

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

José Luiz Westrup

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS DESREGULADORES
ENDÓCRINOS (EDC) EMPREGANDO MICROFIBRA
POLIMÉRICA OBTIDA POR ELETROFIAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

Prof.^a Dr.^a. Andreia Neves Fernandes

Orientadora

Prof.^a. Dr.^a. Rosane Michele Duarte Soares

Co-Orientadora

Porto Alegre, Julho de 2020.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

José Luiz Westrup

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS DESREGULADORES
ENDÓCRINOS (EDC) EMPREGANDO MICROFIBRA
POLIMÉRICA OBTIDA POR ELETROFIAÇÃO**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof.^a Dr.^a. Andreia Neves Fernandes
Orientadora

Prof.^a. Dr.^a. Rosane Michele Duarte Soares
Co-Orientadora

Porto Alegre, Julho de 2020.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2016 e junho de 2020, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Andreia Neves Fernandes e Co-orientação da Professora Doutora Rosane Michele Duarte Soares. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Shigueaki
Takimi

Prof. Dr. Guilherme Mariz de
Oliveira Barra

Prof.^a Dr.^a. Emilene Mendes Becker

Prof. Dr. Douglas Gamba

Prof.^a Dr.^a. Andreia Neves
Fernandes

Prof.^a. Dr.^a. Rosane Michele Duarte
Soares

José Luiz Westrup

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela oportunidade de realizar meu sonho de cursar o doutorado e de conhecer pessoas admiráveis ao longo destes quatro anos;

A minha esposa Noeli pela dedicação, amor, companheirismo e compreensão;

Aos meus pais Luiz Anésio e Ana e meu irmão Joelmir, pelo apoio e carinho que recebi;

Aos meus amigos da UFRGS Crislaine, Felipe, Jóice e Chrys pelos ensinamentos e pela ajuda na realização deste trabalho;

Aos colegas e amigos da Casan Aline Dessipris, Beatriz e Hilária pela amizade e incentivo na realização deste trabalho;

Aos meus colegas e amigos da UNESC, Professores Maikon, Michael, Emerson e Maria Alice e as funcionárias Sani e Maiara pelo incentivo e apoio na realização desta tese;

Ao meu grande amigo Professor Alexandre Gonçalves Dal-Bó pelo apoio abrindo as portas do LAPPA/UNESC, pelo incentivo e conselhos que tornaram esse processo mais fácil, obrigado pela amizade verdadeira que construímos e que levarei pelo resto da vida;

As minhas amigas verdadeiras Camila Nart Gonçalves e Aline Luz pela amizade, incentivo e apoio durante meu doutorado, sempre dispostas a ajudar;

À Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS pela realização das análises no HPLC e pela disponibilidade;

Agradeço com muito carinho a Prof.^a Rosane Soares pela orientação, ensinamentos, compreensão, amizade e pela utilização de seu laboratório durante esse trabalho;

À Prof.^a Andreia Fernandes serei sempre muito agradecido por ter me aceito como aluno, pela orientação, disponibilidade, conselhos, amizade e pela confiança;

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial, professores e funcionários do Instituto de Química pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

À empresa CASAN pela flexibilidade em meu horário de trabalho;

À UNESC pelo apoio a mim concedido ao longo deste trabalho, tenho muito orgulho de ser Professor desta Universidade;

A todos que fazem parte da minha vida e, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Patente registrada

WESTRUP, J.L.; FERNANDES, A.N.; SOARES, R.D. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANA POLIMÉRICA, MEMBRANA POLIMÉRICA E USO DA MEMBRANA POLIMÉRICA. 2018, Brasil.

Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201807476, título: "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANA POLIMÉRICA, MEMBRANA POLIMÉRICA E USO DA MEMBRANA POLIMÉRICA.", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 29/11/2018

