

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ISAAC FELIPE MACHADO**

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO HORMÔNIO  $17\beta$ -ESTRADIOL EM  
BIOSSORVENTES ORIUNDOS DE CASCA DE SOJA**

**CAMPO MOURÃO**

**2023**

**ISAAC FELIPE MACHADO**

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO HORMÔNIO  $17\beta$ -ESTRADIOL EM  
BIOSSORVENTES ORIUNDOS DE CASCA DE SOJA**

**Adsorption studies of the  $17\beta$ -estradiol hormone on  
biosorbents derived from soybean husk**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rafaelle Bonzanini Romero

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Stephani Caroline Beneti

**CAMPO MOURÃO**

**2023**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**ISAAC FELIPE MACHADO**

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DO HORMÔNIO  $17\beta$ -ESTRADIOL EM  
BIOSSORVENTES ORIUNDOS DE CASCA DE SOJA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado  
como requisito para obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 20 de junho de 2023

---

Rafaelle Bonzanini Romero  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Stephani Caroline Beneti  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Adriano Lopes Romero  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Stênio Cristaldo Heck  
Doutorado  
Secretaria Estadual de Educação do Estado do Paraná (SEED/PR)

**CAMPO MOURÃO**

**2023**

Dedico este trabalho à minha família, em especial  
aos meus avós, Raimundo Machado (*in memoriam*) e  
Maria Auxiliadora Machado.

## AGRADECIMENTOS

Talvez hoje, compreendo uma parte infinitesimal do sentido da frase atribuída a Sir. Isaac Newton: “Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro dos gigantes”, já que muitos contribuíram para minha formação e por esse trabalho.

Agradeço a Deus, criador do céu e da Terra, onde em Sua divina provisão conduz-me até aqui na sua perfeita e agradável vontade.

Aos meus avós, Raimundo Machado e Maria Auxiliadora Machado, por me proverem educação, direção e me construírem como pessoa. Se sou o que sou, é por conta deles.

Aos meus pais, Evilasio Donizete Machado e Marta Cristina Biagi, por me proverem a vida e se fizer presente nela.

À minha noiva e futura esposa Nayssa Martins Ribeiro, que colore meus dias e me inspira a cada dia melhorar.

À minha orientadora professora Rafaelle Bonzanini Romero, pela idealização, construção e execução do trabalho, sem seu direcionamento nada disso seria possível. Agradeço também minha coorientadora professora Stephani Caroline Beneti ao qual sempre estive de prontidão e faz-se presente na feitura do trabalho.

Ao laboratório G008, onde novamente agradeço a professora Rafaelle Bonzanini Romero que juntamente com o professor Adriano Lopes Romero, me acolheram como aluno, lapidaram durante minha permanência envolvendo trabalhos, projetos e eventos que me construíram como profissional e como pessoa. Devo agradecer também meu amigo David Lucas Zegolan Marcondes ao qual tem parcela em meu desenvolvimento.

À UTFPR – Campus Campo Mourão por toda a estrutura e corpo de profissionais.

A todos meus amigos: levo comigo um parte de vós e espero ter deixado uma parte de mim.

Coragem! Mais vale errar, se arrebatando, do que  
poupar-se para nada. O único clamor da vida é por mais  
vida bem vivida. Essa é, aqui e agora, a nossa parte.  
(RIBEIRO, 2012).

## RESUMO

Um grande número de produtos químicos tem sido identificado como desreguladores endócrinos, e os seres humanos podem ser expostos a eles tanto por meio de suas ocupações quanto pela exposição alimentar e ambiental (água, solo e ar). Os produtos químicos desreguladores endócrinos são compostos que alteram o funcionamento normal do sistema endócrino tanto em seres humanos quanto na vida selvagem, mesmo em concentrações reduzidas. Diante disso, faz-se necessário o desenvolvimento de novos métodos para a remoção direta desses contaminantes a partir de sua fonte. O objetivo do presente trabalho foi obter e aplicar adsorventes oriundos de matéria orgânica (casca de soja) para remoção de  $17\beta$ -estradiol em solução aquosa. Os biossorventes foram caracterizados por Microscopia Óptica (MO), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e foram realizados estudos de cinética de adsorção e equilíbrio. Nesse sentido, para a cinética, foram ajustados os modelos pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, enquanto que para equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich. A partir da microscopia ótica foi possível observar o diâmetro médio das amostras obtidas juntamente com sua morfologia. Os resultados de FTIR indicaram existência de grupos funcionais que confirmam as respectivas modificações da casca de soja. Quanto à adsorção, a casca de soja carbonizada foi capaz de remover 44,11% do  $17\beta$ -estradiol, para o equilíbrio ajustou-se o modelo de Freundlich ( $R^2_{adj} = 0,976$ ), sugerindo que a adsorção pode ser em multicamadas. A casca de soja, enquanto sistema para remoção de poluentes presentes no meio aquoso, mostra-se promissora mediante as modificações em relação ao hormônio  $17\beta$ -estradiol. A partir de uma perspectiva científica fundamental, é necessário investigar outros parâmetros para obter um melhor entendimento do sistema e do seu mecanismo de ação. Sob a ótica da ciência aplicada, os resultados obtidos sugerem que o sistema em estudo possui potencial para ser aplicado em situações reais, especialmente em casos de contaminação de recursos hídricos por poluentes do tipo hormônios, com estrutura similar ao estradiol. Essas duas perspectivas indicam a viabilidade de dar continuidade a esse trabalho.

Palavras-chave: Recursos hídricos; poluentes emergentes; biossorvente; adsorção.

## ABSTRACT

A large number of chemicals have been identified as endocrine disruptors, and humans can be exposed to them through occupational, dietary, and environmental sources (water, soil, and air). Endocrine disruptors are compounds that alter the normal functioning of the endocrine system in both humans and wildlife, even at low concentrations. Therefore, there is a need to develop new methods for the direct removal of these contaminants at their source. The objective of this study was to obtain and apply adsorbents derived from soybean husk (biosorbents) for the removal of  $17\beta$ -estradiol in aqueous solution. The biosorbents were characterized using Optical Microscopy (OM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and adsorption kinetics and equilibrium studies were conducted. Pseudo first-order and pseudo second-order models were used for kinetics, while Langmuir and Freundlich isotherms were fitted for equilibrium. OM analysis provided information on the average diameter and morphology of the obtained samples. FTIR results confirmed the presence of functional groups, indicating modifications in the soybean husk structure. Regarding adsorption, carbonized soybean husk was able to remove 44.11% of  $17\beta$ -estradiol, and the Freundlich model ( $R^2_{adj} = 0.976$ ) was found to fit the equilibrium data, suggesting the possibility of multilayer adsorption. Soybean husk, as a system for removing pollutants from aqueous environments, shows promise as an adsorbent for the removal of  $17\beta$ -estradiol. From a fundamental scientific perspective, further investigation of other parameters is necessary to gain a better understanding of the system and its mechanism of action. From an applied science perspective, the results suggest that the studied system has the potential to be applied in real-world scenarios, particularly in cases of water contamination by hormone-like pollutants, similar in structure to estradiol. Both perspectives indicate the viability of continuing this work.

Keywords: Water resources; emerging pollutants; biosorbent; adsorption.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Estrutura molecular do ciclopentanoperidro-fenantreno.....  | 21 |
| Figura 2 - Ilustração esquemática do modelo de interação do 17 $\beta$ -estradiol com o receptor estrogênico humano, onde: His = histidina; Glu = glicina e Arg = arginina ..... | 22 |
| Figura 3 - Principal fontes dos hormônios sexuais estrógenos .....   | 23 |
| Figura 4 - Esgotamento sanitário nas regiões do Brasil.....  | 28 |
| Figura 5 - Principais fatores para a seleção de tecnologias de tratamento .....  | 31 |
| Figura 6 - Componentes de um processo adsorptivo em fase líquida .....   | 32 |
| Figura 7 - Etapas do processo de cinética de adsorção .....  | 34 |
| Figura 8 - Perfis de mecanismos de adsorção .....  | 37 |
| Figura 9 - Classificação de isotermas de adsorção .....  | 38 |
| Figura 10 - Esquema de obtenção dos biossorventes .....  | 47 |
| Figura 11 - Obtenção da CSHIDRO .....  | 48 |
| Figura 12 - Esquema utilizado para carbonização da casca de soja <i>in natura</i> .....  | 49 |
| Figura 13 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSN1 (casca de soja <i>in natura</i> > 300 $\mu$ m) .....   | 55 |
| Figura 14 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSN2 (casca de soja <i>in natura</i> > 300 $\mu$ m) .....   | 56 |
| Figura 15 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSHIDRO .....   | 57 |
| Figura 16 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSKOH .....   | 58 |
| Figura 17 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSCARB .....  | 59 |
| Figura 18 - Distribuição percentual de tamanho (D1 e D2) das amostras obtidas.....   | 60 |
| Figura 19 - Espectro de FTIR da casca de soja <i>in natura</i> (CSN2) .....  | 61 |
| Figura 20 - Espectro de FTIR da casca de soja após modificação básica (CSKOH) .....  | 63 |
| Figura 21 - Espectro de FTIR da casca após hidrólise (CSHIDRO) .....   | 64 |
| Figura 22 - Espectro de FTIR da casca de soja após carbonização (CSCARB).....  | 65 |
| Figura 23 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica e da estrutura química de seus principais constituintes.....                                      | 66 |
| Figura 24 - Principais grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados..  | 67 |
| Figura 25 - Espectro de absorvância <i>versus</i> comprimento de onda das soluções do 17 $\beta$ -estradiol .....  | 68 |
| Figura 26 - Curva analítica do 17 $\beta$ -estradiol ( $\lambda = 278$ nm).....  | 68 |
| Figura 27 - Espectro de absorvância da solução de 17 $\beta$ -estradiol anterior ao estudo de adsorção.....  | 69 |
| Figura 28 - Quantidade de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) pelos diferentes biossorventes..   | 70 |
| Figura 29 - Percentual de 17 $\beta$ -estradiol removida pelos diferentes biossorventes.....   | 70 |
| Figura 30 - Quantidade de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ), em função da massa, no adsorvente CSCARB .....  | 71 |
| Figura 31 - Concentração de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida, em função do tempo, no adsorvente CSCARB .....  | 72 |
| Figura 32 - Quantidade de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ), em função do tempo, no adsorvente CSCARB .....  | 73 |
| Figura 33 - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de 17 $\beta$ -estradiol .....   | 74 |
| Figura 34 - Registro fotográfico do processo de percolação de solução de estradiol em coluna empacotada com diferentes biossorventes .....                                       | 75 |
| Figura 35 - Espectros de adsorção da solução de 17 $\beta$ -estradiol posterior o processo de percolação em coluna empacotada com CSCARB .....                                   | 76 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 36 - Quantidade de <math>17\beta</math>-estradiol adsorvida (<math>q_e</math>) em função da massa do adsorvente CSCARB .....</b>     | <b>76</b> |
| <b>Quadro 1 – Definições de interferentes endócrinos .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>Quadro 2 – Vantagens e limitações de várias tecnologias de retirada de componentes emergentes .....</b>                                     | <b>30</b> |
| <b>Quadro 3 –Região de absorção no infravermelho dos principais grupos oxigenados presentes em matérias carbonosas (lignocelulósica) .....</b> | <b>64</b> |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Média dos valores de estrógenos excretados diariamente na diurese de humanos.....                                  | 23 |
| Tabela 2 - Concentrações dos estrogênios em estações de tratamentos, água superficial e potável.....                          | 24 |
| Tabela 3 - Casca de soja como bioissorvente .....   | 43 |
| Tabela 4 - Casca de soja como bioissorvente de interferêntes estrógenos.....  | 44 |
| Tabela 5 - Atribuições das principais bandas de IR dos bioissorventes .....   | 61 |
| Tabela 6 - Quantidade de $17\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) e percentual de remoção nos diferentes bioissorventes ..... | 70 |
| Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....                             | 73 |
| Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem .....                            | 74 |

## SUMÁRIO

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>Introdução</b> .....  | <b>13</b> |
| <b>2</b>   | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....                                       | <b>16</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Poluentes ambientais</b> .....  | <b>16</b> |
| 2.1.1      | Contaminantes Emergentes .....   | 17        |
| 2.1.2      | Interferentes Endócrinos .....   | 19        |
| 2.1.2.1    | Interferentes estrógenos .....   | 21        |
| <b>2.2</b> | <b>Recursos Hídricos</b> .....   | <b>25</b> |
| 2.2.1      | Métodos de tratamento .....  | 27        |
| <b>2.3</b> | <b>Adsorção</b> .....  | <b>31</b> |
| 2.3.1      | Biossorventes .....  | 32        |
| 2.3.2      | Mecanismo de adsorção .....  | 33        |
| 2.3.2.1    | Cinética de adsorção .....   | 33        |
| 2.3.2.1.1  | <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i> .....                             | 35        |
| 2.3.2.1.2  | <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i> .....                              | 36        |
| 2.3.2.2    | Isotermas de adsorção .....  | 37        |
| 2.3.2.2.1  | <i>Modelo de Langmuir</i> .....  | 39        |
| 2.3.2.2.2  | <i>Modelo de Freundlich</i> .....  | 39        |
| <b>2.4</b> | <b>Soja como biossorvente</b> .....                                      | <b>40</b> |
| <b>3</b>   | <b>OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO</b> .....                                 | <b>45</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Objetivo Geral</b> .....  | <b>45</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Objetivos Específicos</b> .....                                       | <b>45</b> |
| <b>4</b>   | <b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....                                 | <b>46</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Reagentes</b> .....   | <b>46</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Obtenção dos biossorventes</b> .....                                  | <b>46</b> |
| 4.2.1      | Obtenção da casca de soja <i>in natura</i> .....                         | 47        |
| 4.2.2      | Modificação por Hidrólise .....  | 47        |
| 4.2.3      | Modificação Básica .....   | 48        |
| 4.2.4      | Modificação Térmica.....   | 48        |
| <b>4.3</b> | <b>Caracterização Dos Biossorventes</b> .....                            | <b>49</b> |
| 4.3.1      | Microscopia Óptica.....  | 49        |
| 4.3.2      | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..... | 49        |
| <b>4.4</b> | <b>Experimentos de Adsorção</b> .....                                    | <b>49</b> |
| 4.4.1      | Análise da Concentração de $17\beta$ -estradiol .....                    | 49        |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 4.4.2      | Estudo de Adsorção de $17\beta$ -estradiol .....  | 50        |
| 4.4.3      | Efeito da Dosagem de Adsorvente na Adsorção .....   | 50        |
| 4.4.4      | Cinética de adsorção de $17\beta$ -estradiol .....  | 50        |
| 4.4.5      | Isotermas de Adsorção de $17\beta$ -estradiol.....  | 51        |
| <b>4.5</b> | <b>Avaliação Estatística dos Parâmetros de Cinética e das Isotermas de Adsorção .....</b> | <b>51</b> |
| <b>4.6</b> | <b>Aplicação do Adsorvente.....</b>   | <b>52</b> |
| <b>5</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>   | <b>52</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Caracterização dos Biossorventes .....</b>   | <b>53</b> |
| 5.1.1      | Microscopia Óptica.....   | 53        |
| 5.1.2      | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....                  | 61        |
| <b>5.2</b> | <b>Experimentos de Adsorção dos Biossorventes .....</b>                                   | <b>67</b> |
| 5.2.1      | Análise da Concentração De $17\beta$ -estradiol.....                                      | 67        |
| 5.2.2      | Estudo de Adsorção De $17\beta$ -estradiol .....  | 69        |
| 5.2.3      | Efeito da Dosagem de Adsorvente na Adsorção .....   | 71        |
| 5.2.4      | Cinética de Adsorção de $17\beta$ -estradiol .....  | 71        |
| 5.2.5      | Isotermas de Adsorção de $17\beta$ -estradiol.....  | 73        |
| <b>5.3</b> | <b>Aplicação do Adsorvente.....</b>   | <b>75</b> |
| <b>6</b>   | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>  | <b>78</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>80</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

O intenso processo de urbanização e industrialização, crescimento populacional e desenvolvimento pouco planejado, em diversos pontos do globo aumentou substancialmente a quantidade e diversidade de resíduos gerados. Esse cenário levanta uma preocupação mundial sobre o correto descarte de tais resíduos e desenvolvimento de alternativas para remover os vários poluentes que estão difusos no ar, solo e água, necessitando da criação de leis e normas e estimulando pesquisadores a encontrar soluções alternativas para o uso de materiais descartados (KURNIAWAN *et al.*, 2006; COSTA *et al.*, 2021; BILAL *et al.*, 2022).

No Brasil, problemas relacionados ao descarte de resíduos é ainda mais visível por conta de serviços de saneamento ineficazes aliado à falta de políticas públicas incisivas, considerados os principais responsáveis pela diminuição da qualidade dos recursos hídricos (CARTAXO *et al.*, 2020). Análises feitas nos corpos hídricos de diversas regiões brasileiras indicam a existência de poluentes (RIBAS, 2020), levando à conclusão que os tratamentos de água não são universais e, portanto, ineficazes para a remoção de alguns tipos de poluentes, fato que pode ser considerado fator de risco para a saúde da população humana, fauna e flora (LIMA *et al.*, 2019).

Atendendo a demanda da atual sociedade, a indústria utiliza uma gama extensa de produtos químicos que juntamente com o uso cotidiano geram um grande volume de poluentes (RIBEIRO, 2019). O crescente uso de produtos químicos juntamente com o lançamento inadequado em efluentes, tem levado ao aparecimento dos denominados componentes ou poluentes emergentes (CE/PE), que segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) são “produtos químicos ou materiais caracterizados pela ameaça percebida, potencial ou real à saúde humana e do meio ambiente com falta de padrões de saúde publicados”. Entre os produtos que enquadram-se nessa categoria estão os fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, corantes, plastificantes, entre outros (RIGUETO, 2021).

As Estações de Tratamento de Água (ETA) e Tratamento de Esgoto (ETE) no Brasil utilizam métodos convencionais para remoção de compostos clássicos já legislados. Montagner (2017) descreve que as principais metodologias para tratamento de esgoto envolvem a eliminação de sólidos grosseiros; adsorção em sólidos; sedimentação ou coagulação; biodegradação por lodo ativado ou reator anaeróbico; degradação química e desinfecção. Entretanto, algumas substâncias não são efetivamente removidas devido suas propriedades físico-químicas e, por fim, acabam sendo despejadas em efluentes naturais.

Em processos de tratamento de água devem ser levados em consideração fatores como custo, qualidade e quantidade de resíduo gerado, segurança operacional e confiabilidade da metodologia. Alguns exemplos de processos eficientes na remoção de poluentes são: adsorção, membranas, osmose reversa, precipitação, tratamentos eletroquímicos e troca iônica (PIMENTEL, 2022). Tecnologias de tratamento das águas residuais consistem em operações físico-químicas que interagem com a matéria orgânica, partículas suspensas, microrganismos e outros poluentes presentes na água a ser tratada. Dentre as alternativas para a remoção de microcontaminantes em águas estão os processos de adsorção, que conferem redução de custos nos sistemas de tratamento (DOTTO; MCKAY, 2020).

A adsorção consiste na ligação de massa, o adsorbato, para uma superfície da fase sólida chamada de adsorvente (ATKINS, 2017). As características fundamentais para o processo são: (i) pH do meio, (ii) concentração inicial do adsorbato, (iii) área de contato do adsorvente e (iv) tempo de contato com o adsorvente (ROVANI, 2015), (v) cinética entre o adsorvente e o adsorbato, (vi) estabilidade térmica e química e baixa dureza e força mecânica para evitar o estrangulamento dos poros (BLANCO, 2017). Por conta de características específicas, a seleção do material para produção de adsorventes deve ser meticulosa, levando em consideração todas as interações entre o adsorvente e o adsorbato. O destaque dessa técnica é pelo “baixo custo, alta eficiência e fácil operação, possibilitando a recuperação e reuso do material ao fim do processo de tratamento” (MOHAMMED, 2011 apud PIMENTEL, 2022, p. 297).

Uma das variações de adsorção é a biossorção que utiliza como matéria prima a biomassa para o desenvolvimento de adsorventes. O termo é utilizado para diversos materiais de origem biológica que passam por processos de diferentes níveis de transformação seja *in natura*, carvão e outros (TORRES, 2020). É uma técnica atrativa pelo baixo custo já que majoritariamente utiliza-se de materiais de grande abundância natural. Estudos nacionais já identificaram a utilização de biossorventes para o tratamento de poluentes emergentes em efluentes (RIBAS, 2020).

Dentre os subprodutos mais abundantes da agroindústria brasileira, destaca-se a casca de soja, uma vez que o Brasil é o maior produtor mundial do grão (EMBRAPA SOJA, 2021). Devido à sua composição de biomassa, a casca de soja é amplamente utilizada para alimentação animal, além de ser utilizada para abastecimento de caldeiras ou servir de material de enchimento da proteína no farelo (SILVA *et al.*, 2019). De acordo com Zambom (2008), aproximadamente 2% de cada tonelada de soja é processada e se torna resíduo e o baixo teor de lignina na casca faz com que os resíduos tenham uma ampla variedade de aplicações. Este

cenário corrobora com a importância de agregação de valor sobre o aproveitamento dos resíduos agroindustriais produzidos no Brasil.

No contexto dos contaminantes emergentes, alguns compostos são capazes de provocar efeitos adversos na reprodução e desenvolvimento de organismos. Atuando como interferentes endócrinos, tal como definido em 1996 pela Conferência de Weybridge, são “substâncias químicas exógenas que afetam negativamente a saúde de organismos intactos ou de seus descendentes por meio da alteração de seu sistema endócrino” (SODRÉ, 2012, p. 3). Hormônios sexuais femininos estão entre os interferentes endócrinos que são mais observados no meio ambiente, tal fato é justificado pelo aumento do consumo de anticoncepcionais nas últimas décadas, sendo que dentre os mais citados são  $17\beta$ -estradiol, estrona,  $17\alpha$ -etinilestradiol, estriol (RODRIGUES, 2018). Pesquisas visando identificar esses compostos no meio ambiente já são realidade no Brasil (PESCARA, 2014; MARTINI, 2018; MAYUMI, 2019; ANDRADE, 2020).

Diante do cenário apresentado, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver biossorventes oriundos da casca de soja, subproduto industrial, para a remoção do hormônio  $17\beta$ -estradiol presente em efluentes simulados.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na presente seção, apresenta-se considerações teóricas relacionadas ao trabalho realizado que envolvem: poluentes ambientais, contaminantes emergentes, interferentes endócrinos e estrógenos (seção 2.1); recursos hídricos, métodos de tratamento de água, tratamento de poluentes, adsorventes e biossorventes (seção 2.2); Adsorção, modelos cinéticos, primeira ordem, segunda ordem, isothermas (seção 2.3); soja como biossorvente (seção 2.4).

### 2.1 Poluentes ambientais

A poluição é um grande desafio global, sendo a ação antrópica frequentemente desregula diferentes esferas (ar, solo e água) acarretando problemas graves para a saúde pública (CONSTANT *et al.*, 2014). Poluentes ambientais, de forma geral, caracteriza-se por substâncias ou agentes físicos presentes no meio ambiente que podem causar danos à saúde humana, bem como a ecossistemas e ao meio ambiente como um todo exprimindo-se como gases, partículas, líquidos ou sólidos (CETESP, 2023). O aumento dos níveis de urbanização e industrialização decorrentes do desenvolvimento econômico estimula o consumo de recursos e produção de resíduos, que se não forem geridos de forma sustentável, podem causar efeitos diretos a curto-prazo na saúde pública ou até mesmo danos complementares detectáveis apenas a médio ou longo-prazo (LIN *et al.*, 2022).

