

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

ARTHUR HOFFMANN DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM MATRIZ AQUÁTICA
ATRAVÉS DE ADSORÇÃO EM CASCA DE *Arachis hypogaea L.***

PORTO ALEGRE

2018

ARTHUR HOFFMANN DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE BISFENOL-A EM MATRIZ AQUÁTICA
ATRAVÉS DE ADSORÇÃO EM CASCA DE *Arachis hypogaea L.***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica, e de Materiais.

Prof. Orientador: Irineu Antônio Schadach de Brum

Porto Alegre

2018

“Deixe a beleza do que você ama ser aquilo que você faz.”

Rumi

AGRADECIMENTOS

Este trabalho em sua magnitude traz a lembrança sobre a história do jogador que entra em campo quase no fim do jogo, que na qual conferencia com os demais jogadores em uma roda formada no meio do campo, e arremessa um passe perfeito, que resultara o touchdown perfeito da vitória. A torcida comemora, os técnicos vibram, e os demais colegas se glorificam ao ganhar o jogo. Mas foi um esforço em equipe, em que o jogador foi essencial para a jogada e a conquista do time, e, no entanto, há uma multidão de jogadores que tiveram seu papel de destaque para a realização da conquista. E nesta tiveram muitos.

Agradeço a UFRGS e toda a sua equipe de docentes e técnicos que puderam colaborar com a realização deste trabalho.

Agradeço aos professores doutores Álvaro Meneguzzi, Andrea Bernardes, Hugo Veit, Rejane Tubino, e especialmente meu orientador Irineu Brum ao apoio e ajudas necessárias.

Ao meu orientador Irineu Brum, pelos apoios, pela presença, amizade e conhecimentos sempre voltados à melhoria deste trabalho.

Ao Centro de Tecnologia da UFRGS, à CIENTEC, e ao CEPED da ULBRA por abrir as portas e permitir a realização de etapas importantes da dissertação.

Ao Luis Mazzini, pela ajuda, paciência, e conhecimentos repassados para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas de laboratório Samuel Santos e, em especial a Diana Caicedo, que contribuíram com suas habilidades e experiências.

À Aline Ferreira, por ser excelente colega que contribuiu bastante, e principalmente pela amizade, pelas conversas, disponibilidade, e divertimentos trocados durante a realização deste trabalho.

Ao Guilherme de Souza pelo recebimento da pesquisa no Departamento de Engenharia de Processos da CIENTEC, e por suas válidas contribuições.

À Joana Mücke, pela amizade, por ser uma ótima companheira, pelas ajudas prestadas, e principalmente pelas conversas, descontrações e diversões compartilhados.

Aos colegas do LAPROM que ajudaram nas análises lá realizadas.

Aos colegas do Instituto de Química, pelas análises em FTIR e UV-Vis.

Aos diversos laboratórios e técnicos que neles trabalham, que colaboraram com as análises de caracterizações, como o LaSid pelas análises BET; ao LAPROM pelo MEV-EDS, análises imediatas, e análise granulométrica; ao LDRX pela análise em DRX; e ao Laboratório Multitécnicas pelas análises FTIR.

Aos meus familiares pelo apoio, paciência e suporte.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

A água, um recurso natural de grande importância para a manutenção dos ecossistemas e para a saúde pública, deve ter sua qualidade mantida e controlada. Atualmente, na literatura, tem-se observado uma grande preocupação em relação a contaminantes químicos sintéticos conhecidos como contaminantes emergentes (CE), com ênfase maior àqueles com potencial de desregulação do sistema endócrino, classificados como Desreguladores Endócrinos (DE). Nestes, está incluindo o plastificante bisfenol-A (BPA), que é amplamente utilizado na fabricação de resinas epóxi e plásticos de policarbonato. O presente trabalho busca estudar a remoção de BPA em solução aquosa através de ensaios de adsorção em batelada, utilizando como material adsorvente casca de amendoim (*Arachis hypogaeae L.*) *in natura*. A casca foi preparada em três granulometrias diferentes, e foram realizadas caracterizações para utilização como adsorvente. A técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis foi utilizada para determinação de BPA para os experimentos. O planejamento experimental para verificação da capacidade adsorptiva da casca de amendoim foi elaborada buscando avaliar as condições ótimas de processo, considerando os parâmetros de granulometria, massa de adsorvente e tempo de contato. Foram estudadas, ainda, isotermas de equilíbrio. A melhor condição experimental encontrada foi utilizando massa de adsorvente a 6 g L^{-1} , na granulometria abaixo de $0,250 \text{ mm}$, encontrando resultado de eficiência de remoção de $63,7\%$ e capacidade remoção de $13,2 \text{ mg g}^{-1}$. Nessa condição, em 60 minutos de tempo de contato, obteve-se o melhor resultado da capacidade de adsorção do adsorvente sobre o BPA ($11,36 \text{ mg g}^{-1}$). A capacidade máxima de adsorção obtida foi de $10,55 \text{ mg g}^{-1}$ de BPA por grama de casca de amendoim. Nos estudos das isotermas, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio. A remoção de BPA através da adsorção em cascas de amendoim mostrou-se satisfatória, podendo ser uma alternativa de baixo custo para a remoção de BPA e compostos parecidos em matrizes aquáticas.

Palavras-chave: Adsorção; Disruptores Endócrinos; Bisfenol-A; Qualidade da água.

ABSTRACT

Water as a natural resource is important for the maintenance of ecosystems and for public health, and must have its quality maintained and controlled. Currently in the literature, there are a concern regarding synthetic chemical contaminants known as emerging contaminants, with emphasis on those with potential for endocrine disruption, classified as Endocrine Disruptors Compounds (EDCs) including the plasticizer bisphenol-A (BPA), which is widely used in the manufacture of epoxy resins and polycarbonate plastics. The present paper aims to study the removal of BPA in aqueous solution through adsorption batch assays, using as adsorbent material peanut shell. The shell was prepared in three different granulometries and the characterization was realized. UV-Vis molecular absorption spectrophotometry technique was used to determine BPA for the experiments. The experimental design to verify the adsorptive capacity of the peanut shell was elaborated in order to evaluate the optimal conditions of the process, considering the parameters of granulometry, adsorbent mass and contact time. Also, equilibrium isotherms were studied. The best experimental condition was the adsorbent mass at 6 g L⁻¹ using granulometry below 0.250 mm, reaching a removal efficiency of 63.7% and a capacity of 13.2 mg g⁻¹. In this condition, in 60 minutes of contact time the best adsorbent capacity of the adsorbent on BPA (11.36 mg g⁻¹) was obtained. The maximum adsorption capacity obtained was 10.55 mg g⁻¹ of BPA per gram of peanut shell. The Freundlich model was the one that best fitted to the equilibrium data in isotherms studies. The removal of BPA through adsorption on peanut shells proved to be satisfactory and could be a low cost alternative for the removal of BPA and similar compounds in aquatic matrices.

Keywords: Adsorption; Endocrine Disruptors Compounds; Bisphenol-A; Water quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. Representação gráfica do receptor de estrogênio alfa ER α	25
Figura 3. Moléculas de hormônios naturais endógenos (a, b, c) e DEs (d, e, f).....	26
Figura 4. Estruturas molecular da celulose (a), e da lignina (b).	37
Figura 5. Imagens em MEV da casca de amendoim	52
Figura 6. Espectro em EDS da biomassa de casca de amendoim	52

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Gráfico gerado indicando possíveis isotermas de adsorção	33
Gráfico 2. Espectro de infravermelho da biomassa de casca de amendoim.....	47
Gráfico 3. Difratoograma da técnica de DRX na casca de amendoim	48
Gráfico 4. Isotermas das amostras na granulometria (a) G3, (b) G2 e (c) G1	51
Gráfico 5. Curva de calibração do BPA no UV/Vis.....	53
Gráfico 6. Percentual do tempo de contato na remoção de BPA em diferentes massas de adsorvente.....	55
Gráfico 7. Concentração final em relação ao tempo de contato na remoção de BPA em diferentes massas de adsorvente	57
Gráfico 8. Efeito da massa de adsorvente e do tempo de contato na capacidade de adsorção do BPA	58
Gráfico 9. Isoterma obtida pelos ensaios de equilíbrio de adsorção.....	59
Gráfico 10. Linearização do modelo da isoterma de Langmuir a 20,5°C	60
Gráfico 11. Linearização do modelo da isoterma de Freundlich a 20,5°C.....	61

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1. Principais substâncias com potencial efeito de disruptor endócrino.....	21
Quadro 2. Associação entre os principais DE e os impactos ambientais e na saúde	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Preparação das soluções de trabalho (T): solução de estoque (E) volume da solução de estoque (V_E) e concentração da solução de trabalho (C_T)	42
Tabela 2. Experimentos de adsorção: massa (m) e granulometria (G) do adsorvente	44
Tabela 3. Composição físico-química da biomassa utilizada como adsorvente.....	45
Tabela 4. Composição granulométrica das amostras estudadas	46
Tabela 5. Resultados da área superficial nas amostras em três granulometrias diferentes	49
Tabela 6. Elementos identificados na biomassa de casca de amendoim por EDS	52
Tabela 7. Condições iniciais pela matriz Doelert	54
Tabela 8. Resultados da eficiência de remoção de BPA (%) pela massa (m) e granulometria (G) pela matriz Doehlert.....	54
Tabela 9. Avaliação do efeito do tempo de contato na remoção do BPA para diferentes massas de adsorvente.....	55
Tabela 10. Avaliação da concentração final em relação ao tempo de contato na remoção de BPA em diferentes massas de adsorvente	57
Tabela 11. Avaliação do efeito da massa de adsorvente e do tempo de contato na capacidade de adsorção do BPA	58
Tabela 12. Dados obtidos para a construção das isotermas de adsorção a 20,5°C.....	59
Tabela 13. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPA	Bisfenol A
CE	Contaminantes Emergentes
CYP450	Citocroma P450
DEs	Disruptores Endócrinos
E1	Estrona
E2	Estradiol
E3	Estriol
EE2	Etinilestradiol
ER	Receptor de Estrogênio
ER α	Receptor de Estrogênio alfa
ER β	Receptor de Estrogênio beta
ERE	Elemento Resposta ao Estrogênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
IPCS	Programa Internacional de Segurança Química
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
UV-Vis	Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 ÁGUAS E CONTAMINANTES EMERGENTES	18
3.2. DISRUPTORES ENDÓCRINOS	20
3.3 MECANISMOS DE AÇÃO DOS DES	23
3.4 BISFENOL-A.....	27
3.5 MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS DES	28
3.6 ADSORÇÃO	31
3.6.1 Tempo de Contato	31
3.6.2 Isotermas de Adsorção	32
3.6 ADSORÇÃO POR BIOMASSA APLICADA A REMOÇÃO DE DES.....	36
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	39
4.2 OBTENÇÃO E PREPARO DO ADSORVENTE	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	40
4.3.1 Análises Imediatas	40
4.3.2 Análise Granulométrica	40
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho	41
4.3.4 Difratomia de Raio X (DRX)	41
4.3.5 Determinação da Área Superficial.....	41
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.4 SOLUÇÕES DE BPA	42
4.4.1 Obtenção da Curva Analítica	42
4.4.2 Medidas de Absorbância.....	43
4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	43
4.5.1 Avaliação da Massa de Adsorvente e Diferentes Granulometrias	43
4.5.2 Tempo de Contato	44
4.5.3 Isotermas de Adsorção	44

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	45
5.1.1 Análise Granulométrica	45
5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	46
5.1.3 Difratomia de Raio X (DRX)	47
5.1.4 Determinação da Área Superficial.....	48
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	51
5.2 OBTENÇÃO DA ABSORBÂNCIA E DA CURVA ANALÍTICA DO BPA	53
5.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO	53
5.3.1 Determinação da Massa e Granulometria do Adsorvente.....	53
5.3.2 Determinação do Tempo de Contato	55
5.3.3 Determinação das Isotermas de Adsorção	58
6 CONCLUSÃO.....	63
REFERÊNCIAS	65

1 INTRODUÇÃO

A água é um bem de suma importância para a manutenção de ecossistemas e para a saúde pública, desempenhando um grande papel fisiológico e servindo como *habitat* de diversas espécies, devendo ser mantida com uma ótima qualidade. Na condição de importante recurso natural, pode ser considerada abundante quando utilizada de forma correta e com capacidade de restauração após uso antrópico. Entretanto, devido ao seu inadequado uso, cresce a possibilidade de tornar um recurso escasso, tendo sua capacidade de renovação afetada pelas ações antrópicas (GARCIA *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2014).

Em águas superficiais, existe uma ampla presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos, principalmente oriundos de efluentes contaminados de origem tanto industrial como agrícola (PETRIE *et al.*, 2014). Nas últimas décadas, a ocorrência de micropoluentes, também denominados poluentes emergentes, tornou-se uma questão de relevância mundial. Esses contaminantes se apresentam em baixas concentrações, variando entre ng/L e µg/L, constituindo uma vasta e crescente variedade de poluentes, incluindo produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, hormônios esteroidais, produtos químicos industriais e agrotóxicos, entre outros (LUO *et al.*, 2014).

Entre estes, se destacam, principalmente, os disruptores endócrinos (DEs), que são substâncias ou compostos com capacidade de desregular e afetar funções do sistema endócrino de animais e seres humanos (GHISELLE e JARDIM, 2007). Dentre os principais tipos de substâncias e compostos que podem alterar o sistema endócrino, destacam-se principalmente duas classes:

- a) **hormônios naturais:** como o estrogênio, progesterona e testosterona, presentes no corpo humano e nos animais; e os fitoestrogênios, como as isoflavonas e ligninas, que compõem algumas plantas, como, por exemplo, as sementes de soja, apresentando atividade semelhante aos esteroides hormonais quando ingeridas;
- b) **substâncias sintéticas:** como os hormônios contraceptivos humano e/ou aditivos na alimentação animal, os xenoestrogênios são utilizados na indústria, na agricultura e para os bens de consumo, agrotóxicos e aditivos plásticos, como o bisfenol-A e ftalatos, as bifenilas policloradas, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os compostos de organoestanho, alquilfenóis, e ainda subprodutos de processos industriais, como as dioxinas e furanos (SANTOS e OLIVEIRA, 2016; GHISELLE e JARDIM, 2007).

O plastificante bisfenol-A (BPA), um dos principais disruptores endócrinos estudados, é amplamente utilizado de forma industrial e comercial, incluindo revestimento interior de produtos alimentares enlatados, selantes dentais, equipamentos eletrônicos, papéis térmicos e plásticos policarbonatos. Esse composto apresenta capacidade de ligação e reconhecimento do receptor estrogênico celular, podendo causar impactos ao meio ambiente e danos à saúde pública, como desordens endócrinas, alterações em órgãos reprodutivos, infertilidade e obesidade (KAROUTSOU *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2015; NUNES, 2014).

Diversos estudos têm apresentado a ocorrência de BPA em matrizes ambientais como no ar, solo, sedimentos, em estações de tratamento de efluentes e no lodo ativado proveniente dessas estações (YU *et al.*, 2015).

Entre as técnicas de tratamento visando à remoção de DEs, incluindo o BPA em matrizes aquáticas, destacam-se: processos oxidativos avançados, processos biológicos, processos de separação por membranas e processos de adsorção (GHISELLE e JARDIM, 2007). A adsorção é um método simples, amplamente utilizado e com ótima eficiência para a remoção desses contaminantes, empregando como material adsorvente as zeólitas, carvão ativado, argilas e biossorventes de biomassa vegetal agroindustrial, sendo estes facilmente encontrados na natureza, possuindo diversas vantagens, como baixo custo, robustez, facilidade de aplicação e utilização, incluindo ainda a alta eficiência na remoção de contaminantes em soluções aquosas (LAZIM *et al.*, 2016; BHATNAGAR *et al.*, 2015; TRAN *et al.*, 2015; PROSCOPIO, 2017).

Considerando os impactos ao meio ambiente e à saúde pública do composto BPA, avaliou-se, neste trabalho, a eficiência de sua remoção em solução aquosa através de processo de adsorção, utilizando como adsorvente biomassa vegetal de resíduo de casca de amendoim.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação da remoção de bisfenol-A em matriz aquática por adsorção sobre adsorvente derivado de biomassa de resíduo de casca de amendoim.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar da biomassa de casca de amendoim através de análises imediatas, análise granulométrica, determinação da área superficial, espectrofotometria de infravermelho médio, difração de Raios-X, e microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de energia dispersiva;
- Avaliar a granulometria adequada do adsorvente sobre a capacidade de remoção de BPA em solução aquosa;
- Avaliar a massa de adsorvente adequada e a sua capacidade de remoção de BPA em solução aquosa;
- Avaliar o melhor tempo de contato na adsorção de BPA com o adsorvente estudado;
- Avaliar o modelo de isotermas de adsorção que melhor se adequa ao processo de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÁGUAS E CONTAMINANTES EMERGENTES

A água é um dos bens mais importantes na Terra, essencial para plantas, animais, e para a saúde pública, cobrindo aproximadamente 71% da superfície do planeta e sendo vital para todas as formas de vida e ecossistemas, porém apenas 2,5% compõe a proporção de água doce (SILVA, 2014; RAJASULOCHANA e PREETHY, 2016). A água é utilizada para os usos múltiplos de atividades antrópicas, como domésticos, agrícolas e industriais e, devido ao crescimento destas atividades, diversos contaminantes de preocupação emergentes, ou simplesmente contaminantes emergentes (CE), acabam em matrizes aquáticas importantes, como nas águas superficiais, subterrâneas e até mesmo na água de abastecimento, em concentrações entre ng L^{-1} até mg L^{-1} (BARBOSA *et al.*, 2015; GRANDCLEMENT *et al.*, 2017).