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos Geral	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Contaminantes Emergentes	5
3.2. Compostos Desreguladores Endócrinos (EDC)	10
3.3. Processo de Adsorção de EDC	14
3.3.1. Modelos Cinéticos de Adsorção	17
3.3.2. Modelos de Equilíbrio de Adsorção	18
3.4. Materiais Adsorventes Empregados no Processo de Adsorção de EDC	20
3.5. Técnica de Eletrofiação	21
4. PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1. Materiais e Reagentes	28
4.2. Preparo da Microfibra Polimérica	28
4.3. Caracterização da Microfibra Polimérica	29
4.4. Estudos de Adsorção	32
4.4.1. Otimização dos Principais Parâmetros de Adsorção	32
4.4.2. Estudo de Saturação da Microfibra de PBAT	34
4.4.3. Estudo de Adsorção/Dessorção dos EDC em Microfibra de PBAT	35
4.4.4. Estudo de Adsorção dos EDC em Carvão Ativado	35
4.4.5. Determinação da Concentração dos EDC	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1. Obtenção da Microfibra de PBAT	37
5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROFIBRAS POLIMÉRICAS	43
5.2.1. Análise de Ângulo de Contato (WCA)	43
5.2.2. Grau de Intumescimento, Análise de Solubilidade e Teste de Hidrofilicidade/Hidrofobicidade	44
5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	47
5.2.4. Determinação da Área de Superfície	48
5.2.5. Propriedades Mecânicas	50
5.2.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	54
5.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	55
5.2.8. Microscopia de Força Atômica (AFM)	57
5.3. Desenvolvimento do Método de Análise	58
5.4. Resultados de Adsorção	62
5.4.1. Otimização dos Principais Parâmetros de Adsorção	62
5.4.2. Cinética de Adsorção	65
5.4.3. Equilíbrio de Adsorção	71
5.4.4. Estudo de Saturação das Microfibras de PBAT	75
5.4.5. Estudo de Adsorção/Dessorção da Microfibra de PBAT	77
5.4.6. Estudo de Adsorção dos Hormônios em Carvão Ativado Comercial	82
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Publicações encontradas na literatura	3
Figura 2. Principais fontes e rotas de entrada de contaminantes emergentes no ambiente	8
Figura 3. Estruturas moleculares dos hormônios E1, E2 e EE2	12
Figura 4. Estrutura química de poli (butileno adipato-co-tereftalato)	22
Figura 5. Desenho esquemático do processo de eletrofiação para produção de microfibras	23
Figura 6. Microfibras entrelaçadas após o processo de eletrofiação	24
Figura 7. Microfibras contendo <i>beads</i> em sua estrutura após o processo de eletrofiação	25
Figura 8. Formação de <i>beads</i> devido à instabilidade Rayleigh	26
Figura 9. Imagens do microscópio óptico das microfibras obtidas com vazão de 0,89 mL h ⁻¹ (a), vazão de 1 mL h ⁻¹ (b) e vazão de 1,5 mL h ⁻¹ (c)	38
Figura 10. Imagens do microscópio óptico das microfibras obtidas com tensão elétrica de +16 kV (a) e +20 kV (b)	39
Figura 11. Imagem do microscópio óptico da microfibra obtida com a distância de 16 cm entre a ponta da agulha e o coletor	40
Figura 12. Imagens do microscópio óptico das microfibras obtidas com as concentrações de 160 g L ⁻¹ (a) e 240 g L ⁻¹ (b)	41
Figura 13. Imagens no microscópio óptico das microfibras de PBAT confeccionada com 1,50 mL de solução (a); 1,75 mL (b) e 2 mL (c)	43
Figura 14. Grau de intumescimento da microfibra de PBAT em tampão PBS durante a análise de 48 h	45
Figura 15. Teste de solubilidade da microfibra de PBAT em tampão PBS	46
Figura 16. Teste de Hidrofilicidade/Hidrofobicidade da microfibra de PBAT	47
Figura 17. Curvas de TG (—) e DTG (—) para as microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem (a), após o processo de lavagem e secagem (b) e após experimento de adsorção (c). Medidas realizadas sob atmosfera inerte de N ₂	48