De acordo com o documento de avaliação de perigos químicos à saúde humana da Organização Mundial da Saúde, cerca de 24% das mortes globais são resultantes de fatores ambientais modificáveis, incluindo a exposição a compostos químicos tóxicos (WHO, 2021). De acordo com o documento, em 2016 a carga de doenças atribuída a compostos químicos (considerando uma seleção restrita de compostos de dados existentes) foi de 1,6 milhão de óbitos e 45 milhões de anos de vida ajustados por incapacidade. Sendo assim, torna-se necessário conscientizar a sociedade sobre a extensão do problema e adotar atitudes proativas com a implementação de regulamentações e políticas sustentáveis para promover um ambiente limpo e saudável, que proporcione saúde e bem-estar.

A poluição de corpos d'água, seja por infiltração de contaminantes ou descarga inadequada de resíduos, é uma questão global que apesar dos esforços para implementar regulamentações, constantemente carece de atualizações (LIMA *et al.*, 2019). A qualidade da água tem sido afetada por compostos químicos a diversas décadas, e isso é causada principalmente por lixiviados de fertilizantes e águas residuais que exercem efeito a curto prazo, além de derrames de petróleo e mineração, transporte marítimo e fluvial e poluentes geogênicos

causando efeito a longo prazo (SCHWARZENBACH *et al.*, 2010). Os principais contaminantes incluem metais pesados, poluentes orgânicos e sintéticos persistentes, produtos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, patógenos multirresistentes e microplásticos (CARTAXO *et al.*, 2020).

O termo poluente segundo a Lei 6.938 de 1981 (Brasil, 1981, on-line):

(...) são aqueles que degradam a qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: (i) prejudiquem o bem-estar, (ii) criem condições adversas às atividades, (iii) afetem desfavoravelmente a biota e (iv) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente.

### 2.1.1 Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes (CE) são compostos químicos que têm sido detectados em diferentes esferas ambientais e que apresentam algum risco ao ecossistema e/ou à saúde humana, mas que não são contemplados nos programas de monitoramento de rotina e, portanto, não são legislados (ROSENFELD; FENG, 2011). São compostos tanto de origem antrópica presentes em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícola e pecuária, quanto de ocorrência natural, presentes em diferentes espécies de plantas (USGS, 2019). Consistem em produtos farmacêuticos, pesticidas, produtos químicos industriais, surfactantes e produtos de cuidado pessoal que são constantemente encontrados em águas subterrâneas, superficiais, águas residuais municipais, água potável e fontes de alimentos. Eles também incluem compostos desreguladores endócrinos, analgésicos, antibióticos, hormônios e uma ampla gama de outros compostos farmacêuticos, incluindo medicamentos anti-inflamatórios, antidiabéticos e antiepiléticos (BAGGIO; QADIR; SMAKHTIN, 2021; AHMED; HAMEED, 2018).

Os compostos químicos emergentes ou micropoluentes podem ser definidos como sendo:

Compostos orgânicos e inorgânicos, naturais ou sintéticos, que estão presentes no meio ambiente em pequenas concentrações, na ordem de microgramas por litro ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e nanogramas por litro ( $\text{ng L}^{-1}$ ), e são capazes de desencadear efeitos sobre os sistemas em que estão inseridos (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006; BILA; DEZOTTI, 2007; VETTORELLO *et al.*, 2017).

A falta de regulamentação desses compostos se deve, em parte, à grande quantidade de substâncias químicas produzidas em todo o mundo, muitas das quais ainda não foram

estudadas quanto aos seus efeitos na saúde humana e no meio ambiente (SODRÉ, 2012). Além disso, a detecção e quantificação desses compostos em diferentes matrizes ambientais requerem técnicas analíticas avançadas, o que pode ser um obstáculo para o seu monitoramento em larga escala (RICHARDSON; TELES, 2018).

De acordo com Kabir e colaboradores (2015), os poluentes emergentes podem ser classificados de acordo com dois caminhos distintos: (i) quanto a ocorrência: ocorrem naturalmente (fitoestrogênios, genisteína e coumestrol) e sintetizados (fármacos, pesticidas, fungicidas, sintéticos orgânicos e seus subprodutos); (ii) quanto a origem: hormônios naturais e artificiais, medicamentos com colaterais hormonais, produtos químicos industriais e domésticos, subprodutos de processos industriais e domésticos. No mesmo trabalho, os autores afirmam que os CE são altamente heterogêneos, ou seja, diferentes entre si e devido à grande quantidade é bastante complicado estabelecer uma relação entre eles além dos diversos mecanismos de ação dessas substâncias no corpo humano. Além disso, em alguns casos, os metabólitos dos CEs podem ser mais perigosos que o próprio composto original (KABIR *et al.*, 2015).

No trabalho de Sauv e e Desrosiers (2014), evidencia-se o termo “contaminantes de preocupação emergente” é mais apropriado para se referir a químicos fabricados ou artificiais que foram descobertos ou suspeitos de estarem nas distintas esferas ambientais tipificada pela escassez de informações na literatura científica ou assuntos mal documentadas sobre os possíveis problemas associados que possam causar. Por conta disso, há o aumento da preocupação com a preservação do meio ambiente e da saúde pública e um crescente interesse em estudar os contaminantes emergentes.

Pesquisadores têm se dedicado a avaliar o potencial ecotoxicológico desses compostos, potencial de bioacumulação e transporte no meio ambiente, bem como seus efeitos na saúde humana. Estudos revelam que os efeitos tóxicos desses compostos não depende somente da concentração da substância na água, mas igualmente da frequência e da duração da exposição, bem como das suas propriedades e da exposição simultânea a outras substâncias químicas (UMBUZEIRO *et al.*, 2012).

Farto e colaboradores (2021) informaram trabalhos realizados durante o período de 2010 a 2019 sobre níveis de concentração de contaminantes de preocupação emergente avaliados em esgotos brutos e tratados, águas superficiais e águas tratadas no Brasil. De todos os compostos analisados, o  $17\beta$ -estradiol e a atrazina apresentaram concentrações mais elevadas em águas superficiais do que em tratadas, enquanto o diclofenaco, estrona e bisfenol A foram encontrados em concentrações semelhantes na água potável e em corpos hídricos superficiais.

Isso sugere que os processos clássicos de tratamento de água não são eficientes na remoção desses compostos.

Montagner *et al.* (2017) descreve em uma extensa revisão, que os fármacos pertencem a classe de contaminantes emergentes mais estudadas no mundo, visto que constantemente são lançadas no meio ambiente, produzidos nos efluentes de uso humano, animal e suplemento alimentar. Os fármacos de origem hormonal, os psicoterápicos e os antimicrobianos são os principais alvos de preocupação em relação aos contaminantes emergentes, devido ao potencial de interferência endócrina, efeitos no sistema nervoso central e promoção de resistência bacteriana, respectivamente. Vários contaminantes possuem características de persistência e lipofilicidade, o que pode levar a bioacumulação dos mesmos no meio ambiente (PEREIRA *et al.*, 2015). Além disso, alguns compostos são apenas parcialmente metabolizados pelo organismo, sendo seus metabólitos liberados no meio ambiente, o que pode ter impactos negativos sobre a biota e a saúde humana.

### 2.1.2 Interferentes Endócrinos

Para garantir o correto funcionamento fisiológico e comportamental dos organismos multicelulares, é essencial a presença de um sistema endócrino funcional. O sistema endócrino é um sistema complexo de comunicação intercelular responsável pela coordenação e regulação das funções biológicas normais, tais como a reprodução, o desenvolvimento embrionário, o crescimento e o metabolismo (CAMPBELL; REECE, 2010). Ele é composto por uma combinação de glândulas e hormônios que atuam produtores e os mensageiros bioquímicos. As células reconhecem esses hormônios por meio de receptores proteicos especializados em reconhecimento molecular sendo que interação hormônio-receptor desencadeia uma série de reações bioquímicas que resultam em respostas biológicas específicas (TOPOROVA; BALAGUER, 2020).

Rodrigues *et al.* (2018), em uma pesquisa cienciométrica, afirmam um aumento significativo de publicações sobre contaminantes emergentes a partir dos anos 2000 podendo ser justificado no marco da publicação do livro “Nosso Futuro Roubado” de Theo Colborn, Diane Dumanoski e Pete Myers de 1996, no qual indicam evidências de pesquisas científicas de “anomalias sexuais, falhas na reprodução e defeitos congênitos estavam relacionados com as substâncias químicas que substituem os hormônios naturais” (RODRIGUES *et al.*, 2018, p. 6). A conhecimento desse trabalho, produtos químicos identificados na biota que tem a capacidade de interferir na ação dos hormônios de seres vivos, portanto, são classificados como interferentes endócrinos. São diversas substâncias classificadas em: estrógenos naturais e

andrógenos naturais, fitoesteróis, isoflavonóides, estrógenos sintéticos, pesticidas, ftalatos, surfactantes alquilfenóis etoxilados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, etc (GONÇALVES, 2009). O Quadro 1 dispõe de definições formais para o conceito.

**Quadro 1 - Definições de interferentes endócrinos**

| <b>Emissor</b>                              | <b>Definição</b>  |
|---|---|
| Conferência de <i>Weybridge</i>             | Substâncias químicas exógenas que afetam negativamente a saúde de organismos intactos ou de seus descendentes por meio da alteração de seu sistema endócrino.   |
| Programa Internacional de Segurança Química | Substância ou mistura exógena que altera a função do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos em um organismo intacto ou em seus descendentes ou subpopulações.  |
| USEPA                                       | Um interferente endócrino é um agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais que são responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento. |

**Fonte: Adaptado de Sodré (2012)**

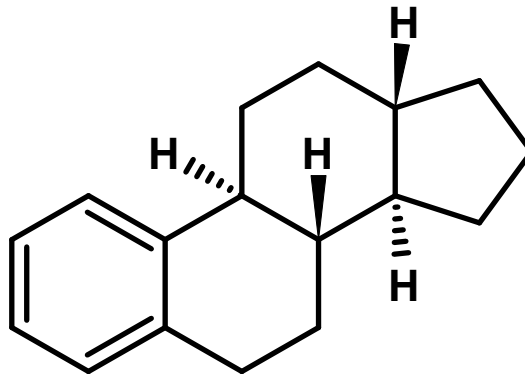
De acordo com Monneret (2017), um interferente endócrino pode imitar ou parcialmente imitar hormônios naturais no corpo, como os estrogênios ou andrógenos, bem como os hormônios tireoidianos. Ele pode bloquear a interação de hormônios naturais com seus receptores, alterando o metabolismo *in vivo*. Além disso, pode-se ligar a um receptor dentro de uma célula e bloquear o hormônio endógeno de se ligar. De modo geral, os hormônios se ligam a receptores específicos exercendo um efeito regulador nos tecidos-alvo (FONTENELE *et al.*, 2010). Os interferentes endócrinos exercem sua ação por meio de receptores nucleares, tais como os receptores de estrogênio, andrógeno, progestágeno e tireóide (SCHUG *et al.*, 2011). Devido à grande heterogeneidade dos interferentes endócrinos (KABIR *et al.*, 2015), sua ação pode ser complexa e variável. A comunicação entre hormônios e receptores pode ser realizada de duas formas: agonista, em que uma molécula hormonal se liga a um receptor e provoca uma resposta biológica, resultando em um efeito fisiológico; ou antagonista, em que um hormônio se liga ao receptor e bloqueia a ação antagonista de outro hormônio (GRÜN; BLUMBERG, 2009).

Diversas agências ambientais e organizações não governamentais ao redor do mundo têm classificado várias substâncias como interferentes endócrinos, sendo as principais classes compostas por hormônios naturais e sintéticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenilas policloradas, retardantes de chama (principalmente os éteres difenílicos bromados), ftalatos, surfactantes e alguns pesticidas (SODRÉ, 2012).

### 2.1.2.1 Interferentes estrógenos

Os hormônios sexuais podem ser agrupados em três categorias principais: hormônios sexuais femininos, também conhecidos como estrógenos, hormônios sexuais masculinos, conhecidos como andrógenos, e hormônios da gravidez, chamados de progestógenos (HARVEY; FERRIER, 2012). Dentre eles, os estrógenos têm recebido maior atenção devido à sua atividade biológica e sua relação com vários tipos de câncer (BOTELHO *et al.*, 2015). Os estrógenos naturais estrona,  $17\beta$ -estradiol, estriol, e o sintético  $17\alpha$ -etinilestradiol, compartilham uma estrutura básica denominada ciclopentanoperidro-fenantreno (Figura 1), que é sintetizada a partir do colesterol.

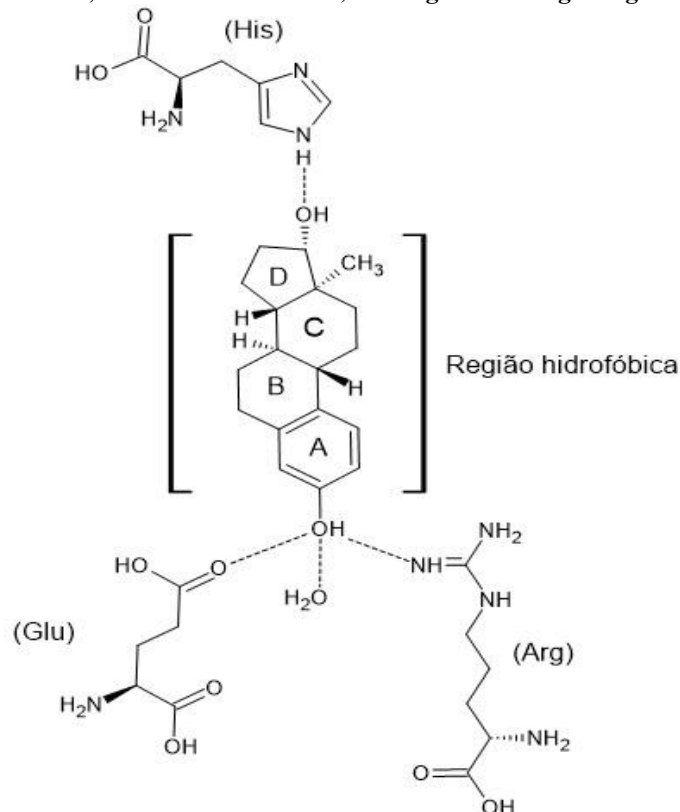
**Figura 1 - Estrutura molecular do ciclopentanoperidro-fenantreno**



Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com Souza e colaboradores (2008), a estrutura da classe é composta por quatro anéis que são identificados como letras A, B, C e D, começando pelo anel aromático onde o anel aromático A é responsável pela transmissão de informações biológicas através das interações intermoleculares, ligação de hidrogênio, com o receptor estrogênico. Essas interações são demonstradas na Figura 2.

**Figura 2 - Ilustração esquemática do modelo de interação do 17 $\beta$ -estradiol com o receptor estrogênico humano, onde: His = histidina; Glu = glicina e Arg = arginina**



Fonte: Adaptado de Okho *et al.* (2002)

O uso de estrogênios tem aumentado exponencialmente nos últimos 50 anos em decorrência de seu uso como contraceptivos, terapias de reposição hormonal e como promotores de crescimento em animais de criação (SODRÉ, 2012). Os principais estrogênios naturais juntamente com o hormônio sintético têm detectado a presença desses compostos em efluentes domésticos e de estações de tratamento de água e esgoto (HAMID; ESKICIOGLU, 2012).

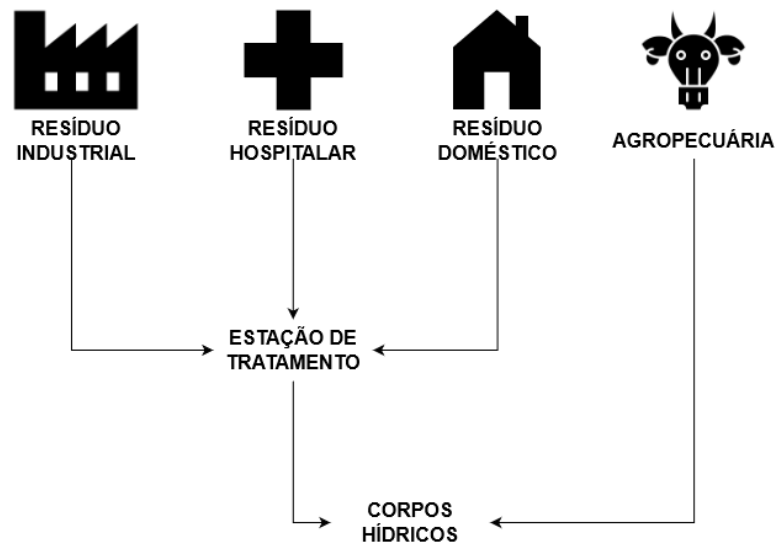
Segundo Reis Filho e colaboradores (2006), os compostos estrógenos são eliminados principalmente pela urina em uma forma biologicamente inativa e em menor proporção pelas fezes, na forma livre. Há variações em relação à solubilidade em água, taxa de excreção e catabolismo biológico. No organismo, são absorvidos rapidamente e metabolizados no fígado. Quando no ambiente, são hidrolisados rapidamente, gerando hormônios livres e seus metabólitos. A quantidade de hormônios sexuais excretados por seres humanos varia de acordo com a idade, saúde, dieta e gravidez, podendo chegar a mil vezes mais em uma mulher grávida do que em uma mulher em atividade normal, dependendo do estágio da gravidez. A Tabela 1 apresenta a quantidade de hormônios eliminados diariamente em diferentes situações.

**Tabela 1 - Média dos valores de estrógenos excretados diariamente na diurese de humanos**

| Estrógeno     | Excreção masculina (µg/24h) | Excreção feminina menstruação (µg/24h) | Excreção feminina gravidez (µg/24h) | Excreção feminina menopausa (µg/24h) |
|---------------|-----------------------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Estrona       | 3,9                         | 8,0                                    | 600                                 | 4,0                                  |
| 17β-estradiol | 1,6                         | 3,5                                    | 259                                 | 2,3                                  |
| Estriol       | 1,5                         | 4,8                                    | 6.000                               | 1,0                                  |

Fonte: Reis Filho *et al.* (2007)

Esses compostos são introduzidos no meio ambiente por meio de atividades humanas e descarte de resíduos (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2007) (Figura 3) que, embora em baixa concentração, podem causar efeitos negativos, mesmo em concentrações traço. De acordo com Adeel e colaboradores (2017), tais compostos são hidrofóbicos, tendo a capacidade de se adsorver em sedimentos ou partículas sólidas. Como resultado, é esperado que a adsorção em solo ou sedimento seja um fator relevante para a redução das concentrações presentes na fase aquosa.

**Figura 3 - Principal fontes dos hormônios sexuais estrógenos**

Fonte: A autoria própria (2023)

A pesquisa cienciométrica de Rodrigues e colaboradores (2018) traz informações a respeito da disposição do conhecimento científico para a presença de fármacos e hormônios em água. No trabalho, é descrito um crescimento do número de publicações com o passar dos anos, demonstrando a preocupação e eminência do assunto. Dentre 317 artigos pesquisados, para interferentes estrógenos “destacam-se o nonilfenol (24 artigos), 17β-estradiol (18 artigos), estrona (15 artigos), 17-α-etinilestradiol (12 artigos), estriol (9 artigos) [...]” (RODRIGUES *et al.*, 2018 p. 12).



Considerando que hormônios podem ser produzidos naturalmente ou administrados como medicamentos e ao serem eliminados, passam por estações de tratamento de esgoto (ETEs) antes de serem lançados nos corpos d'água. Já em animais, a excreção de hormônios se dá no solo, de onde podem alcançar a superfície ou se infiltrar no subsolo.

A água dessas fontes, após passar por tratamento em estações de tratamento de água (ETAs), é utilizada para abastecer a população. Portanto, substâncias que não são removidas nos processos de tratamento de esgoto e água podem ser ingeridas pela população. A Tabela 2 apresenta os níveis de hormônios encontrados em esgotos brutos (afluentes de ETEs), esgotos tratados (efluentes de ETEs), águas superficiais e potáveis de algumas cidades. Mesmo em concentrações baixas, essas substâncias podem atingir mananciais e água potável em concentrações que podem apresentar efeito biológico, como o mínimo de 1 ng L<sup>-1</sup> (MONTAGNER, 2017).

**Tabela 2 - Concentrações de estrogênios em estações de tratamentos, água superficial e potável**

| <b>Estrógeno</b>        | <b>Estrona<br/>ng L<sup>-1</sup></b> | <b>17β-estradiol<br/>ng L<sup>-1</sup></b> | <b>Estriol<br/>ng L<sup>-1</sup></b> | <b>17-α-etinilestradiol<br/>ng L<sup>-1</sup></b> |
|-------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|---|
| <b>Afluente</b>         |                                      |  |                                      |   |
| Alemanha                | 27                                   | 15   |                                      |   |
| Campinas (SP)           | 4800                                 | 6700                                       |                                      |   |
| Araraquara (SP)         |                                      | 31   |                                      |   |
| <b>Efluente</b>         |                                      |  |                                      |   |
| Inglaterra              | 76                                   | 10   |                                      | 4,3   |
| Campinas (SP)           | 7                                    | < 1  |                                      |   |
| Rio de Janeiro (RJ)     | 4100                                 | 5600                                       |                                      |   |
| <b>Água superficial</b> |                                      |  |                                      |   |
| Espanha                 | 22                                   | < 2,5                                      | < 2,5                                | < 2,5   |
| Campinas (SP)           | 5000                                 | 6000                                       |                                      |   |
| Jaboticabal (SP)        | 600                                  | 30,6                                       |                                      |   |
| São Carlos (SP)         |                                      | 1,5  |                                      |   |
| <b>Água potável</b>     |                                      |  |                                      |   |
| Espanha                 | < 2,5                                | < 2,5                                      | < 2,5                                | < 2,5   |
| Campinas (SP)           | < 1059                               | 2600                                       |                                      |   |
| Jaboticabal (SP)        |                                      | 6,9  |                                      |   |
| São Carlos (SP)         |                                      | 1,5  |                                      |   |

**Fonte: Adaptado de Lopes et al. (2008)**

É relatado que a exposição a concentrações elevadas de estrogênios pode causar distúrbios no sistema reprodutivo, como ginecomastia, diminuição da libido, impotência e diminuição no número de espermatozoides (SOUZA, 2015). Além disso, esses compostos podem causar câncer de mama, próstata e ovário (BOTELHO *et al.*, 2015). A exposição a estrogênios naturais ou sintéticos também pode levar à reversão total do sexo masculino para feminino em peixes, como reportado para a espécie *Oryzias latipes*, mesmo em concentrações

de nanograma por litro (HIRAI, 2016). Outros estudos ecotoxicológicos indicam que a exposição constante a estrogênios está relacionada a alterações significativas na fertilização, eclosão de ovos reduzida e modificações comportamentais no acasalamento em espécies de peixes, anfíbios, crustáceos e gastrópodes (CUNHA, 2016).

Os hormônios estrogênicos são considerados os principais disruptores endócrinos, com maior potencial de interferência nos sistemas biológicos (ADEEL *et al.*, 2017). Apesar de apresentarem uma meia-vida curta em comparação a outros compostos orgânicos, como pesticidas, bifenilos policlorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, por serem amplamente e continuamente introduzidos no ambiente, têm potencial para causar inúmeros efeitos prejudiciais no meio ambiente. De acordo com Cunha e colaboradores (2021), a Diretiva 2013/39/EU da Comissão do Meio Ambiente do Parlamento Europeu incluiu o estrogênio  $17\beta$ -estradiol na primeira lista de vigilância da WFD, sendo considerado um potencial contaminante da água. É relatado que o hormônio  $17\beta$ -estradiol é o poluente hormonal mais ativo (BEM FREDJ, 2015).

