujo intercepto no eixo das ordenadas permite encontrar a entropia da reação (COELHO *et al.*, 2014).

Quando a variação da entropia apresenta valores negativos indica um aumento no grau de organização do sistema, que é associado à acomodação das partículas do adsorvato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. Ele indica que não ocorre dissociação ou aumento na mobilidade das partículas na superfície do adsorvente (ATKINS e JONES, 2012).

Assim o aumento do grau de organização do sistema é compensado pela liberação de energia representada pela variação da entalpia, garantindo de que o processo global é termodinamicamente coerente, conforme a equação da energia livre de Gibbs em termos de ΔH e ΔS , uma vez que o ΔG deve ser sempre negativo para que o processo seja termodinamicamente favorável, conforme a equação 32 (ATKINS e JONES, 2012):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (32)$$

2.9 Escalonamento de Processo (*Scale-up*)

Escalonar um processo consiste em projetar as dimensões de um equipamento em um processo de ampliação ou de redução das dimensões utilizadas, a partir de experimentos laboratoriais que se deseja tornar o seu uso industrial ou vice-versa (BRUNETTI, 2008).

Uma forma para simplificar o estudo físico é o emprego da homogeneidade dimensional para reduzir o número de variáveis a serem analisadas. Podem ser usados modelos em escala, protótipo em escala real ou modelo em escala reduzida a ser aumentada. A importância na análise dimensional consiste em apresentar e interpretar dados experimentais, resolver problemas físicos com soluções analíticas e realizar a modelagem física (BRUNETTI, 2008).

Na comparação entre o protótipo e o modelo, os mesmos devem ser fisicamente semelhantes quanto a sua geometria, cinemática e dinâmica. A geometria é a semelhança de forma, portanto usa o fator de escala, não sendo um processo perfeito. A semelhança cinemática é a de movimento (WELTY *et al.*, 2009).

Na dinâmica, dois sistemas são dinamicamente semelhantes quando os valores absolutos das forças, em pontos equivalentes dos dois sistemas, estão em uma razão fixa, tais como a diferenças de pressão, ação da viscosidade, tensão superficial, elasticidade, inércia, etc (WELTY *et al.*, 2009).

A aplicação da análise dimensional é necessária conhecer de antemão, quais são as variáveis que influenciam no fenômeno. O primeiro passo é selecionar um sistema de dimensões primárias, sendo que a sua escolha é arbitrária, em que normalmente se utiliza as de comprimento (L), de tempo (θ), de temperatura (T) e de massa (M) (BUDDHI, 2012).

Para se determinar o número de grupos adimensionais independentes necessários para se obter uma relação que escreva o fenômeno físico, pode ser usado o teorema dos π de Buckingham. De acordo com essa regra, o número necessário de grupos adimensionais independentes que podem ser formados pela combinação das variáveis físicas pertinentes a um dado problema é igual ao número total dessas quantidades

físicas n (por exemplo, densidade, viscosidade, etc.) menos o número de dimensões primárias, m , necessário para exprimir as fórmulas dimensionais das n quantidades físicas (BRUNETTI, 2008).

Assim, sendo esses grupos de π_1, π_2 , etc., a equação que exprime a relação entre variáveis terá uma solução da forma:

$$F(\pi_1, \pi_2, \dots) = 0 \quad (33)$$

Em um problema que envolve cinco quantidades físicas e três dimensões primárias, $n-m$ é igual a dois, e a solução tem a forma:

$$F(\pi_1, \pi_2) = 0 \quad (34)$$

Ou a forma

$$\pi_1 = f(\pi_2), \quad (35)$$

Os dados experimentais para esse caso podem representar π_1 em função de π_2 . A curva empírica resultante revela a relação funcional entre π_1 e π_2 , a qual pode ser descrita em termos de três grupos adimensionais (isto é, se $n-m = 3$), a equação passa a ter a forma:

$$F(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0, \quad (36)$$

mas pode ser escrita como:

$$\pi_1 = f(\pi_2, \pi_3) \quad (37)$$

O teorema dos π se mantém válido desde que o conjunto das equações simultâneas seja linearmente independente. Se uma equação do conjunto é uma combinação linear de uma ou mais das outras equações, isto é, se as equações são linearmente dependentes, então o número de grupos adimensionais é igual ao número total de variáveis n , menos o número de equações independentes (CARNEIRO, 1996). Para este caso, os dados experimentais podem ser correlacionados representando-se π_1 em função de π_2 , para vários valores de π_3 .

Algumas vezes é possível combinar, de alguma maneira, dois dos π , e representar esse parâmetro em função do π restante em uma única curva (BUDDHI, 2012).

Como exemplo seja a transferência de massa da parede de um tubo circular para um fluido escoando através de um duto. A transferência é um resultado da força motriz dada pela diferença de concentração.

As variáveis importantes, seus símbolos e suas representações adimensionais são mostradas no quadro 1:

Quadro 1 - Dimensões das Variáveis de Processo de Escoamento de um Fluido (Fonte: Própria).

Variável	Símbolo	Dimensões
Diâmetro	D	L
Massa Especifica Fluido	ρ	M.L ⁻³
Viscosidade do Fluido	μ	M.L ⁻¹ .t ¹
Velocidade do Fluido	v	L.t ¹
Difusividade do Fluido	D _{AB}	L ² .t ¹
Coefficiente de T. Massa	K _c	L.t ¹

Tambem pelo método de Buckingham de agrupamentos de variáveis, pode-se determinar o número de adimensionais, conforme (BRUNETTI, 2008):

$$k = n - m \quad (38)$$

Em que:

n = nº de variáveis

m = nº de dimensões

Logo, $k = 6 - 3 = 3$ grupos adimensionais (π)

Alem disso, as variáveis de base escolhidas são: D_{AB}, ρ e D, em que:.

$$\pi_1 = D_{AB}^a \rho^b D^c K_c \quad (39)$$

$$\pi_2 = D_{AB}^d \rho^e D^f v \quad (40)$$

$$\pi_3 = D_{AB}^g \rho^h D^i \mu \quad (41)$$

Escrevendo π na forma adimensional:

$$\pi_1 = D_{AB}^a \rho^b D^c K_c \quad (42)$$

$$\pi_1 = (L^2/t)^a (M/L^3)^b (L)^c (L/t) \quad (43)$$

Equalizando os expoentes das dimensões em ambos os lados da equação, tem-se:

$$L: 0 = 2a - 3b + c + 1 \quad (44)$$

$$T: 0 = -a - 1 \quad (45)$$

$$M: 0 = b \quad (46)$$

A solução dessas equações, para os três expoentes não conhecidos, corresponde a :

$$a = -1 \quad (47)$$

$$b = 0 \quad (48)$$

$$c = 1 \quad (49)$$

De modo que:

$$\pi_1 = K_c D / D_{AB} = Nu_{AB} \text{ ou } Sh \quad (50)$$

Os outros grupos π_1 e π_2 podem ser determinados das mesmas formas, em que:

$$\pi_2 = D v / D_{AB} \quad \text{e} \quad \pi_3 = \mu / \rho D_{AB} = Sc \quad (51)$$

Dividindo π_2 por π_3 tem-se:

$$\pi_2 / \pi_3 = D v \rho / \mu = Re \quad (52)$$

O resultado da análise dimensional da transferência de massa sob convecção forçada em um duto circular pode ser relacionado na forma (WELTY,2009):

$$Nu_{AB} = f(Re, Sc) \implies Nu_{TC} = f(Re, Pr)$$

Em que:

Re = número de Reynolds;

Pr = número de Prandtl;

Sc = número de Schmidt.

O importante é manter o escalonamento das dimensões e os mesmos valores encontrados para os números adimensionais, quer na unidade piloto ou no equipamento escalonado (WELTY *et al.*, 2009).

2.9.1 *Scale-up* em Adsorção em Leito Fixo

O escoamento de fluidos (líquidos ou gases) por meio de leitos de partículas (leito fixo) é uma prática empregada em operações industriais, em que a fase fluida escoar através de uma fase sólida particulada (fase sólida estacionária). As colunas empacotadas são usadas para reações com catalisadores, adsorção de um soluto, absorção, leito de filtração, etc (MCCABE *et al.*, 2001).

Um dos principais objetivos de um leito de partículas (recheio) é promover o contato entre as fases envolvidas no processo (fase fluida gasosa e/ou líquida com a fase estacionária/partículas ou entre diferentes fases fluidas). Os materiais de empacotamento podem ser: esferas, partículas irregulares, cilindros, diversos tipos de materiais disponíveis para comercialização (FOUST *et al.*, 1982).

Algumas aplicações de leitos fixos de partículas ocorrem em processos de adsorção, processos de adsorção de gases, coluna de destilação com recheio, extração líquido-líquido, leitos de reação catalítica e filtros de resina de troca iônica (MCCABE *et al.*, 2001).

Em um leito fixo o fluido passa através de um leito de partículas (Figura 11), em baixas velocidades, percolando através dos espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias.

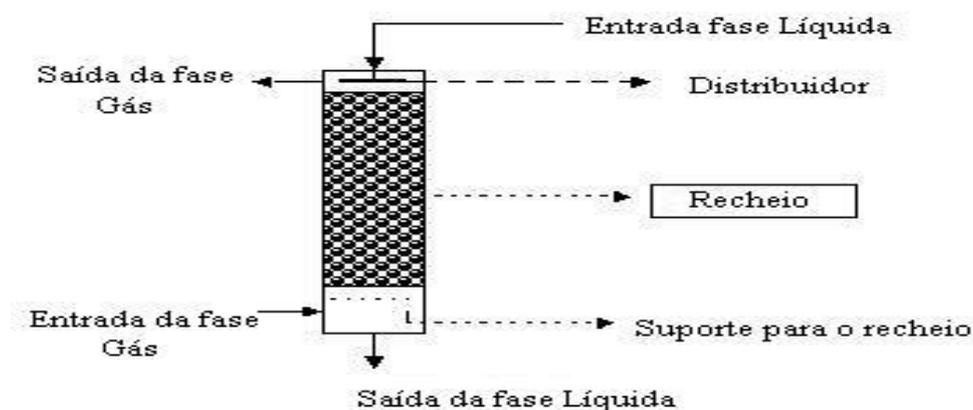


Figura 11. Coluna de Adsorção com Recheio (Fonte: adaptado de FOUST et al., 1982).

As colunas de recheio são usadas para provocar o contato entre dois fluidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, podendo ser um gás e um líquido, ou dois líquidos. Portanto, nos escoamentos em meios porosos as fases que estão em contato podem ser: gás-sólido; gás-líquido; líquido-sólido; líquido-líquido (FOUST *et al.*, 1982).

Normalmente usa-se fluxo contra-corrente com o gás ou líquido menos denso entrando pelo fundo e o segundo fluido por cima da coluna. Para que se obtenha uma velocidade de transferência apropriada por unidade de volume da coluna, deve-se escolher um recheio que promova uma elevada área interfacial entre as duas fases e um alto grau de turbulência nos fluidos, com uma menor queda de pressão (MCCABE *et al.*, 2001).

As principais características necessárias ao recheio são: ser quimicamente inerte ou adequado à aplicação, ser resistente e ter baixa massa específica (\downarrow peso), proporcionar uma passagem adequada do fluido sem implicar em grande perda de carga e oferecer um contato sólido-fluido efetivo (molhabilidade).

A queda de pressão é um fator importante porque o líquido injetado no topo flui descendente pela ação da força da gravidade. Para o escoamento ascendente do gás ou do líquido a pressão no topo da coluna deve ser menor do que na base. Como o escoamento descendente do líquido ocupa os mesmos canais que o escoamento ascendente de gás (geralmente turbulento), ou líquido, a queda de pressão é uma função das duas vazões. Portanto, para uma coluna de recheio operando com gás ou líquido, a queda de pressão pode ser determinada calculando

ΔP somente para o fluxo de gás e em seguida multiplicando este ΔP por um fator que considere o efeito do fluxo líquido também ΔP pode ser determinado por equações empíricas (COONEY, 1998).

Considerando as condições de escoamento em colunas empacotadas, a situação ideal seria ocorrer uma distribuição uniforme do líquido no topo, levando a formação de filmes líquidos sobre todas as superfícies do recheio e toda coluna. Entretanto em um caso real o filme líquido tende a se tornar espesso em alguns locais e finos em outros, formando canais preferenciais ou “*Channelling*”. O fluido tende a deslocar-se para regiões com maiores espaços vazios (próximo da parede), formando estes caminhos. Uma boa distribuição inicial do líquido e uma razão $D_{coluna}/D_{recheio} \gg 10$ em que tem a diminuição da tendência de formação dos canais, que é uma contribuição para o mau desempenho das colunas recheadas (FOUST, *et al.*, 1982).

O primeiro trabalho experimental de escoamento em meios porosos foi feito por Darcy, em 1830, no qual constatou que para escoamentos laminares a taxa de fluxo é proporcional a queda de pressão (ΔP) e inversamente proporcional a viscosidade (μ) e ao comprimento (ΔL), expresso pela equação.

$$v' = \frac{q'}{A} = \frac{k \Delta p}{\mu \Delta L} \quad (53)$$

Em que v' é a velocidade superficial, μ na viscosidade do fluido, k a permeabilidade do material e A é área transversal. A equação ajusta-se a baixas vazões, entretanto a complexidade do escoamento através de sólidos particulados e a diversidade de situações práticas permitiu o uso de relações previamente deduzidas para avaliar perdas por atrito em tubulações.

Para determinar as características do escoamento em leitos empacotados usa-se algumas relações geométricas relativas as partículas que o compõe. A porosidade (ϵ) em um leito empacotado é definida como a razão entre volume de vazios no leito e o volume total do leito.

A superfície específica da partícula (a_v) em m^{-1} é definida como:

$$a_v = \frac{S_p}{V_p} \quad (54)$$

Em que o S_p é a área de superfície da partícula em m^2 e V_p o volume da partícula em m^3 . Para partículas esféricas tem-se que:

$$a_v = \frac{6}{D_p} \quad (55)$$

Considerando o diâmetro efetivo ($D_p = 6/a_v$) para leitos empacotados com partículas não esféricas e que a fração de volume das partículas no leito é igual a $(1-\varepsilon)$ tem-se:

$$a = a_v \cdot (1 - \varepsilon) = \frac{6}{D_p} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (56)$$

Em que a é a razão entre a superfície total do leito e o volume total do leito.

Por outro lado, a velocidade intersticial média (v) em m/s está relacionada com a velocidade superficial v' que considera a seção transversal do leito sem o material de empacotamento sendo:

$$v' = \varepsilon \cdot v \quad (57)$$

O raio hidráulico r_H pode ser definido como a razão entre a área da seção transversal disponível para o escoamento e o perímetro molhado, sendo:

$$r_H = \frac{\text{volume de vazios disponível para o escoamento}}{\text{Superfície total molhada dos sólidos}} \quad (58)$$

Combinando as equações (57) e (58) tem se que:

$$r_H = \frac{\varepsilon}{6 \cdot (1 - \varepsilon)} D_p \quad (59)$$

Uma vez que o diâmetro equivalente (D) é igual a $4 \times r_H$, o número de Reynolds para um leito empacotado, utilizando a equação com N_{Re} , pode ser escrito como (MCCABE *et al.*, 2001).

:

$$N_{Re} = \frac{(4r_H)v\rho}{\mu} = \frac{4\varepsilon}{6 \cdot (1 - \varepsilon)} D_p \frac{v' \cdot \rho}{\varepsilon \cdot \mu} = \frac{4}{6 \cdot (1 - \varepsilon)} \frac{D_p v' \rho}{\mu} \quad (60)$$

Alem disso, para leitos empacotados Ergun definiu o N_{Re} de acordo com a equação 61 sem a fração 4/6; logo.

$$N_{Re,P} = \frac{D_p v' \rho}{\mu \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (61)$$

Para escoamento laminar pode se combinar a equação de Hagen-Poiseuille que relaciona a queda de pressão com a velocidade média em tubos horizontais como demonstra a equação 62 (MCCABE *et al.*, 2001):

$$\Delta p = \frac{32 \mu v \Delta L}{D^2} = \frac{32 \mu (v' / \varepsilon) \Delta L}{(4r_H)^2} = \frac{72 \mu v' \Delta L (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} \quad (62)$$

O valor correto de ΔL é maior devido ao percurso tortuoso e o uso de raio hidráulico prediz valores de v' maiores. Experimentos indicam que a constante deve ser igual a 150, resultando na equação de Blake-Kozeny para fluxo laminar, onde a porosidade $< 0,5$ e $N_{Re, p} < 10$; logo;

$$\Delta p = \frac{150 \mu \cdot v' \Delta L (1 - \varepsilon)^2}{D_p^2 \varepsilon^3} \quad (63)$$

Em que:

ΔP = queda de pressão no leito (Pa);

ΔL = comprimento do leito (m);

ε = porosidade ou fração de vazios;

μ = viscosidade do fluido (Pa. s);

v' = velocidade superficial do fluido ($m \cdot s^{-1}$);

D_p = diâmetro efetivo da partícula (m).