Existem diversas classificações destes contaminantes devido ao seu uso ou origem e efeitos, como por exemplo, aditivos plásticos, ftalatos, agrotóxicos, nanomateriais, compostos não-halogenados, cosméticos, compostos fluorados, parafina clorada, almíscares sintéticos, compostos bromados, aditivos industriais e seus subprodutos, aditivos alimentares, subprodutos derivados de tratamento de efluentes, fitoestrógenos e produtos farmacêuticos (NAIDU *et al.*, 2016; BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018).

Estes poluentes vêm ganhando bastante atenção da comunidade científica, devido ao constante lançamento e contaminações em meios aquático, resultando em impactos negativos na qualidade da água, além de não terem regularização através de órgãos ambientais e por poderem causar danos ambientais e a saúde pública mesmo em baixas concentrações (GRANDCLEMENT *et al.*, 2017; BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; NAIDU *et al.*, 2016; RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017; NOGUERA-OVIEDO e AGA, 2016). Estas concentrações e a diversidade destes contaminantes criam desafios associados à detecção e aos procedimentos analíticos, assim como aos processos de remoção em estações de tratamento de água e efluentes (PETRIE *et al.*, 2014).

Diversas são as fontes de ocorrência de CE no meio ambiente, destacando como as principais os efluentes industriais, escoamentos de atividades agrícolas, lixiviados de aterros sanitários, além de efluentes domésticos e hospitalares, conforme representado na Figura 1 (BARBOSA *et al.*, 2016).

Figura 1. Representação das principais fontes de contaminantes emergentes no meio ambiente (BARBOSA *et al.*, 2016).



Na literatura, é reportada a ocorrência de CE em matrizes aquáticas, principalmente fármacos, cosméticos, hormônios esteroidais, surfactantes, agrotóxicos e produtos industriais, em diferentes concentrações, assim como em estações de tratamento de efluentes, água superficial e subterrânea e na água potável, em diversos países, como, por exemplo: Áustria, China, França, Alemanha, Grécia, Itália, Espanha, Suécia, Região Oeste dos Balcãs, Reino Unido, além da Coreia do Sul, Austrália e Estados Unidos (LUO *et al.* 2014; NOGUERA-OVIEDO e AGA, 2016). A presença destes contaminantes em águas está diretamente ligada à ineficiência dos processos convencionais de tratamento de água e efluente, podendo somente ser remediados se aplicadas tecnologias adicionais (NOGUERA-OVIEDO e AGA, 2016; NAIDU *et al.*, 2016; LUO *et al.*, 2014; PETRIE *et al.*, 2014).

Tendo em vista a ampla gama de substâncias e compostos classificados como CE, os que possuem interferência e impactos sobre o sistema endócrino de animais e seres humanos, também chamados de Disruptores Endócrinos (DE), vêm chamando bastante atenção da comunidade acadêmica, principalmente devido aos impactos gerados ao meio ambiente e à saúde pública, especialmente aqueles que são muito solúveis em água (LUO *et al.*, 2014; BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018).

3.2. DISRUPTORES ENDÓCRINOS

Existem diversas definições para compostos e/ou substâncias que alteram o funcionamento natural do sistema endócrino humano e de animais, aparecendo na literatura uma ampla gama de possibilidades de termos como, por exemplo, perturbadores endócrinos, interferentes endócrinos, desreguladores endócrinos, agentes hormonalmente ativos, disruptores endócrinos, interferentes hormonais, modeladores e estrogênios ambientais (GHISELLE e JARDIM, 2007; SANTOS e OLIVEIRA, 2016).

Agências de proteção ambiental e principais órgãos ambientais mundiais definem formalmente estes poluentes como, por exemplo: A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA*) define um disruptor endócrino como um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais responsáveis pela manutenção ou homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento (U.S. EPA; 1997). Adicionalmente, na ocasião da Oficina Europeia sobre o Impacto dos Disruptores Endócrinos em Saúde Humana e Meio Ambiente, o disruptor endócrino foi definido como uma substância exógena que causa efeitos adversos para a saúde em um organismo intacto, sobre sua descendência secundária e alterações na função endócrina (EUROPEAN COMMISSION, 1996). Conforme o Programa Internacional em Segurança Química (*INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY - IPCS*), a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (*ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD*) e a União Europeia, os disruptores endócrinos são definidos como substâncias ou misturas exógenas que alteram as funções do sistema endócrino, e consequentemente, causam efeitos adversos na saúde em um organismo intacto, sua prole, ou subpopulações (GHISELLE e JARDIM, 2007).

O efeito dos Disruptores Endócrinos (DE) pode ser classificado de acordo com o mecanismo de ação: 1) podem mimetizar ou imitar parcialmente os hormônios que ocorrem naturalmente no corpo, como andrógenos, estrógenos e os hormônios da tireoide, ii) alguns DE agem como antagonistas, agindo dentro das células que se ligam ao receptor de hormônios endógenos levando a uma falha no sinal no receptor hormonal, e iii) podem interferir os hormônios naturais em alcançar os receptores, resultando na alteração do metabolismo natural do organismo (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; KABIR *et al.*, 2015).

Além dos DE de origem natural, como os hormônios naturais e os fitoestrógenos, a maioria dos DE oriundos de substâncias sintéticas, além dos fármacos, são xenoestrógenos

vindos de processos industriais como agrotóxicos, produtos utilizados na indústria de plásticos (bisfenol e/ou ftalatos), e uma variedade de materiais de construção e de isolamento (PCB e metais) (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018). Os principais compostos e substâncias com potencial de disrupção endócrina está sumarizada no Quadro 1.

Quadro 1. Principais substâncias com potencial efeito de disruptor endócrino (Aspectos Ambientais de Desreguladores Endócrinos Estrogênicos em Recursos Hídricos, 2016).

ESTERÓIDES
Naturais: estrona (E1), 17b-estradiol (E2), estriol (E3). Sintéticos: 17 α -etinilestradiol (EE2), mestranol, dietilestilbestrol (DES).
FITOESTROGÊNIOS
Isoflavona: daidzeína e genisteína. Lignanas: metaresinol e enterodiol.
ALQUILFENÓIS
Nonilfenol, nonilfenol etoxilado, octilfenol, octilfenoletoxilado.
COMPOSTOS POLIAROMÁTICOS
Bifenilas Policloradas: 2,4,4'-triclorobifenil; 2,2',5,5'-tetraclorobifenil; 2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil; 2,3',4,4',5-pentaclorobifenil; 2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenil; 2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenil; 2,2',3,4,4',5,5'-heptaclorobifenil. Retardantes de Chama Bromado: Polibromobifenila (PBB). Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH): naftalina benzo [a] antraceno, acenaftileno, criseno, acenafteno, benzo [b] fluoranteno, fluoreno, benzo [k] fluoranteno, fenantreno, benzo [a] pireno, antraceno, indeno [123-cd] pireno, fluoranteno, dibenzo [ah] antraceno, pireno, benzo [ghi] perileno.
COMPOSTOS COM OXIGÊNIO
Ftalatos: dimetil ftalato (DMP), dietil ftalato (DEP), di-iso-butil ftalato (DIBP), di-n-butil ftalato (DBP), butilbenzil ftalato (BBP), dicioexilo ftalato (DCHP), di-(2-etil-exil) ftalato (DEHP), di-n-octil ftalato (DOP), di-isooctil ftalato (DIOP), di-iso-nonil ftalato (DINP), di-iso-decil ftalato (DIDP). Bisfenol: bisfenol A.
AGROTÓXICOS
Atrazina linuron, simazina, diclorvos, endossulfan, trifluralina, demeton-S-metil, dimetoato, linuron, permetrina, lindano, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno, pentaclorofenol, DDT (2,2 bis-p-clorofenil-1,1,1-tricloroetano), DDE (2,2 bis-p-clorofenil-1,1dicloroetileno), deltametrin, carbofurano, vinclozolina, carbendazime, penconazol, procloraz, propiconazol, epoxiconazol, procimidona, tridemorfos, lindane (1,2,3,4,5,6-hexacloroexano).
COMPOSTOS HALOGENADOS
Organoclorados: Dioxinas e furanos como dibenzo-p-dioxina, TCDD (2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-p-dioxina), TCDF (2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano). Fluoretos.
COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ESTANHO
Tributilestanho (TBT) e trifenilestanho (TPT).
PARABENOS
Benzilparabeno, isobutilparabeno, butilparabeno, n-propilparabeno, etilparabeno, metilparabeno.
METAIS PESADOS
Cádmio, mercúrio, chumbo, zinco.

Esta ampla variedade de contaminantes acabam por possuir muitos impactos já relatados em literatura ao meio ambiente e a saúde pública, como está apresentada no Quadro 2, relacionando os efeitos de alguns DE e seus metabólitos na saúde e ao meio ambiente.

Quadro 2. Associação entre os principais DE e os impactos ambientais e na saúde (KAROUTSOU, 2016) (BARRIOS-ESTRADA, 2018)

DISRUPTOR ENDÓCRINO	IMPACTOS
Parabenos, ácidos ésteres p-hidroxibenzoicos, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno	Câncer de mama e disfunções no sistema imune.
Bisfenol A (BPA)	Câncer de próstata; doenças alérgicas; efeitos hepáticos e metabólicos como obesidade, acumulação lipídica, e diabetes; câncer de próstata; aumento das taxas de puberdade feminina precoce e infertilidade masculina.
Ftalatos	Toxicidade reprodutiva e puberdade precoce.
Diclofenaco	Citotoxicidade para o fígado, rim, células branquiais, e lesões renais.
Bisfenilas Policloradas (PCB) e poluentes organoclorados	Distúrbios do metabolismo; alterações e desordens neurológicas; alterações do sistema imunológico; disfunções reprodutivas femininas; citotoxicidade nos pulmões; aumento do risco de câncer.
Dioxinas	Aumento da prevalência de doença crônica no rim; aumento do risco de câncer.
Sulfametoxazol	Resistencia microbiológica.
Triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol)	Alterações do hormônio tireoidiano, respostas estrogênicas e androgênicas em células de câncer de mama, atividade androgênica em espécies aquáticas.
Diclorodifeniltricloroetano (DDT)	Alterações no sistema reprodutivo de fêmeas em mamíferos.
Benzofenona	Influencia na reprodução e na sinalização dos hormônios sexuais.
Nonilfenol	Atividade antiandrogênica, alterações no sistema reprodutor masculino.
Ibuprofeno	Alterações no sistema reprodutor feminino e masculino.
Carbamazepina	Alterações no sistema reprodutor feminino.
1,2,3-triclorobenzeno 1,2,4-triclorobenzeno	Doenças da tireoide.

Entre os principais DE mais estudos têm sido realizados focando nos que possuem interferência sobre os hormônios esteroides sexuais, principalmente aqueles que atuam de forma com ação estrogênica. Estes compostos têm potencia e quantidade continua introduzida no ambiente, possuindo capacidade de se ligarem ao receptor de estrogênio e estimular a transcrição de genes responsivos ao estrogênio e alterações na expressão de enzimas metabolizantes de hormônios esteroidais. Estudos sugerem que a estrogenicidade de muitos contaminantes ambientais pode estar provocando efeitos adversos na vida selvagem e na saúde pública (SANTOS e OLIVEIRA, 2016; KAROUTSOU *et al.*, 2016).

3.3 MECANISMOS DE AÇÃO DOS DEs

Estrogênios é um grupo de hormônios esteroidais. Os esteroides são derivados do colesterol, sendo um tipo especial de molécula de gordura com uma estrutura de quatro átomos de carbono como seu antecessor colesterol (SOLOMONS e FRYHLE, 2009; KAROUTSOU *et al.*, 2016). Através de reações bioquímicas, estimuladas por enzimas, ocorre a remoção e a adição de grupos funcionais a molécula do colesterol. O primeiro esteroide derivado da transformação do colesterol é a pregnenolona, e seguindo a cascata hormonal através de outros hormônios, como os andrógenos. A enzima aromatase em especial converte estes hormônios androgênicos em estrógenos como a estrona e o estradiol (KAROUTSOU *et al.*, 2016). Os hormônios estrogênicos desempenham complexos e amplos papéis na fisiologia, incluindo desenvolvimento de órgãos reprodutivos e tecidos, como por exemplo, as mamas, ovários e endométrio, atuam no metabolismo lipídico, na síntese de proteínas, comportamentos posturais, como a lordose, e está relacionado também a desenvolvimento de algumas doenças, incluindo alguns tipos de câncer, e doenças neurodegenerativas e cardiovasculares (KIYAMA e WADA-KIYAMA, 2015). Enquanto os três principais estrógenos, que são a estrona (E1), estradiol (E2) e estriol (E3), são mais conhecidos, há um número grande de compostos químicos estrogênicos de origem natural e industrial, caracterizados principalmente por sua comparação com os principais estrogênios (KIYAMA e WADA-KIYAMA, 2015).

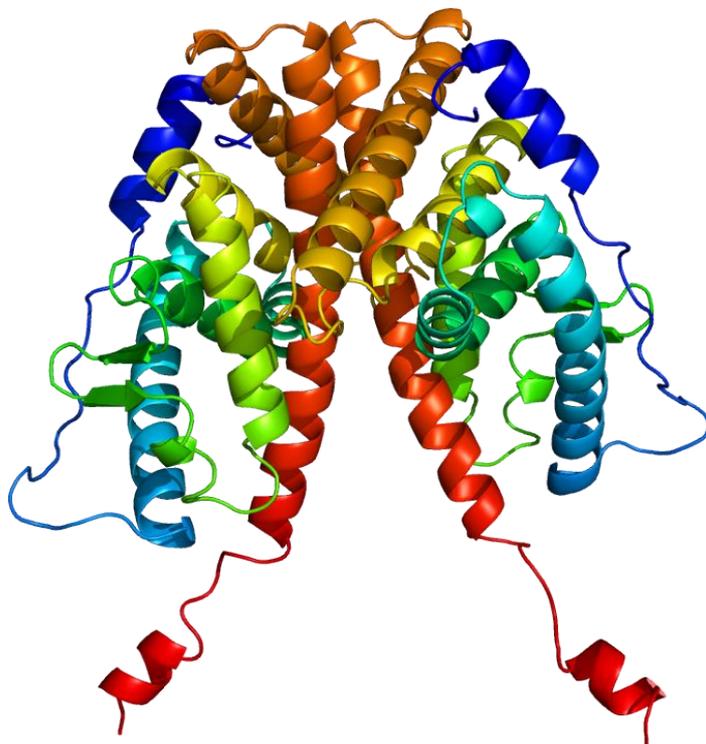
Em animais vertebrados e humanos, os estrogênios são produzidos nos ovários, e em pequenas quantidades nos testículos, e nas glândulas adrenais, cérebro e tecido adiposo de ambos os sexos, sendo o E2 o mais abundante e potente estrogênio natural. Compostos químicos como o estrogênio também são produzidos e desenvolvem funções em invertebrados, como moluscos e corais (KAROUTSOU *et al.*, 2016).

De forma geral, qualquer esteroide natural, compostos presentes em plantas, ou substâncias químicas sintéticas são considerados estrogênicos se, em testes em laboratório, se ligam a receptores estrogênicos e geram respostas através desta ligação (KAROUTSOU *et al.*, 2016; KIYAMA e WADA-KIYAMA, 2015; MAQBOOL *et al.* 2016).

A composição química e o formato tridimensional dos hormônios endócrinos são únicos, e cada hormônio possui um receptor, ou receptores, correspondente localizado nas células-alvo. O formato de um receptor é complementar ao seu hormônio, semelhante à maneira pela qual uma chave, no caso o hormônio, é específica a uma fechadura, no caso o receptor. A resposta de um dado tecido a um hormônio é determinada pela presença de

receptores nas células-alvo, e também pela ativação do receptor pela ligação a hormônios. A capacidade de um hormônio de ativar seu receptor depende de vários fatores, incluindo quanto hormônio é sintetizado e liberado pela glândula endócrina, como é transportado pela circulação, o quanto que alcança a célula-alvo, e com que potência e por quanto tempo o hormônio pode ativar seu receptor. Estas propriedades são fundamentais para uma fisiológica sinalização hormonal, e os DEs podem interferir em alguns, ou muitos, destes mecanismos (ENDOCRINE SOCIETY, 2014). Os hormônios esteroidais são identificados, pelos receptores, pela sua estrutura derivada do colesterol. Destes, incluem-se os receptores nucleares de esteroides: receptores de estrogênio, receptores de androgênios e receptores de progesterona, sendo os principais receptores de estrogênio (ER) nucleares o receptor de estrogênio alfa ($ER\alpha$), e o receptor de estrogênio beta ($ER\beta$) (KAROITSOU *et al.*, 2016). Em ambos os gêneros, ERs estão presentes em diversas células nos tecidos cerebrais, ósseos, vasculares e reprodutivos. Embora os estrogênios sejam bem conhecidos pelas funções reprodutivas femininas, estes hormônios são importantes para a reprodução masculina, assim como possuem importância nas funções neurobiológicas, manutenção e desenvolvimento ósseo, funções cardiovasculares, entre outras. Os estrogênios naturais exercem estas funções, após serem produzidas pelas glândulas endócrinas, pela ligação ao ER nos tecidos-alvo (ENDOCRINE SOCIETY, 2014). Em literatura é destacado que a forma alfa do ER ($ER\alpha$) possui maiores implicações com poluentes que possuem capacidade de desregulação endócrina estrogênica (KAROITSOU *et al.*, 2016; ; KIYAMA e WADA-KIYAMA, 2015; KABIR *et al.*, 2015; ENDOCRINE SOCIETY, 2014). A influência da ligação de qualquer químico estrogênico ao ER não exerce a mesma ação em diferentes espécies, pois este efeito depende de algumas variáveis como a alteração conformacional induzida no receptor, à interação do receptor com proteínas específicas a tecidos associados ao aparelho de transcrição, e dos genes específicos associados aos Elementos de Resposta ao Estrogênio (ERE) (KAROITSOU *et al.*, 2016). A Figura 2 apresenta uma representação gráfica do $ER\alpha$.