## 2.2 Recursos Hídricos

O Brasil, por suas dimensões continentais, apresenta distribuição heterogênea de recursos naturais em seu território, onde também se insere os recursos hídricos. A região norte do país concentra 81% da água disponível, enquanto as outras regiões contam com apenas 19% desse recurso (PASQUALETTO *et al.*, 2022). De forma semelhante, a população brasileira está desigualmente distribuída nas grandes regiões do país, sendo a região sudeste a que abriga o maior percentual de habitantes (42,0%), seguida pelo nordeste (26,7%), sul (14,8%), norte (8,6%) e centro-oeste (7,9%) (IBGE, 2022). A distribuição regional da necessidade de abastecimento segue a distribuição populacional, sendo estimadas as seguintes demandas para 2020:  $266,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para a região sudeste,  $114,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para a região nordeste,  $70,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para a região sul,  $48,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para a região norte e  $39,9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  para a região centro-oeste (ANA, 2021). De acordo com o Atlas Brasil (2021) divulgado pela Agência Nacional de Águas (ANA), a demanda média prevista para abastecimento urbano no país era de  $539,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  em 2015 e a projeção para 2030 é de  $555,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Observa-se um conflito entre oferta e demanda de água, devido à essa distribuição heterogênea dos recursos hídricos e da demanda por água em cada região. Em virtude da escassez de água, os municípios têm buscado alternativas para suprir a demanda necessária. Em decorrência da variação de qualidade e vazão dos recursos hídricos disponíveis, municípios

menores recorrem às águas subterrâneas, tal como ocorre para 17% da população paranaense (ANA, 2021).

A Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997, no Artigo 1º fundamenta-se em: estabelecer a água como um recurso natural limitado e de domínio público, possui valor econômico e deve ser priorizada para o abastecimento público e dessedentação animal em situações de escassez. A Política Nacional de Recursos Hídricos adota uma abordagem descentralizadora e participativa, que envolve a gestão dos recursos hídricos por meio de instrumentos como o Plano de Recursos Hídricos, Outorga, Cobrança, Enquadramento e Sistemas de Informações (WOLKMER; PIMMEL, 2013).

Um estudo realizado por Baggio, Qadir e Smakhtin (2021), sobre a estimativa da disponibilidade de recursos hídricos para 2050, prevê-se que a reutilização de águas residuais aumente em 51% em relação ao nível atual. Esse aumento se deve ao fato de que menos de 40% dos efluentes descarregados no meio ambiente passam por algum tipo de tratamento, resultando em grandes impactos para a saúde humana e o meio ambiente. Os mesmos autores alertam que países com um índice atual de recursos hídricos renováveis anuais superior a 1700 m<sup>3</sup>/ano provavelmente enfrentarão escassez de água até 2050, devido ao crescimento populacional e às demandas ambientais, e estima-se que 87 países sofrerão com essa projeção. Esse alerta ressalta a importância da prudência na utilização dos recursos hídricos, tratamento adequado de efluentes e esgotos e a reutilização de água de chuva e atividades domésticas, para evitar a escassez de um recurso essencial para as gerações atuais e futuras.

É fundamental ressaltar que, na gestão dos recursos hídricos, é considerado o uso múltiplo das águas, o que requer limitadores percentuais e absolutos do consumo ou retirada de água para viabilizar usos não consuntivos, como recreação, manutenção de comunidades aquáticas e geração de energia (PASQUALETTO *et al.*, 2022). Para garantir a qualidade da água para atividades humanas, a Agência Nacional de Águas utiliza o Índice de Qualidade das Águas, principal indicador qualitativo usado no país calculado a partir de parâmetros básicos de temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, resíduo total, demanda bioquímica de oxigênio, coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total e turbidez (ANA, 2022). A demanda bioquímica de oxigênio é um parâmetro importante, já que o sistema de saneamento básico do Brasil é pouco estruturado, e grandes concentrações de matéria orgânica encontram-se em regiões urbanas, o que pode causar processos de eutrofização em corpos d'água (ANA, 2021).

Numa ampla pesquisa sobre a qualidade da água publicado por Rede Interamericana de Academias de Ciências (IANAS) em 2019, Val e colaboradores retrataram a qualidade da

água no Brasil e descreveram que a região sul é destacada por seus altos indicadores de desenvolvimento humano, mas também enfrenta problemas mais profundos em relação à qualidade da água, que está sendo impactada por muitas fontes de poluição diferentes diante das atividades industriais dos grandes centros e cadeias produtivas da agropecuária. Os autores afirmam que “estatísticas são ainda mais graves considerando que apenas o estado do Paraná possui 70% do esgoto tratado em suas principais cidades, enquanto apenas 10% do esgoto” em outros estados (IANAS, 2019, p. 108).

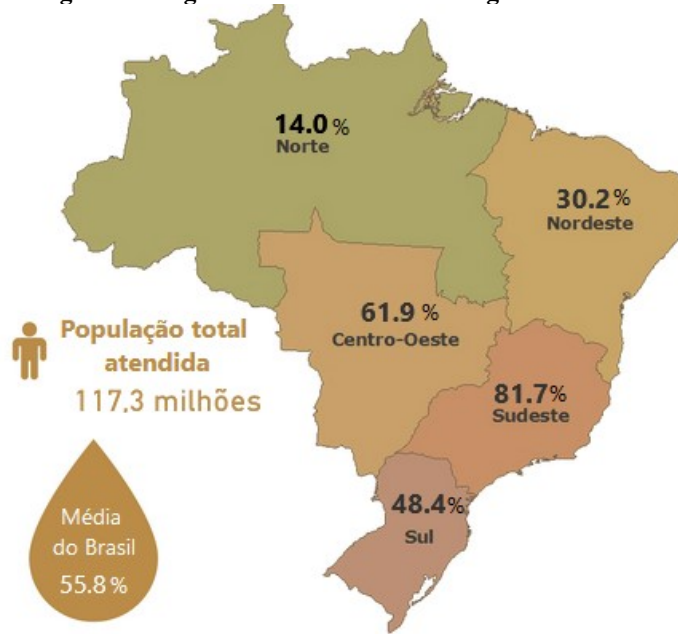
Diante do exposto, evidencia-se a indispensabilidade de preservação dos recursos hídricos, bem como do planejamento e investimento em sistemas de abastecimento, com o intuito de garantir a disponibilidade de água de qualidade adequada nos grandes centros urbanos nos próximos anos.

### 2.2.1 Métodos de tratamento

A falta de tratamento adequado do esgoto doméstico lançado nos corpos d'água afeta negativamente a qualidade dos recursos hídricos, comprometendo o bem-estar humano e gerando consequências econômicas e ambientais. De acordo com Lima, Stachiw e Militão (2019), a inadequação do tratamento reflete em aumento da demanda por serviços de saúde, afetando a força de trabalho e também nos custos dos sistemas de tratamento de água para fins residenciais e industriais. Além disso, a poluição dos recursos hídricos pode inviabilizar o uso para fins de agricultura e processos industriais, com reflexos negativos para o desenvolvimento da região.

No Brasil, com sua heterogeneidade de distribuição de água, também se caracteriza da mesma forma na distribuição de tratamento de esgoto (Figura 4). Dados do SNIS (2021) evidenciam que a média brasileira no atendimento total de esgoto é de 55,8%. Uma disposição adequada dos efluentes é fundamental para alcançar objetivos sanitários, estéticos e socioeconômicos, contribuindo para a melhoria da saúde da população e reduzindo os recursos aplicados no tratamento de doenças (IBGE, 2021).

**Figura 4 - Esgotamento sanitário nas regiões do Brasil**



**Fonte: Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (2021)**

Os tratamentos convencionais para água e efluentes consistem em processos sequenciais complementares para remover poluentes conhecidos. No caso específico da remoção da demanda bioquímica de oxigênio, que está relacionada à concentração de matéria orgânica, são utilizados métodos convencionais como: lagoa facultativa, lagoa anaeróbia, lagoa aerada facultativa, lagoa aerada de mistura completa, lagoa de decantação, lodos ativados convencionais, aeração prolongada, filtro biológico de baixa e alta carga, biodisco, reator anaeróbio de manta de lodo, fossa séptica com filtro anaeróbio, infiltração lenta no solo e escoamento superficial no solo, conforme descrito por Von Sperling (1996). Em 2021, os sistemas de tratamento mais utilizados pelos municípios brasileiros foram: lagoa facultativa, reator aeróbio, lagoa anaeróbia, filtro biológico, lagoa de maturação e reator anaeróbio (IBGE, 2021).

Nas estações de tratamento de esgoto (ETE), busca-se incorporar tecnologias para aumentar a eficiência e a conversão da matéria orgânica em produtos inertes (WORCH, 2012). Para remover contaminantes, combina-se processos físicos (primário), químicos e biológicos (secundário), podendo-se incorporar uma etapa (terciário) para complementar o tratamento. Geralmente, a remoção da matéria orgânica é realizada por processos biológicos em diferentes condições, e a escolha do sistema depende das características do esgoto, vazão e área destinada para a ETE. Algumas ETE realizam a desinfecção do efluente antes do lançamento para evitar a contaminação dos corpos d'água com microrganismos patogênicos e outros, geralmente utilizando ozonização, processos oxidativos avançados, adsorção em carvão ativado, filtração

em membranas (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração) e osmose reversa (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Para minimizar o impacto ambiental dos efluentes de componentes orgânicos, é necessário empregar tratamentos mais eficazes e específicos. Os tratamentos terciários de água incluem diferentes processos, tais como sistemas biológicos para remoção de nitrogênio, troca iônica para remoção de íons, precipitação química para remoção de fósforo, destilação para remoção de compostos orgânicos voláteis, adsorção com carvão ativo para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, bem como processos avançados de oxidação para remoção de compostos orgânicos tóxicos refratários baseados na geração de radicais, especialmente o radical livre hidroxila, que é altamente oxidante (CARTAXO *et al.*, 2020). Esses sistemas requerem mais estudos para serem aplicados em escala industrial, pois informações precisas são necessárias sobre os mecanismos envolvidos, a influência das variáveis operacionais, a cinética das reações e o design de reatores.

Devido à presença de uma ampla gama de poluentes emergentes no meio aquático, esses tratamentos não conseguem remover todos eles, e alguns poluentes complexos são negligenciados nas análises de água tratada devido à dificuldade em identificá-los e quantificá-los (FARTO *et al.*, 2021). Uma das estratégias que podem ser utilizadas para mitigar os efeitos dos interferentes endócrinos no meio ambiente é o controle da sua origem, o que envolve a interrupção da produção comercial ou a diminuição do uso de produtos químicos contendo efeitos de desregulação hormonal (GAO *et al.*, 2020). Entretanto, são necessárias tecnologias de diminuição de lançamento desses compostos nos corpos hídricos. As atuais tecnologias de tratamento de esgoto envolvem a aplicação de diversos métodos físicos e químicos para degradar ou eliminar os IEs presentes no ambiente (WERKNEH *et al.*, 2022). Entre os métodos disponíveis para a remoção desses compostos estão tecnologias convencionais de tratamento de efluentes com o acréscimo de tecnologias suplementares para retirada de componentes emergentes, disponível no Quadro 2.

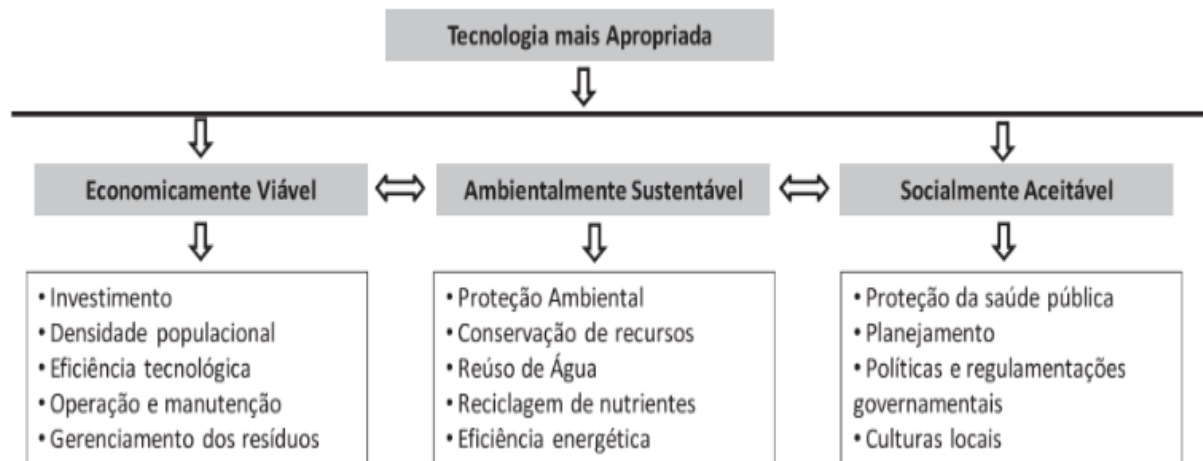
**Quadro 2 - Vantagens e limitações de várias tecnologias de retirada de componentes emergentes**

| <b>Tecnologia</b>      | <b>Vantagem</b>   | <b>Limitações</b>  |
|------------------------|---|--|
| Adsorção               | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilidade de regeneração/reutilização a um custo de capital menor;</li> <li>• Alta área superficial, estrutura porosa e propriedades de superfície hidrofóbicas;</li> <li>• Robusto, simples de instalar e manter;</li> <li>• Regeneração térmica do carbono para destruir o resíduo adsorvido;</li> <li>• Altamente flexível, permite início e desligamento rápido conforme necessário.</li> <li>• O desenvolvimento de novos adsorventes é uma área de pesquisa promissora.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Os poluentes são removidos da água, mas não destruídos (ou seja, dificuldades de regeneração).</li> <li>• O sistema não tolera sólidos suspensos (SS) no fluxo de efluente devido ao entupimento.</li> <li>• A disposição de lodo carregado é um desafio se não houver possibilidade de regeneração.</li> </ul> |
| Ultrafiltração         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Consome menos energia e é um método de tratamento economicamente viável;</li> <li>• Nenhum produto químico é usado nos processos de tratamento e não há poluição ambiental causada pelo descarte de efluentes.</li> <li>• Requer menor pressão operacional.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Possível remover KDCs em processo de membrana com menor pressão operacional;</li> <li>• Qualidade da água de efluentes inadequada.</li> <li>• Não é capaz de alterar materiais solúveis da água.</li> <li>• Causa danos à membrana em pressões &gt;3 bar.</li> </ul>  |
| Nanofiltração          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sua natureza física de separação e o design modular da membrana tornam a NF uma técnica alternativa de separação.</li> <li>• O processo é livre de produtos químicos (ou seja, ambientalmente benigno).</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Maior consumo de energia (0,3-1,0 kW/m<sup>5</sup>).</li> <li>• Maior custo de instalação.</li> <li>• Mais caro do que as membranas RO.</li> <li>• É necessário pré-tratamento (ou seja, 0,1-20 microns) para águas altamente poluídas.</li> </ul>  |
| Microfiltração         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Não requer energia para evaporação, etc;</li> <li>• Requer menor pressão operacional.</li> <li>• Relativamente barato.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A remoção em pressão operacional menor é limitada devido ao seu tamanho de poro grande.</li> <li>• Causa danos à membrana em pressões &gt;1 bar.</li> <li>• Qualidade inadequada de água residual tratada.</li> </ul>   |
| Filtração por membrana | <ul style="list-style-type: none"> <li>• O processo economiza consumo de energia.</li> <li>• Possível acoplá-lo com outras operações e processos.</li> <li>• Produz produtos de maior qualidade com parâmetros operacionais variáveis.</li> <li>• Nenhum produto químico ou aditivo é utilizado, portanto, o processo é ambientalmente amigável.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentra o lodo produzido.</li> <li>• Influenciado pelas propriedades físicas/químicas dos poluentes a serem tratados.</li> <li>• Causa problemas de entupimento.</li> <li>• Baixa seletividade e curta vida útil da membrana.</li> </ul>  |
| Osiose Reversa         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Proporciona a remoção de todos os sais minerais e auxiliares químicos.</li> <li>• Comum no tratamento de águas residuais para a remoção de micropoluentes orgânicos.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• A taxa de remoção depende da magnitude dos EDCs e das propriedades da membrana.</li> <li>• Requer pressão mais alta.</li> </ul>   |

**Fonte: Adaptado de Werkneh et al. (2022)**

O principal desafio é identificar a tecnologia mais adequada para o tratamento, levando em consideração a acessibilidade e a adequação do local, bem como os aspectos econômicos e socioambientais. A melhor escolha será a tecnologia que atender aos critérios de viabilidade econômica, sustentabilidade ambiental e aceitação social (MASSOUD; TARHINI; NARS, 2009). Os principais fatores para a seleção de tecnologias de tratamento podem ser demonstradas em um diagrama (Figura 5)

**Figura 5 - Principais fatores para a seleção de tecnologias de tratamento**



**Fonte: Adaptado de Massoud, Tarhini e Nars (2009)**

A remoção completa de IE é desafiadora devido à sua persistência e complexidade em água, esgoto e sedimento. De acordo com Dotto e McKay (2020, p. 1, tradução nossa) a adsorção é um método de tratamento de água de “baixo custo, alta eficiência, facilidade de operação, facilidade de implementação, a possibilidade de usar vários sólidos como materiais adsorventes e a possibilidade de recuperar o adsorvente e o adsorbato”. Com isso, pesquisas são feitas ao redor de adsorção de vários componentes emergentes usando os materiais adsorventes em águas residuais simuladas e reais para obter melhor eficiência de remoção.

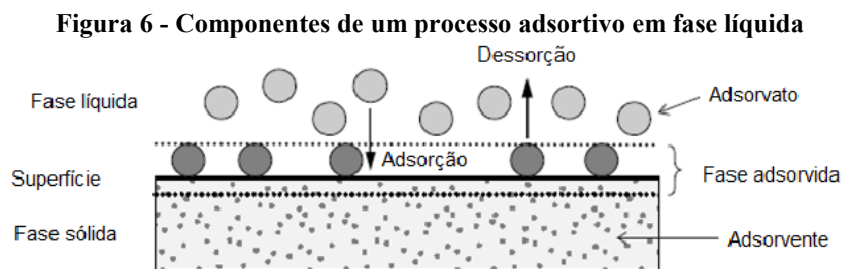
### 2.3 Adsorção

A adsorção é o processo de “aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface de uma condensado e uma fase líquida (ou gasosa) devido à operação de forças superficiais” (IUPAC, 2019, p. 41), sendo chamada de adsorbato a substância que será adsorvida pelo adsorvente. De acordo com Atkins (2017) existem dois tipos de adsorção, a fisissorção (ou adsorção física) e a quimissorção (ou adsorção química), que ocorrem de acordo com a natureza das forças envolvidas. Na fisissorção, o adsorbato está ligado à superfície do adsorvente por meio de forças de van der Waals, que são relativamente fracas. Já na



quimissorção, ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas de adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Como a quimissorção envolve uma ligação química, é mais forte do que a fisissorção.

O processo de adsorção envolve a adesão da superfície do adsorvente (Figura 6). Assim, diversos fatores podem influenciar a capacidade de adsorção, tais como a superfície de contato, os grupos funcionais presentes tanto no adsorvato quanto no adsorvente, além do pH do meio reacional (NASCIMENTO *et al.*, 2020).



Fonte: Adaptado de Worch (2012)

Dotto e McKay (2020) investigaram o atual cenário do processo de adsorção para tratamento de água e efluentes. Em seu trabalho, citam que materiais derivados de carbono como carvões ativados e nanomateriais, derivados de quitina e quitosana, biossorventes de resíduos industriais, zeólitos e geopolímeros, materiais baseados em sílica e organometálicos estão entre os mais investigados como adsorventes. Na grande gama de materiais dispostos a serem usados como adsorventes, destaca-se os biossorventes por serem considerados ecologicamente corretos utilizando os resíduos industriais e agrícolas, serem relativamente baratos e oferecem propriedades essenciais para processo de adsorção, como grupo funcionais e estrutura porosa (MICHELON *et al.*, 2022).

### 2.3.1 Biossorventes

A agricultura e a indústria são responsáveis por gerar uma quantidade significativa de resíduos que afetam diversos ambientes, incluindo os ecossistemas aquáticos, terrestres e atmosféricos (NASCIMENTO FILHO; FRANCO, 2015). Devido à sua intensa atividade agrícola, o Brasil é um dos principais geradores de resíduos agroindustriais, como cascas, sementes e bagaços, os quais contêm celulose, hemicelulose e lignina, conforme relatado por Ferreira-Leitão (2010).

Esses resíduos se tornaram opções de adsorventes alternativos a modificação das propriedades superficiais por métodos químicos, sendo um esforço para aumentar a

disponibilidade de grupos funcionais seletivos na superfície do biossorvente, o que facilita a biossorção efetiva através da ligação com poluentes tóxicos presentes na água residual (SARAVAN *et al.*, 2022). Conforme classificado por Grassi (2012), esses materiais podem ser divididos em naturais, como madeira, turfa e carvão; resíduos ou subprodutos industriais, como lodos, escórias, cinzas volantes e bagaços; e produtos sintetizados, com base em sua disponibilidade. Em relação à natureza, os adsorventes alternativos de baixo custo são divididos em orgânicos e inorgânicos.

Os resíduos agroindustriais são uma opção viável do ponto de vista econômico e ambiental, pois são materiais abundantes, renováveis, biodegradáveis e atóxicos (TORRES, 2020). Esses resíduos também são utilizados como base para a produção de carvões ativados para serem empregados como adsorventes alternativos mais econômicos do que o carvão ativado comercial, conforme afirmado por Ouyang e colaboradores (2020).

Contudo, apesar da intensa produtividade de artigos científicos acerca do tema, há ainda escassez de tecnologias que possam ser utilizada para a remoção eficiente os hormônios de meios líquidos, não apenas para o fornecimento de água, mas também para o tratamento de efluentes descartados no meio ambiente. Portanto, técnicas convencionais combinadas com o processo de adsorção para a remoção de hormônios de efluentes agroindustriais têm sido investigadas.

### 2.3.2 Mecanismo de adsorção

O mecanismo de adsorção depende das características químicas e estruturais do adsorvato e do adsorvente, além de ser influenciado pela condição operacional em que é conduzido. A obtenção de dados experimentais e aplicação em modelos cinéticos e de equilíbrio fornecem informações fundamentais para a compreensão dos fenômenos e interpretação teórica de parâmetros, sendo indispensável para uma modelagem preditiva e confiável (MAHMOODI *et al.*, 2011; RANGABHASHIYAM *et al.*, 2013).

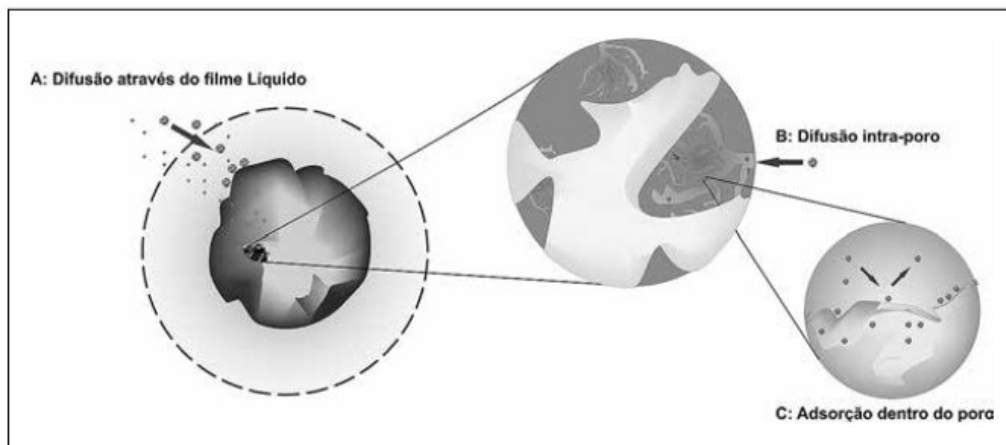
#### 2.3.2.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção refere-se a taxa de remoção do soluto em relação ao tempo envolvendo a transferência de massa de uma ou mais substâncias da fase líquida para a fase sólida. Inicialmente, ocorre através dos macroporos e, em seguida, difunde-se para o interior da partícula (NASCIMENTO *et al.*, 2020). A cinética dos processos de adsorção pode ser quantificada por meio de modelos como o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda

ordem. Na maioria dos estudos cinéticos de biossorção, tanto as equações cinéticas de pseudo-primeira ordem quanto de pseudo-segunda ordem têm sido comumente empregadas em paralelo, e uma é frequentemente considerada superior à outra de acordo com a pequena diferença no coeficiente de correlação (LIU; LIU, 2007).