Para escoamento turbulento as perdas por energia cinética podem ser calculadas a partir da equação deduzida para determinar a queda de pressão em tubos, na forma:

$$\Delta P_f = 4 \cdot f \cdot \rho \cdot \frac{\Delta L v^2}{D} \quad (64)$$

Considerando que no escoamento turbulento o fator de fricção alcança um valor constante e substituído as relações para a velocidade superficial e o raio hidráulico tem se:

$$\Delta P = \frac{3 \cdot f \cdot \rho \cdot (v')^2 \Delta L (1 - \varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (65)$$

Dados experimentais indicam que $3f = 1,75$. Desta forma a equação para escoamento turbulento $NRe > 1000$, denominada equação de Burke-Plummer, pode ser escrita da seguinte forma (MARTINS, 2015):

$$\Delta P = \frac{1,75 \rho \cdot (v')^2 \Delta L (1 - \varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (66)$$

A equação de Ergun é uma equação semi-empírica, válida para os regimes laminar e turbulento (MARTINS, 2015):

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = 150 \cdot \frac{\mu \cdot v}{D_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho \cdot (v)^2}{D_p} \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (67)$$

O primeiro termo da equação de Ergun é predominante para o regime laminar, enquanto que o segundo tem maior importância para valores mais elevados de Reynolds, devido ao termo quadrático de velocidade superficial.

2.9.2 Curva de Ruptura

O leito fixo é composto por uma coluna em que as partículas do adsorvente são colocadas em contato com uma solução a ser tratada, em que a alimentação da coluna pode ser por fluxo ascendente ou descendente (FOUST *et al.*, 1982).

No início da passagem do efluente pela coluna, a concentração da solução efluente na coluna é baixa. Na medida em que parte do soluto vai sendo retido, a concentração do efluente aumenta, até um ponto de saturação do adsorvente, e neste momento as concentrações de entrada e saída da coluna são iguais (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As determinações da eficiência de uma coluna de leito fixo são descritas em termos da concentração efluente/afluente em função do tempo ou volume de líquido a ser

tratado, em que são denominadas de curva de ruptura (*breakthrough*) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

No ponto de ruptura ideal a remoção do adsorvato é completa nos estágios iniciais da operação, sendo denominado de C_b . Neste ponto a concentração do adsorvato efluente à coluna é de 5% e no ponto de exaustão a concentração C_x em torno de 90% de C_0 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O formato da curva de ruptura depende da taxa real, do mecanismo de adsorção, da velocidade do fluído, e da concentração de soluto na alimentação e da altura do leito adsorvente. O tempo de ruptura (*breakthrough time*) diminui com o decréscimo da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula adsorvente, com o aumento da velocidade do fluído do leito e com o aumento da concentração inicial do soluto na alimentação.

O desempenho de uma coluna está relacionado com comprimento e com a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante adsorção. A ZTM é uma região dentro da coluna em que a concentração do sorvato de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Está região ocorre a maior parte da transferência de massa (MCCABE *et al.*, 2001).

No início do processo de adsorção, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de sorvato. Teoricamente, essa seria a região de maior transferência de massa, e a ZTM seria linear, desencadeamento na imediata elevação na concentração efluente até o valor da concentração afluenta à coluna (MCCABE *et al.*, 2001).

Em um sistema real, é necessário um tempo para que a ZTM se estabeleça, devido à resistência à transferência de massa existente, devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, a vazão do líquido, a temperatura, dentre outros fatores. Assim, a concentração da ZTM assume outro perfil, para um caso real (BRINQUES, 2005).

Esta zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo em determinada velocidade, que é predominantemente determinado pela carga do sorvato, a capacidade adsorvente e a taxa de alimentação da coluna.

Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de sorvato no efluente aumenta gradualmente. A coluna está operacionalmente até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente sorvato livre. No final, a curvatura de ruptura reflete a forma da ZTM, como pode ser visto na figura 12 para um caso real (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

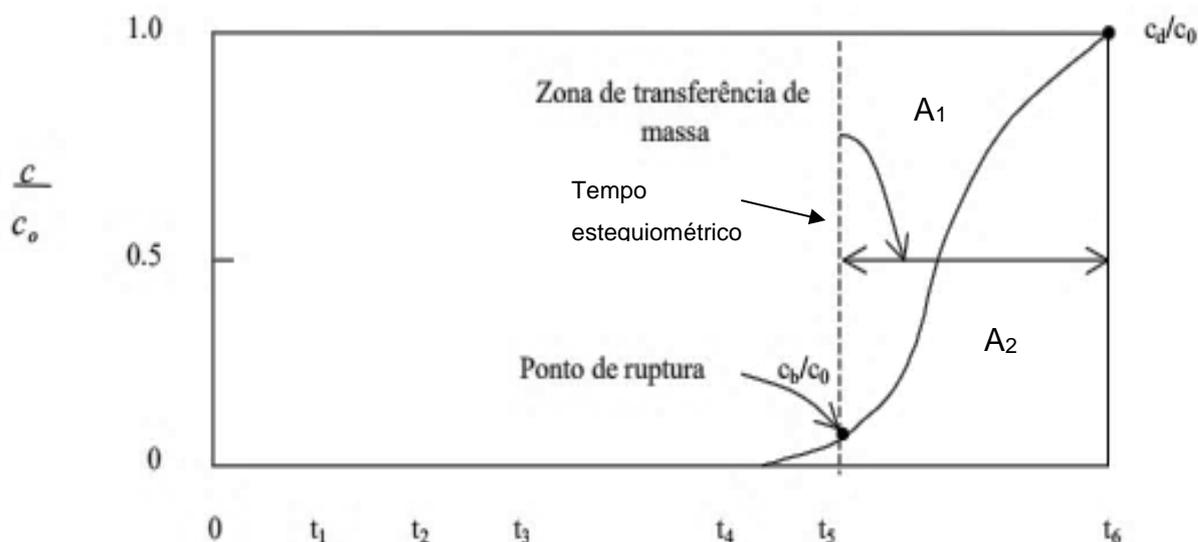


Figura 12. Curva de Ruptura (BRINQUES, 2005).

Na curva de ruptura (Figura 12) as áreas A_1 , acima da curva e A_2 , abaixo da curva, devem ser iguais e podem ser integradas, conforme a equação 68:

$$A_1 = A_2$$

$$\int_0^{t^*} C dt = \int_{t^*}^{\infty} (C_0 - C) dt \quad (68)$$

t^* = tempo estequiométrico (s);

C_0 = concentração do soluto ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Os tempos de ruptura (t_b) e o de saturação (t_s) são calculados por interpolação na figura 11, mas as capacidades de ruptura (q_b) e saturação (q_s) são determinadas pela integração:

$$q_b = Fa \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt = g_{\text{soluto}} g_{\text{carbono}} \quad \text{Ponto de Ruptura} \quad (69)$$

$$q_s = Fa \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt = g_{\text{soluto}} g_{\text{carbono}} \quad \text{Ponto de Saturação} \quad (70)$$

$$F_A = \frac{v C_0 MM}{\rho_{CA} L} \quad (71)$$

v = velocidade do fluido ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$);

C_0 = concentração do soluto ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$);

MM = massa molar ($\text{g}_{\text{soluto}} \cdot \text{mol}^{-1}$);

ρ_{soluto} = massa específica do soluto ($\text{g}_{\text{soluto}} \cdot \text{cm}^{-3}$)

L = comprimento do leito (cm).

Usando a curva exibida na Figura 12, é possível obter o comprimento do leito não utilizado (LUB), que representa a distância que não está saturada no tempo de avanço do fluido. O fundamento do processo de expansão depende do fato de que a quantidade do leito não utilizado não varia com o comprimento total do leito, uma vez que a inclinação da curva não varia (MORENO e PIRAJAN *et al.*, 2006). O tempo de ruptura é calculado como:

$$t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L}\right) \quad (72)$$

t^* = tempo estiquiométrico (s);

t_b = Tempo de ruptura (s)

LUB = quantidade do leito não utilizado (cm);

L = comprimento do leito (cm).

Uma vez obtido o LUB constante para ambos os procedimentos (experimental e scale-up), e conhecendo o novo comprimento desejado do leito, o tempo de ruptura (t_{b2})

para a coluna a ser escalonada é obtido usando a seguinte relação, conforme figura 13 (MORENO e PIRAJAN *et al.*,2006):

$$\frac{L_1 - LUB_1}{t_{b1}} = \frac{L_2 - LUB_2}{t_{b2}} \quad (73)$$

As unidades da equação 74 correspondem às unidades de velocidade do leito fixo frontal (v), isto é, se mantido constante durante o processo, ele deve levar a uma MTZ invariável e LUB para ambos casos, o que implica que LUB_1 e LUB_2 são os mesmos, o parâmetro de relação para ambos os procedimentos (MORENO-PIRAJAN *et al.*,2006).

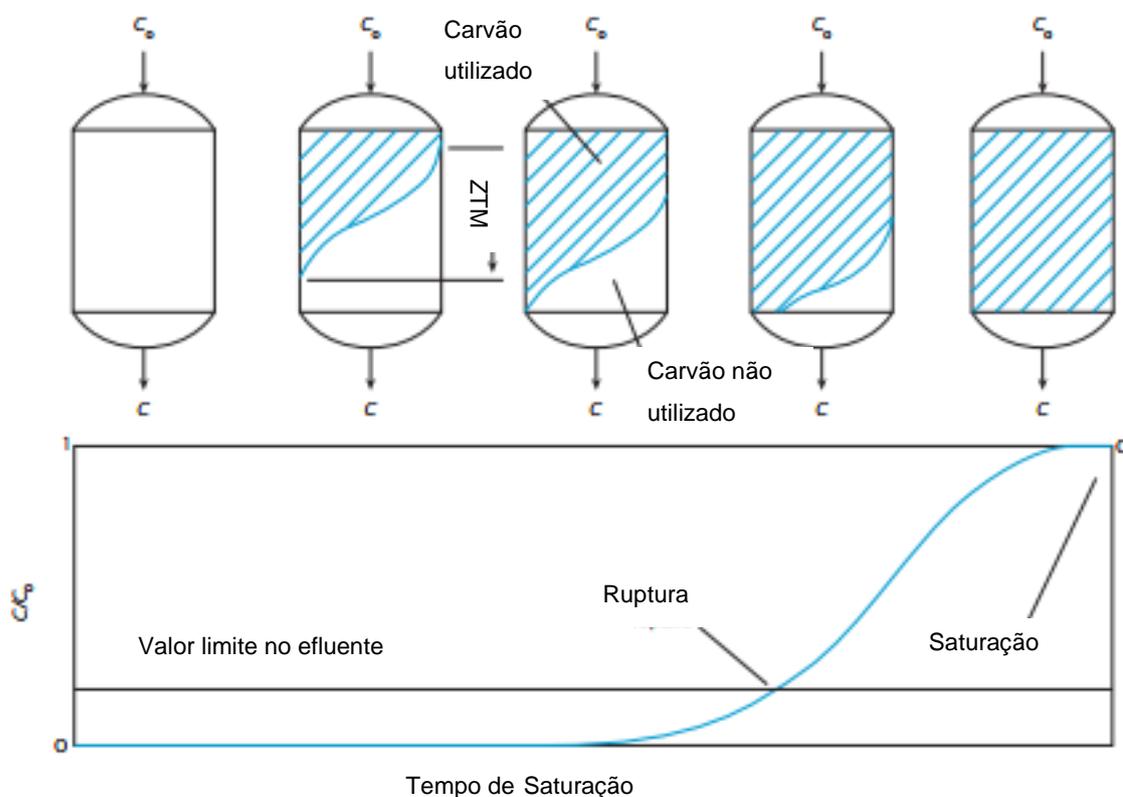


Figura 13. Movimento da Zona de Adsorção Frontal em Todo Leito Fixo (BRINQUES *et al.*, 2005).

A equação de Wheeler-Jonas (WHEELER e JONAS, 2000) permite a estimativa do tempo de saturação do leito de um material adsorvente, baseado em medidas e parâmetros macroscópicos (VERHOEVEN e MEULEMAN, 1999):

$$t_s = \frac{M \cdot W_e}{Q \cdot C_{in}} - \frac{W_e \cdot \rho_b}{K_v \cdot C_{in}} \ln\left(\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{out}}\right) \quad (74)$$

Em que:

T_s = tempo de saturação (min);

M = Massa de aterial adsorvente (gadsorvente);

W_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (g. gadsorvente⁻¹);

Q = Fluxo Volumétrico (cm³. min⁻¹);

C_{in} = Concentração do soluto na entrada (g. cm³);

C_{out} = Concentração do soluto na saída (g. cm³);

ρ_b = Densidade aparente do leito do adsorvente (g. cm³);

K_v = Coeficiente global da taxa de adsorção (min⁻¹).

A estimativa do coeficiente global da taxa de adsorção, K_v , é dada pelo modelo de WOOD e LUDEWYCKX (2003), de acordo com a equação:

$$K_v = 48. v_l^{0,75} \cdot d_p^{-1,5} \cdot \beta^{0,33} \quad (75)$$

d_p = diâmetro médio da partícula de carvão (cm);

v_l = velocidade linear (cm.s⁻¹);

W_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (g. gcarvão⁻¹);

M_w = Massa molar do (g.mol⁻¹);

β = Coeficiente de afinidade do soluto e o carvão;

$$\beta = 0,0862. P_e^{0,75} \quad (76)$$

P_e = Polaribilidade molar (cm³. mol⁻¹).

3. METODOLOGIA DA PESQUISA

Os aspectos metodológicos foram abordados quantos aos procedimentos técnicos e a sua estrutura é descrita como sendo:

- Quanto a sua natureza – consiste em um estudo de natureza aplicada que busca desenvolver conhecimentos para aplicações práticas a partir da identificação de um problema, o qual buscou soluções para poluentes de farmacos em efluentes líquidos e sólidos, determinando os meios pelos quais se pode desenvolver e aprimorar produtos, processos ou sistemas, com vistas à satisfação de uma necessidade específica e reconhecida;
- Quanto aos objetivos – a pesquisa pode ser classificada como exploratória, uma vez que a partir da identificação da situação problema da indústria foi elaborada uma série de correlações entre diferentes conceitos para aplicar via análises laboratoriais, testes e simulações para a solução do mesmo, buscando determinar diferentes condições experimentais para se atingir resultados esperados;
- Quanto a Abordagem – a pesquisa seguiu uma abordagem combinada, uma vez que traz tantas aplicações quantitativas, devido às aplicações de metodologia experimental, seguida de uma abordagem qualitativa devido a correlação conceitual entre a identificação do problema a ser trabalhado e os parâmetros estruturados para se atingir aos objetivos propostos.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Carbonosos da Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP) no campus de Santa Bárbara d'Oeste.