Figura 18. Isoterma de adsorção de azul de metileno com a microfibras de PBAT	49
Figura 19. Curvas do fator de perda ($\tan \delta$) (a) e dos módulos de armazenamento (E') (b) e de perda (E'') (c)	51
Figura 20. Espectros vibracionais de FTIR-ATR para as microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem (a) após o processo de lavagem e secagem (b) e após o processo de adsorção (c)	54
Figura 21. Imagens de SEM para as microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem (a), após o processo de lavagem e secagem (b) e após experimento de adsorção (c), com sua respectiva distribuição de frequência. A magnificação das imagens foi de 5000 X. Tensão de aceleração de 10 e 15 kV	56
Figura 22. Imagens de AFM para as microfibras sem o processo de lavagem e secagem (a), após o processo de lavagem e secagem (b) e após experimento de adsorção (c)	57
Figura 23. Curvas analíticas para o método HPLC-DAD para os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), em água ultrapura	59
Figura 24. Curvas analíticas para o método HPLC-DAD para os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), em água superficial	59
Figura 25. Curvas analíticas para o método HPLC-DAD para os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), em álcool etílico absoluto	60
Figura 26. Cromatograma dos hormônios E1, E2 e EE2 em solução padrão $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, em água ultrapura (a), água superficial (b) e álcool metílico (c)	61
Figura 27. Resultados de adsorção em função da espessura das microfibras. Condições: temperatura 25°C ; massa de microfibras 30 mg e concentração inicial $1,50 \text{ mg L}^{-1}$	63
Figura 28. Remoção dos hormônios em solução aquosa com diferentes concentrações e utilizando as microfibras de PBAT. Condições: temperatura 25°C ; massa de microfibras 30 mg e concentração inicial $1,50 \text{ mg L}^{-1}$	64
Figura 29. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção de E1, E2 e EE2. Condições: temperatura 25°C ; massa de microfibras de PBAT 30 mg e concentração inicial de EDC $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ (a) e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ (b)	66
Figura 30. Estudo cinético de adsorção de E1, E2 e EE2 em solução. Condições: temperatura 25°C ; massa de microfibras 30 mg e concentração inicial de $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ de E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), e concentração inicial de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ de E1 (d), E2 (e) e EE2 (f) ...	68

Figura 31. Isotermas de adsorção para E1 (a), E2 (b) e EE2 (c). Condições: temperatura 25°C; massa de microfibras de PBAT 30 mg; tempo de contato de 24 h	74
Figura 32. Estudo de saturação das microfibras de PBAT nas concentrações de 1,50 mg L ⁻¹ (a) e 5,00 mg L ⁻¹ (b) para o E1, E2 e EE2 em água ultrapura. Condições: temperatura 25°C; massa de microfibras de PBAT 30 mg; tempo de contato de 24 h	76
Figura 33. Estudo de saturação das microfibras de PBAT nas concentrações de 1,50 mg L ⁻¹ (a) e 5,00 mg L ⁻¹ (b) para o E1, E2 e EE2 em água superficial. Condições: temperatura 25°C; massa de microfibras de PBAT 30 mg; tempo de contato de 24 h	77
Figura 34. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) com água ultrapura. Condições: concentração 1,50 mg L ⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h	78
Figura 35. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em álcool etílico. Condições: concentração 1,50 mg L ⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h	79
Figura 36. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em álcool etílico absoluto. Condições: concentração 5,00 mg L ⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h	80
Figura 37. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em água superficial utilizando álcool etílico. Condições: concentração 1,50 mg L ⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h	81
Figura 38. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em água superficial utilizando álcool etílico. Condições: concentração 5,00 mg L ⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h	82
Figura 39. Remoção dos hormônios em solução aquosa com diferentes concentrações e utilizando o adsorvente carvão ativado. Condições: concentrações de 1,50 e 5,0 mg L ⁻¹ , temperatura 25°C, massa de carvão de 30 mg, tempo de contato de 24 h	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características do processo de adsorção químico e físico	16
Tabela 2. Modelos cinéticos aplicados neste trabalho	17
Tabela 3. Modelos de isotermas de adsorção aplicados neste trabalho	19
Tabela 4. Parâmetros de avaliação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips	34
Tabela 5. Otimização da vazão da solução no processo de eletrofiação	37
Tabela 6. Otimização da tensão aplicada no processo de eletrofiação	39
Tabela 7. Otimização da distância da agulha ao coletor no processo de eletrofiação	40
Tabela 8. Otimização da concentração da solução de PBAT	41
Tabela 9. Temperaturas médias de transição vítrea por $\tan \delta$ para as microfibras de PBAT	52
Tabela 10. Valores de módulo de armazenamento (E') em determinadas temperaturas para as amostras de microfibra de PBAT	52
Tabela 11. Valores de módulo de perda de energia (E'') em determinada temperatura para a microfibra de PBAT	53
Tabela 12. Parâmetros de mérito do método de HPLC-DAD nas matrizes estudadas	58
Tabela 13. Remoção dos hormônios em função da espessura das microfibras de PBAT	62
Tabela 14. Remoção dos hormônios em solução aquosa com diferentes concentrações e utilizando as microfibras de PBAT como adsorvente	64
Tabela 15. Parâmetros cinéticos de adsorção de $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ de E1, E2 e EE2 em solução pelas microfibras de PBAT	69
Tabela 16. Parâmetros cinéticos de adsorção de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ de E1, E2 e EE2 em solução pelas microfibras de PBAT	70
Tabela 17. Parâmetros de equilíbrio para remoção de E1, E2 e EE2 usando as microfibras de PBAT	73
Tabela 18. Remoção dos hormônios em solução aquosa em duas diferentes concentrações e utilizando o adsorvente carvão ativado	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN – Acetonitrila