Nascimento e colaboradores (2020) explicam o mecanismo de cinética de adsorção de um adsorvato em fase líquida, que geralmente envolve três etapas (Figura 7): (A) transferência de massa externa: corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para a superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula; (B) Difusão no poro: é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros; (C) Difusão na superfície: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

**Figura 7 - Etapas do processo de cinética de adsorção**



Fonte: Nascimento *et al.* (2020, p. 52)

A primeira etapa do processo de adsorção pode ser influenciada pela concentração do adsorvato e pela agitação, sendo que o aumento da concentração do soluto pode acelerar a transferência de massa do líquido para a superfície do sólido adsorvente. A capacidade máxima de adsorção é determinada a partir da isoterma de adsorção em equilíbrio. Na segunda etapa, que é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente em adsorventes microporosos, a velocidade de adsorção pode ser afetada por diversos fatores, tais como temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A quantidade de adsorção por unidade de massa de adsorvente pode ser representada de acordo com a Equação 1, enquanto que o percentual de remoção e dessorção podem ser representadas pela Equação 2 e Equação 3, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) V}{m} \quad (1)$$

$$\%remoção = 100 \cdot \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \quad (2)$$

$$\%dessorção = 100 - \left( 100 \cdot \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \right) \quad (3)$$

Sendo que:

$q_t$ : quantidade de massa adsorvido pelo adsorvente em ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_o$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_t$ : concentração de adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) depois do processo de adsorção;

$V$ : volume de solução (L);

$m$ : massa de adsorvente em (g).

Todos esses parâmetros estão intrinsecamente relacionados à cinética de adsorção, a partir da qual é possível determinar a variação da taxa de adsorção em relação ao tempo. Portanto, um maior tempo de adsorção resulta em uma taxa de adsorção reduzida, indicando que o sistema atingiu sua capacidade máxima de adsorção. Para determinar esses parâmetros, como a ordem de reação, a constante de velocidade e a energia de ativação, é necessário estabelecer o tempo em que a reação atinge o equilíbrio e sua capacidade máxima de adsorção.

#### 2.3.2.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

No final do século XIX, mais precisamente em 1898, Lagergren propôs o modelo de pseudo-primeira ordem ao estudar a adsorção dos ácidos malônico e oxálico em carvão (TAN; HAMEED, 2017). O modelo de pseudo-primeira ordem ou relação de Lagergren, dado pela Equação 4, sugere que a adsorção seja controlada principalmente pela adsorção física, reversível, com equilíbrio entre a fase líquida e sólida (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Através da aplicação das condições de contorno  $q_t = 0$  e  $t = 0$ , considerando que no início da adsorção a superfície do adsorvente não possui nenhuma molécula do adsorvato retida, é possível obter a Equação 5 por meio da integração da Equação 4.

$$q_t = q_e(1 - e)^{-k_1 t} \quad (5)$$

Em que:

$q_t$ : quantidade de massa de adsorvato adsorvido no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$ : quantidade de massa de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

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

$t$ : tempo de adsorção (min).

### 2.3.2.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem define que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem, devido sua dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente, assumindo que a quimissorção pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção, sendo expresso pela Equação 6 (HO; MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Através da aplicação das condições de contorno  $q_t = 0$  e  $t = 0$ , considerando que no início da adsorção a superfície do adsorvente não possui nenhuma molécula do adsorvato retida, é possível obter a Equação 7 por meio da integração da Equação 6.

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

Sendo que:

$q_t$ : quantidade de massa adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ), em tempos diferentes;

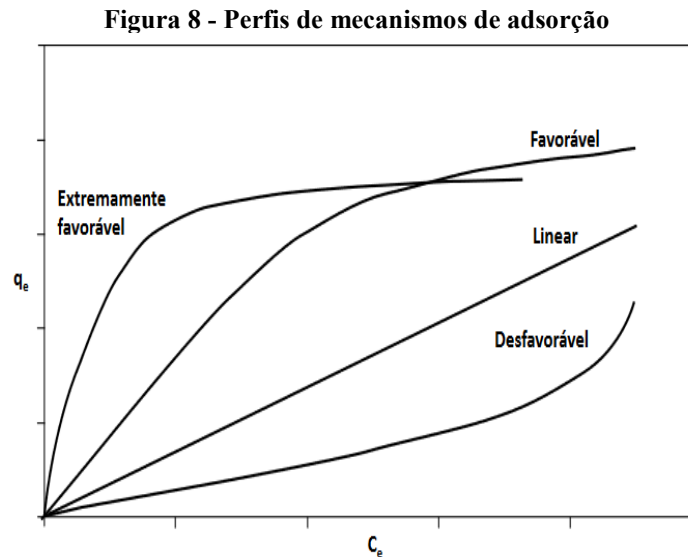
$q_e$ : quantidade de massa adsorvido em equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_2$ : constante de velocidade de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$t$ : tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente (min).

### 2.3.2.2 Isotermas de adsorção

A isoterma é a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a pressão ou concentração do fluido a uma temperatura constante (GRASSI *et al.*, 2012). Segundo Nascimento *et al.* (2020), a isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno no qual uma substância pode ser retida ou se mover do meio aquoso ou ambiente aquático para uma fase sólida em condições de pH e temperatura constantes. As isotermas são representações gráficas que ilustram a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente sólido em relação à pressão parcial ou concentração da fase líquida em uma determinada temperatura. Esses diagramas podem apresentar diferentes formas, fornecendo informações relevantes sobre o mecanismo de adsorção demonstrado na Figura 8.



Fonte: Nascimento *et al.* (2020, p. 52)

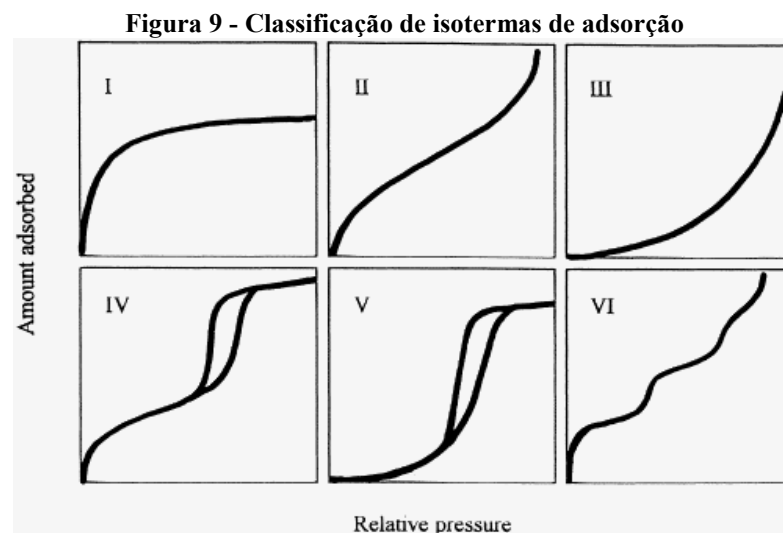
A isoterma favorável é caracterizada por uma curvatura voltada para baixo, indicando que uma grande quantidade de adsorvato é adsorvida mesmo em baixas concentrações. Por outro lado, a isoterma desfavorável possui uma curvatura voltada para cima, indicando que a adsorção ocorre apenas em concentrações muito elevadas do adsorvato. A isoterma linear demonstra uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de adsorvato adsorvida e sua concentração na solução.

De acordo com Donogue e Aranovich (1998), a IUPAC classifica as isotermas de adsorção/dessorção de acordo com seu formato (Figura 9):

- A isoterma de tipo I corresponde à adsorção em monocamada e exibe um aumento rápido na quantidade de gás adsorvido à medida que a pressão é

aumentada até atingir um certo limite. Essa isoterma indica a presença de microporos na superfície.

- A isoterma de tipo II é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos, que representa a cobertura por uma monocamada adsorvida, pode ser determinado quando ocorre uma inflexão acentuada na curva.
- Na isoterma de tipo III, as moléculas do soluto têm maior interação entre si do que com a superfície, mas à medida que a adsorção prossegue, ela pode ser facilitada, resultando em uma maior interação das moléculas do soluto com a camada adsorvida.
- A isoterma de tipo IV é observada em adsorventes mesoporosos, onde o ponto A também indica a cobertura por uma monocamada.
- As isotermas de tipo V são comuns, mas podem ocorrer em alguns adsorventes porosos. Elas apresentam um loop de histerese semelhante ao da isoterma de tipo IV, mas possuem interações mais fracas, semelhantes à isoterma de tipo III.
- A isoterma de tipo VI está relacionada à adsorção em superfícies uniformes não porosas e é uma variante da isoterma de tipo II.



Fonte: Donohue e Aranovich (1998, p. 2)

Os dados de equilíbrio são extremamente importantes em processos de adsorção, pois fornecem informações relevantes sobre as características da adsorção e os experimentos envolvendo isotermas devem ser realizados quando os sistemas alcançam esse estado de equilíbrio. Os modelos de Freundlich e Langmuir têm sido amplamente empregados devido à

sua contribuição na compreensão de uma variedade de processos de adsorção, dentre os diversos modelos matemáticos de isotermas de adsorção existentes.

#### 2.3.2.2.1 Modelo de Langmuir

Langmuir examinou teoricamente a adsorção de gases em superfícies sólidas e considerou a sorção como um fenômeno químico (LIU; LIU, 2007). Este modelo pressupõe algumas características do sistema estudado, tais como: número de sítios definidos, inexistência de interação entre as moléculas já adsorvidas, cada sítio desocupado só pode comportar uma molécula do adsorvato, ocorrência da formação de monocamada e possibilidade de estimativa da quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Na Equação 8 é representado o modelo matemático da isoterma de adsorção de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Sendo que:

$q_e$ : quantidade do adsorvato adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )

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

#### 2.3.2.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich, um dos primeiros modelos propostos, é uma equação empírica que relaciona a quantidade de material adsorvido à concentração do material em solução. Segundo Nascimento e colaboradores (2020) essa isoterma pode ser aplicada a sistemas em condições não ideais, como a adsorção em multicamadas e em adsorventes com superfície heterogênea. No entanto, esse modelo de isoterma não descreve adequadamente o comportamento da adsorção em altas concentrações de adsorvato. Além disso, o modelo de Freundlich assume a existência de uma estrutura em multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios desocupados com diferentes energias (COSTA *et al.*, 2021).

A Equação 8 representa o modelo empírico da isoterma de adsorção proposto por Freundlich (LIU; LIU, 2007).



$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Sendo que:

$q_e$ : quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_F$ : constante da capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio do adsorvato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície, sendo  $2 \leq n \leq 10$  para que a adsorção seja considerada favorável.

## 2.4 Soja como biossorvente

Os resíduos provenientes de culturas agrícolas são gerados em grandes quantidades em todo o mundo. Esses resíduos representam uma fonte abundante e de baixo custo de biomassa lignocelulósica facilmente acessível (FERREIRA-LEITÃO, 2010). No contexto brasileiro, apesar dos avanços nas pesquisas relacionadas à reutilização dos resíduos agroindustriais, a biomassa residual proveniente das atividades agrícolas ainda é subaproveitada (COSTA *et al.*, 2021).

Entre os vários resíduos agroindustriais destacam-se os oriundos da soja (*Glycine max*), uma leguminosa amplamente reconhecida como uma das principais fontes de nutrição para a população global. Segundo o Levantamento Sistemático de Produção Agrícola do IBGE (2023), o Brasil deverá ter a cultura de 147,5 milhões de toneladas em 2023. O progresso da produção no Brasil foi impulsionado pelo contínuo crescimento da demanda global por soja e seus derivados, sendo destacados na produção os estados de Mato Grosso, Goiás, Paraná e Rio Grande do Sul. Atualmente, o país ocupa a posição de líder mundial na produção, seguido pelos Estados Unidos e Argentina. Uma parcela significativa da produção brasileira é destinada à exportação para a Ásia (especialmente China) e Europa, entre outros mercados (EMBRAPA, 2023).

A casca da soja é um subproduto resultante do processo de pós-colheita, sendo removida mecanicamente e representando de 5 a 8% do peso total do grão. A composição química da casca é composta por aproximadamente celulose (35–50%), hemiceluloses (20–35%), lignina (10–25%), pectinas (4–8%), proteínas (11–15%) e extrator minoritários, que podem variar em função do tipo e da espécie vegetal avaliada (BITTENCOURT *et al.*, 2021).

Devido ao teor significativo de proteínas e nutrientes, uma das estratégias para aproveitar as cascas de soja é utilizá-las como suplemento na formulação de rações destinadas à alimentação animal (EMBRAPA, 2023). No entanto, o desafio reside no transporte de grandes volumes desse resíduo, o que resulta na sua disposição em aterros sanitários ou na prática de queimadas no campo, ocasionando a liberação de gases e a poluição ambiental.

No trabalho de revisão sobre utilização da casca de soja, Liu e Li (2017) descrevem as atuais aplicações como ração animal, tratamento de efluentes, fonte de fibra dietética e medicina herbal sendo incluído também a produção de etanol, biodiesel, polissacarídeos, microfibrilas, peroxidase e oligopeptídeos. Os autores também descrevem que materiais bioSORVENTES lignocelulósicos, que contêm celulose, hemiceluloses e lignina, possuem alta capacidade de adsorção devido à troca iônica. Esses materiais apresentam vantagens como a possibilidade de regeneração para reutilização, recuperação do material bioSORVENTE, baixo consumo energético e ausência de produção de lodo tóxico.

A casca de soja como bioSORVENTE torna o processo de preparação viável e econômico, as Tabelas 3 e 4 apresentam a capacidade de adsorção de alguns adsorbatos descritos na literatura. No entanto, a adsorção de poluentes inorgânicos ou orgânicos em águas residuais pela casca de soja tem sido limitada, sendo desejável a modificação da casca a fim de aumentar a adsorção (LIU; LI, 2017). Diversas pesquisas têm se concentrado na exploração da casca de soja como um adsorvente visando a valorização desse subproduto, devido à sua capacidade de se adsorver a outras substâncias demonstrado na Tabela 3.

Honório e colaboradores (2022) investigaram o potencial da casca de soja *in natura* como adsorvente para a remoção de hormônios naturais de soluções aquosas. A equipe de pesquisa conduziu experimentos em sistemas de componente único e múltiplo para avaliar a eficácia da casca de soja na remoção dos hormônios estrona,  $17\beta$ -estradiol e estriol encontrados comumente no esterco suíno.

Os resultados (Tabela 4) mostraram que a casca de soja *in natura* foi capaz de remover até 99% dos hormônios da água, indicando seu potencial como uma alternativa de baixo custo e ecologicamente correta para processos de tratamento de água, pH = 7 e temperatura de 25 °C. Destaca-se o potencial da casca de soja como um adsorvente eficaz para a remoção de hormônios naturais da água. Entretanto, pesquisas são necessárias para explorar o potencial completo da casca de soja em processos de tratamento de água e sua escalabilidade para aplicações em larga escala.

Tabela 3 - Casca de soja como biossorvente

| Adsorbato                | Área superficial                      | Concentração de adsorvente<br>g L <sup>-1</sup> | pH  | Temperatura<br>°C | C <sub>0</sub><br>mg L <sup>-1</sup> | Tempo de equilíbrio | Capacidade de adsorção<br>mg g <sup>-1</sup> | Modelo cinético       | Referência                   |
|--------------------------|---------------------------------------|---|-----|-------------------|--------------------------------------|---------------------|--|-----------------------|------------------------------|
| <i>In natura</i>         |                                       |   |     |                   |                                      |                     |  |                       |                              |
| Corante DR80             | 0,7623 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 0,30  | 2   | 25                | 50                                   | 15 min              | 178,57                                       | Pseudo-segunda ordem  | Arami <i>et al.</i> (2006)   |
| Corante DR81             | 0,7623 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 0,30  | 2   | 25                | 51                                   | 15 min              | 120,48                                       | Pseudo-segunda ordem  | Arami <i>et al.</i> (2006)   |
| Corante AB92             | 0,7623 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 0,30  | 2   | 25                | 52                                   | 25 min              | 114,94                                       | Pseudo-segunda ordem  | Arami <i>et al.</i> (2006)   |
| Corante AR14             | 0,7623 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | 0,30  | 2   | 25                | 53                                   | 25 min              | 109,89                                       | Pseudo-segunda ordem  | Arami <i>et al.</i> (2006)   |
| Corante azul BF-5G       |                                       | 6   | 2   | 30                | 400                                  | 8 h                 | 57,47  | Pseudo-segunda ordem  | Honorio <i>et al.</i> (2016) |
| Corante Azul de metileno |                                       | 16  | 6,3 | 25                | 50                                   | 3 h                 | 42,31  | Pseudo-segunda ordem  | Cusioli <i>et al.</i> (2019) |
| <i>Modificado</i>        |                                       |   |     |                   |                                      |                     |  |                       |                              |
| Pb <sup>2+</sup>         | 0,6-1,7 mm                            | 0,20  | 7   | 25                | 100                                  | 45 min              | 91   | -                     | Li <i>et al.</i> (2011)      |
| Safranin                 | < 150 μm                              | 0,80  | 8   | 50                | 100                                  | 20 min              | 89,5   | Pseudo-segunda ordem  | Chandane e Singh (2014)      |
| <i>Carvão ativo</i>      |                                       |   |     |                   |                                      |                     |  |                       |                              |
| Diclofenato de potássio  | 70 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>     | 8   | 6   | 25                | 50                                   | 1 h                 | 17,54  | Pseudo-primeira ordem | Souza <i>et al.</i> (2021)   |

Fonte: Autoria Própria (2023)

**Tabela 4 - Casca de soja como biossorvente de interferêntes estrógenos**

| Adsorbato     | Área superficial               | Concentração de adsorvente | C <sub>o</sub>     | Tempo de equilíbrio | Capacidade de adsorção | Modelo cinético       |
|---------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
|               | m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | g L <sup>-1</sup>          | mg L <sup>-1</sup> | h                   | mg g <sup>-1</sup>     |                       |
| Estrona       | 1480                           | 4,0                        | 13,0               | 1                   | 2,590                  | Pseudo-primeira ordem |
| 17β-estradiol | 1480                           | 4,0                        | 13,0               | 2                   | 2,245                  | Pseudo-segunda ordem  |
| Estriol       | 1480                           | 4,0                        | 13,0               | 2h                  | 0,856                  | Pseudo-segunda ordem  |

Fonte: Adaptado de Honório *et al.* (2022)

Para se obter eficiência no processo de remoção é essencial a seleção ou adequação de um material adsorvente que apresente elevada capacidade de adsorção, baixo custo e que esteja disponível em larga escala. Essa seleção depende de várias características do adsorvente que afetam a eficiência de remoção, dentre elas: natureza física, carga superficial, equilíbrio entre grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, grupos químicos específicos presentes na superfície, área específica superficial, estabilidade mecânica, térmica e química, seletividade, baixa solubilidade para preservação das características estruturais, cinética favorável entre adsorbato e adsorvente, capacidade de adsorção e porosidade.

Nesse contexto, com o intuito de melhorar a capacidade de adsorção da casca de soja *in natura*, a mesma foi modificada, utilizando três métodos: modificação básica, hidrólise e carbonização.

### 3 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO

Na presente seção, apresenta-se os objetivos gerais e específicos relacionados ao trabalho realizado.

#### 3.1 Objetivo Geral

Desenvolver biossorventes oriundos de casca de soja *in natura* para a adsorção do hormônio  $17\beta$ -estradiol em efluentes simulados.

#### 3.2 Objetivos Específicos

Preparar biossorventes a partir de casca de soja *in natura*;

Caracterizar os biossorventes produzidos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e microscopia óptica (MO).

Avaliar, por espectroscopia UV-Vis, a capacidade de adsorção dos biossorventes preparados na remoção de  $17\beta$ -estradiol em efluentes simulados.

Determinar a cinética de adsorção e dessorção de  $17\beta$ -estradiol no biossorvente que obtiver melhores resultados de capacidade de adsorção.

Determinar as isotermas de adsorção de  $17\beta$ -estradiol utilizando o melhor biossorventes obtiveram melhores resultados de capacidade de adsorção.

Testar a aplicabilidade do biossorvente para remoção de  $17\beta$ -estradiol presente em efluentes simulados.

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O presente trabalho é resultado de uma pesquisa aplicada, que “[...] objetiva gerar conhecimentos para aplicação prática, dirigida à solução de problemas específicos” (KAUARK; MANHÃES; MEDEIROS, 2010, p. 26), no caso ora reportado se refere ao desenvolvimento de materiais com potencial para remoção de poluentes em meio aquático. Do ponto de vista de seus objetivos, trata-se de uma pesquisa explicativa que “[...] visa identificar os fatores que determinam ou contribuem para a ocorrência dos fenômenos” (KAUARK; MANHÃES; MEDEIROS, 2010, p. 28), no caso ora reportado se refere ao estudo de fatores relacionados a produção e eficiência de biossorventes a base de casca de soja, assim como dos fatores que influenciam a adsorção de  $17\beta$ -estradiol em meio aquoso. Do ponto de vista dos procedimentos técnicos, trata-se de uma pesquisa experimental que “[...] visa elucidar relações de causa e efeito entre variáveis” (APPOLINÁRIO, 2011, p. 148), por conseguinte, estuda os fatores relacionados à produção e eficiência de adsorventes oriundos da casca de soja, assim como os fatores que influenciam a adsorção de  $17\beta$ -estradiol em meio aquoso.

Na presente seção, apresenta-se os procedimentos metodológicos realizados no presente trabalho.

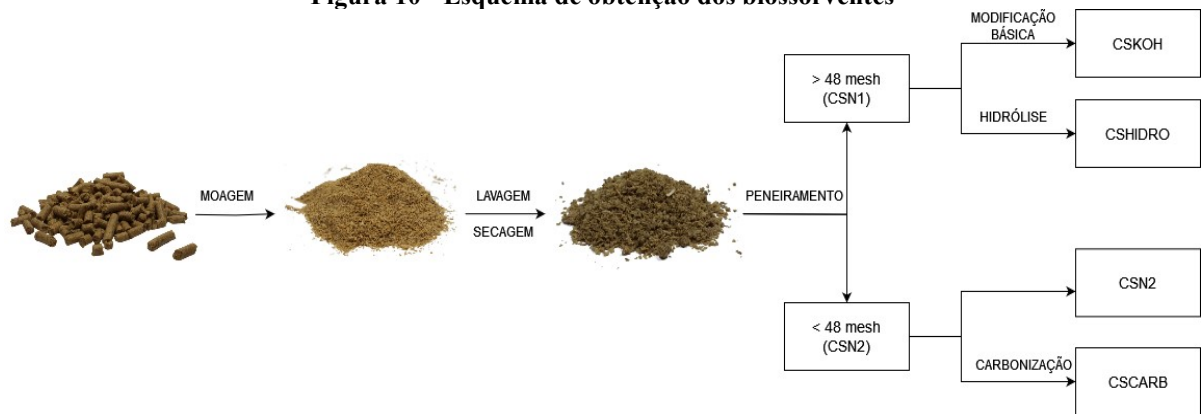
### 4.1 Reagentes

Quanto ao biossorvente foi utilizada a casca de soja na forma de pellets, proveniente da empresa COAMO Agroindustrial Cooperativa - Campo Mourão. Quanto ao adsorvato utilizou-se o hormônio  $17\beta$ -estradiol adquirido da Sigma-Aldrich. Quanto aos reagentes, todos apresentam pureza analítica.