As etapas do desenvolvimento experimental foram realizadas conforme o esquema apresentado na Figura 14:

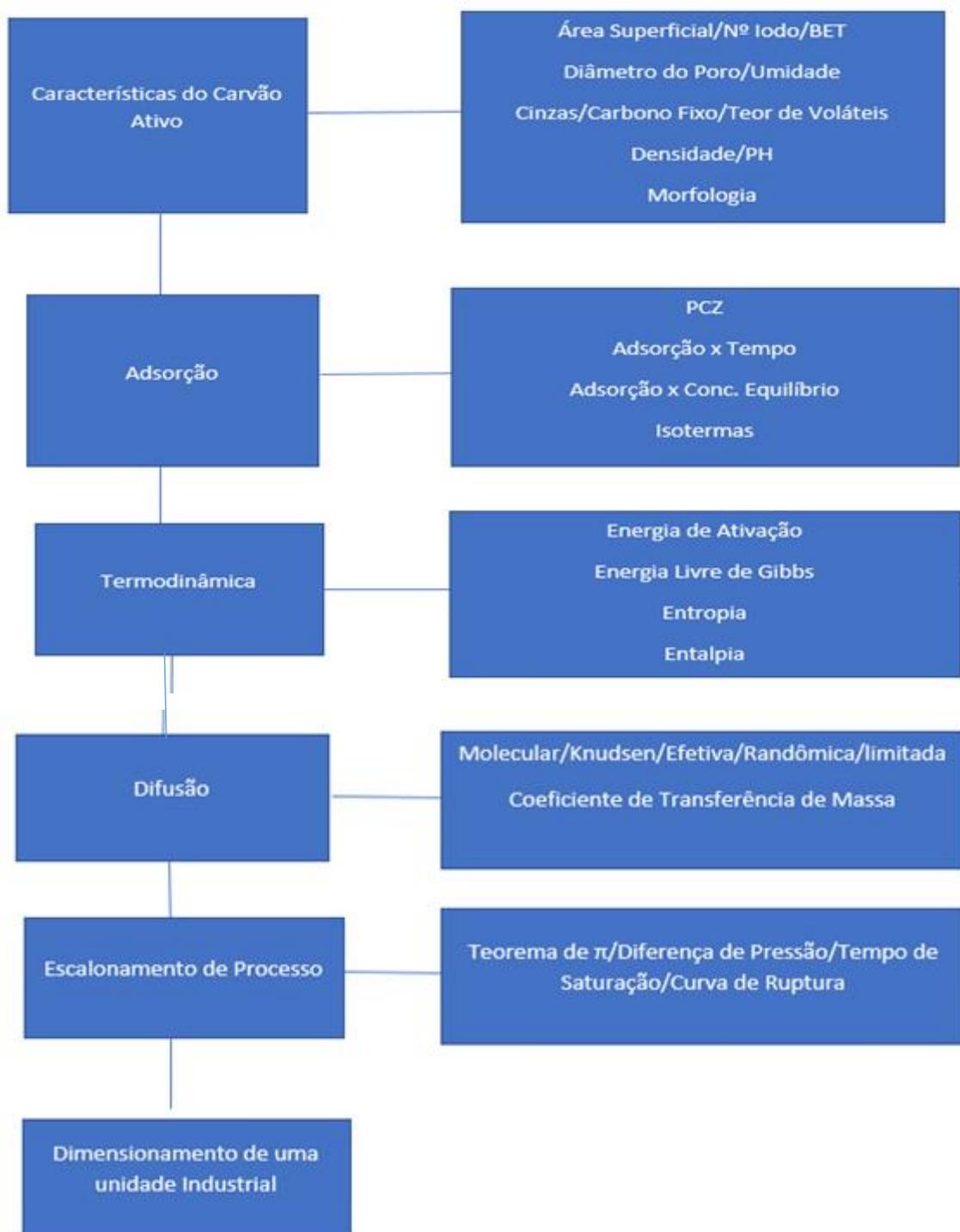


Figura 14. Esquema do Desenvolvimento Experimental

A partir do delineamento dos conceitos com base no referencial teórico, as temáticas centrais da presente pesquisa foram delimitadas, visando atender aos objetivos

propostos. Assim, iniciou-se a estruturação da análise experimental e definição dos parâmetros do estudo a ser realizado.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Foram empregadas amostras de carvão ativo granular, derivado de casca de coco verde e que foram fornecidas pela Indústria Química Carbomafra® S.A. (Curitiba-Brasil). As amostras foram caracterizadas quanto os aspectos físicos e químicos (diâmetro dos poros, área superficial, número de iodo, cinzas, umidade, massa específica, pH, carbono fixo, microscopia eletrônica de varredura e determinação do ponto de carga zero).

A amostra do EE2 (17 α ethinylestradiol) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Munique-Alemanha) com 98% de pureza, sendo utilizado para determinar a curva padrão analítica, simulação da contaminação da água, determinação do ponto de carga zero, cinética e termoquímica na adsorção, curva de ruptura e curva de saturação do carvão ativo.

4.1 Metodos de Análises do CAG

4.1.1 Análise Química Imediata

Os procedimentos utilizados para análise química imediata foram realizados segundo as normas ASTM D-1762-64 e ABNT NBR 8112/83.

O teor de voláteis, 1 g de CAG em mufla por 950°C por 33 minutos, o calculo é realizado pela diferença entre massa inicial e a massa final em relação a massa inicial.

Teor de cinzas, 1 g de CAG em mufla 600°C por 6 horas, o calculo é realizado pela diferença entre a massa inicial e a massa final em relação a massa inicial.

Teor de carbono fixo, e a diferença entre a 100% e o tero percentual das cinzas e o teor de volaties.

4.1.2 Diâmetro do Poro e da Área Superficial do Carvão Ativo

As amostras foram submetidas a ensaios de adsorção com nitrogênio gasoso para medidas de área superficial específica (ASE) e porosidade em equipamento Autosorb Quantachrome, o qual é composto por um sistema de adsorção automatizado que fornece dados de equilíbrio de adsorção e dessorção. As amostras de carvão ativo inseridos em uma célula previamente calibrada e desgaseificada por 3 h a 150°C antes de cada ensaio. As medidas de área superficial específica e porosidade foram baseadas nos princípios de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente.

4.1.3 Diâmetro da Partícula do Carvão Ativo

O processo é realizado de acordo com a norma ASTM C- 136 por peneiramento em uma máquina vibratória modelo “T” com um conjunto de peneiras da serie Tyler (6 a 35 mesh no formato circular em aço inox e 2” de altura) ambas da marca Produtest. Coloca-se 10 g de carvão ativo na peneira superior e são vibradas por 15 minutos (frequência 8), posteriormente o material de cada peneira é pesado em balança analítica. O diâmetro médio foi calculado pela equação do diâmetro de Sauter, conforme equação:

$$D_s = \frac{1}{\sum \Delta X / D_p} \quad (77)$$

ΔX = Fração mássica

D_p = Diâmetro médio

4.1.4 Número de Iodo do CAG

O numero de iodo está relacionado à adsorção de moléculas de pequena massa molecular, sendo utilizado como indicador da capacidade adsortiva do carvão ativo. O ensaio foi realizado segundo a norma AWWA B 600/78, sendo que o ensaio se baseia na obtenção da quantidade, em miligramas, de iodo removido, por meio da adsorção, em 1g de carvão ativo.

4.1.5 Densidade Real do Carvão.

A densidade real corresponde ao volume real que o CAG ocupa, não levando em consideração sua porosidade. A medida é realizada por picnometro Quanta Chrome Instruments (modelo Ultrapyc 1200 c UPY- 31, Boyton Beach, FL., USA.) pelo método ASTM D 2854/70.

4.1.6 Umidade do Carvão.

A metodologia do teor de umidade seguiu a recomendação da ABNT MB-3414 /1991. O procedimento consistiu em evaporar a umidade presente nas amostras em estufa a 130°C, durante 3 horas, esfriar a amostra em dessecador e verificar o peso.

4.1.7 Cinzas do Carvão.

O procedimento consistiu na carbonização da matéria orgânica em bico de Bunsen da amostra e em seguida na incineração em mufla a 650°C por 24 horas, conforme recomendação da ASTM D2866-94.

4.1.8 Morfologia do Carvão Ativo.

A morfologia do carvão ativo foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura pelo equipamento JEOL (model JSM- 63660 CV, Tokio-Japan), empregando tensão 25 Kv. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, coberta com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050).

4.1.9 Curva Analítica.

Apartir de uma solução estoque na concentração de EE2 de 3,2 mg. L⁻¹, foram realizados as diluições a 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, que foram mantidas em contato com 30 ml de solução e 0,3g de carvão ativo, formando uma suspensão, por um tempo de 30 min. Após este periodo a suspensão foi filtrada para separação do carvão ativo, posteriormente foram submetidas a cromatografia líquida de alta eficiência HPLC para encontrar as concentrações adsorvidas no carvão ativo.

A corrida cromatográfica foi descrita por Unruh (2011) com injeção de 30 µL, a eluição deve ser utilizada com fase móvel composta por 70% (v/v) de acetonitrila e 30% (v/v)

de água ultrapura, a uma taxa de fluxo de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com duração total de 7 min. O tempo de eluição característico para o EE2 foi identificado como aproximadamente $2,590 \pm 0,002$ min.

4.1.10 Adsorção do EE2 e o Tempo.

Apartir de uma solução estoque na concentração de EE2 com $3,2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram preparadas amostras com 30 ml de solução e 0,3g de carvão ativo mantidas na temperatura de teste (20°C e 30°C) em incubadora e sob agitação orbital a 150rpm.

As amostras foram retiradas com 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 20 e 30 minutos, após este período a suspensão foi filtrada (Millipore com porosidade $0,45\text{ }\mu\text{m}$) para separação do carvão ativo, posteriormente foram submetidas a cromatografia líquida de alta eficiência HPLC para encontrar as concentrações adsorvidas (concentração inicial – concentração final), conforme descrito em 3.1.7.

4.1.11 Concentração de Equilíbrio do EE2.

Apartir de uma solução estoque na concentração de EE2 de $3,2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, foram realizadas as diluições para alcançar as seguintes concentrações 0,64, 1,28, 1,92, 2,56 e 3,20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que foram preparadas com 30 ml de solução e 0,3g de carvão ativo por um tempo de 30 min., após este período a suspensão foi filtrada (Millipore com porosidade $0,45\text{ }\mu\text{m}$) para separação do carvão ativo, posteriormente foram submetidas a cromatografia HPLC para encontrar as concentrações adsorvidas no carvão ativo (concentração inicial – concentração final).

4.1.12 Curva de Ruptura.

A determinação da curva de ruptura foi realizada pela passagem da solução de EE2 ($3,2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na coluna de leito fixo (Figura 15) recheada com carvão ativo (1,1431 g) e com controle de vazão por uma bomba peristáltica- Tecnal ($55\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

As amostras foram retiradas nos seguintes tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 180, 240 e 300 min. Após este período a solução foi filtrada (Millipore com porosidade $0,45\text{ }\mu\text{m}$) para separação de alguma impureza de carvão ativo, posteriormente foram submetidas a cromatografia líquida de alta eficiência HPLC para encontrar as concentrações adsorvidas no carvão ativo.

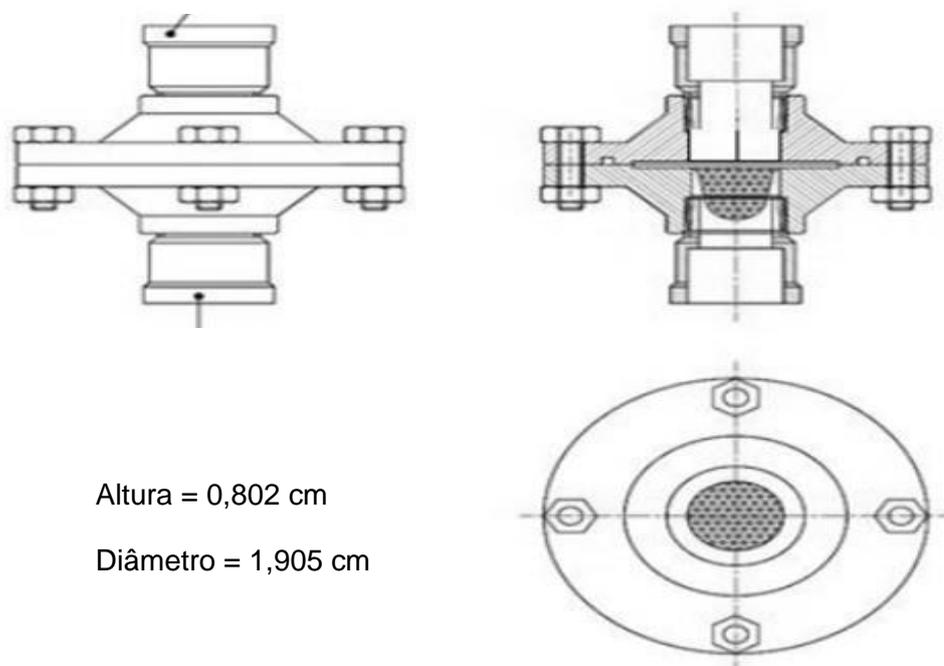


Figura 15- Coluna Piloto de Adsorção (Plens, 2017).

4.1.13 Ponto de Carga Zero.

O método consiste em adicionar 1g de adsorvente em 20 ml de solução aquosa de NaCl 0,1 mol. L⁻¹, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 e 12), ajustados com HCl ou NaOH 0,1 mol. L⁻¹(ROBLES e MOLINA *et al.*,2014).

Após 24h de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 100 rpm, a 25°C, as soluções são filtradas e o pH da solução final anotado.

4.1.14 Análise Estatística

As análises foram realizadas em triplicata para pH_{PCZ}, adsorção de EE2 em função do tempo, concentração de equilíbrio e determinação da curva de ruptura.

Os valores obtidos foram utilizados para determinar os parâmetros de adsorção. Na modelagem foi utilizado o programa computacional STATISTICA® 10.0, sendo obtido os parâmetros através de regressão não linear do programa computacional de 2011.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da capacidade do carvão ativo de remover o EE2 foi realizada quanto as suas características físico-químicas, quanto a sua capacidade de adsorção, suas características de difusão do EE2 no fluido e no escalonamento do processo do piloto para um modelo industrial.

5.1 Características do Carvão Ativo

Os resultados da caracterização físico-química das amostras de CAG foram realizadas em triplicata.

O carvão ativado de casca de coco utilizado apresentou diâmetro médio de 1,8 nm, que corresponde à classe dos microporos, segundo classificação da IUPAC (1997). Ainda, a Tabela 4 mostra que a distribuição dos poros do CAG é constituída por 94% de microporos ($d < 2\text{nm}$) e 6% de mesoporos ($2 < d < 50\text{ nm}$).

A ASE do CAG atingiu $1.184\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, que é compatível aos carvões ativados microporosos, produzidos comercialmente, indicando ser apropriado para adsorver $2,92\cdot 10^{21}$ moléculas de EE2, que possui área de $40,5\text{ \AA}^2$.

O CAG apresentou índice de iodo de $950 \pm 50\text{ mg de I por g de CAG}$; indicando também ser um material com potencial para atuar como adsorvente, pois valores superiores a $900\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ são considerados bons adsorventes.

O teor de carbono fixo de 80% está dentro dos valores comerciais encontrados comercialmente, bem como os valores da umidade (11%), teor de voláteis (19%) e cinzas (1,1%).

Tabela 4. Propriedades Físico-Químicas do CAG

Características do Carvão Ativo	Valores
Nº de Iodo (mg I ₂ /mg carvão)	950 ± 50
Teor de Umidade (%)	11 ± 0,4
Teor de Cinzas (%)	1,1 ± 0,5
Teor de Carbono Fixo (%)	80 ± 1,2
Teor de Voláteis (%)	19 ± 0,8
Densidade aparente (g/cm ³)	0,50 ± 0,05
pH	Alcalino
Diâmetro médio dos poros (nm)	1,8
ASE _{total} (m ² . g ⁻¹)	1.184
ASE _{micro} (m ² . g ⁻¹)	1.113 (94%)
ASE _{meso} (m ² . g ⁻¹)	71 (6%)
ASE _{macro} (m ² . g ⁻¹)	–

A morfologia das amostras de CAG é mostrada na Figura 16, por meio das micrografias (MEV).

A estrutura morfológica é compacta e com sólidos celulósicos fibrosos, característica de matérias primas derivadas de biomassa, em que o processo de pirólise e de ativação física produzem modificações na estrutura e proporcionam o surgimento de poros na forma de pequenas cavidades, devido a eliminação dos componentes voláteis da matriz carbonosa.

A figura 16 demonstra que as fotos no item f apresentam os poros cilíndricos, as imagens c e d mostram grande quantidade de poros e as fotos a com b mostram que os poros são uniformes. As ampliações das microfotografias (1 a 500 µm) do MEV e as análises BET demonstram que o CAG apresenta uma grande quantidade de poros

uniformes no formato cilíndrico do tipo fenda e grande área superficial ($1184 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$) para adsorção do EE2.