Figura 2. Representação gráfica do receptor de estrogênio alfa ER α .



Além do principal mecanismo de ação através dos receptores hormonais, na literatura notam-se também outras vias em que os DEs acabam atuando, como através do estresse oxidativo, interferências no metabolismo de hormônios estroidais e da atuação como sensibilizadores hormonais (MAQBOOL *et al.* 2016). Alguns DEs podem iniciar a produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), causando danos ao DNA e às células, tendo em vista que o estresse oxidativo devido a ROS e a formação de radicais livres é uma das maiores causas para a ocorrência de diversas doenças. No que diz a respeito à metabolização de hormônios esteroides, enzimas envolvidas na biossíntese de esteroides, como o citocroma P450 (CYP450), e outras enzimas como a aromatase, são também afetadas pelos DEs e o dano à fisiologia natural pode causar diversas patologias. Em relação à atuação como sensibilizadores hormonais, os DEs podem afetar também os estágios do ciclo de produção hormonal, incluindo os processos de estimulação e catálise e o *feedback* hormonal (MAQBOOL *et al.* 2016).

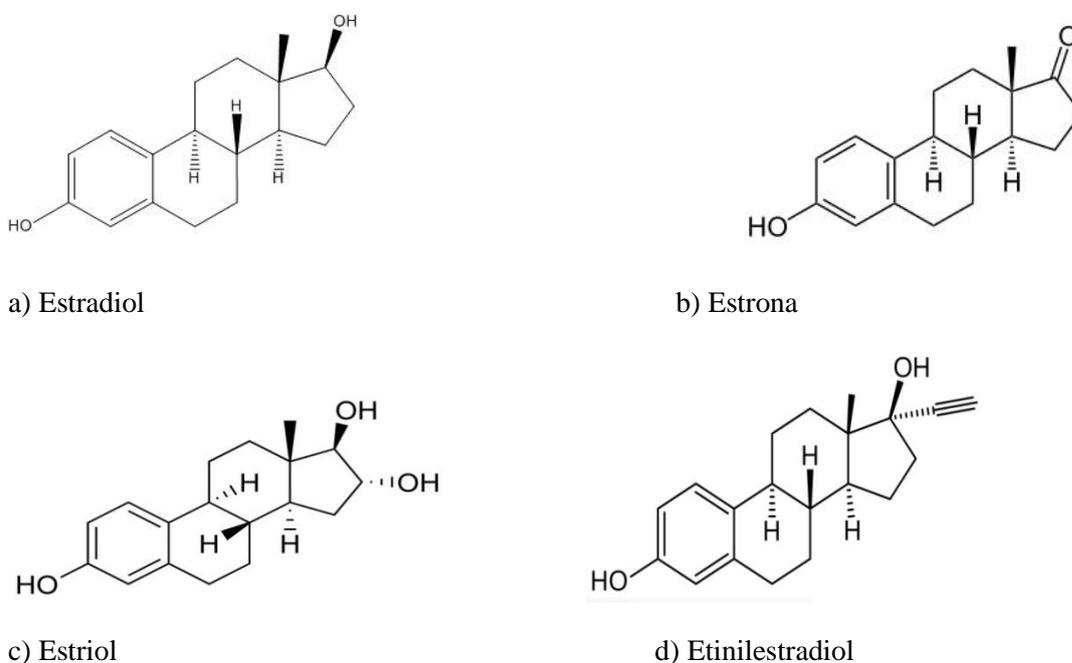
Apesar de serem mais estudados, os receptores estrogênicos não são os únicos atingidos pelos DEs, pois os receptores de andrógenos, progesterona, hormônios da tireoide e muitos outros também possuem interferência quando ligados aos DEs. Além disso, como os DEs não são hormônios naturais, um único DE pode ter a capacidade de afetar várias vias de

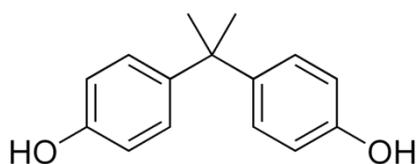
sinalização hormonal, podendo ser provável que um tipo de DE possa interromper diversas funções endócrinas.

Grande parte dos DEs estrogênicos possuem formas fenólicas, e “estrogênios fenólicos” incluem fenóis simples, ácidos e aldeídos fenólicos, acetofenonas, derivados da tirosina, ácidos fenilacéticos, ácidos hidroxicinâmicos, fenilpropenos, cumarinas, isocumarinas, cromonas, naftoquinonas, bisfenóis, benzofenonas, estilbenos, estilbenoides, antraquinonas, calconas, calconóides, flavonas, flavonóides, lignanas, neolignanas, diarilheptanóides, flavolanas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos hidroxilados (PAHs). Por outro lado, produtos químicos sem anel fenólico também podem mostrar atividade estrogênica, que incluem anilinas, carboranos, indóis, metaloestrógenos, compostos perfluorados, ftalatos, PAHs, terpenos e terpenoides (KIYAMA e WADA-KIYAMA, 2015).

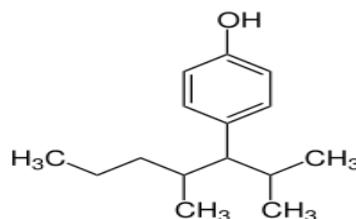
Os DEs, de forma geral, são reconhecidos pelos receptores devido à similaridade na estrutura molecular com os hormônios endógenos e sua relação com estruturas específicas do receptor endócrino. A Figura 3 apresenta algumas moléculas dos hormônios naturais endógenos e dos DEs.

Figura 3. Moléculas de hormônios naturais endógenos (a, b, c) e DEs (d, e, f).





e) Bisfenol-A



f) Nonilfenol

Estudos reportam a presença de DEs estrogênicos, principalmente, em corpos hídricos e em ETEs e ETAs. Diversos CE, principalmente os DE, são detectados em matrizes ambientais incluindo águas superficiais e subterrâneas, em rios, na água potável, sedimentos e matéria particulada suspensa, ambientes marinhos (LIU *et al.*, 2016; FURLONG *et al.*, 2017), assim como em efluentes, plantas de tratamento de efluentes e de purificação da água (LOCATELLI *et al.*, 2016; WEE *et al.*, 2017; SOUSA *et al.*, 2018; PESSOA *et al.*, 2014).

Um dos DE mais estudados são os plastificantes, como o BPA e os ftalatos. O BPA representa uma grande preocupação devido ao seu amplo uso pela indústria de polímeros, além da fácil dispersão em água e constante lançamento em corpos hídricos.

3.4 BISFENOL-A

O BPA é encontrado em uma variedade de recipientes, incluindo plásticos rígidos, e revestimentos à base de epóxi de alimentos enlatados. Devido à crescente preocupação com a saúde o uso de BPA em alguns recipientes de plástico, como mamadeiras, é proibido em muitos países, embora o BPA continue sendo um componente comum das resinas epóxi que revestem o interior de alimentos enlatados, pois este material é utilizado para ajudar a proteger o conteúdo contra contaminação por patógenos, que podem causar doenças graves. O BPA pode ser lixiviado destes revestimentos para o conteúdo presente nos recipientes em que estão armazenados (ENDOCRINE SOCIETY, 2014).

O composto BPA é um produto químico de alto volume de produção, tendo sido a produção de 2015 estimada em mais de 4,5 milhões de toneladas (SOCIETY, 2014). Assim, como resultado desta ampla utilização industrial, diversos estudos mostram a ocorrência de BPA em matrizes ambientais como ar, água, sedimentos, lodo de efluentes, poeiras (YU *et al.*, 2015) e também sendo encontrado em vegetais irrigados com águas de reuso (LU *et al.*, 2015).

A ocorrência de BPA na água potável não se dá somente pela migração de embalagens para a água, mas principalmente pela poluição nas fontes de água potável e pela eficiência inconsistente do tratamento em ETAs (BHATNAGAR *et al.*, 2017).

A exposição ao BPA ocorre, principalmente, por via ocupacional, ou seja, pelo contato dos trabalhadores em indústrias que trabalham com o composto, por via alimentar, através da migração do BPA presente em embalagens plásticas para o alimento e ambiental, resultando em contaminação atmosférica, dos solos, e aquática. Esta contaminação ambiental se deve especialmente à utilização industrial do BPA e à reciclagem do papel térmico (BERNARDO *et al.*, 2015).

O BPA pode afetar os organismos animais e humanos por meio de interações com o estrogênio, principalmente a partir da interação com os ER (KIYAMA *et al.*, 2015), androgênio, hidrocarboneto aromático e receptores ativados por proliferadores de peroxissomo, podendo não somente alterar a função do sistema endócrino, mas também afetando outros sistemas, incluindo os imunológicos e nervosos (BERNARDO *et al.*, 2015). Diversos estudos têm mostrado o potencial do BPA de interferir na atividade do hormônio tireoideano, em induzir a proliferação de células de câncer de próstata, e alteração na síntese de testosterona quando presente em doses muito baixas (partes por trilhão). Resultados de diversas pesquisas mostram que o BPA exerce efeitos multidirecionais em organismos vivos porque interage com os receptores endócrinos, gera ROS, altera sinalização celular, provoca alterações mutagênicas e inibe a metilação do DNA, além de efeito hepatotóxico, mutagênico e carcinogênico do BPA em células eucarióticas (BERNARDO *et al.*, 2015). Estudos epidemiológicos mostram que a exposição da população ao BPA pode aumentar o risco de doença cardíaca coronária e distúrbios metabólicos incluindo diabetes e obesidade (BERNARDO *et al.* 2015). Verificou-se, ainda, um aumento da toxicidade e estrogenicidade do BPA através da biotransformação (oxidação) de BPA pelo citocromo P450 monooxigenases em mamíferos associada com a formação de metabólitos reativos de BPA. Por outro lado, a maioria dos metabólitos de BPA formados durante as transformações das plantas, e de microrganismos como bactérias, fungos e algas, apresentam menor toxicidade e estrogenicidade e alguns destes micro-organismos podem ser considerados úteis na remoção de BPA do ambiente poluído (BERNARDO *et al.*, 2015).

3.5 MÉTODOS DE REMOÇÃO DOS DES

É evidente que assim como diversos contaminantes emergentes, o disruptor endócrino BPA está presente principalmente em corpos hídricos, uma vez que processos convencionais de tratamento de efluentes não removem boa parte do composto, e acaba sendo encontrado, sobretudo, em estações de tratamento de água e na água potável (BHATNAGAR *et al.*, 2017). Assim, diversos processos de tratamento de efluentes e de água estão sendo desenvolvidos, visando à remoção de BPA e outros DEs nas águas e demais sistemas aquosos, destacando-se: processos oxidativos avançados; processos de separação por membranas; processos biológicos; e processos de adsorção (SANTOS e OLIVEIRA, 2016; HARTONO *et al.*, 2015).

Cong *et al.* (2014) avaliaram a remoção de estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol nas concentrações de 1 $\mu\text{g/L}$ por processo de oxidação eletroquímica em uma faixa de 0,45 V à 0,85 V. Nestes estudos foram alcançadas remoções de 98% para os três compostos. Na mesma linha de pesquisa, Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2014) investigaram a remoção de estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol, estriol, bisfenol A e 4-nonilfenol de resíduos de lodos ativados utilizando tratamento por UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂, sendo que a técnica por UV/H₂O₂ foi mais eficaz do que somente UV ou H₂O₂, obtendo taxas de remoção de 97%, 92%, 95%, 94%, 89%, e 67% respectivamente, em 2 minutos de reação.

Le Noir *et al.* (2009) também investigaram a remoção de 17 β -estradiol, 4-nonilfenol e atrazina através da utilização de polímeros molecularmente impressos com macroporos de criogel de álcool polivinílico, obtendo boa eficácia de remoção, entre 99% à 77% para os contaminantes estudados a concentração de 1mg/L.

Adicionalmente, Fredj *et al.* (2015) avaliaram a técnica de extração líquido-líquido para remoção de estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol utilizando decametilciclopentasiloxano como solvente de extração, alcançando remoções de, aproximadamente, 90% da atividade estrogênica.

Balest *et al.* (2008) também investigaram a remoção de estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, bisfenol A e 4-tert-octilfenol utilizando reator granular de biofiltro em batelada sequenciado (SBBGR) com concentração de biomassa de até 40 g/L, e tempo de retenção do lodo de até 6 meses. Neste caso, o sistema SBBGR promoveu taxas de remoção para estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, bisfenol A e 4-tert-octilfenol de 62,2%, 68%, 91,8% e 77,9%, respectivamente, em um período de estudo de quatro meses. Em contraste, o processo convencional de lodos ativados alcançou remoções de 56,4%, 36,3%, 71,3%, 64,6%, respectivamente.

Hom-Diaz *et al.* (2015) estudaram a biodegradação dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol pelas microalgas *Selenastrum capricornutum* e *Chlamydomonas*

reinhardtii cultivadas em ambientes separados, como em seus meios de culturas e meios de cultura em um digestor anaeróbio. No tratamento com *S. capricornutum* houve remoção do 17 β -estradiol de 88% e 100%, respectivamente, para ambas condições de culturas, e para o 17 α -etinilestradiol, a remoção em cada condição foi de 60% e 95% no período de 7 dias. Quando tratados com *C. reinhardtii*, a remoção de 17 β -estradiol foi de 100% para ambas as condições, e em relação ao 17 α -etinilestradiol, a remoção nas duas condições foi de 76% e de 100% no período de 7 dias.

Radu et al. (2015) avaliaram a adsorção por nano plaquetas de grafite esfoliado (xGnP) para remoção de bisfenol A, obtendo máxima capacidade de adsorção do xGnP à temperaturas de 293,15 K; 298,15 K e 303,15 K em concentrações de 250, 850 e 550 mg/g para remoção do bisfenol A. Jung et al. (2015) utilizaram nano tubos de carbono para remoção de diversos DEs como hormônios, agrotóxicos, metais, percloratos, produtos farmacêuticos, entre outros. Estes autores mostraram diversos valores de eficiência de adsorção na remoção de bisfenol A, 17 α -etinilestradiol, atrazina, diuron, diclobenil, isoproturon, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco através da adsorção por nano tubos de carbono.

3.6 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de sólidos adsorventes em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando, assim, a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida mais favorável será a adsorção. Em função dessa característica de sistema, geralmente os adsorventes são partículas sólidas com alta porosidade. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de *adsorvato* ou *adsorbato* e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* ou *adsorbente* (NASCIMENTO, 2014).

Os fatores que contribuem para a adsorção também são relevantes para os estudos nestes processos. Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, e sendo assim, diversos fatores influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio, a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade (NASCIMENTO, 2014).

A adsorção é um dos processos mais eficientes no tratamento de águas e efluentes, sendo empregado industrialmente a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (NASCIMENTO, 2014).

3.6.1 Tempo de Contato

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO, 2014).

3.6.2 Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido adsorvente entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, o adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_o) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, temos a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mols de adsorbato, por unidade de massa de adsorvente) (NASCIMENTO, 2014).

Em equilíbrio de adsorção, para obter valores de q , é feito um balanço de massa, em que a quantidade de adsorbato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorbato removido da solução ou em termos matemáticos conforme a Equação 1 (NASCIMENTO, 2014):

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

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_o : concentração inicial do adsorbato;

C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

Os gráficos obtidos através do modelo experimental podem ser apresentados de diversas formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado no Gráfico 1 (NASCIMENTO, 2014).