AFM - do inglês, *Atomic Force Microscope*

BET - Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller

CCL4 - do inglês, *Contaminant Candidate List 4*

C_e – Constante de equilíbrio na Fase Líquida

DAD – do inglês, *Diodo Array Detector*

DMA – do inglês, *Dynamic Mechanical Analysis*

DTG – do inglês, *Derivative Thermogravimetry*

E' - Módulo de Armazenamento de Energia

E'' - Módulo de Perda de Energia

E1 – Estrona

E2 – 17 β -estradiol

E3 – Estriol

EDC – do inglês, *Endocrine Disruptor Compound*

EE2 – 17 α -etinilestradiol

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

F_{erro} - Função de erro

FTIR – do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

GC – do inglês, *Gas Chromatography*

GI - Grau de Intumescimento

HPLC – do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*

k_1 - Constante de pseudo primeira ordem em h^{-1}

k_2 - Constante de pseudo segunda ordem em h^{-1}

K_F - constante de equilíbrio de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$]

K_L - Constante de equilíbrio de Langmuir em L mg^{-1}

k_N - Constante do modelo cinético de ordem geral em h^{-1}

K_S - Constante de equilíbrio de Sips em $(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$

LOD – Limite de Detecção
 LOQ – Limite de Quantificação
 MF – do inglês, *Microfiltration*
 n - Número de experimentos realizados
 N_A – Número de Avogrado
 n_F - Expoente adimensional da equação de Freundlich
 n_S - Expoente adimensional da equação de Sips
 NM - Nanomateriais de engenharia
 p - Número de parâmetros do modelo ajustado
 PBAT - Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
 PBS - do inglês, *Phosphate-Buffered Saline*
 pH – Potencial hidrogeniônico
 PP - Polipropileno
 PVDF - Fluoreto de Polivinilideno
 q - Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente em mg g^{-1}
 q_e - Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente em mg g^{-1} no equilíbrio
 $q_{i,exp}$ - Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente medido experimentalmente
 $q_{i,exp}$ - Quantidade média de adsorvato adsorvido pelo adsorvente medido experimentalmente
 $q_{i,modelo}$ - Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente previsto pelo modelo cinético
 $Q_{máx}$ - Capacidade máxima de adsorção do adsorvente em mg g^{-1}
 q_t - Quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente em mg g^{-1} a qualquer tempo
 R^2 - Coeficiente de Determinação
 R^2_{ajd} - Coeficiente de Determinação Ajustado
 SEM – do inglês, *Scanning Electron Microscopy*
 Tan δ – Fator de Perda de Energia
 TFE - 2,2,2-trifluoroetanol
 T_g – do inglês *Glass Transition*
 TGA – do inglês, *Thermogravimetric Analysis*