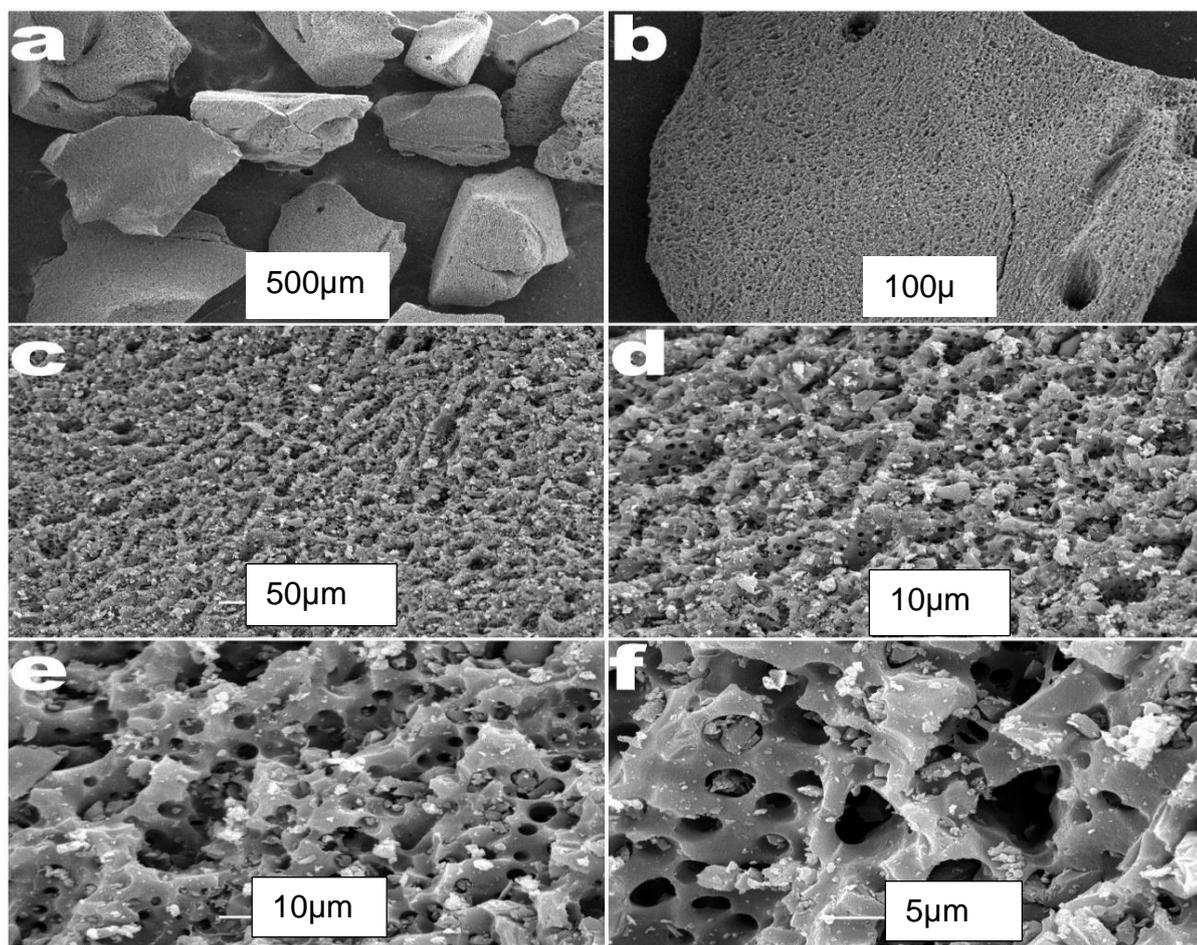


Figura 16. Microscopia Eletrônica de Varredura do CAG.

5.2 Determinação da Carga Elétrica do CAG (ponto de carga zero)

A Figura 17 mostra a evolução do PH_{final} em relação ao $\text{PH}_{\text{inicial}}$, em que o pH_{pcz} do CAG ocorreu em $\text{pH} = 8,0$ obtido pela formação do patamar. Os valores de pH dos efluentes inferiores ao pH_{pcz} , então o CAG fica com a sua superfície carregada positivamente; ou quando o pH do efluente for maior do que o pH_{pcz} , então o CA fica carregado negativamente.

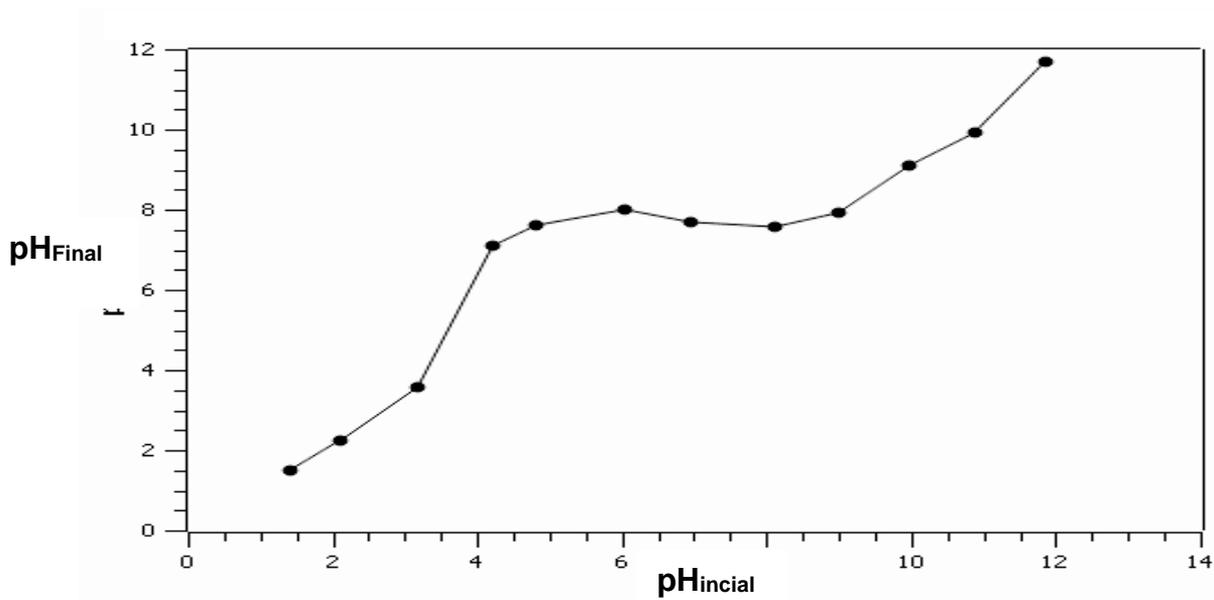


Figura 17. Ponto de Carga Zero em CAG.

O hormônio do EE2 apresenta cargas elétricas negativas devido as interações eletrostáticas do tipo dipolo-dipolo, conhecidas como empilhamento- π , as quais são resultados da aproximação espacial de um sistema aromático rico em elétrons com espécies catiônicas.

5.3 Adsorção do EE2 em CAG

A Figura 18 mostra a evolução da remoção do EE2 em CAG, confirmando que a variação na concentração de adsorção é dependente do tempo de contato e da temperatura da solução.

O tempo de contato fornece a intensidade de adsorção do EE2 no CAG, mostrando, por exemplo, que a remoção de 75% da concentração inicial ocorreu em 10 minutos e, por outro lado, mostrou que foram necessários 30 min para atingir adsorção de 95%.

Além disso, confirmando o fato da influência da temperatura na remoção do EE2, os resultados mostraram que a 20°C a eficiência é 10,5% superior à temperatura de 30°C, quando mantidos em contato durante 30 min.

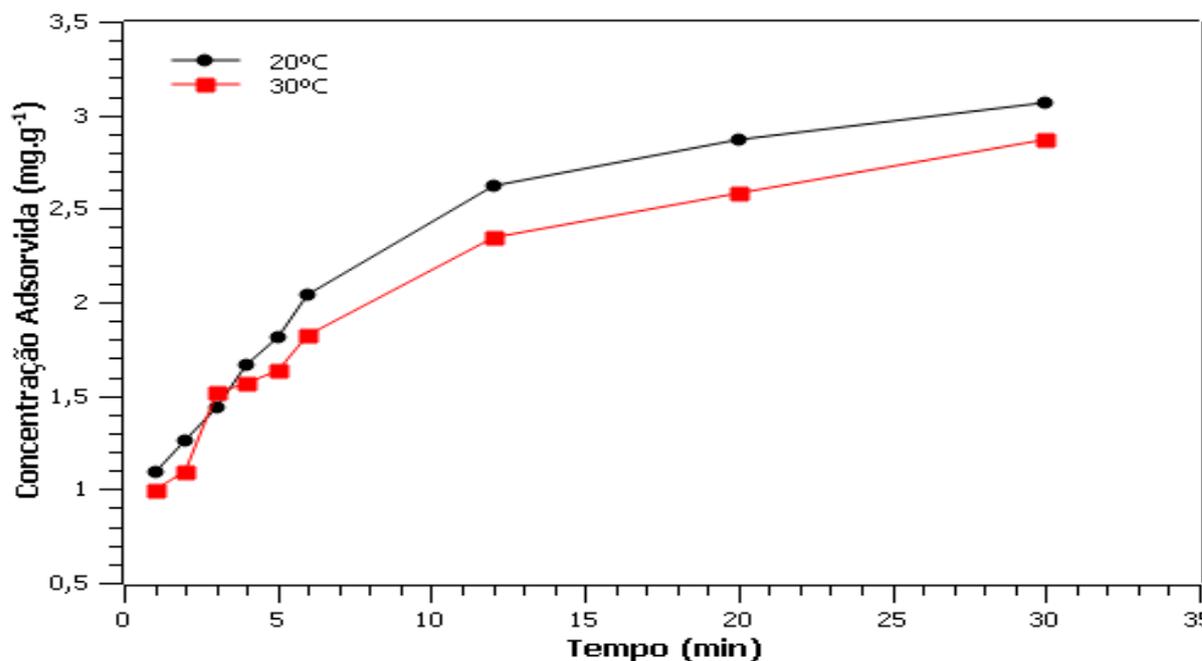


Figura 18. Evolução da remoção de EE2 em CAG.

A quantidade de substância adsorvida na superfície do CAG decresce com aumento da temperatura, pois em geral os processos de adsorção são exotérmicos (CIOLA, 1981).

A partir do conhecimento da energia de ativação na temperatura de 20°C foi calculada a capacidade de adsorção a 10°C, conforme equação 28, para verificarmos se o abaixamento da temperatura provoca alteração na capacidade de adsorção do EE2, porém os valores encontrados são iguais para 10°C e 20°C, demonstrando que ocorreu crescimento na adsorção de 30°C para 20°C e o mesmo não ocorreu para 10°C.

Assim, a adsorção final com 95% de remoção do EE2, partindo-se de uma concentração inicial considerada alta, devido ser o limite da solubilidade do EE2 em água (3,2 mg. L⁻¹), mostra que o CAG é um material adsorvente promissor para aplicação, em nível industrial.

5.4 Termodinâmica

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorbato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente.

A combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich são conhecidos como modelo de Sips, representados pela equação 6, que foi usada como base para os cálculos da quantidade de EE2 adsorvida.

A determinação da quantidade adsorvida de EE2 (Q_{eq}) em função de concentrações de equilíbrio (C_{eq}) foi realizada em diferentes temperaturas (20°C e 30°C), conforme a tabela 5.

Tabela 5. Concentração de equilíbrio (C_{eq}) e a quantidade de adsorção de EE2 (Q_{eq}) em CAG e em função da temperatura.

C_{eq} (mg. L ⁻¹)	Q_{eq} (mg. g ⁻¹)	
	20°C	30°C
0,64	0,408566	0,352454
1,28	0,974956	0,844003
1,92	1,621436	1,406549
2,56	2,322607	2,020728
3,20	3,077092	2,676332

A partir dos dados obtidos nos experimentos de C_{eq} e Q_{eq} , foram aplicados os dados no software SciDAVIs (Versão 0.2.4, 2010) e com uso do algoritmo Levenberg Marquart Escalado com tolerância de 0,0001 foram obtidas 338 interações e gerou equações em função das temperaturas conforme demonstrada na Figura 19.

O método de Levenberg Marquat apresenta o melhor ajuste para um conjunto de dados de tal modo que a soma dos quadrados das distâncias (tomadas na vertical) entre o modelo (curva ajustada) e cada um dos pontos dados seja a menor possível.

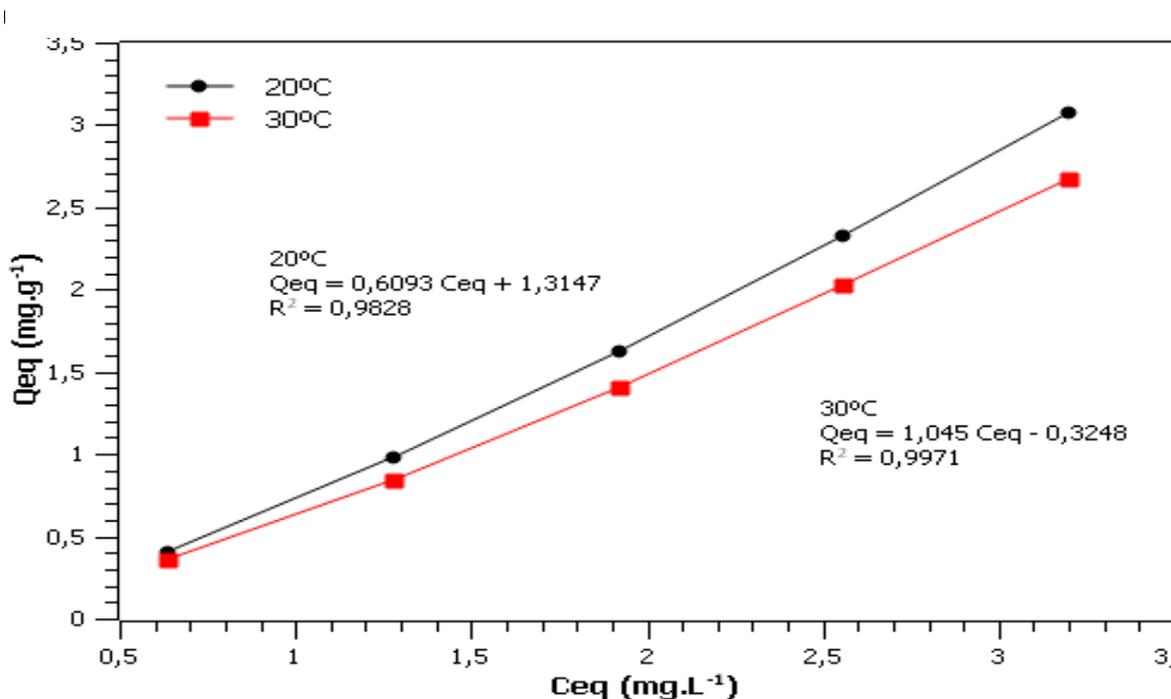


Figura 19. Concentração de Equilíbrio (C_{eq}) e a Quantidade Adsorvida (Q_{eq}).

O valor do fator de heterogeneidade foi superior a um, no presente trabalho foi encontrado $n = 1,26$; e mostrou que a isoterma apresenta uma convergência positiva e segue o modelo de Freundlich.

A remoção do EE2 a 20°C apresenta uma eficiência de 13,3% superior à temperatura de 30°C, quando mantidos em contato com uma concentração de equilíbrio.

Para obter os dados termoquímicos a partir dos dados cinéticos foi calculado a constante de velocidade da adsorção (K), obtida a partir das equações linearizadas 22 e 29, de forma, que a relação entre t/q_t e t deve fornecer uma reta cujo coeficiente angular permite o cálculo de q_e e cujo intercepto no eixo das ordenadas fornece a constante da velocidade K . Assim, construindo-se uma curva de t/q_t e t , a partir da tabela 6, o coeficiente angular será numericamente igual a $1/q_e$ e o intercepto com o eixo y (coeficiente linear) será numericamente igual a $\frac{1}{q_e^2 \cdot K}$, fornecendo a constante da velocidade K .

Tabela 6. Relação entre t/q_t e o tempo

Tempo (s)	t/q_t (20°C)	t/q_t (30°C)
60	55,0459	55,0459
120	121,2121	95,2381
180	118,4211	125,000
240	152,8662	144,5783
300	184,0491	165,7459
360	197,8022	176,4706
720	306,3830	274,8092
1200	465,1163	418,1185
1800	627,1777	586,3192

A Figura 20 mostra a evolução da capacidade de adsorção do EE2 no carvão ativo de casca de coco que apresenta aumento com o decorrer do tempo.