### 4.2 Obtenção dos biossorventes

A casca de soja pelletizada foi triturada em moinho tipo willey, marca DeLeo modelo EDB-5, com intuito de aumentar a área superficial da amostra. A Figura 10 apresenta o esquema para obtenção dos biossorventes.

**Figura 10 - Esquema de obtenção dos biossorventes**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

#### 4.2.1 Obtenção da casca de soja *in natura*

A casca de soja moída foi lavada com água destilada à temperatura ambiente para remoção de compostos solúveis em solução aquosa e sujeiras que comprometessem as análises. O procedimento de lavagem foi reproduzido até que o resíduo líquido do processo deixasse de apresentar qualquer tipo de coloração. Posteriormente foi seca em estufa por 48h à temperatura de 60 °C e submetido a peneira de 48 mesh (300 µm) resultando em duas porções: uma com tamanho maior que 48 mesh (300 µm), denominada de CSN1, e outra com tamanho menor que 48 mesh (300 µm), denominada de CSN2. As duas porções foram utilizadas para obtenção de biossorventes.

#### 4.2.2 Modificação por hidrólise

Para obtenção da casca de soja hidrolisada, utilizou-se a metodologia adaptada de Herde e colaboradores (2020), empregando extrator Soxhlet onde 10g de casca de soja (CSN1) foram acondicionadas em cartucho de papel e submetidas a três ciclos de extração, utilizando como solvente extrator a solução aquosa de ácido sulfúrico 0,4% (v:v) (Figura 11). Após a hidrólise, as amostras foram lavadas com água destilada e dispostas para secagem em estufa a 60 °C. A amostra obtida foi denominada de CSHIDRO.

**Figura 11 - Obtenção da CSHIDRO**

Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.2.3 Modificação básica

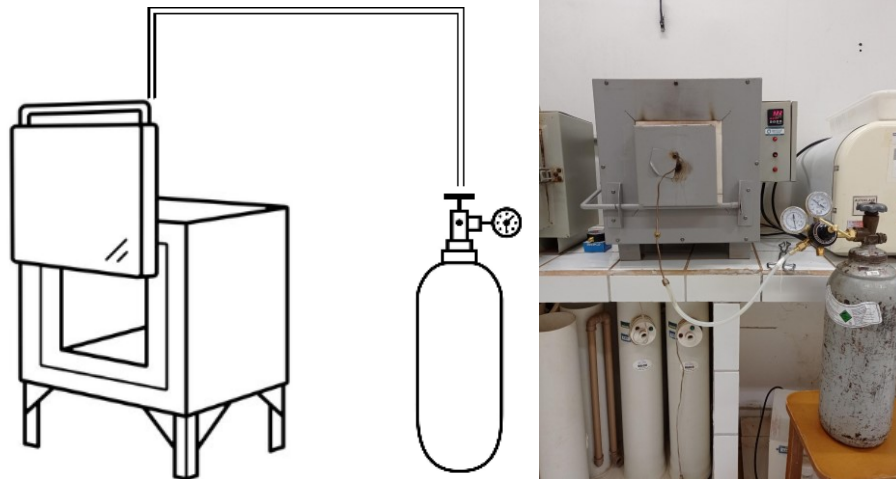
Para modificação da casca de soja *in natura* em meio básico utilizou-se a metodologia de Herde *et al.* (2023). Para isso, 5 g de casca de soja *in natura* (CSN1) foi misturada com 5 g de hidróxido de potássio (KOH) e 15 mL de água destilada. Essa mistura foi macerada e posteriormente seca em estufa a 60 °C. Após a secagem, a amostra foi lavada até atingir o pH 7,0 e submetido novamente a secagem em estufa a 60 °C. A amostra obtida foi denominada de CSKOH.

#### 4.2.4 Modificação térmica

A casca de soja *in natura* (CSN2) foi carbonizada em um forno mufla sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min até 500 °C e, em seguida, aumentou-se para 20 °C/min até atingir a temperatura final de 950 °C. A amostra foi então resfriada naturalmente sob atmosfera de nitrogênio antes de ser removida do forno. As amostras foram lavadas completamente com água deionizada e secas ao ar. A Figura 12 apresenta a disposição do sistema da carbonização. A amostra obtida foi denominada de CSCARB.



**Figura 12 - Esquema utilizado para carbonização da casca de soja *in natura***



Fonte: Autoria própria (2023)

### 4.3 Caracterização dos biossorventes

#### 4.3.1 Microscopia Óptica (MO)

O aspecto visual e o tamanho das partículas foram analisadas por Microscopia Óptica, utilizado um Microscópio Digital USB, ampliação de 20 a 800x. Para dimensionar o tamanho médio das micropartículas, foi utilizada o software *Size Meter*.

#### 4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais presentes nos biossorventes. Amostras foram analisadas em forma de pastilhas de brometo de potássio, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , em espectrômetro da marca Shimadzu IRAffinity-1.

### 4.4 Experimentos de adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade dos biossorventes oriundos da casca de soja (CSN1, CSN2, CSHIDRO, CSKOH e CSCARB) em remover  $17\beta$ -estradiol de uma solução aquosa.

#### 4.4.1 Análise da concentração de $17\beta$ -estradiol

Para a determinação da concentração de  $17\beta$ -estradiol nas amostras antes e depois dos experimentos de adsorção foi utilizado um Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide

USB650UV Ocean Optics. Os valores de concentração foram determinados a partir de curva de calibração.

#### 4.4.2 Estudo de adsorção de $17\beta$ -estradiol

Para o estudo de adsorção do  $17\beta$ -estradiol, foram utilizadas as diferentes amostras casca de soja *in natura* (CSN2), casca de soja hidrolizada (CSHIDRO), casca de soja com modificação básica (CSKOH) e casca de soja carbonizada (CSCARB). Foi utilizada 30 mg de cada amostra colocadas em contato com uma solução de 20,0 mL (pH 7), contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $17\beta$ -estradiol, preparada com uma mistura de metanol e água destilada 30:70 (v:v).

A solução foi agitada a 120 rpm, durante 24 horas, em uma incubadora com agitação orbital modelo TE 4200 da Tecnal Equipamentos Científicos, mantida à temperatura ambiente. Alíquotas foram retiradas e analisadas por meio de um Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. Para todos os experimentos de adsorção, um controle em branco foi realizado, contendo apenas adsorvente e solvente (metanol:água destilada, pH 7,0, 30:70, v:v). Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

A quantidade de  $17\beta$ -estradiol removida pelos adsorventes (quantidade adsorvida) e a porcentagem de remoção e dessorção do  $17\beta$ -estradiol foram calculadas utilizando as Equações (1), (2) e (3) dispostas na seção 2.3.2.

#### 4.4.3 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção

Utilizando o adsorvente que apresentou o melhor desempenho em termos de capacidade de adsorção, conduziu-se um estudo para investigar a influência da massa do adsorvente no processo de adsorção. Para isso, realizou-se o procedimento de adsorção descrito na seção 4.4.2, variando a massa do bioadsorvente em diferentes valores (10, 30, 50 e 100 mg). Os experimentos foram conduzidos em triplicata.

#### 4.4.4 Cinética de adsorção de $17\beta$ -estradiol

O estudo de cinética de adsorção foi realizada com o bioadsorvente que apresentou o melhor resultado em capacidade e da dosagem de adsorção. Para isso 10 mg de bioadsorvente foi colocada em contato com 10,0 mL de uma solução contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $17\beta$ -estradiol preparada em uma mistura de metanol e água destilada (30:70, v:v).

As amostras foram submetidas a agitação em agitador magnético a temperatura ambiente e coletadas em intervalos de tempo entre 0 e 24 horas. Alíquotas foram retiradas e

centrifugadas por 2 minutos a 4000 rpm, sendo que o sobrenadante foi analisado por meio de um Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. Para todos os experimentos de adsorção, um controle em branco foi realizado, contendo apenas o adsorvente e 10,0 mL da solução metanol e água destilada (30:70, v:v). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Para esclarecer a cinética de adsorção do  $17\beta$ -estradiol pelo biossorvente, foram aplicados modelos de cinética não linear, como o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e o modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 7).

#### 4.4.5 Isotermas de adsorção de $17\beta$ -estradiol

As isotermas de adsorção foram determinadas para o biossorvente que apresentou a melhor capacidade de adsorção. Para isso, foram preparadas soluções contendo concentrações de 0,5, 10, 15, 30, 50, 70, 90, 100 mg L<sup>-1</sup> de  $17\beta$ -estradiol em solução metanol e água destilada (30:70, v:v). 20mL das soluções foram mantidas em contato com o adsorvente por um período de 48 horas sob agitação de 120 rpm em uma incubadora com agitação orbital modelo TE 4200 da Tecnal Equipamentos Científicos, à temperatura ambiente. Amostras foram coletadas sendo analisado em um Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. Para todos os experimentos de adsorção, um controle em branco foi realizado, contendo apenas o adsorvente e uma solução de metanol:água destilada (30:70, v:v). Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

Os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir (Equação 8) e Freundlich (Equação 9) foram utilizados para analisar os dados das isotermas.

### 4.5 Avaliação estatística dos parâmetros de cinética e das isotermas de adsorção

O ajuste não linear para os dados de cinética e de equilíbrio de adsorção foram realizados utilizando Simplex e o método de aproximação sucessivas pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt. Essas ferramentas estatísticas estão disponíveis no recurso *nonlinear fitting* do *software Microcal Origin 8.5*.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) e o desvio padrão dos resíduos (SD, do inglês *standard deviation*) foram utilizados para avaliar a adequação dos modelos. O desvio padrão dos resíduos é uma medida da diferença entre as quantidades teórica (obtida através do modelo ajustado) e experimental adsorvidas. As

expressões matemáticas de  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  e SD estão apresentadas nas Equações 10, 11 e 12, respectivamente.

$$R^2 = \left( \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \underline{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \underline{q}_{imodel})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \underline{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (10)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \left( \frac{n - 1}{n - p - 1} \right) \quad (11)$$

$$SD = \sqrt{\sum_i^n \left( \frac{q_{i,exp} - \underline{q}_{imodel}}{n - 1} \right)^2} \quad (12)$$

Sendo que:

$q_{i,model}$ : valor de q teórico individual predito por um dado modelo;

$q_{i,exp}$ : valor de q experimental individual;

$q_{exp}$ : representa a média dos valores experimentais de q;

$n$ : número de experimentos;

$p$ : número de parâmetros do modelo.

#### 4.6 Aplicação do adsorvente

Para a aplicação, avaliou-se o material de melhor adsorção em uma coluna empacotada com o adsorvente. Para isto, utilizou-se uma pipeta de Pasteur de vidro com diâmetro de 0,61 mm como suporte, sendo empregados 30 mg do adsorvente. Foi utilizado um volume de 2 mL de uma solução contendo 50 mg L<sup>-1</sup> de 17 $\beta$ -estradiol, preparada com uma mistura de metanol e água destilada (30:70, v:v), que foi percolada através da coluna por três vezes.

Ao término de cada ciclo, o percolado obtido foi analisado em um Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics para determinar o espectro de absorção.

A quantidade de 17 $\beta$ -estradiol adsorvido removida pelos adsorventes (quantidade adsorvida) e a porcentagem de remoção do 17 $\beta$ -estradiol foram calculadas utilizando as Equações (1) e (2) dispostas na seção 2.3.2.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na presente seção apresenta-se os resultados gerados e discussão referente à caracterização dos adsorventes (seção 5.1), estudos de adsorção (seção 5.2) e aplicação do adsorvente (seção 5.3).

## 5.1 Caracterização dos biossorventes

### 5.1.1 Microscopia óptica

As biossorventes iniciais (CSN1 e CSN2) foram obtidos a partir da moagem, lavagem e peneiramento da matéria prima disponibilizada. Módenes *et al.* (2019) realizou estudos com a casca de soja *in natura* para a remoção do corante vermelho BF-4B, os resultados obtidos comprovaram que as cascas de soja podem ser utilizadas como um adsorvente alternativo no tratamento de efluentes têxteis, sem a necessidade de pré-tratamento. A partir dos estudos de adsorção de estrona,  $17\beta$ -estradiol e estriol de Honório e colaboradores (2022) é observado que a casca de soja *in natura* apresenta uma perspectiva promissora como adsorvente, caracterizada por sua ampla disponibilidade, baixa exigência de processamento e viabilidade econômica e técnica. Além disso, apresenta facilidade de aplicação em sistemas de batelada, como no contexto do armazenamento de resíduos orgânicos na produção suína.

Os biossorventes posteriores obtidos a partir de modificação ácida e básica (CSHIDRO e CSKOH), além de modificação térmica (CSCARB), tem como propósito aprimorar as capacidades adsorptivas da casca de soja *in natura*. Com o propósito de aprimorar as capacidades de troca aniônica, Marshall e Wartelle (2004) conduziram um estudo sobre a modificação das cascas de soja por meio da utilização de um agente quaternizante. A partir de estudos de Herde e colaboradores (2019) foi possível a conclusão que o impacto de modificações na estrutura lignocelulósica da casca de soja *in natura*, seja para uso com ou sem modificação térmica, demonstrou uma maior eficiência na obtenção de área superficial, consequentemente maior número de grupos funcionais.

Considerando que a adsorção é um fenômeno superficial que afeta a eficiência da remoção de substâncias de interesse, destaca-se a importância da utilização de técnicas microscópicas mais avançadas para uma análise mais detalhada da superfície do adsorvente fabricado. A análise revela que os biossorventes apresentam morfologias irregulares, seguindo uma tendência de formato laminar com duas medidas, uma de maior dimensão (D1) e outra de menor dimensão (D2). As amostras CSN1 e CSN2 apresentam gramaturas diferenciadas assim como suas derivações. Para as modificações, foi verificada mudanças de colorações em relação a casca de soja *in natura*.

As representações fotográficas obtidas por meio de microscopia óptica dos biossorventes são exibidas nas Figuras 13, 14, 15, 16 e 17. A partir dessas imagens, pode-se observar duas dimensões avaliadas onde:

- para CSN1:  $991,75 \pm 273,34$  e  $595,4 \pm 209,88$
- para CSN2:  $604,46 \pm 151,74$  e  $337,22 \pm 63,65$
- para CSHIDRO:  $1501,2 \pm 402,85$  e  $903,52 \pm 283,72$
- para CSKOH:  $249,37 \pm 103,59$  e  $253,64 \pm 94,8$
- para o adsorvente CSCARB, que se apresenta na forma de pó, não foi possível a mensuração da gramatura do pó.

Figura 13 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSN1 (casca de soja *in natura* > 300  $\mu\text{m}$ )



Fonte: Autoria própria (2023)

**Figura 14 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSN2 (casca de soja *in natura* > 300  $\mu\text{m}$ )**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