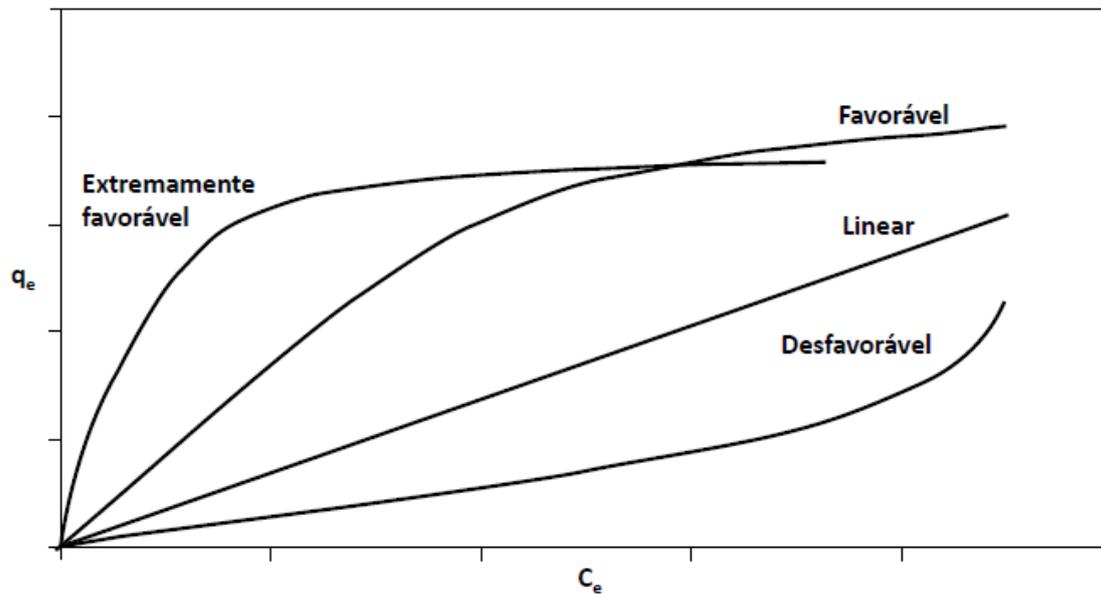


Gráfico 1. Gráfico gerado indicando possíveis isotermas de adsorção (NASCIMENTO, 2014)

A forma linear da isoterma indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, a isoterma favorável pode informar que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma irreversível ou desfavorável aponta 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 (NASCIMENTO, 2014).

Diversas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e , podendo citar as equações de Langmuir e Freundlich. Ambas equações são amplamente utilizadas devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO, 2014).

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 (NASCIMENTO, 2014):

- 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:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 2}$$

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});

KL: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

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

A equação modelo de Freundlich considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (NASCIMENTO, 2014).

A Equação 3 representa a isoterma de Freundlich na seguinte forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 3}$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, representada pela Equação 4:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação 4}$$

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 de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1} \text{L}^{1/n})$).

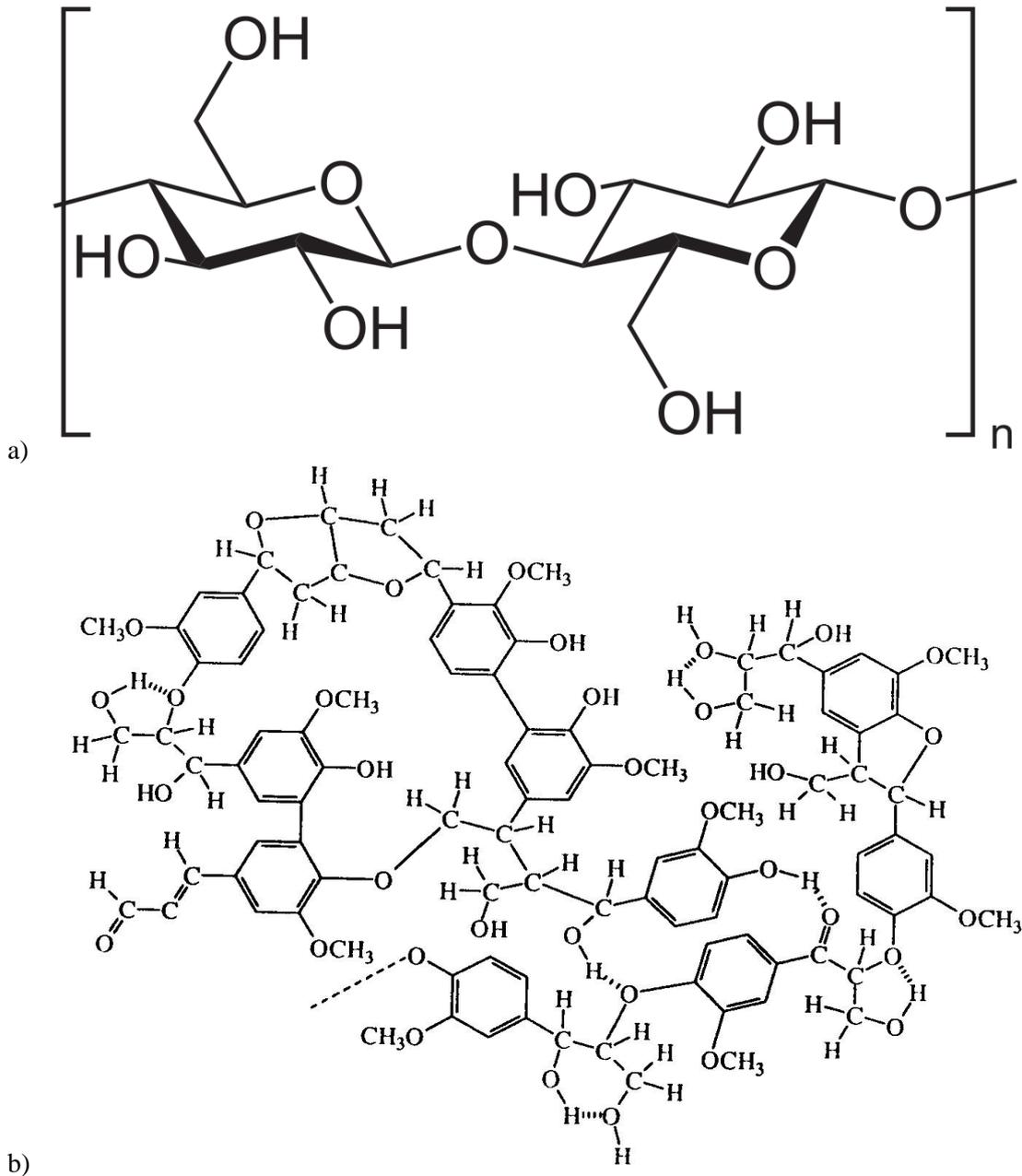
3.6 ADSORÇÃO POR BIOMASSA APLICADA A REMOÇÃO DE DES

O processo de adsorção é amplamente utilizado para remoção de BPA em águas, pois é considerado um método efetivo para uma rápida remoção de poluentes orgânicos devido as suas propriedades físico-químicas (BHATNAGAR *et al.*, 2017).

Bhatnagar e Anastopoulos (2017) realizaram uma ampla revisão sobre adsorção de BPA em matrizes aquáticas. Os autores relataram que diversos materiais adsorventes são utilizados com boa eficiência na remoção deste poluente. Os materiais utilizados foram de origem natural como argilas e zeólitas; além de carvão ativado e grafenos, polímeros molecularmente impressos; nanomateriais; adsorventes mistos; e adsorventes preparados a partir de resíduos naturais agrícolas.

Adsorventes preparados a partir de biomassas de resíduos agrícolas mostram-se promissores devido a crescente demanda por alternativas de baixo custo aplicado ao tratamento de efluentes aliada à adequada destinação de resíduos, o que faz com que a utilização de biomassa vegetal a partir de resíduos agroindustriais seja uma solução aplicável, economicamente viável e ambientalmente correta. Os resíduos agrícolas são econômicos e ecologicamente viáveis devido à sua composição química, bem como sua disponibilidade abundante, natureza renovável e baixo custo, fazendo destes uma opção viável para a remediação de poluentes aquáticos. Os subprodutos agrícolas geralmente são compostos de lignina e celulose, conforme a Figura 4, possuindo como constituintes principais grupos funcionais polares como álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e éter. Estes grupos têm capacidade de se ligar a poluentes aquáticos através de diferentes mecanismos. Como recursos renováveis e resíduos agro-industriais, eles são um recurso promissor para a tecnologia ambiental se aplicados em tratamentos de água e efluentes (BHATNAGAR *et al.*, 2017).

Figura 4. Estruturas molecular da celulose (a), e da lignina (b).



Diversos trabalhos têm avaliado a eficiência de adsorventes derivados de biomassas de resíduos agrícolas para diferentes poluentes, principalmente CE e DE. Dentre estes estudos se destacam os trabalhos de Balarak (BALARAK, 2016), que avaliou a remoção de BPA utilizando casca de cevada alcançando uma remoção de cerca de 99% em matriz aquática. Hartono et al. (2015) estudaram a adsorção de BPA utilizando como material adsorvente resíduo de bambu em solução aquosa, com eficiência de remoção próxima de 40%.

Arias et al. (2017) analisaram a adsorção de mercúrio em giesta, alcançando eficiência de remoção em 87% na solução aquosa estudada. A adsorção de BPA em fibra de coco, casca de durião e casca de coco foi estudada por Lazim et al. (2015), alcançando eficiências de remoção de 72%, 70% e 69%, respectivamente.

O uso do material adsorvente de baixo custo a partir de casca de limão doce para remoção do corante metileno azul foi analisado por Shakoor e Nasar (2016). No estudo, a eficiência de remoção do adsorvente para a remoção do corante foi de 97,1%. Bhatnagar et al. (2015) apresentam uma ampla revisão sobre o uso de adsorventes derivados de biomassa agrícola para a remoção de diversos contaminantes inorgânicos e orgânicos. As biomassas utilizadas incluem cascas de frutas cítricas, cascas de banana, de cassava, romã, jaca, alho, além de modificações e o uso misto de biomassas visando melhores eficiências.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O material adsorvente foi preparado na Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC), caracterizados no Instituto de Química, no Instituto de Geoquímica, no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) e no Laboratório de Siderurgia (LaSid), da UFRGS. Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Produto (CEPPED) da ULBRA, e no LAPROM e LaSid, da UFRGS, e os ensaios de isotermas realizados no LAPROM e LaSid da UFRGS.

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

- Balança analítica com exatidão mínima de $\pm 0,0001\text{g}$;
- Pipetas volumétrica (1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 50, 100 mL);
- Proveta graduada (50 e 100 mL);
- Balões volumétricos (50, 100, 200, 1000 mL);
- Béqueres (50 e 100 mL);
- Vidros de relógio;
- Estufa com controle de temperatura para 102 °C;
- Liquidificador doméstico;
- Peneiras granulométricas;
- Padrão Bisfenol-A 99% de pureza (Sigma-Aldrich)
- Metanol P.A. (J. T. Backer)
- Espectrofotômetro de absorção UV-Vis de feixe duplo;
- Cubetas de quartzo com 10 mm (1 cm) de caminho óptico;
- Termômetro;
- Funil de Büchner;
- Papéis filtros;
- Bomba de vácuo;
- Kitassato (250 mL);
- Agitador de Wagner;
- Frascos de borossilicato de 250 mL com tampa esmerilhada.

4.2 OBTENÇÃO E PREPARO DO ADSORVENTE

O resíduo de casca de amendoim utilizado neste estudo foi coletado de uma empresa de processamento de amendoim e glicose, localizada no município de Santo Antônio da Patrulha, RS, Brasil. Os resíduos foram primeiramente lavados várias vezes com e secos no forno a 50 °C por 24 h. Os galhos e as palhas presentes no resíduo foram separados manualmente para trabalhar apenas com as cascas de amendoim. Em seguida, as cascas foram processadas, utilizando um aparelho liquidificador doméstico, e peneiradas para obtenção de tamanho de partícula nas granulometrias: Acima de 0,3555 mm (G3), entre 0,355 mm e 0,250 mm (G2), e abaixo de 0,250 mm (G1).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A biomassa de casca de amendoim (*Arachis Hypogaea L.*) in natura utilizada como adsorvente foi caracterizada por análises imediatas, análise granulométrica, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raio X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a um sistema de energia dispersiva (MEV-EDS), e determinação da superfície específica (BET).

4.3.1 Análises Imediatas

Os parâmetros físico-químicos do adsorvente foram analisados por análises imediatas para determinação de umidade, material volátil, cinzas e matéria carbonosa, baseados pelas normas brasileiras NBR-8293, NBR-8289 e NBR-8290.

4.3.2 Análise Granulométrica

O ensaio de caracterização granulométrica da biomassa foi realizado utilizando as três amostras nas granulometrias G1, G2 e G3. As amostras foram secas em estufa por 24 horas, e em seguida foram esfriadas à temperatura ambiente. A biomassa foi submetida a peneiramento em agitador mecânico durante 3 minutos, em peneiras com 0,500, 0,355, 0,250, 0,150, 0,106 e 0,75 mm.

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A definição dos grupos funcionais presentes nos materiais adsorventes é importante para ajudar a desvendar os mecanismos de adsorção. Através da análise de infravermelho é possível identificar compostos que contenham ligações covalentes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a região de micro-ondas, sendo que a partir da análise de infravermelho é possível identificar agrupamentos funcionais orgânicos que podem atuar como sítios de adsorção (NASCIMENTO, 2014). A determinação dos grupos funcionais presentes no adsorvente foi feita por espectrômetros com transformada de Fourier – FTIR (do inglês, *Fourier transform infrared*). As análises foram realizadas na região de 4000-400 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} e 32 acumulações.

4.3.4 Difratometria de Raio X (DRX)

Os materiais adsorventes podem estar na forma amorfa ou cristalina, a técnica de difração de Raios-X é uma técnica de caracterização de materiais que se utiliza de fenômenos de difração em materiais cristalinos e fornece a estrutura de um material suficientemente cristalino (NASCIMENTO, 2014). A técnica utilizada para determinação das fases cristalinas presente no adsorvente foi a difração de raios X. As amostras foram analisadas no intervalo angular de 3 a 75° 2 θ em passo de 0.05°/1s utilizando-se fendas de divergência e antiespalhamento de 1° e 0.6 mm no detector.

4.3.5 Determinação da Área Superficial

Através da análise de adsorção de gases é possível determinar a distribuição de poros, tamanho de poros e a área superficial, e, para isto, um dos métodos utilizados é o BET (Brunauer, Emmett e Teller) (NASCIMENTO, 2014). Para caracterização da área superficial dos adsorventes nas granulometrias G1, G2, e G3, foi determinada utilizando 0,1g de cada amostra do adsorvente por adsorção/dessorção física de N₂ a 77 K.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônico de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, e podem fornecer informações como a composição, topografia, textura, características da superfície de uma amostra (NASCIMENTO, 2014). A avaliação e caracterização da estrutura morfológica da superfície do adsorvente foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um sistema de energia dispersiva (EDS). Foram obtidas imagens com amplitude de 100 vezes e 1000 vezes, e posteriormente geração dos espectros de EDS para informações da composição química.

4.4 SOLUÇÕES DE BPA

Foram preparadas soluções estoque pesando 12,54 mg e 50 mg de bisfenol-A 99% (Sigma-Aldrich) e dissolvendo em 100mL de metanol. Ambas as soluções foram diluídas em água deionizada até o volume de 1000 mL em um balão volumétrico e homogeneizadas.

4.4.1 Obtenção da Curva Analítica

Alíquotas de 10 mL da solução estoque foram transferidas para dois balões volumétricos de 100 mL, levadas até a marca com água deionizada (soluções de estoque E2 e E3). Soluções de trabalho são preparadas por diluição de volumes apresentados na Tabela 1, em balões volumétricos de 50 mL levados até a marca com água destilada. A solução E2 é utilizada para a preparação dos pontos ímpares, e a solução E3, para os pontos pares.

T	E	V _E (mL)	C _T (mg L ⁻¹)
T1	E2	1,00	2,5
T2	E3	2,00	5,0
T3	E2	3,00	7,5
T4	E3	4,00	10,0
T5	E2	5,00	12,5
T6	E3	6,00	15,0

Tabela 1. Preparação das soluções de trabalho (T): solução de estoque (E) volume da solução de estoque (V_E) e concentração da solução de trabalho (C_T)

4.4.2 Medidas de Absorbância

A concentração de bisfenol-A na solução aquosa (solução 1) após a adsorção é determinada por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível por padronização externa e calibração por curva analítica. Soluções de referência são produzidas em experimentos idênticos aos de adsorção em água pura, na ausência de bisfenol-A (solução 2). Leituras da absorbância da solução 1 são realizadas em 275 nm em triplicata em cubetas de quartzo de 1 cm usando a solução 2 como referência. Na construção da curva analítica, as absorbâncias das soluções de trabalho foram medidas também em triplicata, porém usando água destilada como referência.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em escala de bancada, realizados em frascos de vidro *Schott* de 250 mL, acrescentando 50 mL da solução de BPA ($12,5 \text{ mg L}^{-1}$), e em outro frasco 50 mL de água deionizada para branco. A seguir foi introduzido o adsorvente em ambos os frascos e os parâmetros de interesse foram estudados (granulometria, massa de adsorvente, tempo de contato, e isotermas de adsorção).

4.5.1 Avaliação da Massa de Adsorvente e Diferentes Granulometrias

Diferentes massas de adsorventes (0,3; 0,6; 0,9; 1,2; e 1,5 g) em diferentes granulometrias (G1; G2; e G3) foram adicionadas a frascos de vidro *Schott* e, posteriormente, acrescentado 50 mL da solução de BPA ($12,5 \text{ mg L}^{-1}$), e 50 mL de água deionizada para branco. Os frascos foram levados ao agitador de Wagner agitação número 2 por 60 minutos para a determinação dos parâmetros ótimos de massa de adsorvente e granulometria. Após os ensaios, as amostras foram filtradas e levadas para análise.

Os experimentos foram realizados segundo planejamento Doehlert (NASCIMENTO, 2014) a duas variáveis, a saber as condições ótimas para experimento de adsorção, com as combinações apresentadas na Tabela 2.