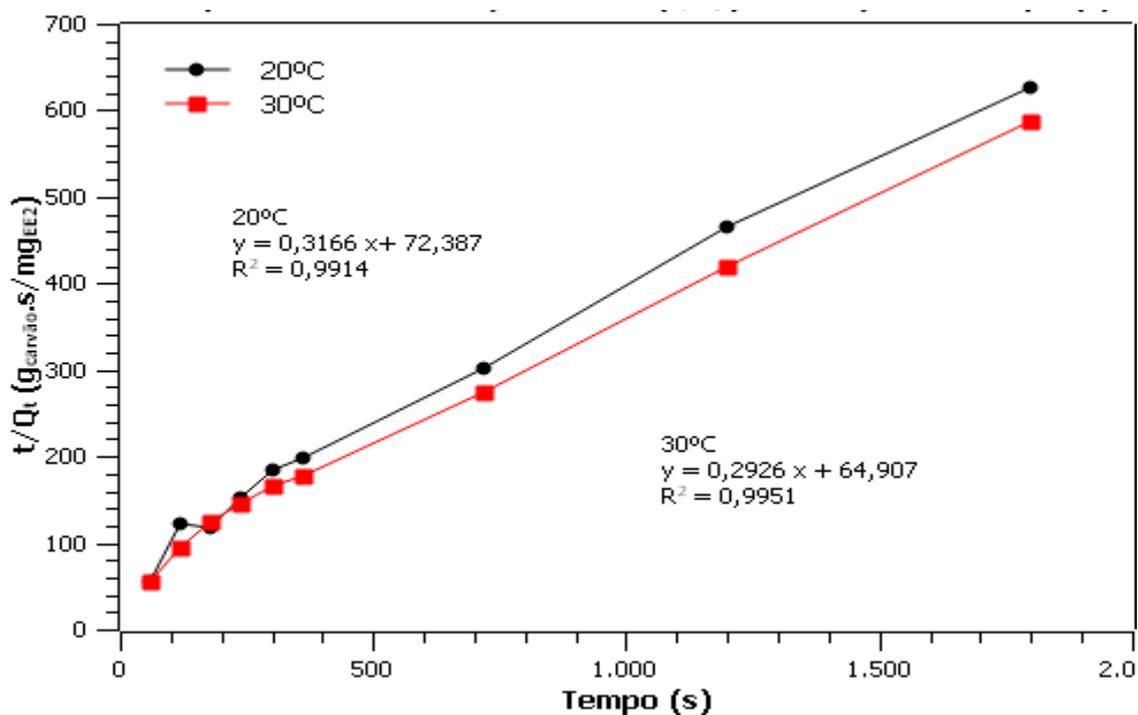


Figura 20. Capacidade de adsorção do EE2 (t/Q_t) em função do tempo (t).

A partir das equações obtidas na figura 20 foram calculados os valores da velocidade de reação (K) conforme demonstra a tabela 7.

Tabela 7. Determinação de K a partir do coeficiente linear t/q_t e t

Temperatura (K)	K	Ln K	1/T
293,15	$1,38 \cdot 10^{-3}$	-6,5857	0,0034
303,15	$1,32 \cdot 10^{-3}$	-6,6301	0,0033

A figura 21 mostra o comportamento da energia de ativação a partir da constante K, utilizando o coeficiente linear na relação entre $1/T$ x Ln K .

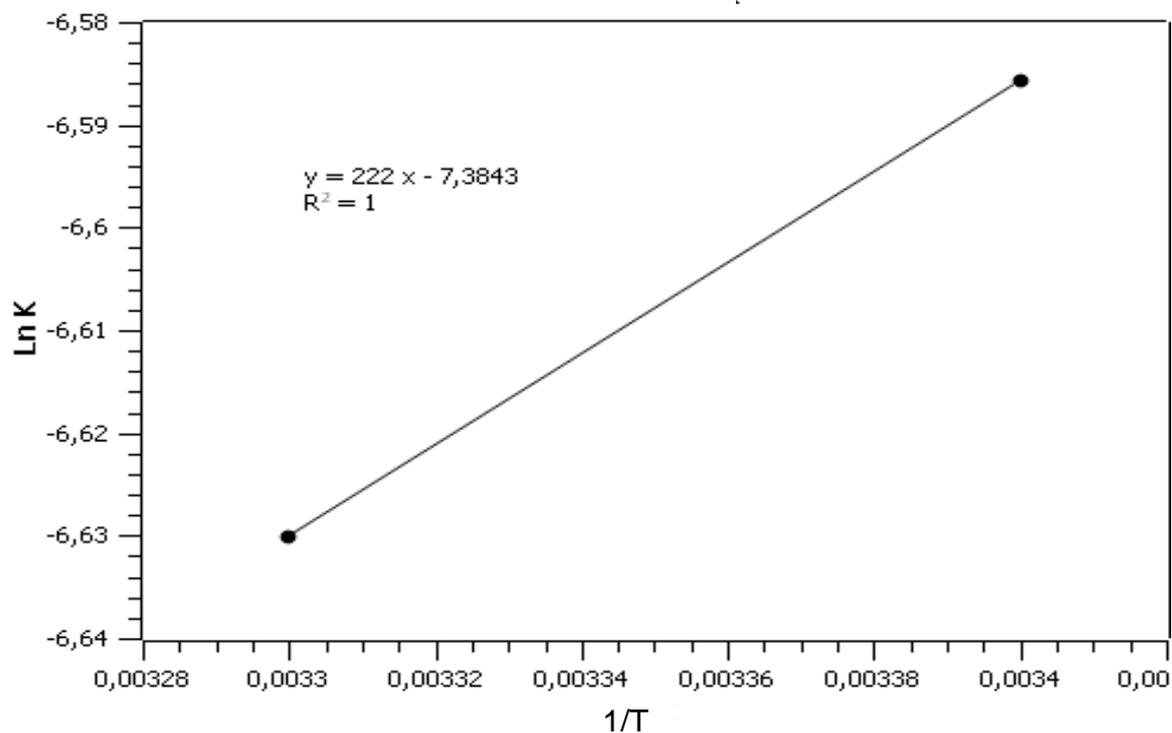


Figura 21. Determinação da Constante de Arrhenius ($1/T$ e o Ln K).

Os resultados termoquímicos foram obtidos a partir dos dados cinéticos da constante da velocidade da adsorção (K) e da constante de Arrhenius (A), sendo que A fornece o fator de frequência da adsorção, conforme mostra na tabela 8, com destaque para:

- A energia cinética mínima (E_a) para ocorrer a adsorção do EE2 no carvão ativo é de 20,93 a 21,75 KJ/mol.K.
- A energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G = -16,05$ a $-16,60$ KJ/mol) e indica que a adsorção ocorre de forma espontânea.
- A entalpia é negativa ($\Delta H = -33,93$ a $-35,12$ KJ/mol) e demonstra que ocorre liberação de energia na adsorção (reação exotérmica).
- A intensidade da entalpia (< 50 KJ/mol) indica que a reação ocorre por fisissorção segundo KRALIK (2014).

Tabela 8. Termoquímica em Função dos Dados Cinéticos

			Equação	Unidades	20°C	30°C
Energia de ativação	E_a	23		$\frac{KJ}{mol.K}$	20,93	21,75
Energia Livre de Gibbs	ΔG	30		$\frac{KJ}{mol}$	-16,05	-16,60
Entropia	ΔS	32		$J/mol.K$	-61,11	-61,11
Entalpia	ΔH	32		KJ/mol	-33,93	-35,12KJ

Segundo NETZ e ORTEGA (2014) para que o processo adsorção seja efetivo a temperatura do fluido (283,15 e 293,15K) deve ser inferior a relação $\frac{\Delta H}{\Delta S}$ (574,79 K). Assim os valores encontrados no experimento estão dentro desta relação e indicam que estão ocorrendo a adsorção do EE2 no carvão ativo de casca de coco.

Os dados termoquímicos indicam que a adsorção do EE2 no carvão ativo de casca de coco verde ocorreu por fisissorção, com uma reação exotérmica e de forma espontânea.

5.5 Difusão e Fluxo de Massa do EE2 em CAG

A adsorção do EE2 na superfície do CAG é conduzida pela passagem da solução na coluna de leito fixo e a sua difusão pode ser medida pela somatória das seguintes formas:

- Molecular, quando o EE2 se movimenta na solução sem colidir-se com a superfície do CAG;
- Knudsen, que utiliza a colisão do EE2 com a parede do poro;
- Efetiva, que é a soma da molecular com Knudsen;
- Randômica, devido a travessia tortuosa;
- Limitada, os poros com estreitos capilares preenchidos com solvente.

A difusão molecular foi calculada por Wilke e Chang para soluções infinitamente diluídas, por meio da equação 10:

$$\frac{D_{EE2,H_2O} \cdot m_{H_2O}}{T} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (F_{H_2O} \cdot MW_{H_2O})^{1/2}}{V_{EE2}^{0.6}}$$

Em que:

D_{EE2,H_2O} = Difusividade do EE2 no solvente ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

μ_{H_2O} = 0,8903 cP;

T = 298,15 K;

ϕ_{H_2O} = 2,25;

MW_{H_2O} = 18, 01528 g.mol⁻¹;

V_m = Volume molar do soluto na temperatura normal de ebulição ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), calculado conforme equação 11.

$$V_{EE2} = [(20 \times F_c) + (24 \times F_H) + (2 \times F_o)] - [4 \times F_{benzene \ ring}]$$

$$V_{EE2} = [(20 \times 14.8) + (24 \times 3.7) + (2 \times 7.4)] - [4 \times 15] = 339.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$D_{EE2,H_2O} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (F_{H_2O} \cdot MW_{H_2O})^{1/2} \cdot T}{V_{EE2}^{0.6} \cdot m_{H_2O}} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (2.26 \cdot 18.01528)^{1/2} \cdot 298.15}{(339.6)^{0.6} \cdot 0.8903} = 4.791 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

A difusão de Knudsen foi estimada conforme equação 12:

$$D_{ab,k} = 4850 \times d_{poro} \times \sqrt{\frac{T}{M_{soluto}}}$$

Em que:

$D_{ab,k}$ = difusividade do soluto por Knudsen ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

$d_{poro} = 1,775 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$;

$T = 298,15 \text{ K}$;

$M_{soluto} = 296,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$D_{ab,K} = 8,634 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

A difusividade efetiva foi determinada conforme equação 13:

$$\frac{1}{D_{ab,eff}} = \frac{1}{D_{ab,H_2O}} + \frac{1}{D_{ab,K}}$$

Em que:

$D_{ab,eff}$ = difusividade efetiva ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

$D_{ab,H_2O} = 4,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

$D_{ab,k} = 8,64 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$D_{ab,eff} = 4,765 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A coeficiente de difusão efetivo randomico em poros aleatórios pela equação 14:

$$D'_{ab,eff} = \varepsilon^2 \times D_{ab,eff}$$

Em que:

$$\varepsilon = 0,7;$$

$$D_{ab,eff} = 4,765 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D'_{ab,eff} = 2,539 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

A difusão limitada é dada para corrigir os poros cheios com solvente calculada conforme a equação 19:

$$D_{ab} = D'_{ab,eff} \times F_1(\varphi) \times F_2(\varphi)$$

Para $0 \leq \varphi \leq 1,0$, em que:

$$F_1(\varphi) = \frac{\pi \times (d_{poro} - d_{soluto})^2}{\pi \times d_{poro}^2} = (1 - \varphi)^2 = 0,6363$$

Para $0 \leq \varphi \leq 0,6$, em que:

$$F_2(\varphi) = 1 - 2,104 \times \varphi + 2,090 \times \varphi^3 - 0,950 \times \varphi^5 = 0,5913$$

Em que:

$$\varphi = \frac{d_{soluto}}{d_{poro}} = 0,2023$$

$$d_{soluto} = 0,3590 \times 10^{-7} \text{ cm};$$

$$d_{poro} = 1,775 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

$$D_{EE2,H2O} = 9,553 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

O fluxo de massa, ou seja, a quantidade em gramas do EE2 adsorvida no CAG por cada cm de penetração na coluna, por unidade de tempo (segundos) pode ser calculado a partir da equação 20 :

$$N = K_c \cdot \Delta C_{EE2}$$

Sendo K_c o coeficiente de transferência de massa ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) e o ΔC_{EE2} a diferença de concentração (inicial – final= 3,077092 g).

O K_c foi obtido pelo número de Sherwood, equação 21, para um escoamento do fluido na forma laminar ($Reynold < 2,0 \times 10^5$):

$$Sh = \frac{K_c D}{D_{EE2,H2O}}$$

Em que:

K_c = coeficiente de transferência de massa ($cm \cdot s^{-1}$);

D = diâmetro da coluna = 8,3 cm;

$D_{EE2,H2O} = 9,553 \times 10^{-7} cm^2 \cdot s^{-1}$;

$Sh = 2143,7$

$K_c = 2,4673 \times 10^{-4} cm \cdot s^{-1}$

O fluxo de massa (N) foi de $7,5919 \times 10^{-4} g \cdot cm \cdot s^{-1}$

A difusão do EE2 no CAG encontra a soma das resistências físicas como a molecular ($10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$), a de Knudsen que são as colisões com a parede do poro ($10^{-4} cm^2 \cdot s^{-1}$) e a dos poros randômicos que são as tortuosidades ($10^{-7} cm^2 \cdot s^{-1}$) e a limitada que é a presença dos capilares cheios do solvente ($10^{-7} cm^2 \cdot s^{-1}$) as quais somadas apresentam-se na ordem de 10^{-6} a $10^{-7} cm^2 \cdot s^{-1}$ que são valores próximos dos comerciais.

O fluxo de massa indica uma adsorção eficiente do EE2 no CAG, pois os comerciais estão na ordem de $10^{-5} g \cdot cm \cdot s^{-1}$ enquanto o encontrado no experimento foi na ordem de $10^{-4} g \cdot cm \cdot s^{-1}$.

5.6 Modelo para Escalonamento em Coluna de Adsorção em Leito Fixo.

Os resultados experimentais de adsorção obtidos em laboratório foram empregados para o escalonamento do processo, agora, para dimensões industriais. Inicialmente, destaca-se que na comparação entre o protótipo e o modelo, ambos devem ser fisicamente semelhantes quanto a sua geometria, a cinemática e a dinâmica. O primeiro passo é selecionar um sistema de dimensões primárias, na forma de uma

escolha é arbitrária, utilizando: comprimento (L), tempo (t), temperatura (T) e massa (M).

Emprega-se o teorema dos π de Buckingham, no sentido de determinar o número de grupos adimensionais independentes e necessários para obter uma relação que permite descrever matematicamente o fenômeno físico. Além disso, os valores encontrados nas equações adimensionais foram seguidos em todo o escalonamento, para que o produto obtido no equipamento em escala industrial seja semelhante ao obtido em laboratório.

5.6.1 Teorema dos π de Buckingham

O número de variáveis adimensionais foi determinado por meio do método de Buckingham de agrupamentos de variáveis, conforme equação 38, em que:

$$k = n - m$$

sendo:

$$n = 6 \text{ (nº de variáveis)}$$

$$m = 3 \text{ (nº de dimensões)}$$

Logo, tem-se: 3 grupos adimensionais (π)

Adicionalmente, a Tabela 9 mostra as principais variáveis empregadas no processo de escalonamento, acompanhadas dos respectivos símbolos e dimensões.

A partir da Tabela 9, foram escolhidas as seguintes variáveis de base: D_{AB} , ρ e D e expressas na forma das constantes, determinadas pelo teorema dos π de Buckingham, conforme equações 39, 40 e 41 respectivamente:

$$\pi_1 = D_{AB}^a \rho^b D^c K_c$$

$$\pi_2 = D_{AB}^d \rho^e D^f \nu$$

$$\pi_3 = D_{AB}^g \rho^h D^i \mu$$

Tabela 9 - Dimensões das Variáveis de Processo
de Escoamento de um Fluido

Variável	Símbolo	Dimensões
Diâmetro	D	L
Massa Especifica Fluido	ρ	M.L ⁻³
Viscosidade do Fluido	μ	M.L ⁻¹ .t ⁻¹
Velocidade do Fluido	v	L.t ⁻¹
Difusividade do Fluido	D _{AB}	L ² .t ⁻¹
Coefficiente de Tran. Massa	K _c	L.t ⁻¹

Escrevendo π na forma adimensional conforme a equação 42:

$$\pi_1 = D_{AB}^a \rho^b D^c K_c = \left(\frac{L^2}{t}\right)^a \frac{M^b}{L^3} L^c (L/t)$$

Equalizando os expoentes das dimensões em ambos os lados da equação, foram obtidos:

$$\text{Para: L} \quad 0 = 2a - 3b + c + 1$$

$$\text{Para: T} \quad 0 = -a - 1$$

$$\text{Para: M} \quad 0 = b$$

Assim, a solução dessas equações para os três expoentes não conhecidos, correspondem aos valores:

$$a = -1$$

$$b = 0$$

$$c = 1$$

De modo que a primeira constante π de Buckingham foi simplificada da seguinte forma conforme equação 39:

$$\pi_1 = \frac{K_c D}{D_{AB}} = Nu_{AB} \quad \text{ou} \quad Sh$$

Portanto, de forma semelhante os outros grupos foram determinados conforme equações 40 e 41 respectivamente:

$$\pi_2 = \frac{D_v}{D_{AB}}$$

$$\pi_3 = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} = S_c$$

A partir das constantes π de Buckingham (π_2 e π_3) foi determinado o número de Reynolds (R_e), da seguinte forma conforme equação 51:

$$\frac{\pi_2}{\pi_3} = \frac{D.v.\rho}{\mu} = R_e$$

Também, o resultado da análise dimensional da transferência de massa sob convecção forçada em um duto circular pode ser relacionado na forma (WELTY et al., 2017):

$$Nu_{AB} = f(R_e, S_c) \quad e$$

$$Nu_{TC} = f(R_e, P_r)$$

Em que: R_e = número de Reynolds, P_r = número de Prandtl e S_c = número de Schmidt.