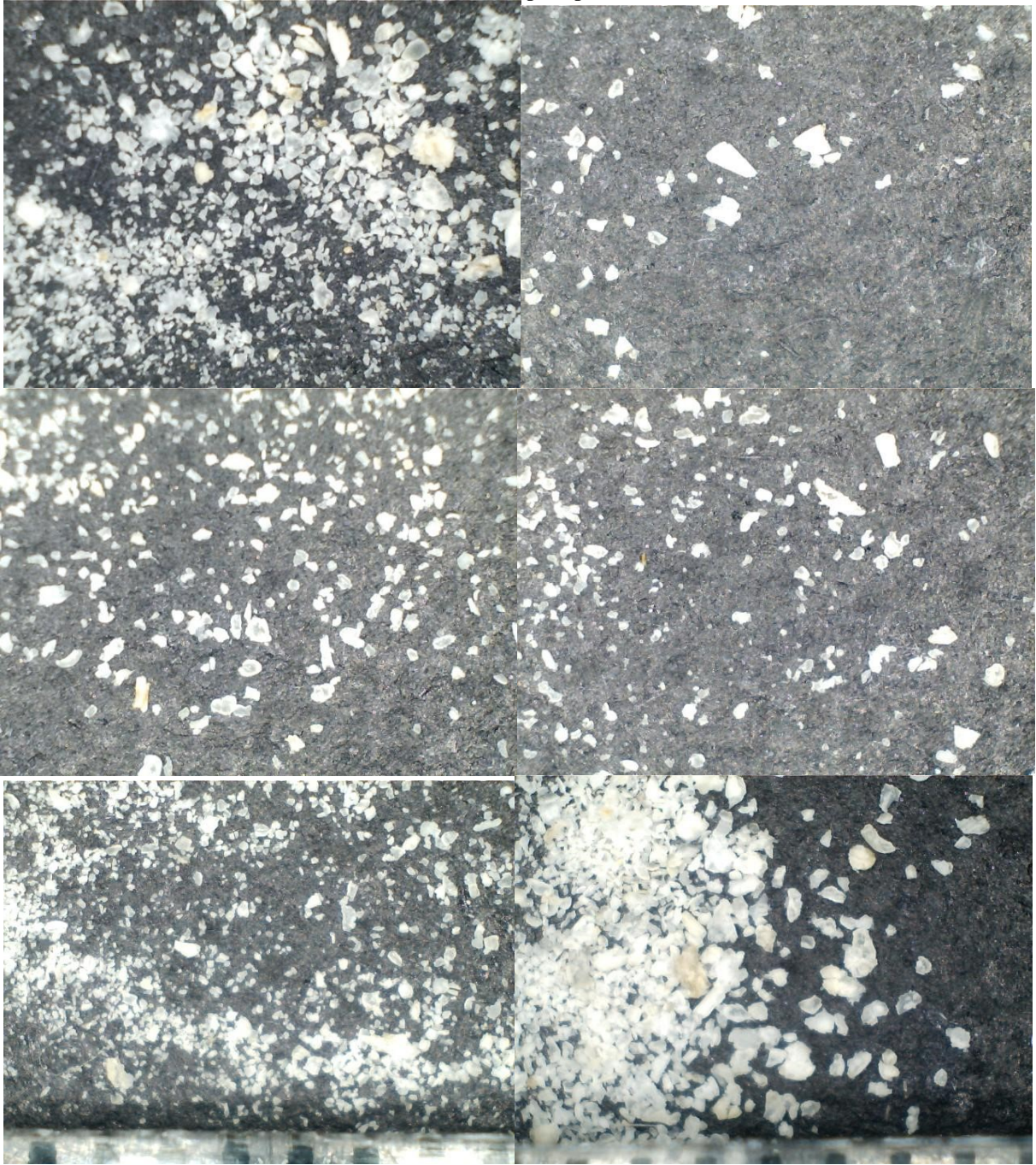


**Figura 15 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSHIDRO**



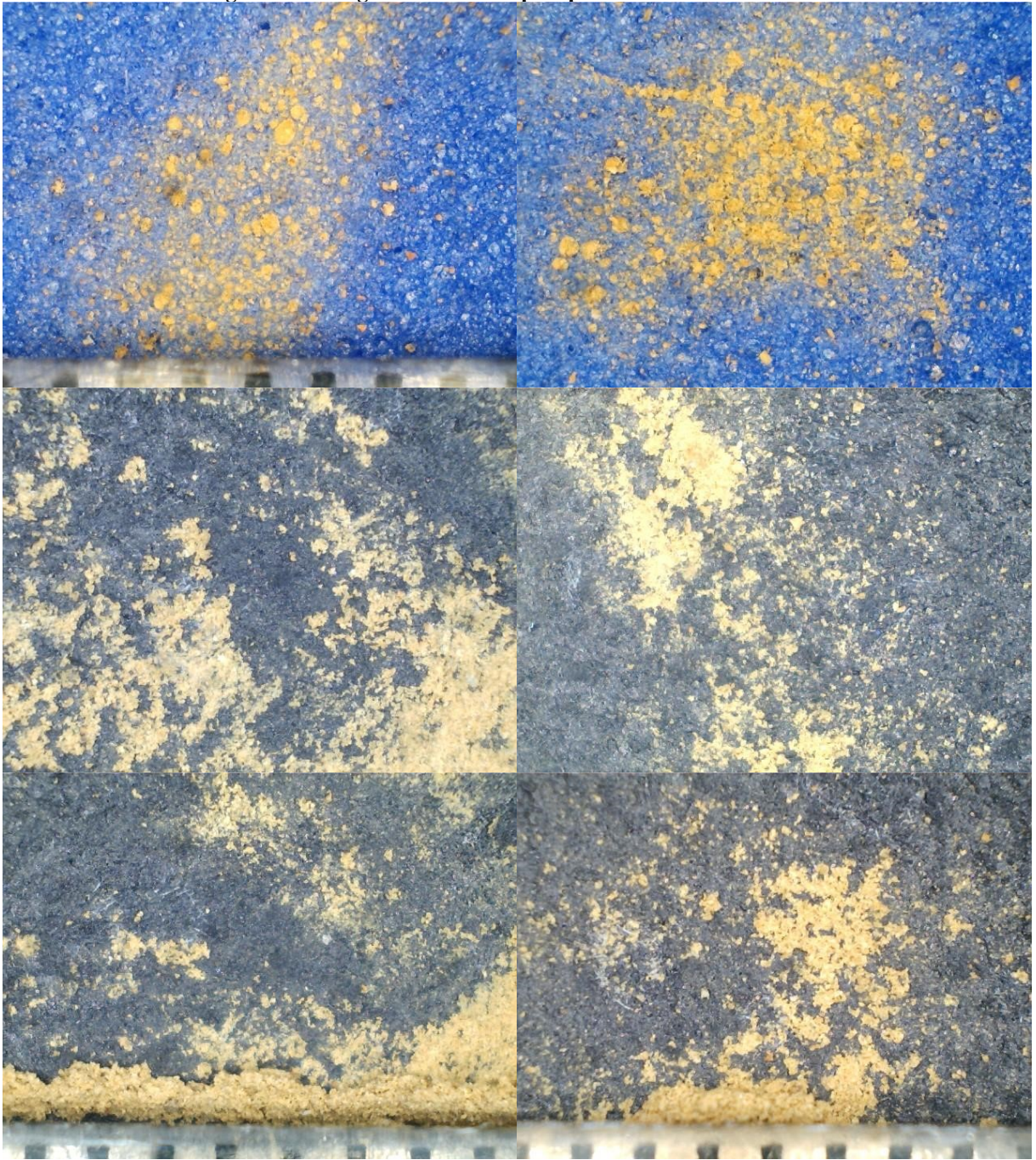
**Fonte: Autoria própria (2023)**

**Figura 16 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSKOH**



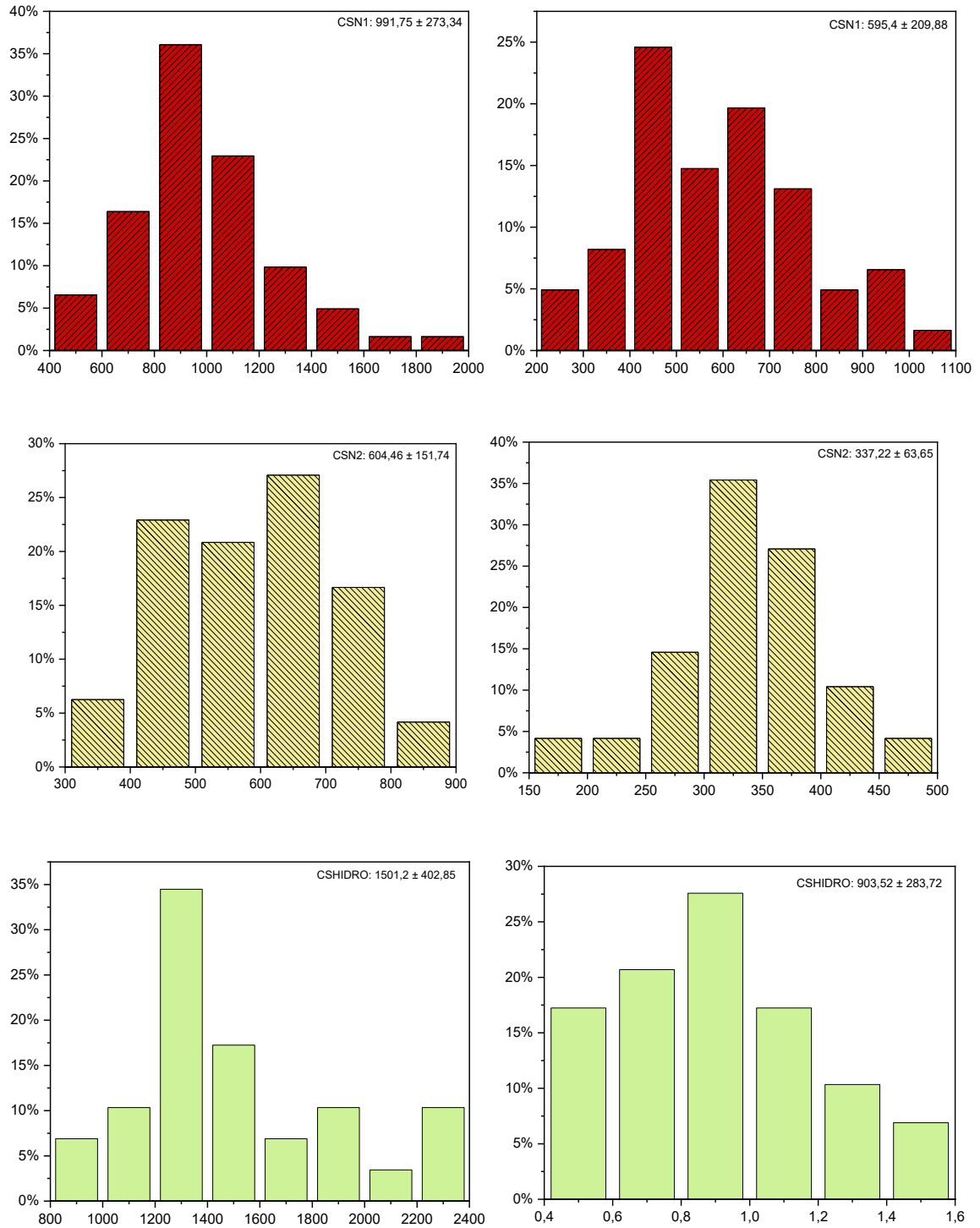
**Fonte: Autoria própria (2023)**

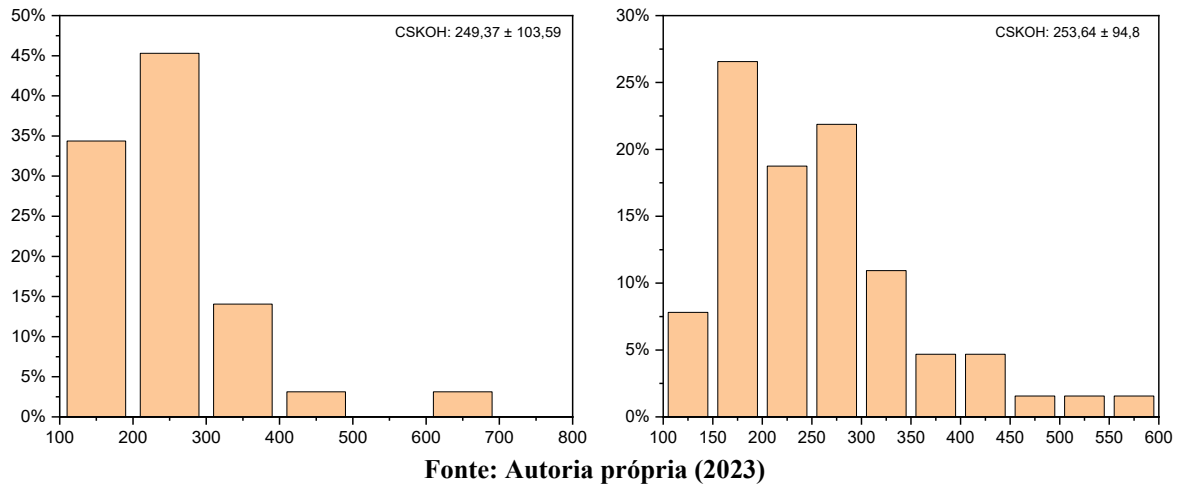
**Figura 17 - Imagens de microscopia óptica da amostra CSCARB**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

**Figura 18 - Distribuição percentual de tamanho (D1 e D2) das amostras obtidas**





### 5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar as mudanças que ocorrem na estrutura química ou transformação de grupos funcionais à medida que a biomassa sofre tratamento químico ou térmico. Nas Figuras 19 a 22 podem ser observados os espectros de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) de todos os materiais estudados. As atribuições das principais bandas são apresentadas na Tabela 5.

Figura 19 - Espectro de FTIR da casca de soja *in natura* (CSN2)

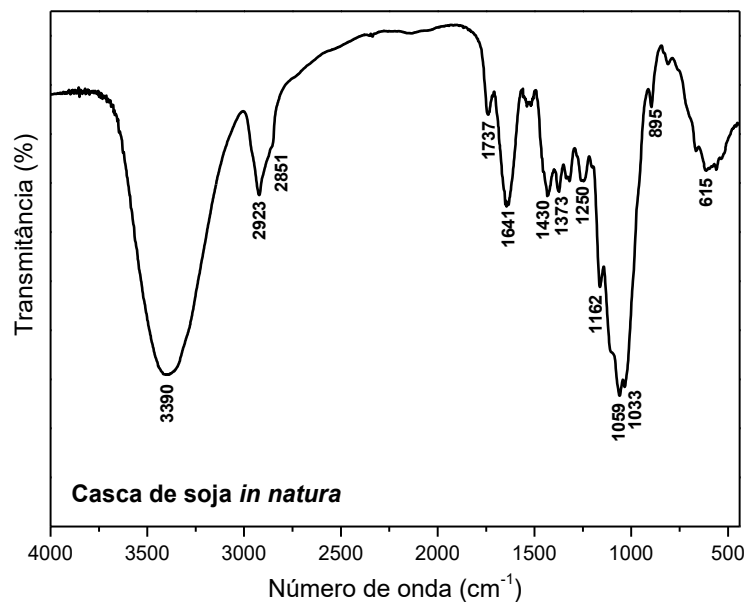


Tabela 5 - Atribuições das principais bandas de IR dos biossorventes

| CSN2      | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) |           |           | Atribuições                          | Estrutura   |
|-----------|------------------------------------|-----------|-----------|--------------------------------------|---|
|           | CSHIDRO                            | CSKOH     | CSCARB    |                                      |   |
| 900 – 700 | 900 – 700                          | 900 – 700 | 900 – 700 | deformação angular fora do plano C-H | estrutura aromática   |
| 1033,0    | 1035,2                             | 1026,3    | 1049,1    | estiramento C-O                      | éteres com grupos insaturados, hidroxilas terciárias, secundárias e primárias. (desaparece após pirólise) |
| 1059,0    | 1064,4                             |           |           |                                      |   |
| 1162,4    | 1160,6                             | 1110,2    | 1114,8    |                                      |   |
| 1246,7    | 1244,3                             | 1162,7    |           |                                      |   |
|           |                                    | 1200,2    |           |                                      |   |
|           |                                    | 1227,0    |           |                                      |   |
|           |                                    | 1277,4    |           |                                      |   |
| 1319,3    | 1338,4                             | 1337,9    |           | deformação angular C-H e O-H         | estruturas alifáticas, hidroxilas, ácidos carboxílicos, olefinas e metilas                                |
| 1373,6    | 1385,3                             | 1379,1    |           |                                      |   |
| 1434,4    | 1435,4                             |           | 1417,3    |                                      |   |
|           |                                    | 1463,5    | 1479      | Deformação angular C-C               |   |
|           |                                    |           | 1450,0    | Deformação angular C-H               | estruturas alifáticas (somente para carvão)   |
| 1527,0    |                                    |           |           | N-H                                  | proteína  |
| 1519,8    | 1521,7                             |           |           |                                      |   |
| 1539,0    | 1539,8                             |           |           | estiramento (C=C)                    | estrutura aromática   |
| 1641,0    | 1653,0                             | 1651,4    |           | estiramento (-COO)                   | Grupo carboxílico   |
| 1737,0    | 1743,6                             |           |           | estiramento (C=O)                    | carbonilas (desaparece após pirólise)   |
|           | 2053,8                             | 2054,4    |           |                                      | Padrão aromático  |
|           | 2154,6                             | 2135,1    |           |                                      |   |
|           | 2856,8                             | 2892,6    |           | Deformação axial C-H                 | alifáticos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos   |
| 2922,3    | 2927,5                             | 2902,6    | 2926,7    |                                      |   |
|           |                                    | 3419,6    | 3154,0    | Deformação axial do grupo O-H e água | hidroxilas e ácidos carboxílicos (fenóis, álcoois)  |
| 3390,0    | 3382,5                             | 3451,8    | 3418,0    |                                      |   |
|           |                                    | 3506,3    |           |                                      |   |

Fonte: Elaborado com base de dados disponíveis em Rovani (2015, p. 78)

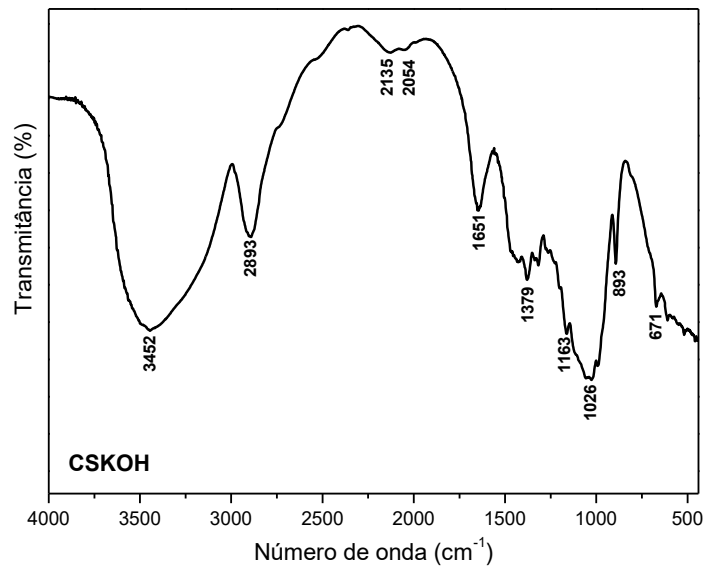
Por meio da análise do espectro de FTIR, apresentado na Figura 19, ao analisar as bandas de absorção para a casca de soja *in natura* (CSN2), percebe-se que elas apresentam um espectro semelhante aos estudos de caracterização da casca de soja descritos na literatura (SEVILLA, *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2012; IBRAHIM *et al.*, 2013; ROVANI, 2015). Um espectro característico de substâncias lignocelulósicas, ou seja, uma banda larga, de forte intensidade, centrada em 3390 cm<sup>-1</sup> atribuída a deformação dos grupos OH, indicando a presença de grupos hidroxila e água adsorvidos na superfície do biossorvente, que normalmente também está associada à presença de ligação hidrogênio (HAN *et al.*, 2010). Essa absorção foi atribuída à presença predominantemente de grupos OH de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos, que se estende até 2500 cm<sup>-1</sup>. As absorções localizadas na região de 2960 até 2845 cm<sup>-1</sup> são características de deformações de ligações C-H de cadeias alifáticas.

As bandas de menor intensidade em  $1737,0\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de ácido carboxílico; em  $1539,0\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento de ligações de  $\text{C}=\text{C}$  de grupos aromáticos presentes na lignina, e a banda em  $1373,6\text{ cm}^{-1}$  mostra deformações assimétricas da ligação  $\text{C}-\text{H}$ .

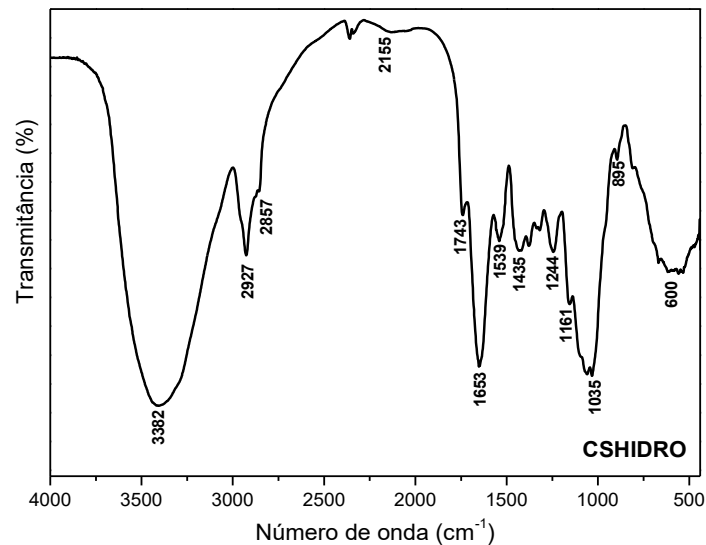
Além disso, as bandas de forte intensidade em  $1059,0\text{ cm}^{-1}$  e  $1033\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas principalmente ao estiramento da ligação  $\text{C}-\text{O}$  de polissacarídeos, ligação glicosídica ou  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , hidroxila ou  $\text{COH}$ , tanto de compostos lignínicos quanto de celulósicos, cuja intensidade está relacionada à quantidade de celulose. Já as vibrações observadas entre  $900$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  confirmam a presença de ligações  $\text{C}-\text{H}$  em anéis aromáticos (SUN *et al.*, 2004).

Analisando as Figuras 20 e 21, nota-se que os biossorventes CSKOH e CSHIDRO apresentam similaridade em suas estruturas orgânicas, sendo possível observar algumas diferenças em relação a casca de soja *in natura*: (i) deslocamento da banda  $3390\text{ cm}^{-1}$  para número de ondas maiores; (ii) diminuiu de intensidade da banda em  $1764\text{ cm}^{-1}$ ; (iii) novas bandas na região entre  $2200$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ ; (iv) aumento de intensidade da banda em  $1653,0\text{ cm}^{-1}$  para o biossorvente CSHIDRO, sugerindo que cada tratamento influencia de forma diferente na estrutura da casca de soja.

Figura 20 - Espectro de FTIR da casca de soja após modificação básica (CSKOH)



Fonte: Autoria própria (2023)

**Figura 21 - Espectro de FTIR da casca após hidrólise (CSHIDRO)**

Fonte: Autoria própria (2023)

As novas bandas entre 2300 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  são regiões atribuídas a ligações triplas ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ) e que podem ter surgido devido à perda de outras moléculas e concentração do elemento carbono. Sendo essa banda mais intensa, em 2323  $\text{cm}^{-1}$ , para o biossorvente CSKOH, devido ao tratamento alcalino, sugerindo a presença de carbonato de sódio, o qual pode ser formado pela reação de hidróxido de potássio com dióxido de carbono (LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003).

Após a hidrólise ácida é possível observar um aumento da presença de grupos oxigenados, principalmente grupos carbonila, alcoóis e hidroxilados (Quadro 3), devido ao aumento da intensidade da banda em 1653,0  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que ocorreu modificação na superfície da casca de soja.

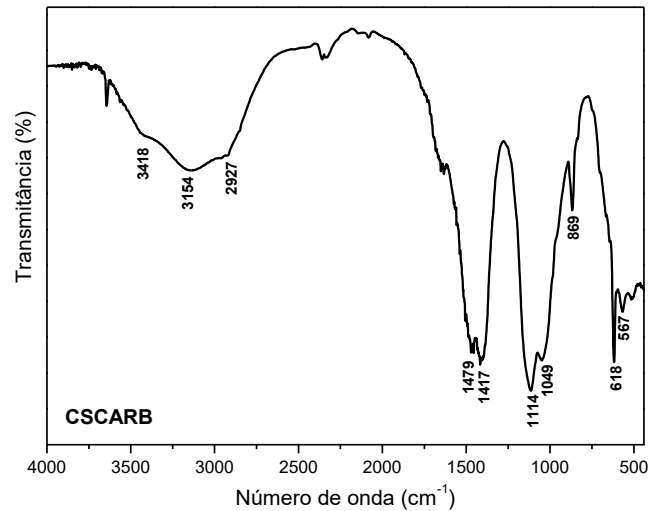
**Quadro 3 - Região de absorção no infravermelho dos principais grupos oxigenados presentes em matérias carbonosas (lignocelulósica)**

| Grupo funcional                     | Região de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) |           |           |
|-------------------------------------|---|-----------|-----------|
|                                     | 1000-1500                               | 1500-2050 | 2050-3700 |
| C-O-C (estiramento)                 | 1000-1300                               | -         | -         |
| Álcoois                             | 1049-1276                               | -         | -         |
| <b>Fenóis:</b>                      |   |           |           |
| C-OH (estiramento)                  | 1000-1220                               | -         | -         |
| O-H                                 | 1160-1200                               | -         | 2500-3620 |
| Carbonatos, carbonatos carboxílicos | 1100-1500                               | 1590-1600 | -         |
| C=C aromático (estiramento)         | -                                       | 1585-1600 | -         |
| Quinonas                            |   | 1550-1680 | -         |
| Ácidos carboxílicos                 | 1120-1200                               | 1665-1760 | -         |
| Lactonas                            | 1160-1370                               | 1675-1790 | -         |
| Anidridos carboxílicos              | 980-1300                                | 1740-1880 | -         |
| C-H (estiramento)                   | -                                       | -         | 2600-3000 |

Fonte: Silverstein *et al.* (2005, p. 502)



**Figura 22 - Espectro de FTIR da casca de soja após carbonização (CSCARB)**



Fonte: A autoria própria (2023)

O espectro de IR do biossorvente CSCARB (Figura 22) apresenta grupos superficiais diferentes das outras amostras, é possível observar: (i) que a área dos picos de absorção relativos às ligações OH ( $3154\text{ cm}^{-1}$ ) e de carbonilas ( $1641\text{ cm}^{-1}$ ) são diminuídos; (ii) o desaparecimento da banda em  $1737\text{ cm}^{-1}$  após o tratamento térmico; (iii) uma banda de absorção intensa centrada em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída a deformação angular C-H de estruturas alifáticas.

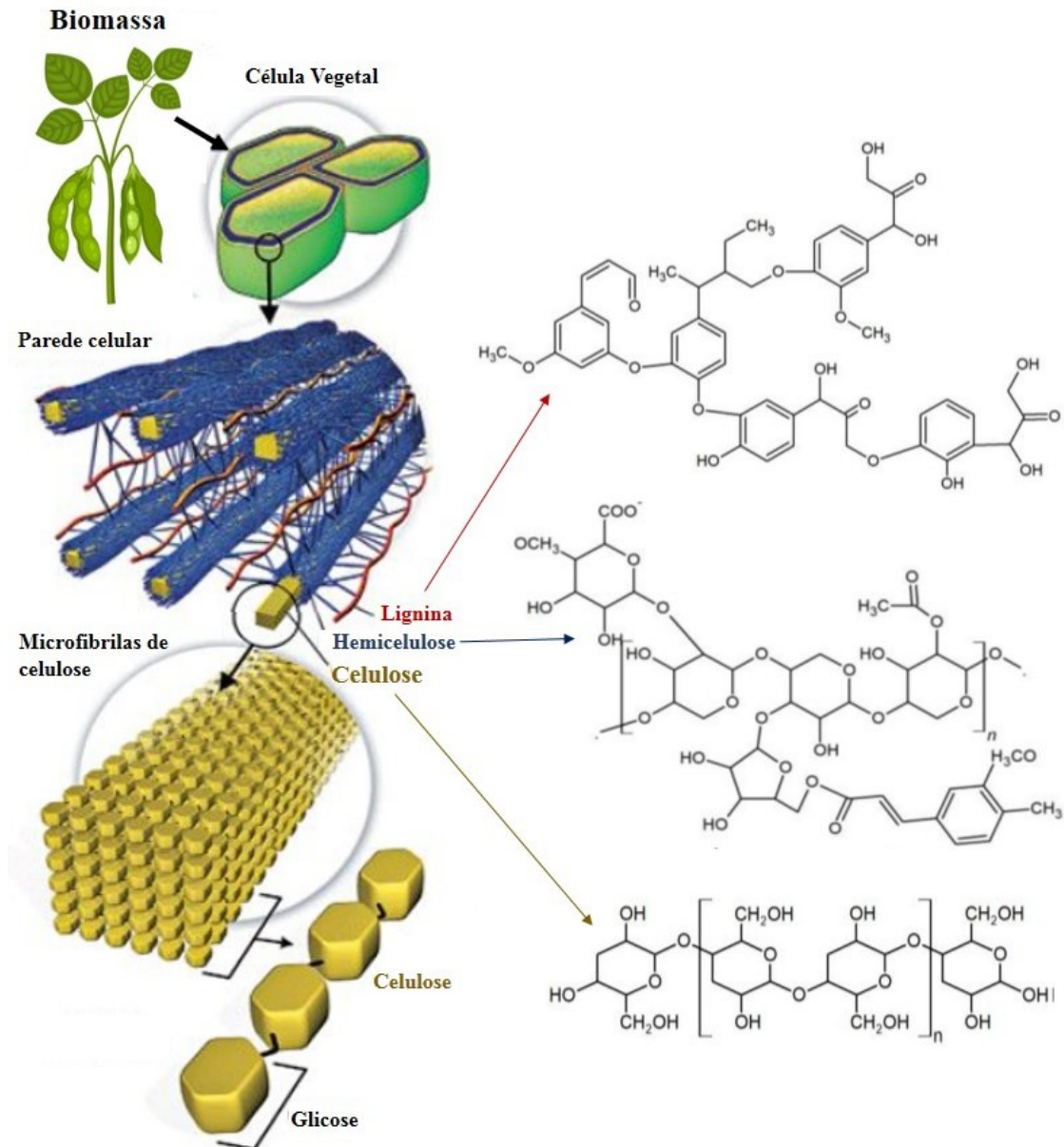
As bandas em  $870\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  estão presentes somente no espectro do carvão, podem ser atribuídas a deformação angular fora do plano de C-H de estruturas aromáticas (ROVANI, 2015).

Para obtenção do carvão ativo, deve ocorrer a decomposição térmica de materiais carbonáceos expostos, em atmosfera inerte, a elevadas temperaturas em um processo de pirólise (ou carbonização), responsável pela modificação e rearranjo da estrutura física do precursor a partir da eliminação de moléculas de água e compostos voláteis, gerando uma massa de carbono fixo de estrutura porosa irregular (SOMASUNDARAM *et al.*, 2013).

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros primários celulose, hemicelulose e lignina (Figura 23), que em conjunto compreendem a parede celular vegetal, além dos componentes secundários chamados de extrativos, cuja presença varia de acordo com a espécie. Segundo Velden *et al.* (2010),

quando as biomassas são submetidas a pirólise, os anéis de benzeno da lignina, um dos seus componentes majoritários, se combinam formando uma estrutura policíclica, que em seus vértices e bordas pode acomodar heteroátomos (O, N e S) constituintes de grupamentos químicos como carboxilas, carbonilas, lactonas e fenóis.