Ponto	m (g)	G
1	0,9	2
2	0,3	2
3	0,6	3
4	1,2	3
5	1,5	2
6	1,2	1
7	0,6	1

Tabela 2. Experimentos de adsorção: massa (m) e granulometria (G) do adsorvente

4.5.2 Tempo de Contato

Com os melhores parâmetros de massa de adsorvente e granulometria determinados, foi estudado o tempo de contato de adsorção para a remoção de BPA. Foi utilizada 50 mL em frascos Schott da solução estoque de BPA ($12,5 \text{ mg L}^{-1}$), e em outro frasco Schott 50 mL de água deionizada para branco nos tempos pré-determinados 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, e 90 minutos. Após os ensaios, as amostras foram filtradas e levadas para análise.

4.5.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas com o intuito de determinar a capacidade máxima adsortiva do adsorvente utilizando o modelo de Langmuir e Freundlich. Os experimentos foram realizados através da variação da concentração inicial de BPA (7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25 mg L^{-1}). A massa de adsorvente utilizada foi 0,3 mg para cada experimento em tempo de contato de 60 minutos. Foram também realizadas amostras em branco para posterior análise. Após os ensaios, as amostras foram filtradas e levadas para análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.1. Análises Imediatas

A composição físico-química obtida através das análises imediatas da biomassa é apresentada na Tabela 3.

Parâmetro	Composição (%)
Umidade	8,96%
Material Volátil	76,54%
Cinzas	3,04%
Carbono Fixo	20,41%

Tabela 3. Composição físico-química da biomassa utilizada como adsorvente

Os resultados apontam características típicas de materiais lignocelulósicos, como o caso da biomassa estudada como adsorvente e possibilita com melhor entendimento sobre o processo de adsorção.

A biomassa apresenta teor de umidade relativamente baixo (8,96%), o que favorece o uso como adsorvente em matrizes aquosas. A casca de amendoim apresentou um teor moderado de material volátil (76,54%) e carbono fixo (20,41%). O teor de cinzas também é baixo (3,04%). Estes valores estão de acordo com os materiais oriundos de biomassa lignocelulósica encontrados na literatura (ALMADA *et al.*, 2017).

5.1.1 Análise Granulométrica

A análise da composição da composição granulométrica do adsorvente está apresentada na Tabela 4.

Amostra	Faixa prevista (mm)	Peneira (mm)	Massa Antes (g)	Massa Depois (g)	Massa Retida (g)	Retido (%)	Retido Acumulado (%)	Passante cumulado (%)
G3	-0,500# +0,355#	0,500#	350,6	382,8	32,2	88,22	88,22	11,78
		0,355#	362,3	366,3	4,0	10,96	99,18	0,82
		0,250#	358,1	358,3	0,2	0,55	99,73	0,27
		0,150#	336,0	336,1	0,1	0,27	100,00	0,00
		0,106#	331,3	331,3	0,0	0,00	100,00	0,00
		0,75#	287,6	287,6	0,0	0,00	100,00	0,00
G2	-0,355# +0,250#	0,500#	350,7	350,8	0,1	2,63	2,63	97,37
		0,355#	362,3	363,3	1,0	26,32	28,95	71,05
		0,250#	358,1	360,6	2,5	65,79	94,74	5,26
		0,150#	336,0	336,2	0,2	5,26	100,00	0,00
		0,106#	331,3	331,3	0,0	0,00	100,00	0,00
		0,75#	287,6	287,6	0,0	0,00	100,00	0,00
G1	-0,250#	0,500#	350,6	350,7	0,1	0,69	0,69	99,31
		0,355#	362,3	362,4	0,1	0,69	1,39	98,61
		0,250#	358,2	358,9	0,7	4,86	6,25	93,75
		0,150#	336,0	341,2	5,2	36,11	42,36	57,64
		0,106#	331,3	334,4	3,1	21,53	63,89	36,11
		0,75#	287,5	291,2	3,7	25,69	89,58	10,42

Tabela 4. Composição granulométrica das amostras estudadas

É possível observar que a dimensão máxima da biomassa preparada na granulometria G3 é de 0,500 mm, assim como nas granulometrias G2 e G1, porém apresentando porcentagem de retido acumulado de 88,22 %, constituindo o percentual de material passante de 11,78%, indicando que o material nesta granulometria apresenta grande quantidade de material grosso. Na biomassa preparada na granulometria G2, obteve-se um numero grande de percentual passante na peneira de 0,355 mm (71,05%), com um percentual de retido acumulado 94,74% na peneira de 0,250 mm. Os valores estão de acordo com o que foi já preparado nesta faixa (entre 0,355 mm e 250 mm). Observou-se na granulometria G1 que a maior parte da biomassa preparada ficou retida nas peneiras de abertura 150, 106 e 0,75 mm, com percentuais retidos acumulados de 42,36; 63,89; e 89,58%, respectivamente.

5.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de FTIR são mostrados no Gráfico 2, apresentando os grupos funcionais ativos do adsorvente.

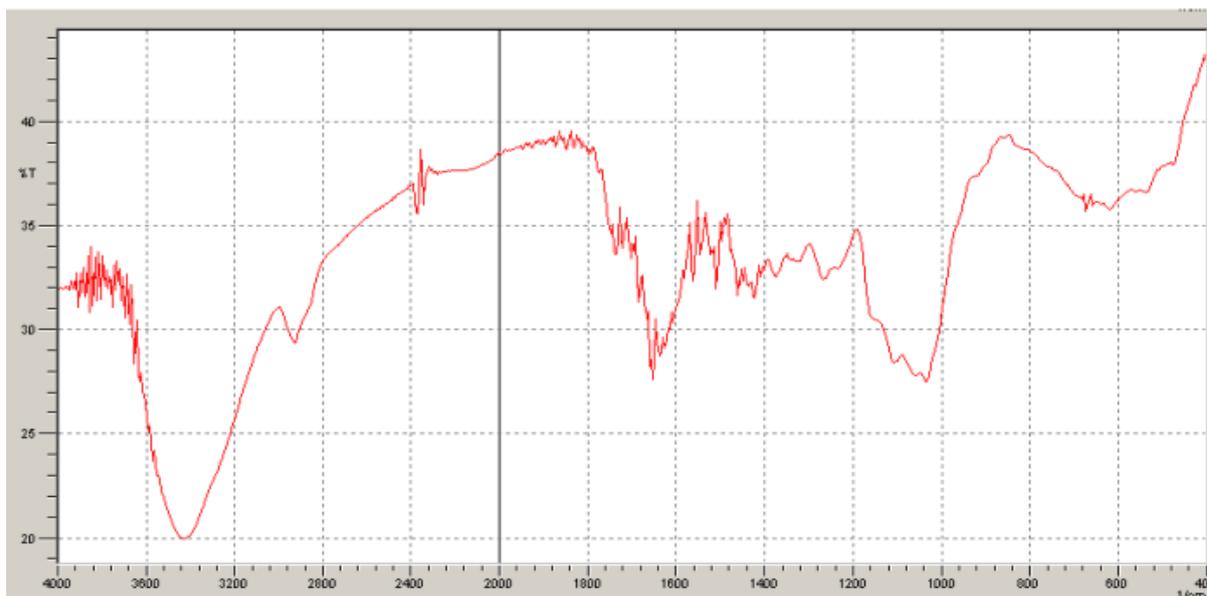


Gráfico 2. Espectro de infravermelho da biomassa de casca de amendoim

O pico amplo e intenso em torno de 3310 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento de O-H, e também foi possível identificar a presença de metilcelulose detectando C-H em bandas de absorção localizadas no espectro a 2920 cm^{-1} . O pico observado em 1623 cm^{-1} é atribuído a carbonila de amidas primárias. A faixa centrada em 1050 cm^{-1} pertence à vibração superior C-O do álcool primário e secundário, respectivamente. A banda a 1750 cm^{-1} representa a razão de estiramento C=O, indicando a presença de éster e a faixa a 1300 cm^{-1} é devida ao estiramento C-O do grupo carboxílico.

Esses grupos funcionais são grupos funcionais característicos presentes na celulose e na lignina, componentes presentes na casca de amendoim. Grupos polares, como hidroxilas, ácidos carboxílicos e aminas, são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Estes grupos têm uma afinidade bem conhecida pelos processos de adsorção e a superfície do adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

5.1.3 Difratometria de Raio X (DRX)

O difratograma referente a casca de amendoim utilizada como adsorvente está apresentada no Gráfico 3.

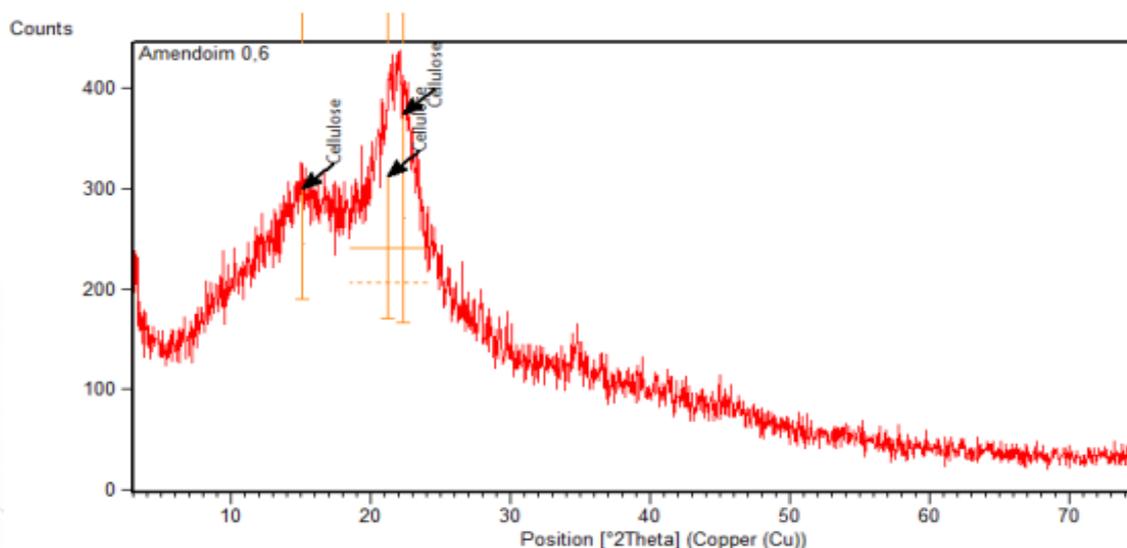


Gráfico 3. Difratograma da técnica de DRX na casca de amendoim

De acordo com o difratograma, observa-se na biomassa estudada dois picos e três identificações de fases presentes, indicando elevado teor de fase amorfa com a presença de picos alargados nas posições dos máximos de difração ($2\theta = 15^\circ$; $2\theta = 22^\circ$; e $2\theta = 22,5^\circ$) da celulose, sugerindo, assim, a presença desta fase na amostra analisada.

Para materiais de baixa ordem cristalina, é possível identificar a fase, mas o difratograma apresenta picos largos. A fase cristalina da celulose é determinada pela presença do pico característico mais intenso, sendo estes identificados pela biblioteca *Inorganic Crystal Structure Database*, na ficha catalográfica 00-050-2241 (ICDD 00-0050-2241) (NASCIMENTO, 2014).

O resultado do difratograma de Raio-X está de acordo com o resultado na literatura para casca de banana *in natura* (SOUSA, 2015). Nesta biomassa, foram identificados dois picos em, aproximadamente, $2\theta = 16^\circ$; e $2\theta = 22^\circ$, respectivamente, indicando regiões cristalinas de celulose, características estas de materiais lignocelulósicos.

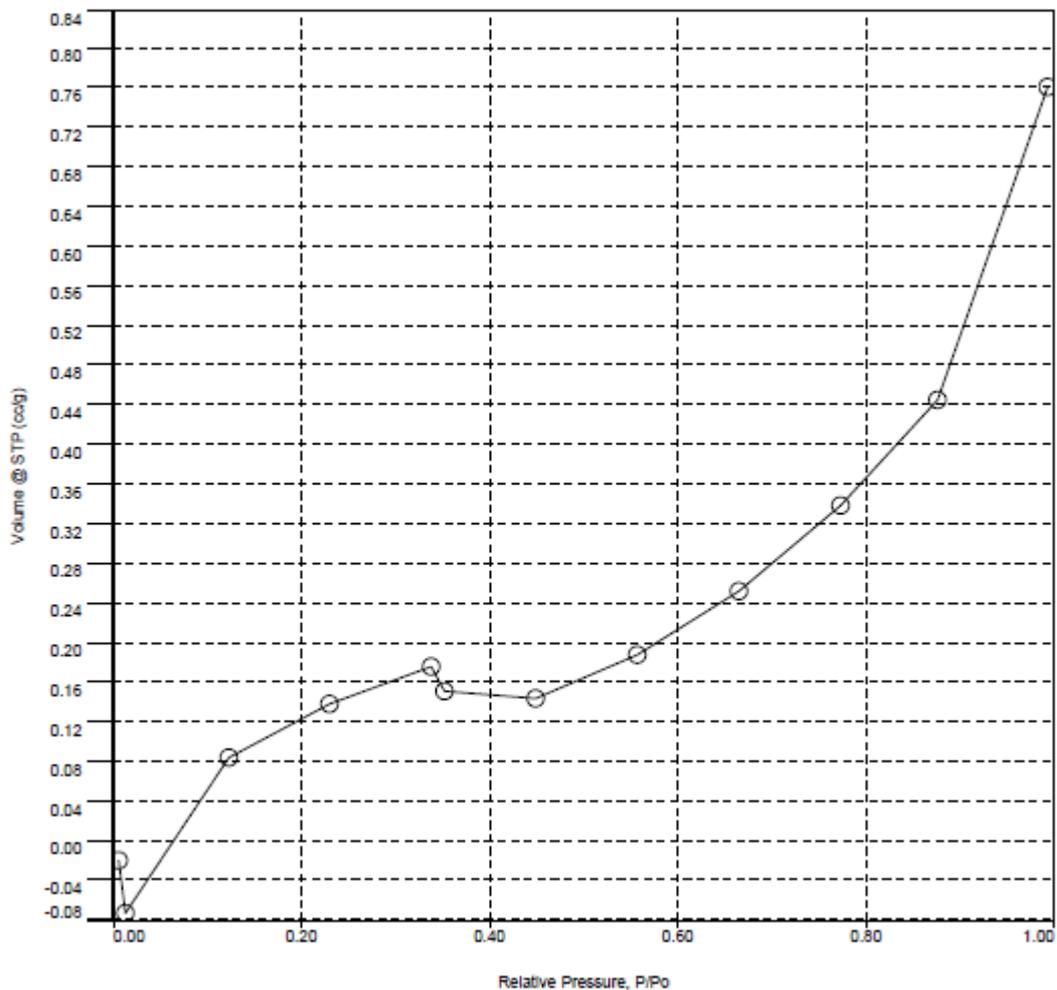
5.1.4 Determinação da Área Superficial

A Tabela 5 apresenta os resultados da área superficial obtida pelo método BET para as amostras de casca de amendoim nas granulometrias G1, G2 e G3. Adicionalmente, o Gráfico 4 mostra os gráficos das isotermas obtidos para cada amostra nas três granulometrias diferentes.