Usando os valores das variáveis (Tabela 9) e substituindo nas equações foram obtidos os valores das constantes R_e , P_r e S_c .

Tabela 10- Variáveis de Processo

Variável	Valor
D	1,905 cm
ρ	0,997 g.cm ⁻³
μ	8,903 10 ⁻³ g.cm ⁻¹ .s ⁻¹
v	0,3126 cm.s ⁻¹
D_{AB}	9,553 10 ⁻⁷ cm ² . s ⁻¹
K_c	1,075 10 ⁻³ cm ² .s ⁻¹

$$Re = 66,69$$

$$Sc = 0,935$$

$$Sh = 2143,7$$

Assim, os valores das constantes indicam que o fluxo é laminar ($Re = 66,69$), a difusão molecular de movimento e semelhante ao da massa ($Sc = 0,935$) e que a transferência de massa convectiva é maior que a difusiva ($Sh = 2143,7$).

5.6.2 Diferença de Pressão (ΔP)

A força motriz de uma filtração corresponde à diferença de pressão e, nesse contexto, o processo de adsorção em materiais carbonosos ativados, como o CAG, segue as mesmas premissas. Assim, equação de Ergun, que é semi empírica, é válida para os regimes laminar e turbulento, conforme expressa a seguir conforme equação 68:

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{150 \mu v' (1-\varepsilon)^2}{D_p^2 \varepsilon^3 \phi_p^2} + 1,75 \frac{\rho (v')^2 (1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3 \phi_p}$$

Em que: ΔP = queda de pressão no leito;

ΔL = comprimento do leito = 0,802 cm;

μ = viscosidade do fluido = 0,008903 g. cm⁻¹. s⁻¹;

v' = velocidade superficial do fluido = 0,2348 cm. s⁻¹;

ε = porosidade ou fração de vazios = 0,73;

D_p = Diâmetro efetivo da partícula = 0,055 cm;

ϕ = Esfericidade da partícula = 0,87;

ρ = densidade do fluido = 0,997 g. cm⁻³.

O primeiro termo da equação de Ergun é predominantemente para o regime laminar, enquanto que o segundo termo tem maior importância para valores mais elevados de Reynolds, devido ao termo quadrático de velocidade superficial.

A diferença de pressão entre o fluido afluente e efluente deve ser mantida com o seguinte valor: $\Delta P = 27,0589 \text{ gf. cm}^2 = 2653,57 \text{ Pa} = 0,0262 \text{ atm}$.

A manutenção da pressão na filtração/adsorção permite a uniformidade da vazão do fluido, da sua velocidade e do tempo de contato com o CAG de forma a garantir os mesmos fenômenos físicos na adsorção do EE2.

5.6.3 Tempo de Saturação do Leito Fixo

O tempo de saturação da coluna foi estimado por meio da equação de Wheeler-Jonas, expressa pela equação 74 :

$$t_s = \frac{M \cdot W_e}{Q \cdot C_{in}} - \frac{W_e \cdot \rho_b}{K_v \cdot C_{in}} \ln\left(\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{out}}\right)$$

Em que: T_s = tempo de saturação (min);

M = Massa de carvão ativo = 1,143 g_{carvão};

W_e = capacidade de adsorção no equilíbrio = $3,05 \cdot 10^{-6} \text{ g}_{EE2} \cdot \text{g}_{carvão}^{-1}$;

Q = Fluxo Volumétrico = $55 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;

C_{in} = Concentração do EE2 na entrada = $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ g}_{EE2} \cdot \text{cm}^3$;

C_{out} = Concentração do EE2 na saída = $0,18 \cdot 10^{-6} \text{ g}_{EE2} \cdot \text{cm}^3$;

ρ_b = Densidade aparente do leito de carvão = $0,5346 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$;

K_v = Coeficiente global da taxa de adsorção = $5,20 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

A estimativa do coeficiente global da taxa de adsorção, K_v , foi calculado pelo modelo de WOOD (2003), de acordo com a equação 75:

$$K_v = 48 \cdot v_l^{0,75} \cdot d_p^{-1,5} \cdot \beta^{0,33}$$

Em que: $v_l = \text{velocidade linear} = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ cm. min}^{-1}$

$$\left(v_l = \frac{Q}{A} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{55}{5,09 \cdot 10^9} \frac{1}{0,73} = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ cm. min}^{-1} \right)$$

$d_p = \text{diâmetro médio da partícula de carvão} = 0,055 \text{ cm};$

$W_e = \text{capacidade de adsorção no equilíbrio} = 3,05 \cdot 10^{-6} \text{ g}_{\text{EE2}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1};$

$M_w = \text{Massa molar do EE2} = 296,6 \text{ g.mol}^{-1};$

$\beta = \text{Coeficiente de afinidade do EE2 e o carvão, conforme equação 76:}$

$$\beta = 0,0862 \cdot P_e^{0,75}$$

$P_e = \text{Polaribilidade molar} = 30,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\beta = 1,13$$

$$Kv = 48 \cdot v_l^{0,75} \cdot d_p^{-1,5} \cdot \beta^{0,33} = 5,20 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$t_s = 276,3134 \text{ min}$$

A equação do tempo de saturação de uma coluna de leito fixo usada por Wheeler-Jonas mostrou que o resultado foi de 276,3 min quando comparado ao resultado experimental (280 min) mostra que o modelo matemático pode ser usado com boa precisão.

5.6.4 Curva de Ruptura (*breakthrough*)

A curva de ruptura permite encontrar a eficiência da coluna de leito fixo. Assim a Figura 22 mostra a relação entre o volume de fluido e o seu Razão (C/Co), quando Razão atinge 0,5 ou 50% da concentração de EE2 retida no carvão ativo, o tempo para atingir este valor é chamado de tempo estequiométrico. As áreas antes do tempo estequiométrico e após o tempo estequiométrico as áreas da figura são iguais.

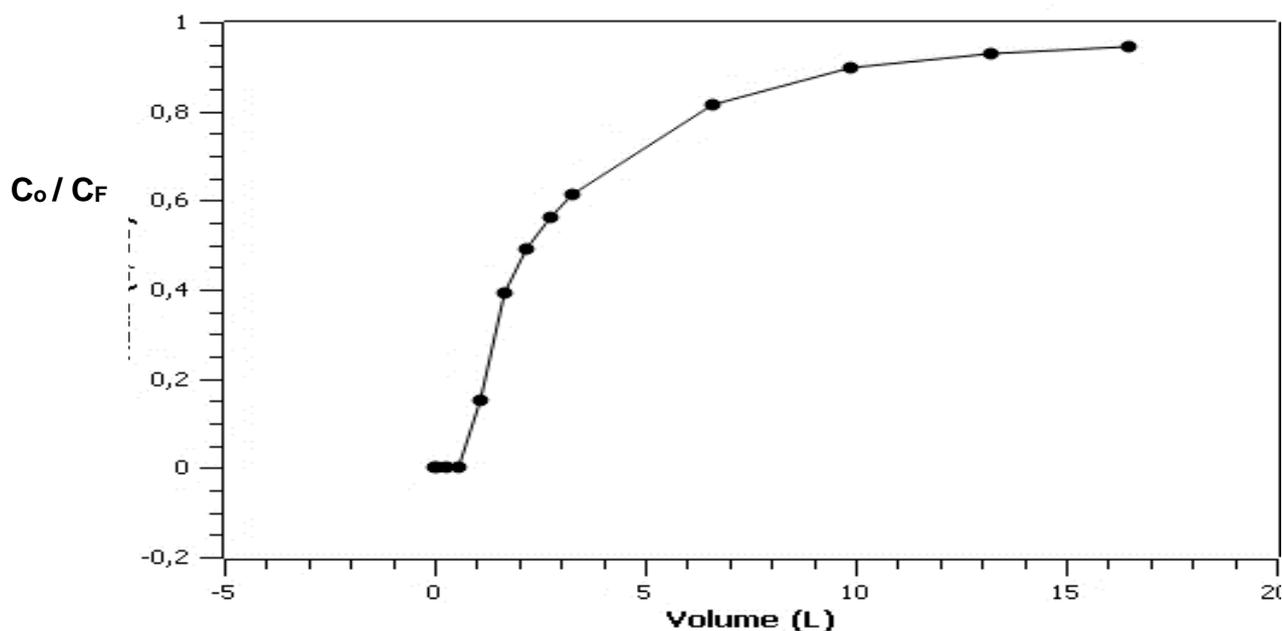


Figura 22. Curva de Ruptura (Volume x C₀/ C_F)

A curva de ruptura fornece o ponto de ruptura (q_b), quando a concentração do efluente apresenta-se com 5% da concentração inicial, e o ponto de saturação (q_s), que ocorre quando se chega a 90% da concentração da inicial.

A integração das áreas segue os seguintes passos, conforme as equações 68, 69 e 70:

$$A_1 = A_2$$

$$\int_0^{t^*} C dt = \int_{t^*}^{\infty} (C_0 - C) dt$$

$$q_b = Fa \int_0^{t^*} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = g_{\text{solute}}/g_{\text{carvão}} \quad \text{Ponto de Ruptura}$$

$$q_s = Fa \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Ponto de Saturação}$$

Balanco de Massa na zona de adsorção frontal conforme equação 71:

$$F_A = \frac{v C_0 MM}{\rho_{CA} L} = 2,334 \cdot 10^{-5} \text{ g. } g_{\text{ads.}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v = 0,3126 \text{ cm. s}^{-1}$$

$$C_0 = 1,080 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-1}$$

$$MM = 296,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{CA} = 0,5346 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$L = 0,802 \text{ cm}$$

$$q_b = Fa \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt = 2,334 \cdot 10^{-5} \int_0^{900} 0,05 dt =$$

$$q_b = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{soluto}} \cdot \text{g}_{\text{carvão ativo}}^{-1}$$

$$q_s = Fa \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt = 2,334 \cdot 10^{-5} \int_0^{14400} 0,95 dt =$$

$$q_s = 0,319 \text{ g}_{\text{soluto}} \cdot \text{g}_{\text{carvão ativo}}^{-1}$$

Obs.: $T_b = 900 \text{ s}$; $T_s = 14400 \text{ s}$; $T^* = 2400 \text{ s}$

A partir do tempo de ruptura foi calculada a quantidade do leite não utilizado (cm), conforme a equação 72 :

$$t_b = t^* \cdot \left(1 - \frac{LUB}{L}\right)$$

$$900 = 2400 \cdot \left(1 - \frac{LUB}{0,802}\right)$$

$$LUB = 0,501 \text{ cm}$$

LUB= quantidade do leite não utilizado

A partir da quantidade de leite não utilizado encontrado no experimento foi possível calcular a quantidade de leite não utilizado no escalonamento de processo conforme a equação 73 :

$$\frac{L_1 - LUB_1}{t_{b1}} = \frac{L_2 - LUB_2}{t_{b2}} \quad \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

A concentração do ponto de ruptura é $q_b = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ g}_{\text{soluto}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1}$ e a do ponto de saturação é $q_s = 0,319 \text{ g}_{\text{EE2}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1}$. A quantidade do leito não utilizado é de 62,5% (0,501 para 0,802 cm).

Os valores do ponto de saturação calculado ($0,319 \text{ g}_{\text{EE2}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1}$) e o experimental ($0,320 \text{ g}_{\text{EE2}} \cdot \text{g}_{\text{carvão}}^{-1}$) apresentam resultados semelhantes, indicando que podemos usar o modelo matemático para os nossos cálculos.

5.6.5 Dimensionamento da Coluna de Carvão

O dimensionamento de uma coluna de carvão ativo para uma ETA foi realizado para uma condição: um município com 50 mil habitantes; partindo-se do consumo médio de água no Brasil de 162 L/dia por habitante (SNIS, 2016).

Com relação a concentração máxima do EE2 encontrada em águas superficiais, foi empregado o valor correspondente a 5040 ng/L (ou $5,04 \cdot 10^{-3} \text{ mg/L}$), empregando-se o CAG como elemento adsorvente, o qual consegue remover 98% da concentração inicial. A partir destas informações foi calculada a quantidade de EE2 a ser retirada, sendo equivalente a $4,94 \cdot 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, também foi calculada a quantidade de CAG necessário para remoção do EE2, como demonstrado na Tabela 11.

Tabela 11. Consumo de CAG por dia para adsorção de EE2 em cidades.

Número de habitantes	$C_{\text{adsorvida}}$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Consumo ($\text{L} \cdot \text{hab}^{-1}$)	Adsorção ($\text{mg} \cdot \text{dia}^{-1}$)	$\text{g}_{\text{carvão}} \cdot \text{dia}^{-1}$	$\text{Kg}_{\text{carvão}} \cdot \text{dia}^{-1}$
50.000	$4,9 \cdot 10^{-3}$	162	39.690	13.013,1	13,0

Assim, o consumo de CAG diário será de 13 Kg para uma cidade de 50 mil habitantes. Considerando a densidade aparente do CAG igual a $500 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, e estimando que a limpeza dos filtros deve ocorrer uma vez por semana, então será necessário instalar uma coluna com capacidade de armazenar $0,36 \text{ m}^3$ de CAG, que corresponde à uma carga de aproximadamente 182 Kg de CAG.

Por outro lado, utilizando como referência as colunas industriais preenchidas com carvão ativado, em que a relação entre altura e o diâmetro da coluna deve ser seis (Clark e Benjamin, 1991), desse modo a coluna de CAG deve apresentar 0,42 m de diâmetro e 2,55 m de altura.

Além disso, é recomendável a construção de duas colunas de leito fixo com as mesmas dimensões, de modo que, enquanto uma estiver em plena operação, a outra coluna deve estar em modo de regeneração do elemento adsorvente, o CAG, ou em processo de manutenção da unidade de tratamento de água (ETA).

A remoção do EE2 adsorvido nos poros do CAG pode ser feita por meio da passagem de uma solução básica ($\text{pH} > 8$), que promoverá a liberação das moléculas adsorvidas e, ao mesmo tempo formará uma pequena quantidade volumétrica de solução alcalina. A solução contaminada com EE2 deve receber uma solução líquida oxidante (cloro, ozônio, etc) no sentido de promover a decomposição/degradação de sua molécula.

Também, a instalação da coluna de CAG na ETA, deve ser localizada após a etapa de filtragem e antes da etapa de cloração e fluoretação. Desta forma a água estará isenta de impurezas orgânicas, as quais poderão entupir o filtro de CAG, além de não apresentar a presença de cloro e flúor, que poderão reagir com a superfície do adsorvente, alterando as propriedades físicas e químicas de sua superfície.

A Figura 23 mostra, de forma ilustrativa e simplificada, a montagem das colunas contendo CAG, para adsorção/remoção de EE2.

O conceito de produção limpa tem como objetivo a aplicação contínua de uma estratégia integrada de prevenção ambiental na indústria, uma das suas premissas mais importante é evitar a geração de resíduos tóxicos e perigosos.