Figura 23 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica e da estrutura química de seus principais constituintes

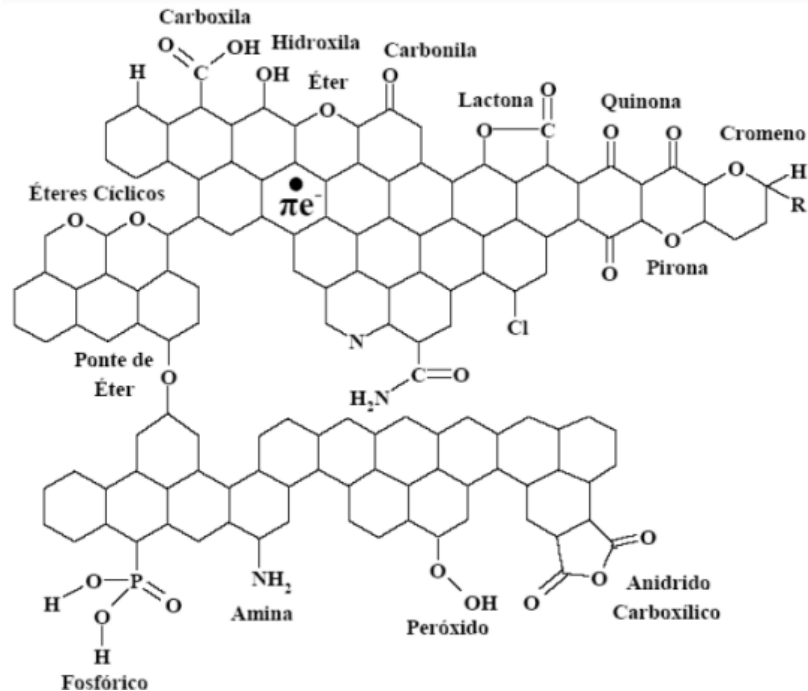


Fonte: Adaptado de Raud *et al.* (2019, p. 47) e Santos *et al.* (2012, p. 1007)

Foong *et al.*, (2020) e Kan *et al.* (2016) citam que a pirólise de biomassas consiste em três principais etapas. Inicialmente há a evaporação de água/umidade, em seguida ocorrem reações de despolimerização e fragmentação de componentes lignocelulósicos e volatilização de compostos orgânicos pesados, como fenol, guaiacol, levoglucosano, furfural e emissão de água quimicamente ligada. A terceira e última etapa envolve reações de craqueamento e repolimerização/recondensação de voláteis e de moléculas orgânicas mais leves, como ácido fórmico, acético e metanol, por exemplo. A Figura 24 apresenta os principais grupamentos químicos que podem estar presentes na estrutura dos carvões ativados.

Analisando estes resultados, pode-se concluir que as mudanças observadas nos espectros de IR do biossorvente CSCARB são, em grande parte, devido à degradação da hemicelulose e celulose na biomassa, que ocorrem na estrutura química ou transformação de grupos funcionais à medida que a biomassa sofre tratamento térmico, sugerindo modificação estrutural e formação parcial do carvão ativado.

Figura 24 - Principais grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados



Fonte: Souza (2010, p. 5)

## 5.2 Experimentos de adsorção dos biossorventes

### 5.2.1 Análise da concentração de $17\beta$ -estradiol

O espectro de absorvância do hormônio  $17\beta$ -estradiol é apresentado na Figura 25, onde é possível observar a presença de duas bandas de absorção máxima em aproximadamente 230 nm e 281 nm, tal como reportado por Yilmaz e Kadioglu (2017). A partir dos dados da Figura 25 obteve-se a curva de calibração, correlacionando a absorção máxima em 278 nm *versus* concentração do  $17\beta$ -estradiol, Figura 26.

Figura 25 - Espectro de absorvância *versus* comprimento de onda das soluções do 17 $\beta$ -estradiol

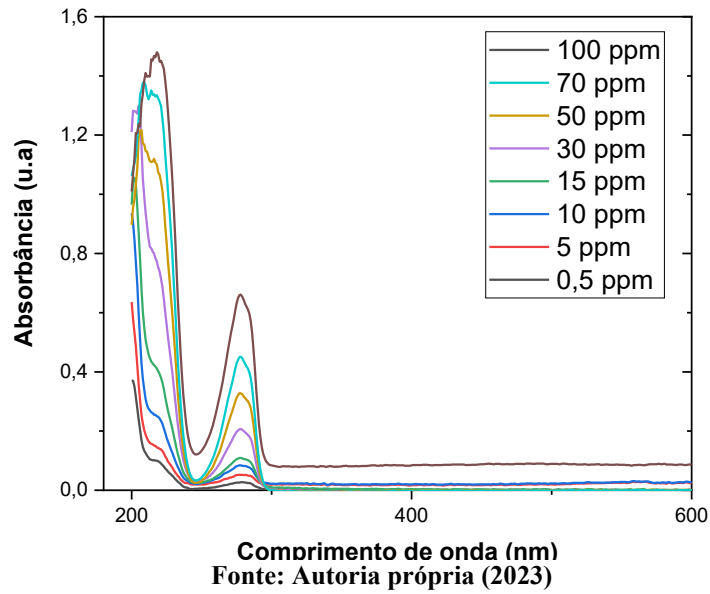
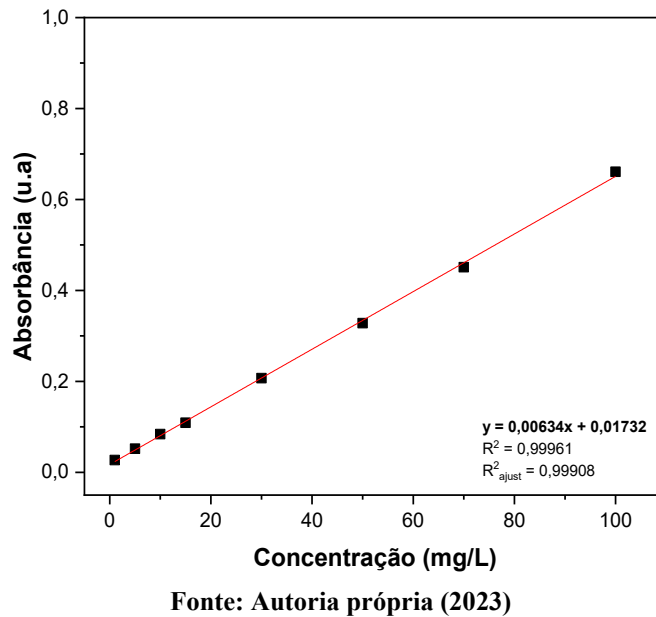


Figura 26 - Curva analítica do 17 $\beta$ -estradiol ( $\lambda = 278$  nm)



A partir da curva analítica, obteve-se a **Equação 13**, utilizada nos demais experimentos do trabalho para determinar a concentração do 17 $\beta$ -estradiol. O coeficiente de determinação atingido é de 0,99961 e coeficiente de determinação ajustado resultante 0,99906.

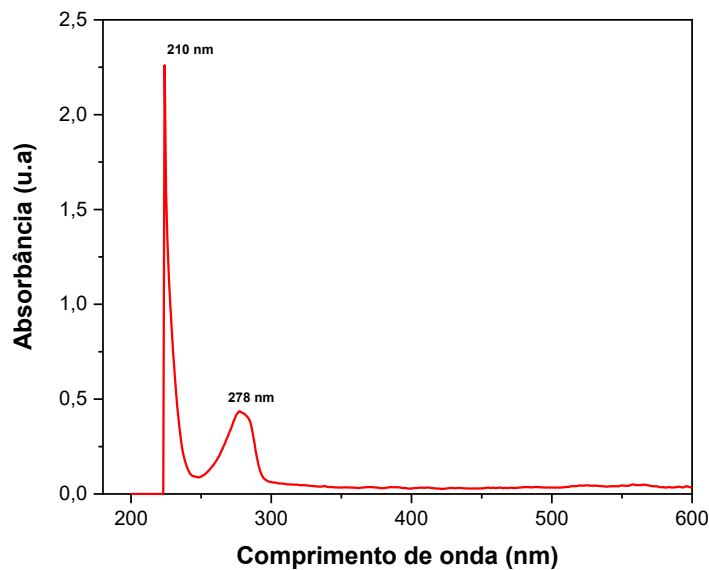
$$y = 0,00634x + 0,01732 \quad (13)$$

### 5.2.2 Estudo de adsorção de $17\beta$ -estradiol

Com o objetivo de determinar qual dos adsorventes possui uma maior capacidade de adsorção do hormônio  $17\beta$ -estradiol foram conduzidos estudos de adsorção. Uma das propriedades de extrema relevância de um adsorvente consiste na sua capacidade de acumular ou remover substâncias da sua superfície. Tal fenômeno de adsorção está intrinsecamente relacionado às forças intermoleculares envolvidas, ou seja, à intensidade das ligações entre as moléculas adsorvidas e o material sólido adsorvente. Uma abordagem frequente para descrever essa capacidade de acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida em relação à quantidade de adsorvente ( $q_e$ ).

A fim de quantificar a quantidade de  $17\beta$ -estradiol adsorvida por distintos biossorventes obtidos, inicialmente obteve-se o espectro de absorvância da solução de  $17\beta$ -estradiol antes do estudo de adsorção, conforme apresentado na Figura 27, com o intuito de determinar a concentração inicial de  $17\beta$ -estradiol. Através da aplicação da Equação (13), obteve-se um valor de  $52,175 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 27 - Espectro de absorvância da solução de  $17\beta$ -estradiol anterior ao estudo de adsorção**



Fonte: Autoria própria (2023)

Após a realização do estudo de adsorção, os espectros de absorvância analisados e identificadas a presença de dois picos de absorção, localizados em 220 e 278 nm, correspondentes ao  $17\beta$ -estradiol. A quantidade de  $17\beta$ -estradiol adsorvida pelos adsorventes ( $q_e$ ) e os percentuais de remoção e foram determinados utilizando as Equações (1) e (2) e apresentados na Tabela 6. De acordo com a Figura 28, é apresentado o comparativo entre os adsorventes em relação a quantidade de hormônio adsorvida por grama de biossorvente. Já na

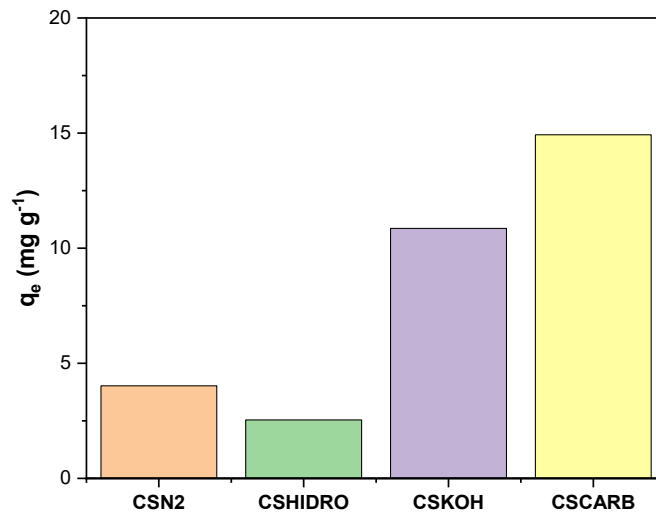
Figura 29 é apresentado o mesmo comparativo levando em consideração o percentual de remoção.

**Tabela 6 - Quantidade de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) e percentual de remoção nos diferentes biossorventes**

| Adsorvente | $q_e$<br>mg g <sup>-1</sup> | Percentual de remoção<br>% |
|------------|-----------------------------|----------------------------|
| CSN2       | 4,02                        | 11,86                      |
| CSHIDRO    | 2,54                        | 7,30                       |
| CSKOH      | 10,86                       | 31,64                      |
| CSCARB     | 14,93                       | 44,11                      |

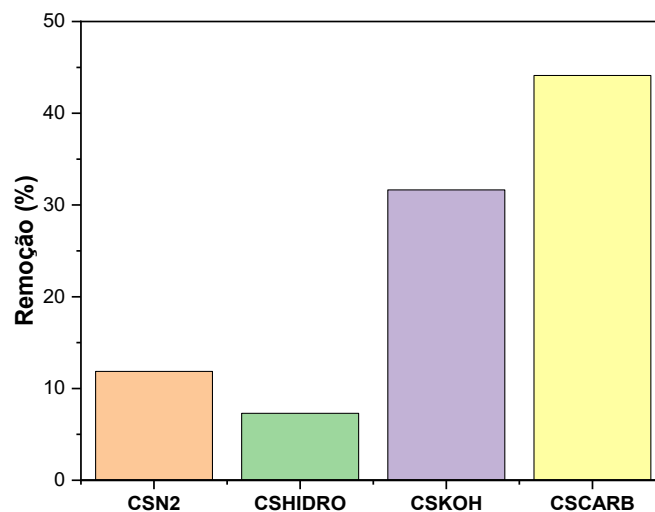
Fonte: Autoria Própria (2023)

**Figura 28 - Quantidade de 17 $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) pelos diferentes biossorventes**



Fonte: Autoria própria (2023)

**Figura 29 - Percentual de 17 $\beta$ -estradiol removida pelos diferentes biossorventes**



Fonte: Autoria própria (2023)

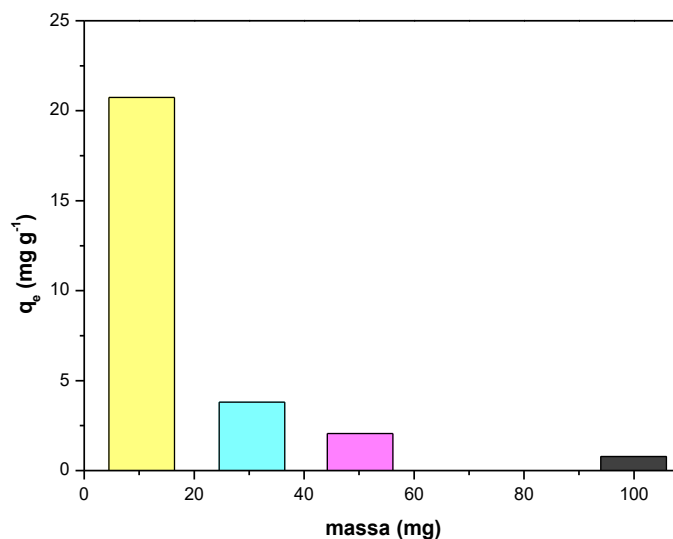
É possível observar que para o biossorvente CSCARB (casca de soja carbonizada) possuir a maior capacidade de adsorção ( $q_e = 14,93$  mg g<sup>-1</sup> e 44,11%) em relação as amostras

com modificação química e sem modificação. Portanto o escolhido dentre os bioissorventes para os estudos posteriores.

### 5.2.3 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção

Nesta fase experimental foi realizado o estudo do efeito da dosagens do bioissorvente CSCARB na quantidade de  $17\beta$ -estradiol adsorvido. Observa-se mediante a Figura 30 que a eficiência de adsorção do hormônio diminuiu à medida que a dosagem em miligramas do bioissorvente aumenta. Esse comportamento pode ser atribuído à agregação de sítios de adsorção, resultando em uma redução da área total disponível.

**Figura 30 - Quantidade de  $17\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ), em função da massa, no adsorvente CSCARB**



Fonte: A autoria própria (2023)

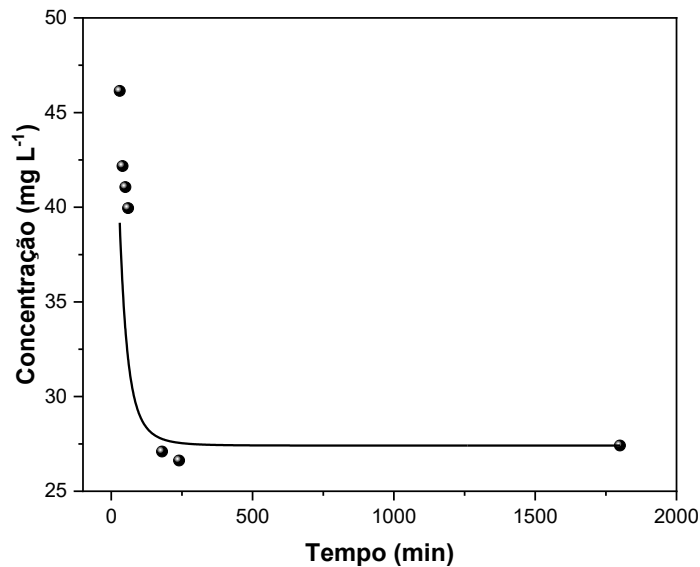
### 5.2.4 Cinética de adsorção de $17\beta$ -estradiol

Foram conduzidos estudos cinéticos de adsorção para avaliar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção. Essas investigações são essenciais para compreender o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato durante o processo de adsorção, além de determinar parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação e tempos de equilíbrio reacional. Esses tempos são fundamentais para os estudos de adsorção em equilíbrio e para o planejamento adequado do uso do material como adsorvente, visando obter um processo eficiente e rápido, com economia de tempo e custos.

No estudo, a adsorção foi investigada em relação ao bioissorvente CSCARB. Os espectros de absorvância em função do tempo, correlacionados com a curva de calibração,

permitiram calcular a concentração de  $17\beta$ -estradiol adsorvido e construir gráficos de concentração *versus* tempo, conforme apresentado na Figura 31. As curvas cinéticas de adsorção do  $17\beta$ -estradiol revelaram uma remoção rápida, atingindo o tempo máximo de equilíbrio em 200 minutos.

**Figura 31 - Concentração de  $17\beta$ -estradiol adsorvida, em função do tempo, no adsorvente CSCARB**



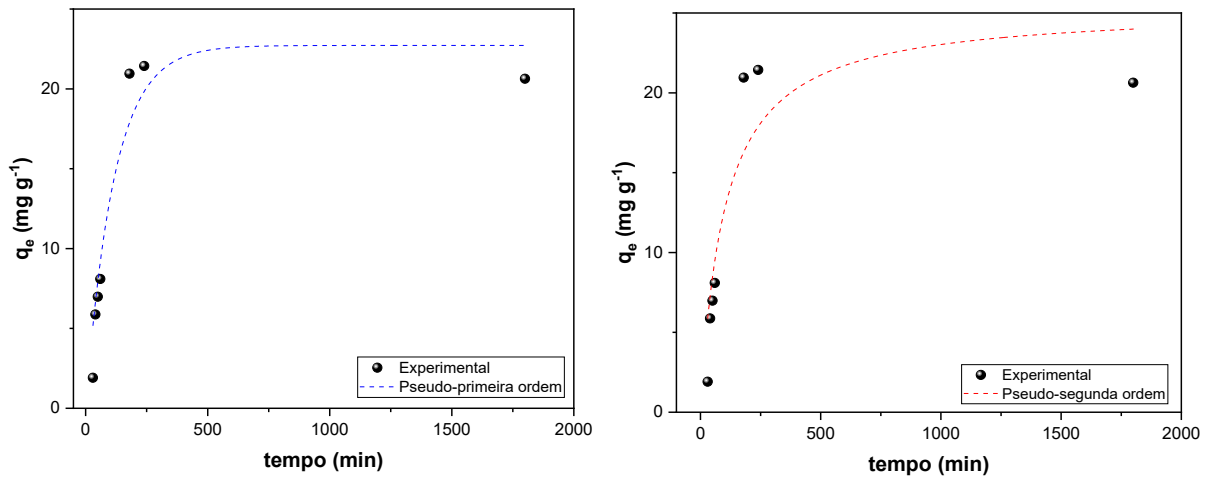
Fonte: A autoria própria (2023)

Com o objetivo de determinar o mecanismo cinético envolvido no processo de adsorção dos biossorventes, os dados cinéticos foram analisados utilizando equações não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (Equação 7) por meio do software Microcal Origin 9.0. A Figura 32 apresenta os ajustes obtidos para os dois modelos, e os valores dos parâmetros estão dispostos na Tabela 7.

Observou-se que as curvas exibiram comportamentos típicos de ensaios de adsorção, nos quais a taxa de adsorção diminui com o aumento do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Essa redução da inclinação das curvas é observada até a formação de patamares, indicando a concentração de equilíbrio para cada isoterma. Ao analisar a Tabela 7, pode-se notar que no estudo, o coeficiente de determinação ( $R^2_{adj} = 0,916$ ) foi maior para o mecanismo cinético de pseudo-primeira ordem.



Figura 32 - Quantidade de  $17\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ), em função do tempo, no adsorvente CSCARB



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

| Modelo cinético       | $Q_{cal}$<br>$mg\ g^{-1}$ | $k$<br>$g\ mg^{-1}\ min^{-1}$                 | $R^2$ | $R^2_{adj}$ |
|-----------------------|---------------------------|---|-------|-------------|
| Pseudo-primeira ordem | $22,720 \pm 2,143$        | $0,00860 \pm 0,00203$                         | 0,930 | 0,916       |
| Pseudo-segunda ordem  | $25,322 \pm 3,904$        | $3,957 \cdot 10^{-4} \pm 2,234 \cdot 10^{-4}$ | 0,841 | 0,809       |

Nota:  $q_{cal}$  = quantidade de adsorvato adsorvida calculado pelos modelos;  $k$  = constante de velocidade e  $R^2_{adj}$  = coeficiente de determinação ajustado.

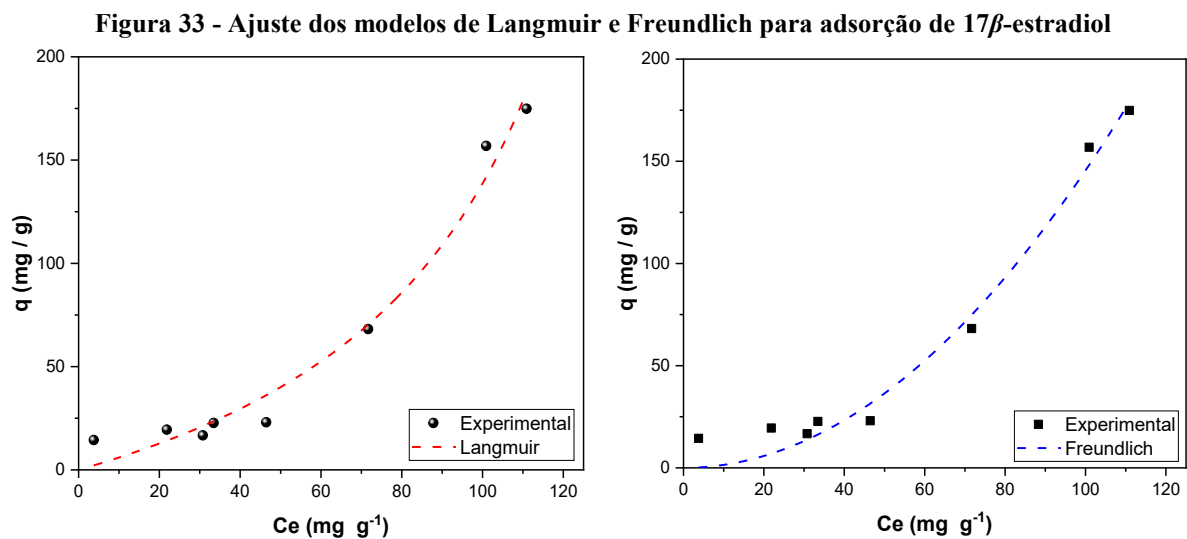
Fonte: Autoria Própria (2023)

### 5.2.5 Isotermas de adsorção de $17\beta$ -estradiol

A investigação do equilíbrio de adsorção é uma etapa fundamental para obter informações relevantes sobre o projeto e análise de processos de separação por adsorção. Nesse contexto, quando uma quantidade específica de adsorvente é colocada em contato com um volume líquido contendo o adsorvato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Durante esse processo, as moléculas ou íons do adsorvato têm a tendência de migrar do meio líquido para a superfície do adsorvente até que um estado de equilíbrio seja estabelecido e a concentração do soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio, considera-se que o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada.

No presente estudo, foram utilizadas massas fixas do adsorvente CSCARB e várias concentrações iniciais de solução de  $17\beta$ -estradiol. Com base nos dados experimentais, foram construídos gráficos relacionando a capacidade de adsorção do biossorvente ( $q_e$ ) com a concentração de  $17\beta$ -estradiol no equilíbrio ( $C_e$ ), Figura 33.