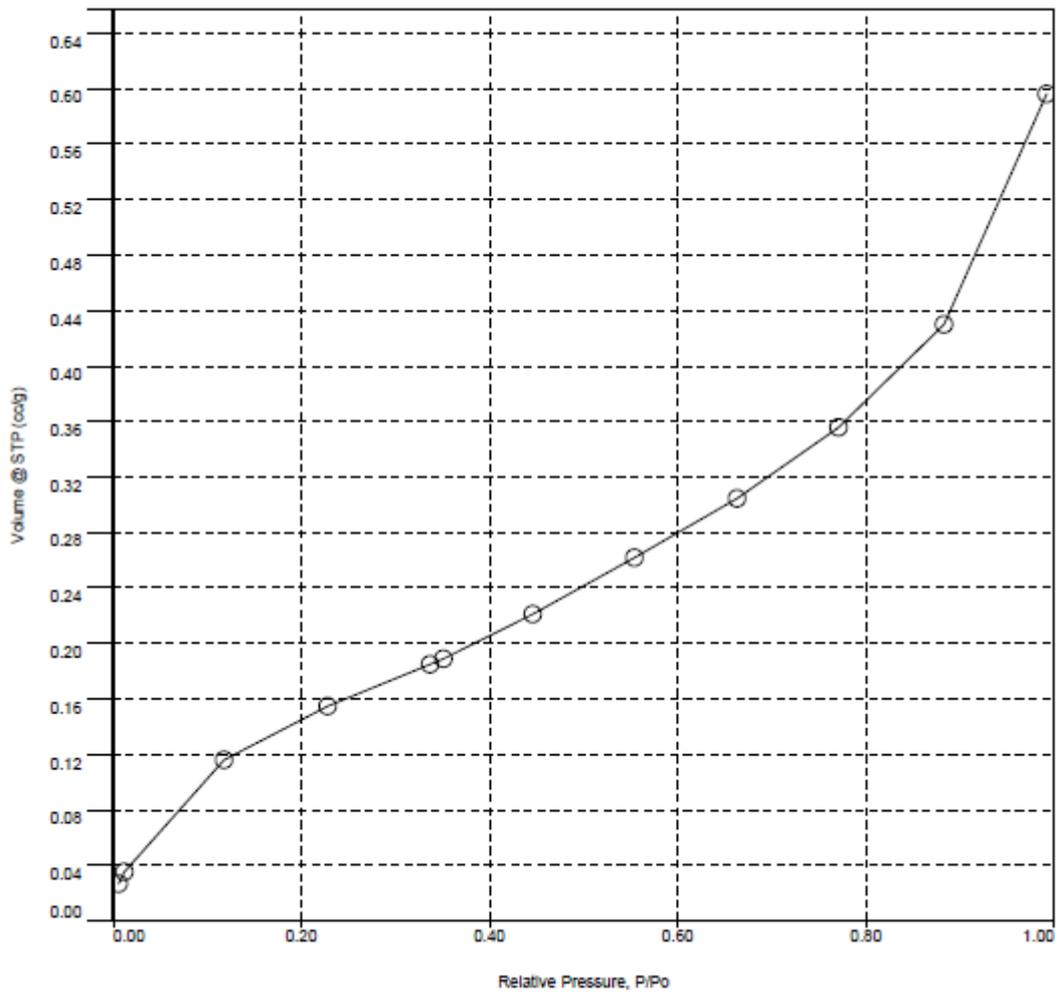
Amostra	Área superficial específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
G1	2,04
G2	0,67
G3	0,45

Tabela 5. Resultados da área superficial nas amostras em três granulometrias diferentes

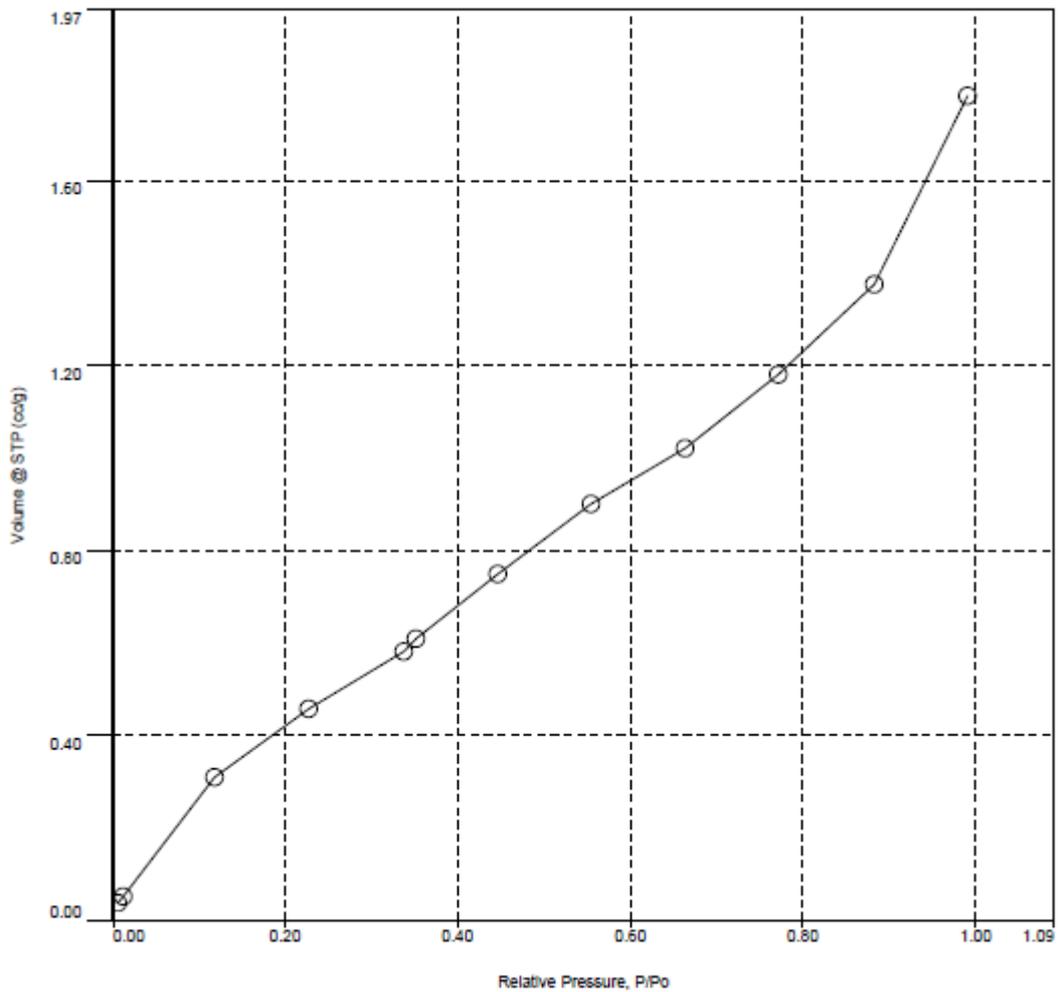
Nota-se, com os resultados obtidos, o aumento no valor da área superficial das amostras nas granulometrias G1, G2, e G3, apresentando, respectivamente, valores de área específica de 2,04; 0,67; e 0,45 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Na literatura, encontra-se, para casca de amendoim *in natura* processada em liquidificador doméstico, resultado de área superficial de 54,5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ em granulometria abaixo de 0,090 mm (SILVA *et al.*, 2018). Hartono *et al.* (2015) prepararam adsorventes a partir de bambu, em pó fino de 0,3 mm, que apresentou valor estimada de área superficial de 6,682 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.



a)



b)



c)

Gráfico 4. Isotermas das amostras na granulometria (a) G3, (b) G2 e (c) G1

Os gráficos obtidos das três amostras apontam isotermas do tipo II pela classificação pela IUPAC, sendo estas formas típicas de materiais sólidos com poros razoavelmente grandes (NASCIMENTO, 2014). Isotermas semelhantes foram encontradas para casca de amendoim (SILVA *et al.*, 2018), onde inicialmente obteve-se isoterma do tipo I, que é característica de materiais microporosos, e, com o aumento da pressão relativa, pode-se observar isotermas do tipo IV, que indicam transição de microporosidade para mesoporosidade.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica do adsorvente foi observada por MEV-EDS, conforme a Figura 5. As imagens em MEV mostraram uma estrutura fibrosa da superfície adsorvente e poros de diferentes tamanhos.

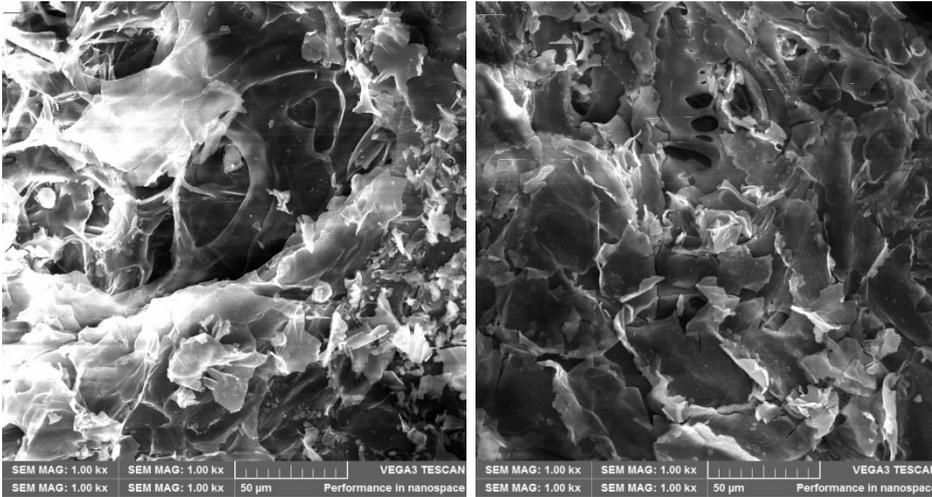


Figura 5. Imagens em MEV da casca de amendoim

A identificação da composição química da biomassa foi obtida por EDS, conforme a Figura 6. A presença de elementos de carbono (60,62%), oxigênio (38,42%), potássio (0,56%) e cálcio (0,39%) foram identificados a partir dos espectros de EDS, conforme a Tabela 6.

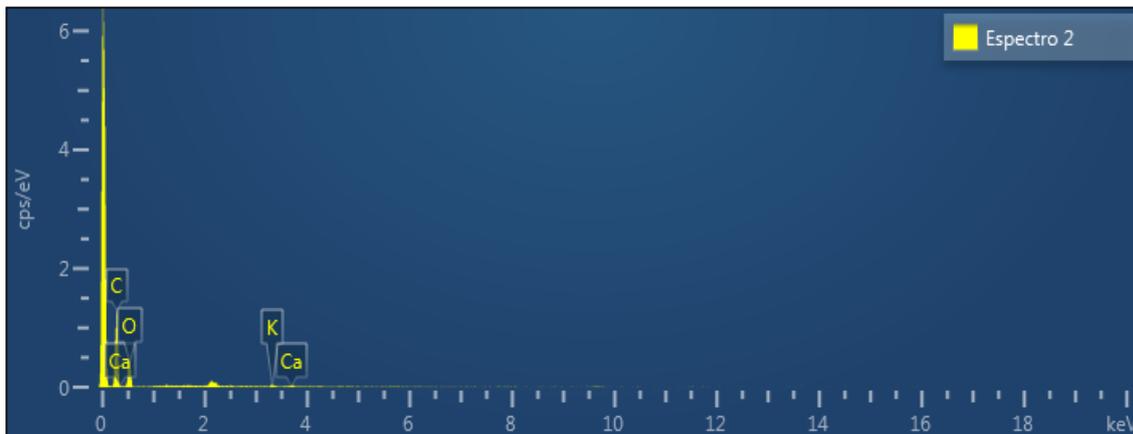


Figura 6. Espectro em EDS da biomassa de casca de amendoim

Elemento	Tipo de Linha	Peso %	Peso Sigma %	% Atômico
C	Linha K	60.62	1.39	67.54
O	Linha K	38.42	1.39	32.14
K	Linha K	0.56	0.12	0.19
Ca	Linha K	0.39	0.13	0.13
Total		100		100

Tabela 6. Elementos identificados na biomassa de casca de amendoim por EDS

A grande presença de elementos carbono e oxigênio presentes na biomassa de casca de amendoim é devido à presença de celulose e lignina, constituintes majoritários de resíduos lignocelulósicos (BHATNAGAR *et al.*, 2015).

5.2 OBTENÇÃO DA ABSORBÂNCIA E DA CURVA ANALÍTICA DO BPA

O espectro de varredura do UV/Vis do bisfenol-A foi realizada na faixa entre 200 nm e 700 nm.

Observou-se, a partir do espectro de varredura do UV/Vis, que o pico de máxima absorção do BPA ocorreu no comprimento de onda de 275 nm.

Através da determinação do comprimento de onda de maior absorção do BPA, a curva de calibração foi obtida para apresentar a linearidade entre as leituras de absorbância e as concentrações de BPA. A curva analítica está apresentada no Gráfico 5.

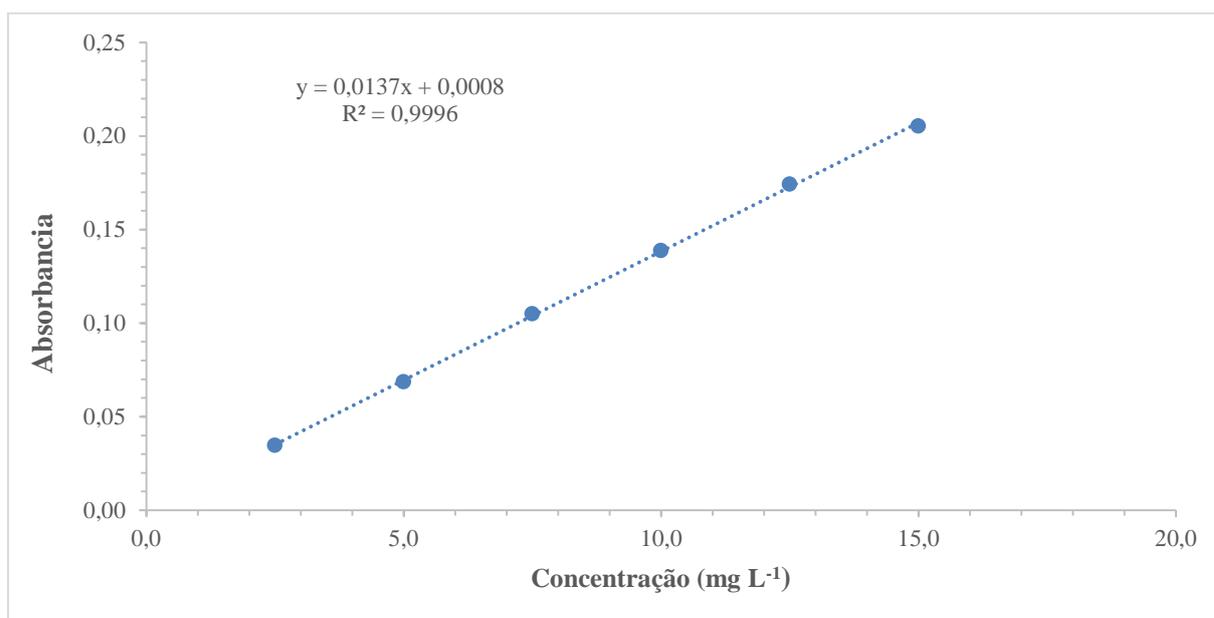


Gráfico 5. Curva de calibração do BPA no UV/Vis

Conforme se pode observar, a curva analítica apresentou boa linearidade, com o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9996 pelo ajuste do modelo linear.

5.3 ENSAIO DE ADSORÇÃO

5.3.1 Determinação da Massa e Granulometria do Adsorvente

As condições iniciais para a realização da determinação da massa e granulometria do adsorvente foi realizada a partir da matriz de Doehlert, conforme os experimentos descritos no capítulo 4.5.1.

Os resultados obtidos para melhores condições massa e granulometria de adsorvente está descrito na Tabela 7, e para melhor comparação com a Tabela 8.

Ponto	Massa (g)	Granulometria	Cf _{BPA} (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	q (mg g ⁻¹)
1	0,9	2	4,46	64,3	8,93
2	0,3	2	10,29	17,7	7,36
3	0,6	3	8,14	34,9	7,26
4	1,2	3	3,23	74,2	7,72
5	1,5	2	2,06	83,6	6,96
6	1,2	1	2,97	76,2	7,94
7	0,6	1	4,54	63,7	13,27

Tabela 7. Condições iniciais pela matriz Doehlert

G	m (g L ⁻¹)				
	3	6	9	12	15
3		34.9		74.2	
2	17.7		64.3		83.6
1		63.7		76.2	

Tabela 8. Resultados da eficiência de remoção de BPA (%) pela massa (m) e granulometria (G) pela matriz Doehlert

Analisando a Tabela 7, é possível observar que o ponto 5, utilizando 15 g L⁻¹ de adsorvente da granulometria G2, consegue alcançar 83,6% de remoção de BPA. Porém, avaliando a capacidade de remoção, o ponto 7 apresenta o melhor resultado (13,27 mg g⁻¹), menor utilização de massa de adsorvente (6 g L⁻¹) e com granulometria mais baixa, a granulometria G1. Do ponto de vista econômico e prático do processo a utilização de 6 g L⁻¹ de adsorvente na granulometria mais baixa alcança uma boa taxa de remoção. Neste sistema também se observa que a utilização de 15 g L⁻¹ de adsorvente resulta em um valor mais elevado de remoção, mas com 6 g L⁻¹ é registrada uma maior capacidade de adsorção nos ensaios, tornando viável ao processo. Assim, com os resultados obtidos, optou-se por utilizar as condições conforme o ponto 7 dos ensaios.

Neste contexto, a partir da utilização de menores quantidades de adsorvente com menor granulometria é possível alcançar bons valores de remoção de BPA em matriz aquosa.

5.3.2 Determinação do Tempo de Contato

A determinação do tempo de contato foi realizada, utilizando os parâmetros 6 g L^{-1} e 12 g L^{-1} de adsorvente com granulometria abaixo de $0,250 \text{ mm}$. Os gráficos 6, 7 e 8, e as Tabelas 9, 10 e 11 apresentam os resultados obtidos para determinação do tempo de contato do adsorvente em matriz aquosa contendo BPA.