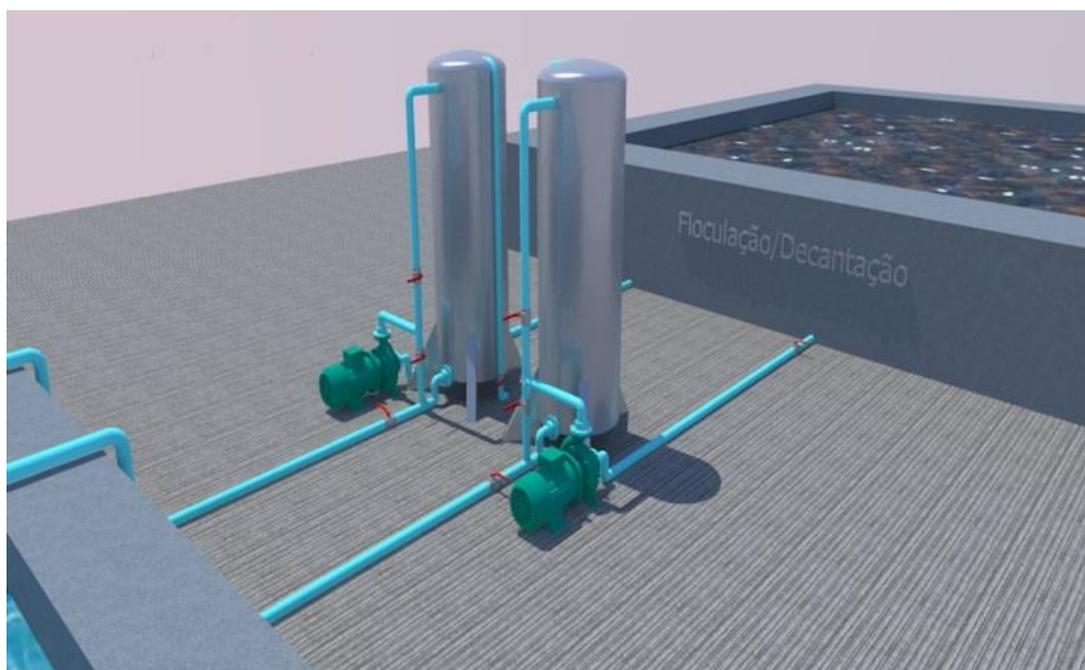


Figura 23. Montagem das colunas de GAG para remoção de EE2.

A presença do EE2 nos efluentes líquidos industriais, residenciais e agrícolas podem causar danos a saúde humana e dos animais, e a alternativa viável do ponto de vista ambiental que foi apresentada neste trabalho e o uso de biomassa de coco na forma de carvão ativo como adsorvente apresentou uma remoção de 98% da carga inicial.

6. CONCLUSÃO

O EE2 é um dos hormônios mais consumido no mundo devido a sua grande eficácia em função da presença do radical etinil na molécula e de seu baixo custo. A sua produção é de forma sintética o que dificulta a sua biodegradação, de modo que a presença deste fármaco em águas superficiais apresenta-se na sua forma ativa. O EE2 é um catalisador e como tal não é consumido na reação, permitindo que o mesmo continue ativo.

Nas ultimas décadas acreditou-se que o EE2 por apresentar concentrações baixas em efluentes líquidos e pela dificuldade na sua quantificação, devido o uso de equipamentos de alto custo (cromatografia de alta eficiência), não era considerado como problema, porém pesquisas recentes mostram que mesmo em concentrações baixas de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ são suficientes para causar problemas no sistema endócrino de seres humanos e de animais.

As tecnologias de filtração e o uso de produtos químicos estão sendo testados na remoção deste contaminante, porém as mesmas apresentam custos elevados na aquisição inicial do equipamento e ou na manutenção dos mesmos, principalmente quando aplicadas em ETAs que processam grandes volumes de água.

O experimento realizado na tese utilizou a biomassa de casca de coco, a qual é considerada como um produto descartável e de baixo custo, o que permitiu a sua transformação em carvão ativo e mostrou ser uma fonte de remoção do EE2 por adsorção.

O ponto de carga zero do CAG indicou que o EE2 apresentou carga elétrica contrária ao carvão ativo o que permite a sua adsorção e a isoterma de Spis mostrou que a eficiência de adsorção atingiu 98% de retenção.

O tamanho dos poros do carvão ativo foi suficiente para a passagem das moléculas do EE2 com uma grande área de superficial, podendo receber uma quantidade elevada de moléculas adsorvidas elevando o seu tempo de saturação.

Os dados cinéticos e termoquímicos indicaram que a adsorção foi por fisissorção, demonstrando que o adsorvente pode ser recuperado pelo uso de uma mudança no

pH da solução, a reação foi exotérmica, o que é uma característica da adsorção em aplicações industriais, e as reações ocorreram de forma espontânea.

A difusão das moléculas do EE2 na solução apresentou a ordem de grandeza dos adsorventes comerciais ($10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) com um bom fluxo de massa ($10^{-4} \text{ g cm s}^{-1}$).

O teorema dos π de Buckingham mostrou um fluxo laminar, com uma difusão molecular semelhante ao da massa, e com uma transferência de massa convectiva muito maior que a difusiva.

A curva de ruptura (*breakthrough*) mostrou que a eficiência da coluna de leito fixo foi boa e somente ocupou 62,5% da sua área útil disponível e conseguiu reter todo EE2 disponível.

O avanço deste estudo é que além da quantificação da contaminação, passarmos a propor um material adsorvente que faça a remoção do EE2 e permita o seu escalonamento de processo do piloto para industrial, conforme demonstrado nos resultados dos experimentos.

Os modelos matemáticos obtidos com o uso do teorema dos π de Buckingham, a da diferença de pressão por Ergun e o do tempo de saturação de Wheeler- Jonas permitaram escalar a coluna de adsorção de EE2 do piloto para o nível industrial.

Os valores adimensionais encontrados são escalonáveis e podem ser reproduzíveis, os cálculos realizados para uma ETA que abastece uma cidade de 50 mil habitantes mostraram que este processo é promissor na aplicação industrial.

6.1 Sugestão de Trabalhos Futuros

- Propõe-se testar a eficácia da coluna de leito fixo proposta em uma estação de tratamento de água de uma cidade com população em torno de 50 mil habitantes.
- Avaliar a adsorção de outro fármaco (antibiótico) no CAG de casca de coco, inicialmente somente o antibiótico e posteriormente o EE2 e antibiótico.

REFERÊNCIAS

- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **MB 3414-** Determinação de Umidade de Carvão Ativo Pulverizado, Rio de Janeiro 1991.
- ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8112-** Método de Análise Imediata de Carvão Vegetal, Rio de Janeiro, 1983.
- AHMAD, A.A.; HAMEED, B.H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbono prepared from waste. **Journal of Hazardous Materials**, 175 (1-3), 298-303, 2010.
- ALMEIDA, F. **O bom negócio da sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2005.
- ALSLAIBI, T.M.; ABUSTAN, I.; AHMAD, M.A.; FOOL, A.A. A review: production of activated carbono from agricultural by products via conventional and microwave heating. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 88, 1183-1190, 2013.
- ALVES, C. G. R., Degradação de compostos orgânicos voláteis usando um catalisador de SBA-15 contendo titânio. Natal/RN, 2012. **Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN**, 2012.
- APEEL, C.; MA, L.Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional and detection of electroacoustic mobility. **Ge and effect na oderma**, 113, 77-93, 2003.
- AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão de literatura. **Engenharia Sanitária Ambiental**, 18 (3), 187-204, 2013.
- ARIS, A.Z.; PRAVEENA, S.M.; SHAMSUDDIN, A.S. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and exposed biota: a review. **Environment International**, 69, 104-119, 2014.
- ASTM- American Society for Testing and Material- **C- 136**. Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. Philadelphia, 2006.

ASTM- American Society for Testing and Material- **D 2857**. Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers. Philadelphia, 1970.

ASTM- American Society for Testing and Material- **D-1762**. Standard Test Method for Chemical Analysis Wood Charcoal. Philadelphia, 1977. 1042 p.

ASTM- American Society for Testing and Material- **D-2866**. Standard Test Method for Total Ash Content of Active Carbon. Philadelphia, 1994.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química- Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman, 5^a, Porto Alegre, 2012.

AURIOL, M.; FILALI, M.I.; TYAGI, R.D.; ADAMS, C.D.; SURAMPALI, R.Y. Endocrine disrupting compound removal from wastewater, a New Challenge. **Process Biochemistry**, 41(3), 525-39, 2006.

AWWA- American Water Works Association- **AWWA-B-600**. Standard for Powdered Activated Carbon, 1978.

BACCAR, R. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by- product. **Chemical Engineering Journal**, 211-212, 310-317, 2012.

BALLESTEROS, G.A.; RUBIO, S. Recent Advances in environmental analysis. **Analytical Chemistry**, 83 (12), 4579-4613, 2011.

BANSAL, R.C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Rota, Taylor & Francis Group, 2005.

BECK, I.C; BRUHN, R.; GANDRASS, J.; RUCK, W. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea. **Journal of Chromatography A**, 1090 (1-2), 98-106, 2005.

BEHERA, S.K.; OH, J. E; PARK, H. S; KIM, H.W. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. **Science of the Total Environment** *Elsivier*, 409, 4351-4360, 2011.

BERNADELLI, J. K. B.; LIZ, M. V.; BELLI, T. J.; LOBO-RECIO, M. A.; LAPOLLI, F. R. Removal of estrogens by activated sludge under different conditions using batch experiments. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 32 (2), 421-432, 2015.

BHANDARI, R. K.; DEEM, S. L.; HOLLIDAY, D. K.; JANDEGIAN, C. M.; KASSOTIS, C. D.; NAGEL, S. C.; TILLITT, D. E.; VOM SAAL, F. S.; ROSENFELD, C. S. Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. ***General and Comparative Endocrinology***, 1 (214), 195-219, 2015.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. ***Carbon***, 40, 145-149, 2002.

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

BRICIU R.D.; KOT-WASIK A, NAMIESNIK J. Analytical challenges and recent advances in the determination of estrogens in water environments. ***Journal of Chromatographic Science***, 47 (2), 127-139, 2009.

BRINQUES, G.B. Adsorção de Tolueno de solução Aquoso em Leito de Carvão Ativado em Planta Piloto. **Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2005.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos Fluidos**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2^a, 2008.

BUDDI, N.H. **First Course in Fluid mechanics for engineers**. Book Company. P. 47-54, 2012

CARNEIRO, F.L. **Análise dimensional e teoria da semelhança e dos modelos físicos**. Rio de Janeiro: UFRJ, 256, 1996.

CARSON, R. L.; Darling, L. **Silent Spring**. Boston: Houghton Mifflin, Cambridge Mass: Riverside Press, 1962.

CASTILLA, M. C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las águas mediante adsorción en materiales de carbón. **Departamento de Química Inorgánica**, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CASTILLA, M. C; RAMÓN, L. V. M; MARIN, C. F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38, 1995-2001, 2000.

CAVACALTE, V. R. Produção de carvão ativado a partir de resíduo de coco, banana e laranja. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) - Universidade Católica de Pernambuco. 2015.

CAVALCANTE JUNIOR, C.L. Separação de misturas por adsorção: fundamentos ao processamento em escala comercial. Tese (Doutorado Eng. Química) - UFC, Fortaleza, 2008.

CEROVIC, L.S.; MILONJIC, S.K.; TODOROVIC, M.I. TRIANG, Y.S.; POZHEV, Y.; BLAGOVESCHSKII; LEVASHOV, E.A. Point of Zero charge of diferentes carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297 (1-3), 1-6, April 2007.

CHANG, R. **Química Geral Essenciais**. Mc Graw Hill, 4, 2010.

CHRISTIAN, T.; SCHNEIDER, R. J.; FÄRBER, H. A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M. T.; GOLDBACH, H. E. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31 (1), 36-44, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CLARK, R. M, BENJAMIN, W. L. J. **Granular active carbon: design, operation and cost**. 2^o publisher; 1991.

COELHO, G.F.; GONÇALVES, A.C.J.; SOUZA, R.F.B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A.J.; DOMINGUES, C.V.R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences*. Umuarama, v.3, p. 291-317, 2014.

COLLUCI, M. S.; TOOP, E. Persistence of estrogenic hormones in agricultural sils. II, 17 Alpha ethinylestradiol. *Journal Environ. Qual.* 30, 2077-2084, 2001.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

COONEY, D.O. **Adsorption design for water treatment**. New York: Lewis Publishers, 158-171, 1998.

CUNHA, D.L.; SILVA, S.M.C.; BILA, D.M.; OLIVEIRA, J.L.M.; SARCINELLI, P.N.; LARENTIS, A.L. Regulation of the synthetic estrogen 17 α - ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro. 32(3):00056715, 2016.

CUNHA, F.A.; COSTA, N.H.N.; OLIVEIRA, LHS; GOMES, T.F. Simulação computacional de um escoamento através de um leito empacotado com esferas. **CILAMCE, XXXVII, Iberian Latino American Congress**, Brasília, 2016.

D'ASCENZO, G.; DI CORSIA, A.; GENTILI, A; MANCINI, R.; MASTROPASQUA, R.; NAZZARINI, M. Fate of natural estrogen conjugates I municipal sewage transport and treatment facilities. **Science Total Environment**, 302, 199-209, 2003.

DANTAS, G.H.S. Estudo do emprego do compactador giratório superpave na compactação de um solo argiloso. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transporte)**; Universidade de São Paulo - São Carlos, 2013.

DE MES, T.; ZEEman, G.; LETTINGA, G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α ethinylestradiol in STPs for domestic wastewater. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 4, 275-311, 2005.

DEBLOND, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 214, 442-448, 2011.

DEEGAN; A. M.; SHAIK, B.; NOLAN, K.; URELL, K.; OELGEMÖLLER, M.; TOBIN, J.; MORRISSE, A. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. **International Journal Environment Science Technology**, 8 (3), 649-666, 2011.

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

DESIMONE, I. D.; POPOFF, F. Eco-efficiency: the business link to sustainable development. Londres, **Cambridge: Massachusetts Institute of Technology (MIT)**, 1997.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, OZDEMIR, Y.; OZMETIN, C. Adsorption Kinetics of maxilon blue GRL onto sepolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 124 (1-3), p. 89-101, 2006.

ELKINGTON, J. Partnerships from cannibals with forks: the triple bottom line of 21 st-century business. *Environmental Quality Management*, 8 (1), 37-51, Autumn (Fall), 1998.

EPA, **Environmental Protection Agency**. National Exposure Research Laboratory Environmental Sciences Division Environmental Chemistry Branch (2006). Disponível em: <<http://epa.gov/nerlesd1/chemistry/pharma/images/drawing.pdf>>. Acesso em: 18 ago 2016.

ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation Technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal Hazard Mater*, 149, 631-42, 2007.

FAN, Y.V.; VARBANOV, P.S.; KLEMES, J.J.; NEMET, A. Process efficiency optimization and integration for cleaner production. *Journal of Cleaner Production*, 174, 177-183, 2018.

FEBRIANTO, J. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616-645, 2009.

FIGUEIREDO, L.M.J.; PEREIRA, R.F.M.; FREITAS, M.M.; ORFÃO, M.J.J. Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbons* 37, 1379-1389, 1999.

FOUST, S. A; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª, Rio de Janeiro: LTC,1982.

FREEMAN, C.; SOETE, L. **A Economia da Inovação Industrial**. Campinas: Unicamp, 2008.

FREUNDLICH, A. M. F. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385-471, 1906.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; STEFAN, E.; BLENINGER, T.; ROSA, E. C.; MARTINS, C. C. Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments. ***Marine Pollution Bulletin***, 64, 75-79, 2012.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K.S.; AISSE, M.M. Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. ***Water, Air & Soil Pollution***, 216, 463-471, 2011.

GAO, R; SU, X; HE, X; ZANG, Y. **Preparation and characterisation of core Shell CNTs @MIPs nanocomposites and selective removal of estrone from water samples.** *Talanta*, 83 (3), 757-64, 2011.

GAULKE, L. S.; STRAND, S. E.; KALHORN, T. F.; STENSEL, H. D. 17 α ethinylnilestradiol transformation via abiotic nitration in the presence of ammonia oxidizing bacteria. *Environmental Science & Technology*, 83 (42), 7622-7627, 2008.

GHISELLI, G. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoas (PFHP). **Tese (Doutorado em Ciências)** – Universidade Estadual de Campinas, 2006.

GRASSI, M.; RIZZO, L.; FARINA, A. Endocrine disruptors compounds, pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater: implications for agricultural reuse and their removal by adsorption process. ***Environmental Science and Pollution Research***, 20, 3616–3628, 2013.