Utilizando a modelagem com equações de isotermas, é possível expressar matematicamente a relação entre  $q_e$  e  $C_e$ , permitindo o cálculo experimental da capacidade máxima de adsorção de um adsorvente. Neste estudo, os modelos de Langmuir (Equação 8) e Freundlich (Equação 9) foram ajustados aos dados das isotermas de adsorção por meio de regressão não linear utilizando o software *Microcal Origin 9*. A Figura 33 ilustra os ajustes realizados para os dois modelos, e os valores dos parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 8.



**Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem**

| Isoterma de Langmuir          |                                    |       |             |
|-------------------------------|------------------------------------|-------|-------------|
| $q_{max}$                     | $k_L$                              | $R^2$ | $R^2_{adj}$ |
| $mg\ g^{-1}$                  | $L\ mg^{-1}$                       |       |             |
| $-94,876 \pm 24,634$          | $-0,00594 \pm 5,798 \cdot 10^{-4}$ | 0,978 | 0,974       |
| Isoterma de Freundlich        |                                    |       |             |
| $k_F$                         | $n$                                | $R^2$ | $R^2_{adj}$ |
| $mg^{-1}\ (mg\ L^{-1})^{1/n}$ |                                    |       |             |
| 0,0146                        | $0,500 \pm 4,669$                  | 0,980 | 0,976       |

Nota:  $q_{max}$  = capacidade de adsorção do adsorvente;  $k_L$  = constante de equilíbrio de Langmuir;  $k_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich;  $n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície;  $R^2_{adj}$  = coeficiente de determinação ajustado.

Fonte: Autoria própria (2022)

De acordo com a literatura, para o modelo de Freundlich, sabe-se que o parâmetro  $k_f$  indica a capacidade adsorptiva para o carvão ativado e o valor de  $1/n$  indica a força da ligação, assim quanto maior for o valor de  $n$ , maior a irreversibilidade do processo indica que o valor de  $n$  deve estar entre 2-10 para indicar uma adsorção favorável (MASSCHELEIN, 1992).

Enquanto que o modelo de Langmuir considera que o primeiro estágio da adsorção seja a formação da monocamada, além de considerar que a adsorção pode ser um fenômeno químico.

Ao comparar os valores dos coeficientes de determinação ajustados ( $R^2_{adj}$ ) obtidos pelos modelos, verifica-se que os valores para as isotermas de adsorção de Freundlich foram superiores em relação às isotermas de Langmuir. Isso indica que o processo de adsorção está de acordo com o modelo, sugerindo que a adsorção em multicamadas do  $17\beta$ -estradiol no biossorvente CSCARB foi dominante e que há uma distribuição exponencial de vários sítios ativos desocupados. Além disso caracteriza-se como isoterma desfavorável possuindo uma curvatura voltada para baixo, valor de  $n$  inferior a 1, indicando que a adsorção ocorre apenas em concentrações muito elevadas do adsorvato, onde as moléculas do soluto têm maior interação entre si do que com a superfície

A capacidade máxima de adsorção foi de  $94,88 \pm 24,23 \text{ mg g}^{-1}$  e a constante de equilíbrio de Langmuir foi de  $k_L 0,0146 \pm 0,00157 \text{ L mg}^{-1}$ .

### 5.3 Aplicação do adsorvente

Com a finalidade de realizar uma avaliação preliminar da viabilidade dos biossorventes estudados como adsorvente para a remoção do hormônio  $17\beta$ -estradiol (50 ppm) em meio aquoso, foi montada uma coluna experimental conforme representado na Figura 34.

**Figura 34 - Registro fotográfico do processo de percolação de solução de estradiol em coluna empacotada com diferentes biossorventes**

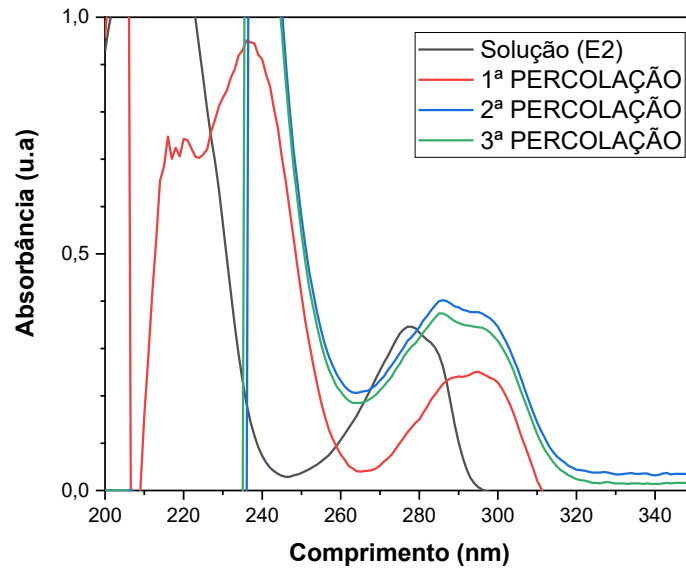


**Fonte: Aatoria Própria (2023)**

Foram realizadas três etapas de percolação de uma solução de  $17\beta$ -estradiol em colunas empacotadas com diferentes biossorventes. Ao comparar os espectros de absorção UV-Vis da solução de  $17\beta$ -estradiol anterior e posterior a percolação, foi observada uma diminuição

na absorção em 278 nm na amostra CSCARB, indicando a adsorção do poluente no adsorvente (Figura 35) e uma possível dessorção nas percolações posteriores.

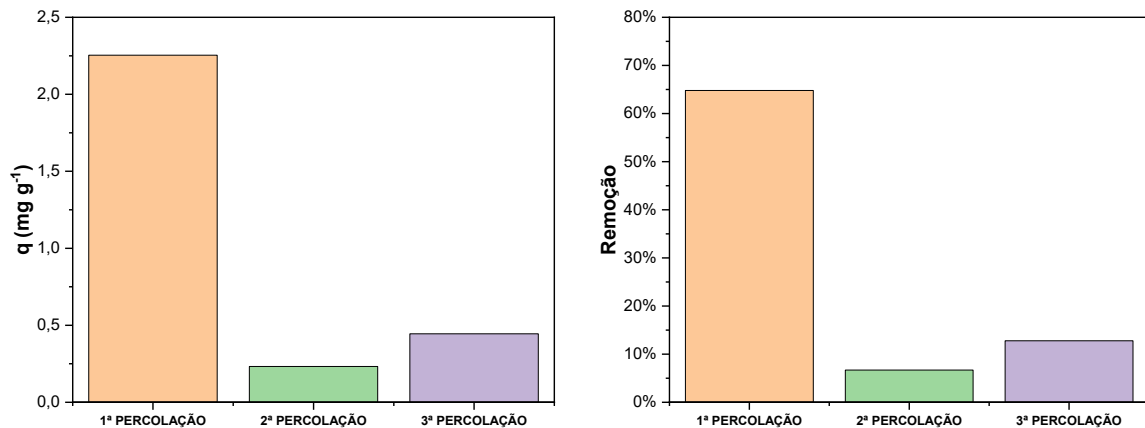
**Figura 35 - Espectros de adsorção da solução de  $17\beta$ -estradiol posterior o processo de percolação em coluna empacotada com CSCARB**



Fonte: Autoria Própria (2023)

Com base nos valores de absorbância em 278 nm, foi determinado que o percentual de estradiol adsorvido foi de 64,80% na primeira percolação, 6,69% na segunda percolação e 12,78% (Figura 36). A partir da primeira percolação é possível a verificação de que houve adsorção pelo adsorvente, entretanto as percolações posteriores valores abaixo sugerindo uma possível dessorção do componente na dessorção.

**Figura 36 - Quantidade de  $17\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) em função da massa do adsorvente CSCARB**



Fonte: Autoria Própria (2023)

Esse resultado preliminar indica a viabilidade da remoção de estradiol por meio de percolação em uma coluna empacotada com biossorventes oriundos de casca de soja. No entanto, para avaliar a eficiência do processo, diversos parâmetros precisam ser estudados, como a relação entre diâmetro, altura da coluna e quantidade de adsorvente, tempo de contato entre a solução e o material empacotado, necessidade de uso de pressão na percolação da solução na coluna, dessorção do material adsorvido e reutilização da coluna.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos diversos bioissorventes estudados, caracteriza-se a casca de soja como um promissor material para o desenvolvimento de materiais adsorventes, com amplas possibilidades de modificações em sua estrutura o que permitiria obter variados adsorventes para remoção de diferentes poluentes. Os bioissorventes *in natura* apresentaram resultados satisfatórios em trabalhos semelhantes reportados na literatura, entretanto a modificação térmica apresentada neste trabalho apresentou resultados mais promissores.

A modificação dos bioissorventes foi confirmada por meio de análise de FTIR, indicando o sucesso do processo. Esse mecanismo requer uma investigação mais aprofundada em trabalhos futuros, visando melhor compreensão do sistema e sua funcionalidade, além de buscar otimizar o sistema para aumentar sua eficiência.

No estudo cinético, o bioissorvente CSCARB foi selecionada devido aos seus resultados superiores na adsorção do poluente. Observou-se que os resultados foram favoráveis à cinética de pseudo-primeira ordem nos estudos de adsorção com 10 mg de bioissorvente.

A isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou ao equilíbrio de adsorção estudado, indicando que a adsorção em superfície heterogênea ocorrendo em múltiplas camadas de  $17\beta$ -estradiol, onde as interações moleculares predominantes são aquelas entre as moléculas do soluto, enquanto a interação com a superfície é relativamente fraca, no entanto, à medida que o processo de adsorção avança, ocorre um aumento na interação das moléculas do soluto com a camada adsorvida. Nota-se que a isoterma tem uma curvatura similar à isoterma linear ou desfavorável, na qual demonstra uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de adsorvato adsorvida e sua concentração na solução ou ocorre apenas em concentrações muito elevadas do adsorvato. Vale ressaltar que a Isoterma de Freundlich não descreve adequadamente o comportamento da adsorção em altas concentrações de adsorvato, portanto se de fato é uma relação desfavorável, o modelo de Freundlich torna-se inconclusivo para o sistema.

Os bioissorventes oriundos de casca de soja, como um sistema para remoção de poluentes presentes em meio aquoso, demonstraram ser um bom adsorvente para o hormônio  $17\beta$ -estradiol. No entanto, do ponto de vista da ciência básica, é necessário analisar outros parâmetros a fim de obter um melhor entendimento do sistema e do seu mecanismo de ação. Do ponto de vista da ciência aplicada, os resultados apresentados indicam que o sistema estudado possui potencial para ser utilizado em situações reais, em que poluentes, como

hormônios com estrutura semelhante ao estradiol, sejam contaminantes dos recursos hídricos. Ambas as perspectivas apontam para a possibilidade de continuação deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ADEEL, M. *et al.* Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, v. 99, p. 107–119, fev. 2017.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (ANA). **Qualidade da água**. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/monitoramento-e-eventos-criticos/qualidade-da-agua>. Acesso em: 12 abr. 2023.
- ANDRADE, M. C. K.; FERREIRA, R. L.; SOUZA, S. M. L. de. Determinação de contaminantes emergentes no Rio Barigui - Curitiba PR. **Revista Saúde e Desenvolvimento**, [s. l.], v. 11, n. 18, p. 40-51, 2017.
- APPOLINÁRIO, Fabio. **Dicionário de metodologia científica: um guia para a produção do conhecimento científico**. 2.ed. rev. atual. São Paulo, SP: Atlas, 2011. 295 p. ISBN 9788522454822.
- ATKINS, P. **Físico-Química – Fundamentos**. 6ª edição. São Paulo: Grupo GEN, 2017. *E-book*. ISBN 9788521634577
- BAGGIO, G.; QADIR, M.; SMAKHTIN, V. Freshwater availability status across countries for human and ecosystem needs. **Science of The Total Environment**, v. 792, p. 148230, out. 2021.
- BEN FREDJ, S. *et al.* Removal of estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2), and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction. **Chemical engineering journal**, v. 262, p. 417–426, 2015.
- BILAL, M. *et al.* Recent advances in the removal of dyes from wastewater using low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 321, p. 115981, nov. 2022.
- BITTENCOURT, G. A. *et al.* Soybean hulls as carbohydrate feedstock for medium to high-value biomolecule production in biorefineries: A review. **Bioresource Technology**, v. 339, p. 125594-125606, 2021.
- BOTELHO, M. C. *et al.* The role of estrogens and estrogen receptor signaling pathways in cancer and infertility: the case of schistosomes. **Trends in Parasitology**, v. 31, n. 6, p. 246–250, 2015.
- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília, DF: Presidência da República, [2022]. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/constituicao/constituicao.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm). Acesso em: 9 abr. 2022.
- BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília: Casa Civil, 1981. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/16938compilada.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/16938compilada.htm). Acesso em: 9 abr. 2022
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Lei n. 9.433: Política Nacional de Recursos Hídricos**. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos, 1997. 72p



CAMPBELL, N.; REECE, J. B. **Biologia**. 8. ed. [s. l.]: Artmed, 2010. ISBN 9788536322698.

CARTAXO, A. da S. B.; ALBUQUERQUE, M. V. da C.; PAULA E SILVA, M. C. C. de; RODRIGUES, R. M. M.; RAMOS, R. de O.; SÁTIRO, J. R.; LOPES, W. S.; LEITE, V. D. Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 61814–61827, 2020.

CONSTANT, K.; NOURRY, C.; SEEGMULLER, T. Population growth in polluting industrialization. **Resource and Energy Economics**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 229–247, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reseneeco.2013.05.004>.

COSTA, M. L. D. *et al.* Agroindustrial waste application for drugs biosorption. **Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 22, n. 3, p. 1–16, 2021.

CUNHA, D. L. DA *et al.* Atividade estrogênica de desreguladores endócrinos em águas superficiais do município de Santa Maria Madalena, Sudeste do Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 1, p. 21–28, 2021.

CUNHA, D. L. DA *et al.* Ocorrência e remoção de estrogênios por processos de tratamento biológico de esgotos. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 12, n. 2, p. 249, 2017.

DARBRE, P. D. The history of endocrine-disrupting chemicals. **Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research**, v. 7, p. 26–33, 2019.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 137–152, jul. 1998

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, ago. 2020.

EMBRAPA SOJA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Soja em Números** (safra 2020/2021) (2021). Disponível em: <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em 25 maio 2022.

EMBRAPA. **Brasil em 50 alimentos**. 21. ed. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2023. p. 359

FARTO, C. *et al.* Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 18, n. 1, p. 6–0, 19 maio 2021.

FERREIRA-LEITÃO, V. *et al.* Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 65–76, 1 mar. 2010.

GAO, X. *et al.* Environment-Friendly Removal Methods for Endocrine Disrupting Chemicals. **Sustainability**, v. 12, n. 18, p. 7615, 16 set. 2020.

GOLD, V. (ED.). **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book**. 4. ed. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.

GONÇALVES, E. S. **Ocorrência e distribuição de fármacos, cafeína e bisfenol-A em alguns corpos hídricos no Estado do Rio de Janeiro**. 2012. [s. l.], 2012.

GRASSI, M. *et al.* Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. In: LOFRANO, G. (Ed.). **Emerging Compounds Removal from Wastewater**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p. 15–37.

GRÜN, F.; BLUMBERG, B. Endocrine disrupters as obesogens. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 304, n. 1–2, p. 19–29, 2009.

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. **Water Research**, v. 46, n. 18, p. 5813–5833, 2012.

HARVEY, R. A.; FERRIER, D. R. **Bioquímica Ilustrada**. 5. ed ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

HERDE, Z. D. *et al.* Impact of hydrolysis on surface area and energy storage applications of activated carbons produced from corn fiber and soy hulls. **Carbon Resources Conversion**, v. 3, p. 19–28, 2020.

HIRAI, N. *et al.* Feminization of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to 17beta-estradiol: effect of exposure period on spawning performance in sex-transformed females. **Aquatic Toxicology**, v. 79, n. 3, p. 288–295, 2006.

HO, Y. Shan; WASE, DA John; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, n. 1, p. 71-77, 1996.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Yuh Shan. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2115-2116, 2004.

IANAS. **Calidad del agua en las Américas: riesgos y oportunidades**. México: IANAS, 2019. 626 p. ISBN 978-607-8379-33-0.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Atlas do Saneamento**. Disponível em: [https://www.ibge.gov.br/apps/atlas\\_saneamento/#/home/](https://www.ibge.gov.br/apps/atlas_saneamento/#/home/). Acesso em: 12 abr. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?=&t=destaques>. Acesso em: 12 abr. 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Prévia da População dos Municípios com base nos dados do Censo Demográfico 2022**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/populacao/22827-censo-demografico-2022.html>.

KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 40, n. 1, p. 241–258, 2015.

KURNIAWAN, T. A. *et al.* Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. **Science of The Total Environment**, v. 366, n. 2–3, p. 409–426, ago. 2006.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. A. **Fundamentos de metodologia científica**. 7. ed. São Paulo, SP: Atlas, 2010. 297 p. ISBN 9788522457588.

LEVY, R., *et al.* Retenção do lítio em solos de áreas adjacentes às impactadas pelo rompimento da barragem do Fundão, Mariana – MG. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 11, p. 1-11, 2021.

LIMA, J. A. V.; STACIHW, R.; MILITÃO, J. S. L. T. A problemática ambiental dos poluentes emergentes: possíveis impactos por hormônios sexuais. **Nature and Conservation**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 66–74, 2019.

LIN, L.; YANG, H.; XU, X. Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: A review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 2022.

LIU, H.-M.; LI, H.-Y. Application and Conversion of Soybean Hulls. In: KASAI, M. (Ed.). **Soybean - The Basis of Yield, Biomass and Productivity**. [s.l.] InTech, 2017.

LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229–242, 15 jul. 2008.

MARTINI, G. A. **Investigação da atividade estrogênica e de interferentes endócrinos em águas superficiais do Estado de São Paulo**. 2018. 164 f. [s. l.], 2018.

MASSOUD, M. A., TARHINI, A., NARS, J. A. Decentralized approaches to wastewater treatment and management: Applicability in developing countries. Elsevier: **Journal of Environmental Management**. v. 90, p. 640-659, 2009.

MARQUES, L. M. T. *et al.* Ocorrência De Hormônios Sexuais Femininos E Fármacos No Rio Belém, Curitiba – Pr, Brasil. In: 14º SIMPÓSIO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, Praia - Cabo Verde, 2019. **Anais [...]** Praia - Cabo Verde: SILUSBA, 2019, p. 1-4.

MICHELON, A. *et al.* Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: An overview. **Environmental Advances**, v. 9, p. 100261, out. 2022.

MOHAMMED, F. M.; ROBERTS, E. P. L.; HILL, A.; CAMPEN, A. K.; BROWN, N. W. Continuous water treatment by adsorption and electrochemical regeneration. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 3065–3074, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.023>.

MONNERET, C. What is an endocrine disruptor? **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, n. 9–10, p. 403–405, 2017.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

NASCIMENTO FILHO, W. B. D.; FRANCO, C. R. Potential Assessment of Waste Produced Through the Agro-Industrial Processing in Brazil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968–1987, 2015.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e ambientais**. 2nd. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. p. 308. 2020.

OHKO, Y. *et al.*  $17\beta$ -estradiol Degradation by TiO Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 19, p. 4175–4181, 2002.

OUYANG, J. *et al.* Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 253, p. 117536, dez. 2020.

PASQUALETTO, A. *et al.* Water Resources Availability and Demand in Brazil / Disponibilidade e demanda de recursos hídricos no Brasil. **Informe GEPEC**, v. 26, n. 1, p. 46–61, fev. 2022.

PEREIRA, L. C. *et al.* A perspective on the potential risks of emerging contaminants to human and environmental health. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 22, n. 18, p. 13800–13823, 2015.

PESCARA, I. C. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PIMENTEL, R. G.; REZENDE, N.; BENATTI, C. T.; ROGÉRIO, S. Utilização De Adsorventes para remoção de compostos farmacêuticos no tratamento de água : uma revisão . **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, [s. l.], v. 11, n. esp., p. 292–305, 2022.

RAUD, M.; KIKAS, T.; SIPPULA, O.; SHURPALI, N.J. Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 111, p. 44–56, 2019.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C. D.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817–822, jul. 2006.

RIBAS, P. P.; COSTA, C. C.; SOSA, P. L. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 9, p. 165–175, 2021.

RIBEIRO, H. R. Poluição, um veneno silencioso para a saúde humana. **Revista de Ciência Elementar**, v. 7, n. 4, p. 1–5, 2019.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water analysis: Emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2018.

RODRIGUES, J. S. *et al.* Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 6, p. e776185, 2018.

RODRIGUES, J. S.; CORDEIRO, J.; CALAZANS, G. M.; CORDEIRO, J. L.; GUIMARÃES, J. C. S. Presença de fármacos e hormônios na água: uma análise cienciométrica. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 01–22, 2018. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-59379-1%0>

ROSENFELD P. E.; FENG, L. G. H. **Risks of Hazardous Wastes**. [s.l.] Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-62341-2>

ROVANI, S. **preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios**. 2015. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SANTOS, F. A.; *et al.* Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SCHNEIDER, L. T.; STAUDT, J.; NEVES, C. V.; SCHEUFELE, F. B.; NIVALDO, A. N. Remoção de metronidazol em solução utilizando carvões ativados produzidos a partir de cascas de soja. **2º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**, v. 1, n. 1, p. 1–5, 2019.

SCHUG, T. T. *et al.* Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 127, n. 3–5, p. 204–215, 2011.

SCHWARZENBACH, R. P. *et al.* Global water pollution and human health. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 35, n. 1, p. 109–136, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005. p. 502.

SODRÉ, F. F. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: Uma questão de saúde pública. **Artigos Temáticos do AQQUA**, [s. l.], v. 1, p. 1–8, 2012.

SOUZA, G. C. DE. **Interferentes endócrinos em ambientes estuarinos**. 2015. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SOUZA, J. *et al.* Hormônios Estrogênicos no Ambiente e Eficiência das Tecnologias de Tratamento para Remoção em Água e Esgoto. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 4, p. 123–131, 2008

SOUZA, J. P. **Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa**. 2010. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

TORRES, E. Biosorption: A review of the latest advances. **Processes**, [s. l.], v. 8, n. 12, p. 1–23, 2020.

UMBUZEIRO, G.A. **Guia de potabilidade para substâncias químicas**. São Paulo: Limiar, 2012. Disponível em: <https://www.abas.org/arquivos/guiapotabilidade.pdf>. Acesso em: 13 jun. 2023.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Emerging contaminants**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/emerging-contaminants>. Acesso em: 23 abr. 2023.

USEPA. **Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos**. Disponível em: <https://portal.ct.gov/DEEP/Remediation--Site-Clean-Up/Contaminants-of-Emerging-Concern/Contaminants-of-Emerging-Concern>. Acesso em: 9 abr. 2022.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996

WERKNEH, A. A. *et al.* Removal of endocrine disrupters from the contaminated environment: public health concerns, treatment strategies and future perspectives - A review. **Heliyon**, v. 8, n. 4, p. e09206, abr. 2022.

WOLKMER, M. D. F.; PIMMEL, N. F. Política Nacional de Recursos Hídricos: governança da água e cidadania ambiental. **Sequência: Estudos Jurídicos e Políticos**, v. 34, n. 67, p. 165–198, 9 dez. 2013.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. Berlin ; Boston: De Gruyter, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO human health risk assessment toolkit: chemical hazards**. Genève, Switzerland: World Health Organization, 2021.

YILMAZ, B.; KADIOGLU, Y. Determination of  $17\beta$ -estradiol in pharmaceutical preparation by UV spectrophotometry and high performance liquid chromatography methods. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1422–S1428, fev. 2017.

ZAMBOM, M. A.; SANTOS, G. T. dos; MODESTO, E. C.; ALCALDE, C. R.; GONÇALVES, G. D.; SILVA, D. C. da; SILVA, K. T. da; FAUSTINO, J. O. Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, v. 23, n. 0, p. 937-943, 2008.