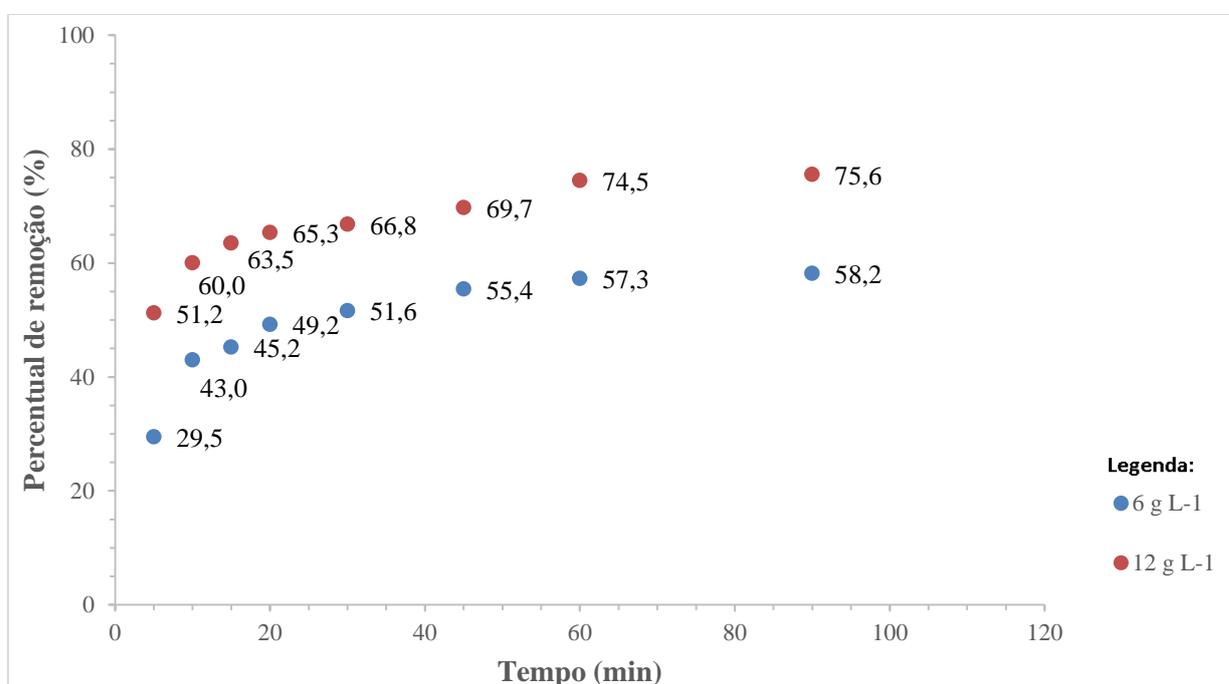


Gráfico 6. Percentual do tempo de contato na remoção de BPA em diferentes massas de adsorvente

Tempo (min)	Percentual de remoção (%)	
	6 g L^{-1}	12 g L^{-1}
5	29,5	51,2
10	43,0	60,0
15	45,2	63,5
20	49,2	65,3
30	51,6	66,8
45	55,4	69,7
60	57,3	74,5
90	58,2	75,6

Tabela 9. Avaliação do efeito do tempo de contato na remoção do BPA para diferentes massas de adsorvente

Conforme apresentado nos Gráficos 6 e 7, e nas Tabelas 9 e 10, se observa uma rápida adsorção durante os primeiros 15 minutos em ambos os ensaios utilizando diferentes massas de adsorvente e posteriormente uma adsorção mais lenta até 90 minutos. A eficiência máxima para remoção tendeu a ocorrer aos 90 minutos, onde o equilíbrio tende a ser atingido, alcançando 58,2% de remoção e concentração final de BPA na solução de 5,56 mg L⁻¹ utilizando 6 g L⁻¹ de adsorvente e 75,6% de remoção, resultando na concentração final de BPA de 3,25 mg L⁻¹ quando da utilização de 12 g L⁻¹ de adsorvente.

A rápida adsorção observada durante os primeiros 15 minutos foi provavelmente devida à disponibilidade abundante de sítios ativos na superfície da biomassa utilizada como adsorvente, sendo que a partir da ocupação gradual desses locais de deposição a adsorção se tornou mais lenta (BALARAK, 2016). O aumento da dosagem de adsorvente aumenta a eficiência de remoção pelo fato de que quando se aumenta a dosagem de adsorvente se aumenta a área disponível de adsorção (BALARAK, 2016).

Analisando os resultados obtidos é possível concluir que o melhor tempo de contato, para este sistema, pode ser considerado o de 60 minutos, mesmo que o equilíbrio tenha sido atingido em 90 minutos. A partir deste tempo (60 minutos), a eficiência na remoção foi praticamente constante em ambas as dosagens de adsorvente. Neste contexto, o tempo ótimo para adsorção de BPA foi estabelecido em 60 minutos.

Os resultados obtidos estão de acordo com os estudos de Balarak (BALARAK, 2016) e de Boumchita *et al.* (2017). Balarak (2016) conduziu um estudo visando a remoção de BPA através de adsorção em biomassa de casca de cevada. O autor descreveu que o processo também teve máxima eficiência de remoção de BPA em 90 minutos, e com rápida adsorção inicial em 45 minutos. Boumchita *et al.* (2017) utilizaram casca de amendoim para adsorção de corante aniônico em solução aquosa, onde ocorreu uma rápida adsorção nos primeiros 5 minutos e alcançou o equilíbrio em 60 minutos de tempo de contato.

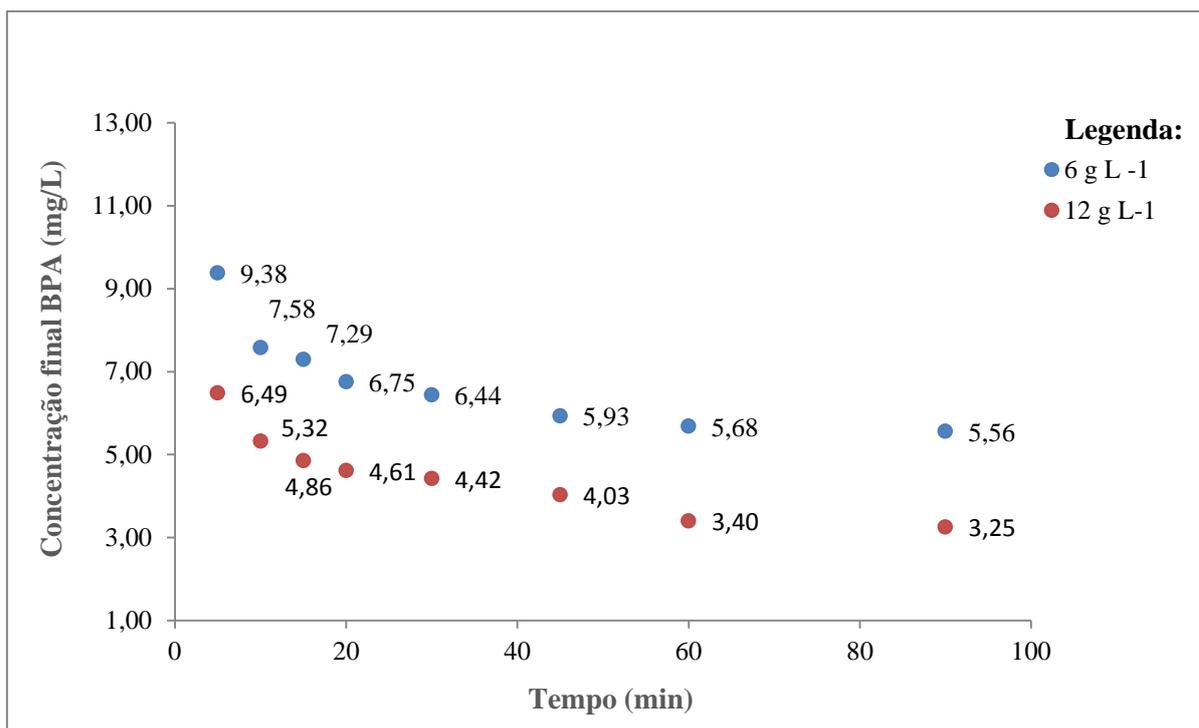


Gráfico 7. Concentração final em relação ao tempo de contato na remoção de BPA em diferentes massas de adsorvente

Tempo (min)	Concentração final BPA (mg L)	
	6 g L ⁻¹	12 g L ⁻¹
5	9,38	6,49
10	7,58	5,32
15	7,29	4,86
20	6,75	4,61
30	6,44	4,42
45	5,93	4,03
60	5,68	3,40
90	5,56	3,25

Tabela 10. Avaliação da concentração final em relação ao tempo de contato na remoção de BPA em diferentes massas de adsorvente

O Gráfico 8 e a Tabela 11 apresentam a capacidade de remoção de BPA na matriz aquosa em ambas as massas (6 g L⁻¹ e 12 g L⁻¹) de adsorvente em função do tempo. Nestes resultados é perceptível que com o aumento da massa de adsorvente (12 g L⁻¹), houve menor capacidade de remoção para todos os tempos de contato estabelecidos em relação a utilização de massa de 6 g L⁻¹ de adsorvente. A diminuição na quantidade de adsorbato adsorvido com o aumento da massa adsorvente foi devido aos sítios de adsorção permanecerem insaturados durante a reação de adsorção, em função de que à medida que a dosagem do adsorvente é

aumentada há um aumento menos proporcional na adsorção, resultante da menor utilização da capacidade de adsorção do adsorvente (BALARAK, 2016).

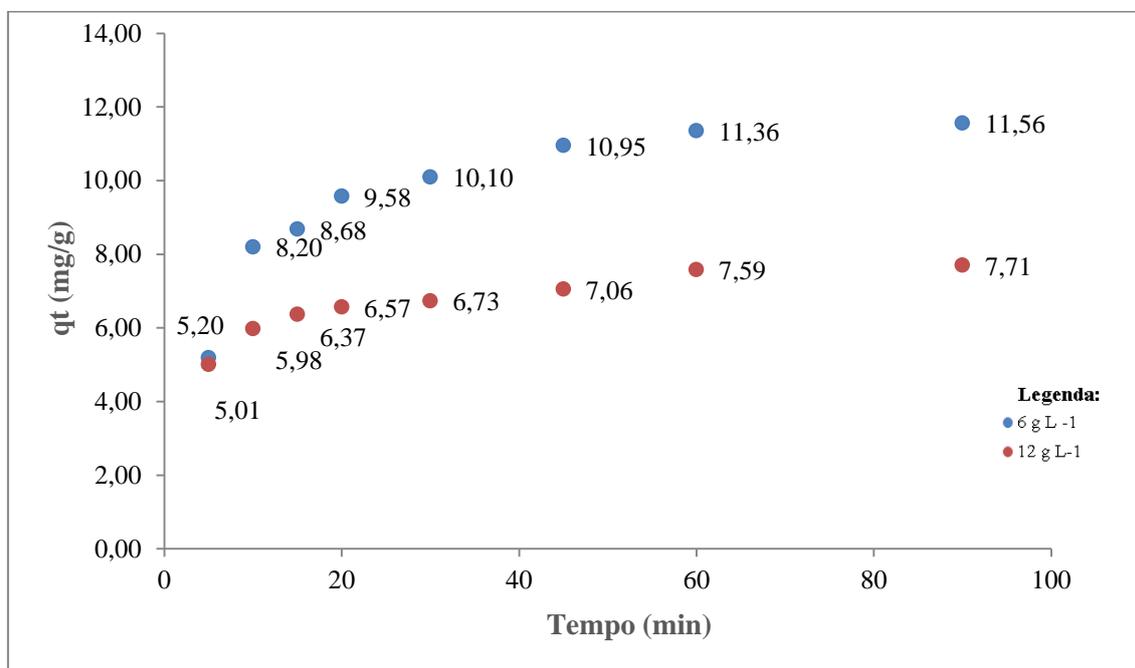


Gráfico 8. Efeito da massa de adsorvente e do tempo de contato na capacidade de adsorção do BPA

Tempo (min)	Qt (mg g ⁻¹)	
	6 g L ⁻¹	12 g L ⁻¹
5	5,20	5,01
10	8,20	5,98
15	8,68	6,37
20	9,58	6,57
30	10,10	6,73
45	10,95	7,06
60	11,36	7,59
90	11,56	7,71

Tabela 11. Avaliação do efeito da massa de adsorvente e do tempo de contato na capacidade de adsorção do BPA

5.3.3 Determinação das Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de equilíbrio é importante para representar o processo de adsorção, uma vez que o equilíbrio reflete a afinidade de um adsorvente por um adsorvato sob condições específicas.

As isotermas de adsorção permitem observar a quantidade máxima de adsorvato (mg) que é adsorvida em determinada massa de adsorvente (g) para condições específicas, como:

temperatura, tamanho de partícula, concentração do adsorvato, entre outros. Além disso, através de parâmetros obtidos permite observar o equilíbrio do processo.

Para este estudo, foram avaliadas informações sobre a capacidade máxima de adsorção do bioissorvente através da relação de equilíbrio das moléculas na concentração final de BPA na solução e a quantidade de BPA adsorvida pelo adsorvente (biomassa de cascas de amendoim), em condições de temperatura e agitação constantes.

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos para a construção das isotermas de adsorção a 20,5°C, informando as concentrações iniciais e finais de BPA com as respectivas eficiências de remoção e a capacidade de adsorção do poluente no adsorvente.

Massa de adsorvente (g)	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)	Remoção (%)	Qeq (mg g ⁻¹)
0,30	15	13,07	12,9	0,3
0,30	20	17,29	13,6	0,5
0,30	25	21,1	15,6	0,7
0,30	30	24,46	18,5	0,9
0,30	35	28,4	18,9	1,1
0,30	40	32,11	19,7	1,3
0,30	45	36,11	19,8	1,5
0,30	50	38,84	22,3	1,9

Tabela 12. Dados obtidos para a construção das isotermas de adsorção a 20,5°C

A isoterma obtida pelos ensaios de equilíbrio de adsorção a temperatura constante de 20,5°C por quantidade adsorvida de BPA no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente está apresentada no Gráfico 9.

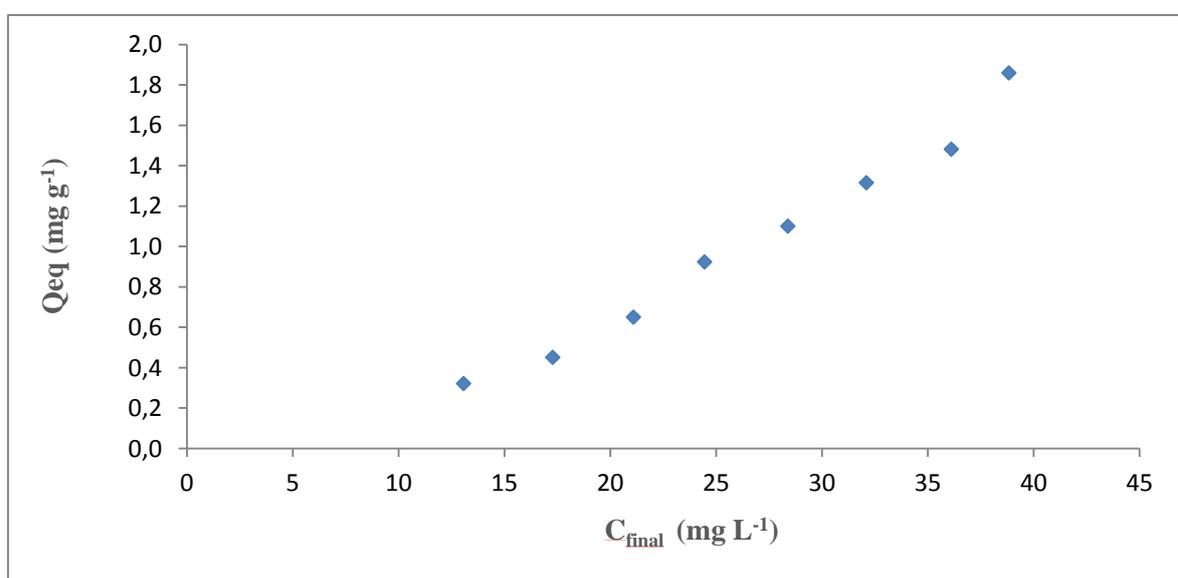


Gráfico 9. Isoterma obtida pelos ensaios de equilíbrio de adsorção.

O resultado experimental apresenta uma isoterma linear, sendo que, pela classificação de Giles, esta isoterma é do tipo C. Este tipo de isoterma pela classificação de Giles representa partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, resultando em uma curva de aspecto linear, típicos de sólidos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto (PEREIRA, 2017). Isotermas lineares indicam ainda que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO, 2014).

Através do dado experimental da isoterma, foram utilizados os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich através de linearização.

Com os coeficientes de correlação lineares obtidos em cada modelo, foi analisado qual modelo apresentava maior valor de coeficiente de correlação (R^2), o que melhor descreveria isoterma de adsorção do adsorvente para remoção de BPA e também para determinação dos parâmetros das constantes das isotermas, sendo estes: o valor de sua capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) considerando-se a cobertura de uma monocamada e o seu grau de heterogeneidade para (n), que define se a adsorção é favorável. Os Gráficos 10 e 11 apresentam as isotermas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, e os parâmetros estimados na Tabela 13.