GREENPEACE, 1998. [online]: <http://www.greenpeace.org/portugal/pt/-greenpeace/historia-da-greenpeace>. Acessado em: Março, 2018.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTINELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Adsorção de Fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. ***Química Nova***, 29, 6, 1226-1232, 2006.

HAMBLIN, D.; LI, X. Factor impacting on cleaner production: case studies of chinese pharmaceutical manufactures in Tianjin, China. ***Journal of Cleaner Production***, 131, 121-132, 2016.

HARTMANN, S.; LACORN, M.; STEINHART, H. Natural occurrence of steroid hormones in food. ***Food Chemistry***, Oxford, 62 (1), 7-20, 1998.

HENRIQUES, A.; RICHARDSON, J. **The Triple Bottom Line: Does it all add up? assessing the sustainability of business and CSR.** London, v. 1, p. 2, 2004.

HO, Y.S; MCKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, **Process Biochemistry**, 38, 1047-1061, 2003.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA). Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Rio de Janeiro 29,(12), 1-88, 2016.

ISENMANN, R.; BEY, C.; WELTER, M. Online report for sustainability issues. **Business Strategy and the Environment.** John Willey & Sons: 16 (7), 487-501, 2007.

IUPAC- **International Union of Pure and Applied Chemistry- Handbook.** Columbus, 54, 2201, 2018.

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, 84, 3-8, 2012.

JAWAHIR, I.S., ROUCH, K.E., DILLON Jr., O.W., JOSHI, K.J., VENKATACHALAM, A., JAAFAR, I.H. Total life-cycle considerations in product design for manufacture: a framework for comprehensive evaluation, (keynote paper). **In: Proc. TMT 2006**, Lloret de Mar, Barcelona, Spain. 1-10. 2006.

JIMENEZ, R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. Heavy metals removal from wastewater by the natural zeolite scolecite- Temperature and pH influence in single-metal solutions. *Química Nova*, 27(5),7064, 2004.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORSIA, A. D. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **The Science of the Total Environment**, 256 (2-3), 163-173, 2000.

JOHNSON, A.C.; SUMPTER, J.P. Removal of endocrine- disrupting chemicals in activated sludge treatment works. **Environmental Science & Technology**, 35 (24), 4697-703, 2001.

JUNG, W. M.; AHN, H. K.; LEE, Y.; KIM, P. K.; RHEE, S. J.; PARK, T. J.; PAENG, J.K. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, 70, 123-131, 2001.

KHATTRI, S.D.; SING, M.K. Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), 1089-1094, 2009.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402-17, 2009.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36 (6), 1202-1211, 2002.

KRALIK, M. Adsorption, Chemisorption and catalysis. *Chemical Papers*: 68 (12) 1631, 2014.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 9, 1361-1403, 1918.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 38 (6), 1145-1156, 1916.

LARSSON, D. G. J.; ADOLFSSON-ERICI, M.; PARKKONEN, J.; PETTERSSON, M.; BERG, A. H.; OLSSON, P.-E.; FÖRLIN, L. Ethinylestradiol — An Undesired Fish Contraceptive? *Aquatic Toxicology*, 45 (2-3), 91-97, 1999.

LE BAS, G. **The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds**, Longmans. London: Green & Company, 1915.

LEHNI, M. Eco-efficiency: Creating More Value with Less Impact. Geneva: **World Business Council for Sustainable Development** – WBCSD, 2000.

LIMA, D. L. D, CALISTO, V., ESTEVES V. I. Adsorption behaviour of 17 α -ethynylestradiol onto soils followed by fluorescence spectral deconvolution. *Chemosphere*, 84, 1072–1078, 2011.

LINARES, S. A.; CAZOLA, A. D. **Adsorption on activated carbon fibers**. *Ed. Elsevier*, 431 – 449, 2008.

LIU, J.; WANG, R.; HUANG, B.; LIN, C.; ZHOU, J.; PAN, X. Biological effects and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in high-back crucian carp exposed to wastewater treatment plant effluents. ***Environmental Pollution***, 162, 325–31, 2012.

LOPEZ, R. M. V.; STOECKILB, F.; CASTILLA, C. M.; CARRASCO, M. I. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques. ***Carbon***, 37 (8), 1215- 1221, 1999.

MACHADO, S.S. *Gestão da Qualidade*. IFT, Universidade Federal de Santa Maria, p. 92, 2012

MANN, U. S.; DHINGRA, A.; SINGH, J. Water pollution: causes, effects and remedies. ***International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science***, 2 (8), 70-74, 2014.

MARTINS, C.A. Simulação do perfil axial de pressão na coluna Riser de um leito fluidizado circulante. Dissertação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6th Ed., McGraw-Hill, 2001.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

McKINSEY. **Industry 4.0 at McKinsey's model factories Get ready for the disruptive wave**. McKinseys & Company: April 2016.

MICHAEL, M.B.; WILLIAM, J.D.; LAURIE, M.; JON, F.E. Removal of pharmaceutical and related compound by a bench scale drinking water treatment system. ***Journal of Water Supply: Research & Technology***, 56 (2), 105-15, 2007.

MIGUEL, P.A.C. **Metodologia de Pesquisa em Engenharia de Produção e Gestão de Operações**. Elsevier: 2ª, Campus, 2011.

MINISTERIO DA SAÚDE (Brasil). **Procedimento de Controle e Vigilância da Qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Portaria nº 2914 12.12.2011.

MOL, H. G. J.; SUNARTO, S.; STEIJGER, O. M. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N- (tert. -butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection. ***Journal of Chromatography A***, 879 (1), p.97-112, 2000.

MONTAGNER, C. C. & JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, 22, 1452-1462, 2011.

MONTEIRO, R.A. Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área Tecnologia Nuclear-Materiais, INPE, São Paulo, 2009.

MOREIRA, D. S.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; SANTOS, E. P. P. C.; PÁDUA, V.L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. ***Environmental Technology***, 30 (10), 1041-1049, 2009.

MOREIRA, M. A.; AQUINO, S. F.; COUTRIM, M. X.; SILVA, J. C. C.; AFONSO, R. J. C. F. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESILC-IT-TOF/MS). ***Environmental Technology***, 32 (11-12), 1409-1417, 2011.

MORENO-PIRAJAN, J.C.; RANGEL, D.; AMAYA, B.; VARGAS, E.M.; GIRALDO, L. Scale-up of pilot plant for adsorption of heavy metals. ***Assoc. Quím. Argent. Buenos Aires***: 94,4-6, 2006.

MORIYAMA, K.; MATSUFUJI, H.; CHINO, M.; TAKEDA, M. Identification and behavior of reaction products formed chlorination of ethynylestradiol. ***Chemosphere***; 55, 839-847, 2004.

MULROY A. When the cure is the problem. ***Water Environment & Technology***, 13, 32-36, 2001.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária, 256, 2014.

NETZ, P.A.; ORTEGA, G.G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed Editora, 2014.

NGAH, W.S.W; HANAFIAH, M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, 99 (10), 3935-3948, 2008.

NUNES, A.A.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. **Biorasource Technology**, 100, 1786-1792, 2009.

ONU (Organização das Nações Unidas). World Contraceptive use 2017, March /2017. [online]: http://www.un.org/en/development/desa/population/theme/family-planning/cp_model.shtml. Acessado em: Outubro, 2017.

PASTOR, A. C.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MARSH, H.; MARTÍNEZ, M. A. Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. **Carbon**, 37 (8), 1275 – 1283, 1999.

PESSOA, G. P.; SOUZA, N. C.; ALVES, J. A. C.; NASCIMENTO, R. F.; SANTOS, A. B. **Análise de remoção de interferentes endócrinos em estações de tratamento de esgotos sanitários**. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

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

PETRIE, B.; MCADAM, E. J.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N.; CARTMELL, E. Fate of drugs during wastewater treatment. **Trends in Analytical Chemistry**, 49, 145-159, 2013.

PIZZOLATO, T. Resíduos de medicamentos e hormônios em água preocupam cientistas. **UFRGS-Ciência**, Universidade do Rio Grande do Sul, 2017.

PLENS, A. Produção Limpa: Síntese de Fibras de Viscose Ativadas para Remoção de Fármacos presentes em Aguas. Tese de Doutorado, **UNIMEP**, 2018.

PNUMA – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente. Cleaner Production for Worldwide. **PNUMA**, 1993.

PUBCHEM. 17 α - EthinylEstradiol. U.S. National Institutes of Health, 2019.

QUEIROZ, F. B.; BRANDT, E. M. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; AFONSO, R. J. C. F. Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science & Technology**, 2562-2569, 2012.

RANDHIR, P. D.; ROLF U. H. Pharmaceutical in the Built and Natural Water Environmental of the United States. **Water Journal**, 5, 1346-1365, 2013.

REGABULTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of pt/carbono catalyst preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Viçosa, 34, 601-616, 2010.

RENKIN, E. M. Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes. **The Journal of General Physiology**, 38 (2), 225-243, 1954.

RIBEIRO, G.A.C.; SANTANA, S.A.A., BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S.; VIEIRA, A.P. Casca de arroz in natura e tratado com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol. **Congresso Brasileiro de Química**, São Luís, 51, 2011.

ROBERT, G. W. **Reações químicas e reatores químicos**. Rio de Janeiro: LTC, 149-159, 2010.

ROBLES, J. O.; REGABALBUTO, J. R. **The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation for application on próton Exchange fuel cell membrane**. Catalyst Laboratory University of Illinois at Chicago, Progress Report, 2004.

ROBLES-MOLINA, J.; GILBERT-LOPEZ, B.; GARCIA-REYES, J.F.; MOLINA-DÍA, A. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface Waters in the province of Jaén, South East Spain. **Science of the Total Environment**, 470-480, 247-257, 2014.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SABIO-MOLINA, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental. **Laboratório de Materiales Avanzados**, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, España, 2004.

RODRIGUES-REINOSO, F.; SÀBIO-MOLINA, M., Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in colloid and interface Science**, 76-77, 271-294, 1998.

RUDDER, J., WIELE, T. V., DHOOGHE W., COMHAIRE, W. V. Advance water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2). **Water Research**, 38, 184-192, 2004.

RUDDER, J.; VAN DE WIELE, T.; DHOOGHE, W.; COMHAIRE, F.; VERSTRAETE, W. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2). **Water Research**, 38, 184-192, 2004.

RUNNALLS, T. J.; BERESFORD, N.; KUGATHAS, S.; MARGIOTTA-CASALUCI, L.; SCHOLZE, M.; SCOTT, A. P.; SUMPTER, J. P. From single chemicals to mixtures - Reproductive effects of levonorgestrel and ethinylestradiol on the fathead minnow. **Aquatic Toxicology**, 169, 152-167, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, Hoboken, 467-524, 1984.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável**. 2, 3, 2001.

SCHAFFER, A. I.; MASTRUP, M.; JENSEN, R. I. Enhancing particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewater. **Desalination**, 84, 618-650, 2002.

- SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. ***Journal of Colloid and Interface Science***, 279 (2), 307-313, 2004.
- SENAI. RS. Implementação de programas de produção mais limpa. **CNTL (Centro Nacional de Tecnologias Limpas)**. SENAI-RS/UNIDO/INEP, 2003.
- SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. ***Environmental Pollution***, 165, 38-58, 2012.
- SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. ***The Journal of Chemical Physics***, 16, 490-495, 1948.
- SNIS- **Serviço Nacional de Informações sobre Saneamento. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgoto**. Ministerio de Desenvolvimento Regional, 2016.
- SNYDER, A. S. Occurrence of pharmaceuticals in U.S. drinking water. In ***Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations***; Rolf, U.H., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 69–80, 2010.
- SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. ***Chemosphere***, 58, 115-123, 2005.
- SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid Science**. Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2006.
- SOUZA, N. C. Avaliação de Micropoluentes Emergentes em Esgotos e Águas Superficiais. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, 2011.
- TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recent Research data on removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). ***Química Nova***, 33, 411-420, 2010.
- TERAN, F. J. C.; CARVALHO, R. V.; ISECKE, B. G.; CARVALHO, E. Photocatalytic oxidation of 17 α - Ethinylestradiol by UV- activated TiO₂ in batch and continuous flow reactor. ***Journal of Chemical Engineering and Material Science***, 8 (2), 10-16, 2017.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. ***Science of the Total Environment***, 225 (12), 81-90, 1999.

TOLES, A. C; MARSHALL, E. W.; JOHNS, M. M. Surface functional groups on acidactivated nutshell carbons. ***Carbon***, 37, 1207-1214, 1999.

TONUCCI, M.C.; GURGEL, L.V.A.; AQUINO, S.F. Activated carbons from agricultural by products (pine tree and coconut shell), coal and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: kinetic and thermodynamics studies industrial crops and products. ***Industrial Crops and Products*** 74, 111-121, 2015.

TOURAUD, E.; ROIG, B.; SUMPTER, J. P.; COETSIER, C. Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? ***International Journal of Hygiene and Environmental Health***, 214, 437-441, 2011.

UNEP – United Nations Environment Programme, 1989. Disponível em: <<http://www.unep.org/>>. Acesso em: 26 de Março de 2017.

UNEP - UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME INDUSTRY AND ENVIRONMENT. Voluntary Initiative for Responsible Entrepreneurship: a question and answer guide. *Industry and Environment*, 21, 1-2, 4-9, 1998.

UNRUH, C. Adsorção do hormônio 17 α -etinilestradiol com uso de Carvão Ativado Granular. **Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano)** - Universidade Federal do Paraná, 2011.

VAGUETTI, J.; VERHOEVEN, L.; LODEWYC, K.X. Using the Wheeler-Jonas equation to describe adsorption of inorganic molecules: Ammonia. Belgium ***Service of Technological Applications***, 2001.

VERHOEVEN, J.T.A., MEULEMAN, A.F.M. Wetlands for waste water treatment opportunities and limitations. ***Ecological Engineering***, 12, 5-12, 1999.

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

- WEDEKIND, C. Fish populations surviving estrogen pollution. **BMC Biology**, 12 (10), 1-3, 2014.
- WELTY, J. R.; WICKS, C.E.; WILSON, R. E. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. John Willey & Sons, 2009.
- WESTERHOFF, P.; MOON, H.; MINAKATA, D.; CRITTENDEN, J. Oxidation of organics retentates from reverse osmosis wastewater reuse facilities. **Water Research**, 43, 3992-3998, 2009.
- WHEELER, A. Performance of fixed—bed catalytic reactors with poison In the feed. **J. Catal.**, 13, 299, 1969.
- WHEELER, A; JONAS, L.A. WHEELER- JONAS equation: model for the predction of breakthrough times of activated carbon leds. **Am. Ind. HYg. Assoc. J.**, 60, 612-7, 1999.
- WHEELER, A; JONAS, L.A. WHEELER-JONAS equation: a new and simple model. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, 61, 501-5, 2000.
- WHO - World Health Organization (2012) **Pharmaceuticals in Drinking-water** [online]:http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/44630/1/9789241502085_eng.pdf?ua=1. Acessado em: Jan, 2016.
- WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlations of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, 1, 264-270, 1955.
- WISE, A.; O'BRIEN, K.; WOODRUFF, T. Are oral contraceptives a significant contributor to the estrogenicity of drinking water? **Environmental Science & Technology**, 45 (1), 51-60, 2011.
- WOOD, G.O.; LUDEWYCKX, P. An extended equation for rate coefficient for adsorption of organic vapor and gases on activated carbon in air purifying respirator cartridges. **Am. In. Hyg. Assoc. J.**, 2003.
- WPC, World Population Clock: 7,6 Billion People (2017) **Worldometers**. WWW.worldometers.info. Acessado em: 17 de outubro de 2017.

YAPING, Z.; JIANGVONG, H.; HONGBIN, C. Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous phot-fenton catalysts b-FE₂O₃/resins. ***Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry***, 212, 94-100, 2010.

YUEGANG, Z.; KAI, Z.; SI, Z. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE₂) in lake surface water, a case study. ***Journal Environmental Science: Process & Impacts***, 15, 1529-1535, 2013.

ZHANG, Y.; PAN, F.; LIU, X.; JIANG, X.; YANG, X.; J.; SHI, W. Multi-walled carbon nanotubes as sorbent for recovery of endocrine disrupting compound – bisphenol F from wastewater. ***Chemical Engineering Journal***, 218, 238-46, 2013.

ZUO, Y.; SHANG, K; ZHOU, S. Determination of estrogenic steroids and microbial and photochemical degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE₂) in lake surface water, a case study. ***Environmental Science: Processes & Impacts***, 15, 1529-1533, 2013.