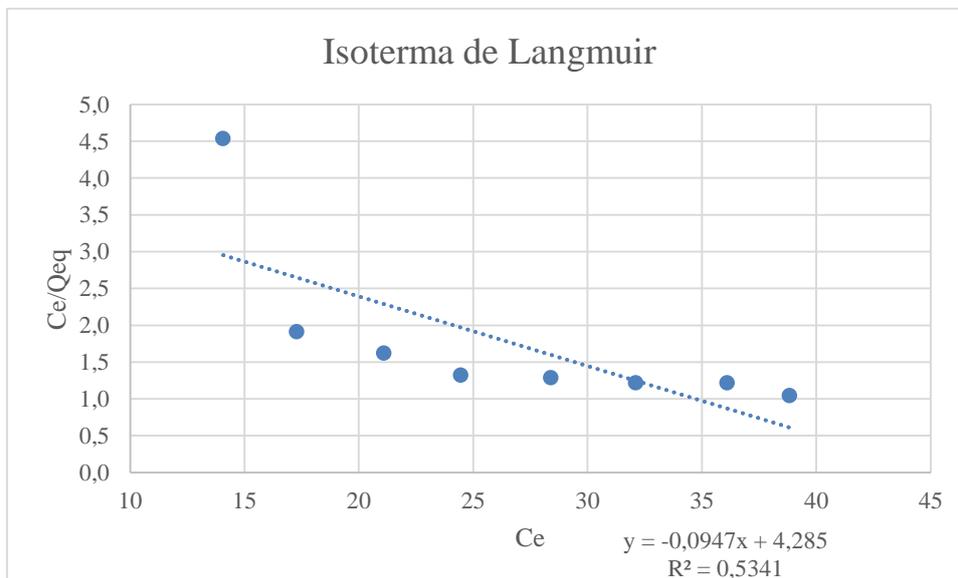


Gráfico 10. Linearização do modelo da isoterma de Langmuir a 20,5°C

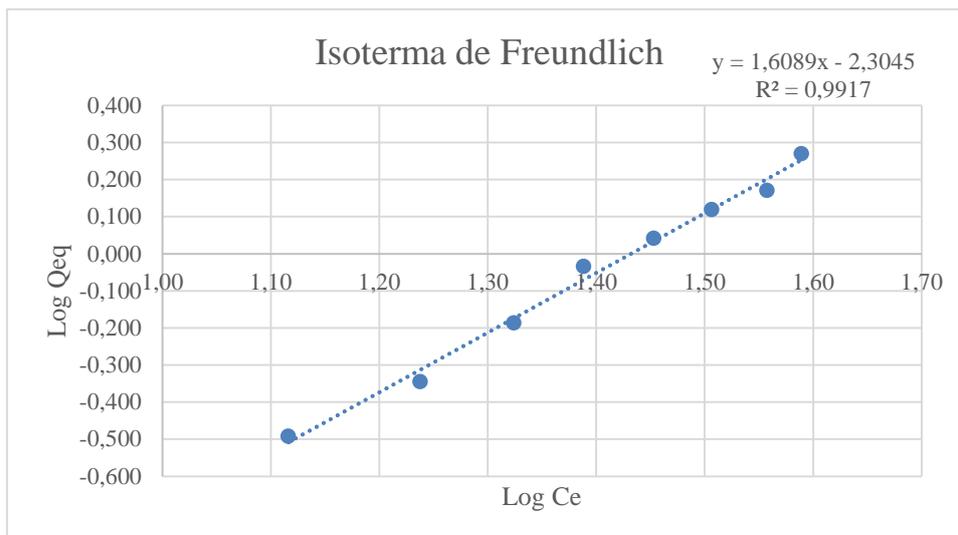


Gráfico 11. Linearização do modelo da isoterma de Freundlich a 20,5°C

LANGMUIR		FREUNDLICH	
Q_{\max}	10,5597	n	0,6215
K_L	0,0221	K_F	0,3626
R^2	0,5341	R^2	0,9917

Tabela 13. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

A análise dos modelos de isotermas e dos resultados dos parâmetros das constantes demonstram que os resultados experimentais de adsorção no equilíbrio não se ajustaram ao modelo de Langmuir, não podendo descrever o fenômeno de sorção para o adsorvente e o BPA. A isoterma pelo modelo de Freundlich, por sua vez, demonstrou melhor ajuste para os dados experimentais, demonstrando que a adsorção ocorre em multicamadas do adsorvente e que o mesmo é heterogêneo.

Avaliando os valores dos coeficientes de correlação linear de ambos os modelos, pode-se verificar que a adsorção foi melhor descrita pelo modelo de isoterma de Freundlich, com coeficiente de correlação linear obtido para este modelo igual a 0,9917, enquanto que para o modelo de Langmuir o valor da correlação linear foi igual a 0,5341.

Apesar do baixo valor de R_2 , e da constante de energia livre de adsorção (K_L), assim como correlação entre as C_e/Q_e e C_e não ficarem satisfatórias do modelo de Langmuir, nota-se que, a partir do mesmo, o valor de Q_{\max} foi igual a 10,5597 mg de BPA para cada grama de adsorvente.

A isoterma obtida pelo modelo de Freundlich apresentou para a constante n , constante adimensional que indica se a intensidade de adsorção é favorável e que infere o grau de reversibilidade do sistema, valores entre 0 a 1, o que representa uma adsorção desfavorável para o ensaio na temperatura estudada e com o processo de dessorção sendo favorável. O

valor da constante K_F , constante de equilíbrio característica do sistema que indica a capacidade de adsorção, foi abaixo de 1, o que demonstra a baixa capacidade de remoção do adsorvente nas concentrações de BPA estudadas.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposto o uso da biomassa de casca de amendoim, obtida a partir de resíduo de uma indústria agrícola de processamento de grãos, como uma alternativa de baixo custo para a remoção de BPA, um disruptor endócrino presente em recursos hídricos. A metodologia utilizada para remoção do poluente se mostrou eficiente nas concentrações estudadas.

Através das caracterizações realizadas na casca de amendoim para ser utilizado como adsorvente neste estudo, foram verificadas características típicas de materiais com alto teor de lignina e celulose, sendo estes grupos funcionais presentes que possuem boa afinidade com poluentes. Além dos grupos funcionais, através da técnica de MEV, foi observado que o material é poroso, com mesoporosidade definida pela leitura das isotermas da técnica BET.

O resultado obtido pelo estudo da validação analítica por espectrofotometria em UV-Vis apresentou boa adequação para a determinação de BPA, com o pico de máxima absorção do BPA no comprimento de onda de 275 nm, e obtendo linearidade de $R^2 = 0,9996$ pelo ajuste do modelo linear.

Em relação à otimização dos ensaios de adsorção, o modelo de Doehlert permitiu a avaliação de dois parâmetros (massa de adsorvente e granulometria). A determinação da condição ótima de adsorção foi do uso da granulometria G1, e massa de adsorvente 6 mg L^{-1} , com resultados de eficiência de remoção de 63,7%, e capacidade de adsorção de $13,27 \text{ mg g}^{-1}$.

Na determinação de tempo de contato, o tempo de 60 minutos foi considerado ótimo utilizando massas de adsorvente de 6 g L^{-1} e 12 g L^{-1} , alcançando, respectivamente, 57,3% e 74,5% de remoção de BPA na solução estudada. Os resultados de capacidade de adsorção para ambas as massas de adsorventes utilizadas foram de $11,36 \text{ mg g}^{-1}$ e $7,71 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

A isoterma que mostrou o modelo mais adequado para os dados de equilíbrio foi a de Freundlich, mesmo o parâmetro Kf apresentando um valor baixo o modelo pode ser considerado adequado pois o BPA é encontrado em matrizes aquáticas em baixas concentrações.

Por fim, os resultados obtidos mostram a casca de amendoim como uma interessante alternativa de baixo custo para ser utilizada, como adsorvente, visando a remoção de BPA devido ao potencial e eficiência de adsorção deste poluente.

A casca de amendoim pode ser utilizada *in natura*, independente de qualquer tipo de tratamento, com a vantagem de que este adsorvente pode ser incluído em um modelo de Economia Circular, onde o resíduo de uma atividade pode virar solução para a outra.

REFERÊNCIAS

- ALMADA, T. S. A., SOUZA, M. J. R.; SANTANA, A. F. P.; GONÇALVES, R. F. B.** Caracterização da casca do palmito para uso energético. *Enciclopédia Biosfera*. p. 144, 2017, Vol. 14.
- ARIAS, F. E. A., BENEDICU, A., CHIDICHIMO, F., FURIA, E., STREFA, S.** Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. *Chemosphere*. 11-23, 2017, Vol. 180.
- SANTOS, A.H., OLIVEIRA, C. R.** *Aspectos Ambientais de Desreguladores Endócrinos Estrogênicos em Recursos Hídricos*. Porto Alegre : 10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2016.
- BALARAK, D.** Kinetics, Isotherm and Thermodynamics Studies on Bisphenol A Adsorption using Barley husk. *International Journal of ChemTech Research*. No.05 pp 681-690, 2016, Vol. 9.
- BALEST, L., LOPEZ, A.; MASCOLO, G.; DI LACONI, C.** Removal of endocrine disrupter compounds from municipal wastewater using an aerobic granular biomass reactor. *Biochemical Engineering Journal*. p. 288-294, 2008, Vol. 41.
- BARBOSA, M. O., MOREIRA, N. F. F., RIBEIRO, A. R., PEREIRA, M. F. R., SILVA, A. M. T.** Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*. 94, 2016, Vols. 257-279.
- BARRIOS-ESTRADA, C., ROSTRO-ALANIS, M. J., MUÑOZ-GUTIERREZ, B. D., IQBAL, H. M. N., KANNAN, S., PARRA-SALDÍVAR, R.** Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. *Science of the Total Environment*. 612, 2018, Vols. 1516–1531.
- BEN FREDJ, S., NOBBS, J., TIZAOUI, C., MONSER, L.** Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction. *Chemical Engineering Journal*. p. 417–426, 2015, Vol. 262 .
- BERNARDO, P. E. M., NAVAS, S. A., MURATA, L. T. F. e ALCÂNTARA, M. R. S.** Bisfenol A: o uso em embalagens para alimentos, exposição e toxicidade – Uma Revisão. *Revista Instituto Adolfo Lutz*. 74(1):1-11, 2015.
- BHATNAGAR, A., ANASTOPOULOS, I.** Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*. 2017, Vol. 168, 885-902 .
- BHATNAGAR, A., SILLAMPÄÄ, M. e WITEK-KROWIAK, A.** Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. *Chemical Engineering Journal*. 270, 2015, Vols. 244–271.
- BOUMCHITA, S., LAHRICHI, A., BENJELLOUN, Y., LAIRINI, S., NENOV, V., ZERROUQ, F.** Application of Peanut shell as a low-cost adsorbent for the removal of

anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2353-2364, 2017, Vol. 8.

CONG, V. H., IWAYA, S., SAKAKIBARA, Y. Removal of estrogens by electrochemical oxidation process. *Journal of Environmental Sciences*. p. 1355–1360, 2014, Vol. v. 26 .

EUROPEAN COMISSION. *European workshop on the impact of endocrine disruptors on human health and wildlife*. Weybridge, UK, Report No. EUR 17549, Environment and Climate Research Programme, DG XXI. Brussels, Belgium: European Commission : s.n., 1996.

FURLONG, E. T., BATT, A. L., GLASSMEYER, S. T., NORIEGA, M. C., KOLPIN, D. W., MASH, H, SCHENCK, K. M. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States: Pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*. 579, 2017, Vols. 1629–1642.

GRANDCLÉMENT, C., SEYSSIECQ, I., PIRAM, A., WONG-WAH-CHUNG, P., VANOT, G., TILIACOS, N., ROCHE, N., DOUMENQ, P. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: A review. *Water Research*. 111, 2017, Vols. 297-317.

HARTONO, M. R., ASSAF, A., THOUAND, G., KUSHMARO, A., CHEN, X., MARKS, R. S. Use of Bamboo Powder Waste for Removal of Bisphenol A. *Water, Air, & Soil Pollution*. 226: 382, 2015.

HOM-DIAZ, A, LLORCA, M., RODRÍGUEZ-MOZAZ, S., VICENT, T., BARCELÓ, D., BLÁNQUEZ, P. Microalgae cultivation on wastewater digestate: β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol degradation and transformation products identification. *Journal of Environmental Management*. p. 106–113, 2015, Vol. 155 .

GHISELLE, G. e JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*. 2007, Vol. 30, 3.

JUNG, C. SON, A., HER, N., ZOH, K., CHO, J., YOON, Y. Removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water using carbon nanotubes: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. p. 1–11, 2015, Vol. v. 27 .

KABIR, E. R., RAHMAN, M. S., RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 241-258, 2015, Vol. 40.

KAROUTSOU, E., KAROUTSOS, P., KAROUTSOS, P., KAROUTSOS, D. Adverse Effects on Female Human Reproductive Health from Exposure to Endocrine Disruptors: Focus on Endometrial Lesions. *Journal of Clinical Epigenetics*. 2:4, 2016.

KIYAMA, R., WADA-KIYAMA, Y. Estrogenic endocrine disruptors: Molecular mechanisms of action. *Environment International*. 83, 2015, Vols. 11–40.

LAZIM, Z. M., HADIBARATA, T., PUTEH, M. H., YUSOP, Z. Adsorption Characteristics of Bisphenol A onto Low-Cost Modified Phyto-Waste Material in Aqueous Solution. *Water Air and Soil Pollution*. 226:34, 2015.

LE NOIR, M., PLIEVA, F., HEY, T., GUIEYSSE, B., MATTIASSON, B. Macroporous molecularly imprinted polymer/cryogel composite systems for the removal of endocrine disrupting trace contaminants. *Journal of Chromatography A*. p. 1471 – 1479, 2009, Vol. 32.

LIU, D., LIU, J., GUO, M., XU, H., ZHANG, S., SHI, L., YAO, C. Occurrence, distribution, and risk assessment of alkylphenols, bisphenol A, and tetrabromobisphenol A in surface water, suspended particulate matter, and sediment in Taihu Lake and its tributaries. *Marine Pollution Bulletin*. 112, 2016, Vols. 142–150.

LOCATELLI, M., SCIASCIA, F., CIFELLI, R., MALATESTA, L., BRUNI, P., CROCE, F. Analytical methods for the endocrine disruptor compounds determination in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. 1434, 2016, Vols. 1–18.

LU, J., WU, J., STOFFELLA, P. J., WILSON, C. Uptake and distribution of bisphenol A and nonylphenol in vegetable crops irrigated with reclaimed water. *Journal of Hazardous Materials*. 283, 2015, Vols. 865–870.

LUO, Y., GUO, W., NGO, H. N., NGHIEM, L.D., HAI, F.I., ZHANG, J., LIANG, S., WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. 2014, Vols. 473-474, p. 619–641.

MAQBOOL, F., MOSTAFALOU, S., BAHADAR, H., ABDOLLAHI, M. Review of endocrine disorders associated with environmental toxicants and possible involved mechanisms. *Life Sciences*. 145, 2016, Vols. 265–273.

NAIDU, R., ESPANA, V. A. A., LIU, Y., JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*. 154, 2016, Vols. 350-357.

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

NOGUERA-OVIEDO, K., AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*. 316, 2016, Vols. 242–251 .

NUNES, J. A. C. *Efeitos da exposição ao bisfenol A na função testicular e reprodutiva [Dissertação]*. Covilhã : Universidade da Beira Interior, 2014.

PEREIRA, R., R. *Carvão ativado da casca de banana como adsorvente para remoção de cromo hexavalente (Trabalho de Conclusão de Curso)*. Canoas : ULBRA, 2017.

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 of the Total Environment*. 490, 2014, Vols. 288–295.

PETRIE, B., BARDEN, R., KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*. April 2015, Vol. 72, Pages 3–27.

PROSCÓPIO, A. M. S. *Avaliação da eficiência de remoção do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) em águas utilizando como bioissorvente um resíduo agroindustrial*. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2017.

RADU, E., ION, A. C., SIRBU, F., ION, I. Adsorption of endocrine disruptors on exfoliated graphene nanoplatelets. *Environmental Engineering and Management Journal*. p .551-558, 2015, Vol. v. 14 .

RAJASULOCHANA, P., PREETHY, V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resource-Efficient Technologies*. 2, 2016, Vols. 175–184.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M., PERALTA-HERNANDEZ, J. M., GOONETILLEKE, A., BANDALA, E. R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. *Chemical Engineering Journal*. 323, 2017, Vols. 361–380.

SHAKOOR, S., NASAR, A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 154–163, 2016, Vol. 66.

SILVA, T., BARBOSA, C., GAMA, B., NASCIMENTO, G., DUARTE, M. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. *Matéria (Rio J.)*. 1, 2018, Vol. 23.

SILVA, V. F., FERREIRA, A. C., SILVA, V. F., BARACUHY, J. G. V. Análises de corpos hídricos constituintes do Riacho das Piabas em Campo Grande/PB. *Revista Monografias Ambientais - REMOA*. 2014.

SOCIETY, ENDOCRINE. *Introduction to Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs): A Guide for Public Interest Organizations and Policy-Makers* . 2014.

SOLOMONS, G., FRYHLE, C. . *Química Orgânica*. Rio de Janeiro : LCT, 2009. 9ª edição.

SOUSA, J. C. G., RIBEIRO, A. R., BARBOSA, M. O., PEREIRA, M. F. R., SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*. 344, 2018, Vols. 146–162.

SOUSA, P. A. R. *Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifolia L. (Dissertação)*. . Catalão : Universidade Federal de Goiás, 2015.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, USEPA. *Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis*. Washington D.C. : s.n., 1997.

TRAN, V. S., NGO, H. H., GUO, W., ZHANG, J., LIANG, S., TON-THAT, C., ZHANG, X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*. 353–363, 2015.

WEE, Y. S., ARIS, A., Z. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. *Environment International*. 106, 2017, Vols. 207–233.

YU, X., XUE, J., YAO, H., WU, Q., VENKATESAN, A. K., HALDEN, R. U., KANNAN, K. Occurrence and estrogenic potency of eight bisphenol analogs in sewage sludge from the U.S. EPA targeted national sewage sludge survey. *Journal of Hazardous Materials*. 299, 2015, 733-739.

ZHANG, A., LI, Y. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*. p. 307–323, 2014, Vol. v. 493 .