TRH - Terapia de Reposição Hormonal

USEPA – United States Environmental Protection Agency

X^2 – Função Qui-quadrado

UV-VIS - Espectroscopia no Região do Ultravioleta e Visível

WCA - do inglês, *Water Contact Angle*

RESUMO

O crescente consumo de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais tem aumentado consideravelmente a concentração de compostos desreguladores endócrinos (EDC) nos corpos aquáticos. A presença destes contaminantes e seus metabólitos, mesmo em baixas concentrações, pode causar vários efeitos adversos à saúde, incluindo toxicidade aguda e crônica, resistência a antibióticos e efeitos perturbadores do sistema endócrino. Entre os EDC, os hormônios estrona (E1), 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2) são diariamente excretados. Considerando que os tratamentos convencionais encontrados nas estações de tratamento não foram projetados para remover completamente os EDC, esses têm sido encontrados até mesmo em águas destinadas ao consumo humano. Muitas técnicas têm sido estudadas para remoção dos EDC, entre essas, o processo de adsorção vêm se destacando pelo baixo custo, simplicidade e facilidade de operação. Dentro deste contexto, o presente estudo teve como objetivo a obtenção de uma microfibras de PBAT e aplicação na adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 em solução aquosa. O material adsorvente foi obtido a partir da técnica de eletrofição, utilizando o polímero biodegradável poli (butileno adipato-tereftalato) (PBAT). A microfibras de PBAT foi caracterizada por diversas técnicas, e os resultados de caracterização mostram a obtenção de microfibras aleatórias e interconectadas, área de superfície entre 2 a 4 m² g⁻¹, caráter hidrofílico e estabilidade térmica. De acordo com os resultados de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 em água ultrapura e superficial, os modelos cinéticos de segunda ordem e de ordem geral se ajustaram melhor aos resultados experimentais. Os estudos de equilíbrio de adsorção demonstraram uma adsorção em monocamada característica do modelo de Langmuir. A microfibras de PBAT possui uma alta capacidade de remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, com valores de remoção entre 83 a 98%, próximo ao encontrado para o carvão ativado (98%). As microfibras de PBAT apresentam-se como material adsorvente biodegradável com potencial aplicação no tratamento de águas e efluentes.

Palavras-chaves: Compostos desreguladores endócrinos, poli (butileno adipato-tereftalato), eletrofição, adsorção.

ABSTRACT

The increasing consumption of pharmaceutical and personal care products has considerably increased the concentration of endocrine disrupting compounds (EDC) in aquatic bodies. The presence of these contaminants and their metabolites, even in low concentrations, can cause several adverse health effects, including acute and chronic toxicity, resistance to antibiotics and disturbing effects of the endocrine system. Among EDCs, the hormones estrone (E1), 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) are excreted daily. Considering that conventional treatments found in treatment plants were not designed to completely remove EDCs, these have been found even in water intended for human consumption. Many techniques have been studied for the removal of EDC, among them, the adsorption process has stood out for its low cost, simplicity and ease of operation. Within this context, the present study aimed to obtain a microfiber of PBAT and application in the adsorption of the hormones E1, E2 and EE2 in aqueous solution. The adsorbent material was obtained from the electrospinning technique, using the biodegradable polymer poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). The PBAT microfiber was characterized by several techniques, and the characterization results show the obtaining of random and interconnected microfibers, surface area between 2 to 4 m² g⁻¹, hydrophilic character and thermal stability. According to the results of the adsorption of the hormones E1, E2 and EE2 in ultrapure and surface water, the second order and general order kinetic models adjusted better to the experimental results. The adsorption equilibrium studies demonstrated a monolayer adsorption characteristic of the Langmuir model. The PBAT microfiber has a high capacity for removing the hormones E1, E2 and EE2, with removal values between 83 to 98%, close to that found for activated carbon (98%). PBAT microfibers are presented as a biodegradable adsorbent material with potential application in the treatment of water and effluents.

Keywords: Endocrine disrupting compounds, poly (adipate-co-terephthalate butylene), electrospinning, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A oferta de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais oferece qualidade de vida a sociedade. No entanto, o crescente consumo destes compostos tem aumentado de forma alarmante a quantidade de compostos desreguladores endócrinos (EDC, do inglês *Endocrine Disruptor Compounds*) presentes no meio ambiente devido ao despejo de efluentes domésticos não tratados aos corpos d'água. Mesmo quando ocorre a coleta e subsequente tratamento dos efluentes domésticos, muitos estudos demonstram que os processos de tratamento convencionais nas estações de tratamento de Esgoto (ETE) são ineficientes para remoção dos EDC. Esses contaminantes oferecem impactos negativos aos ecossistemas naturais e seres humanos, podendo causar vários efeitos adversos, incluindo toxicidade aguda e crônica, resistência a antibióticos ou efeitos perturbadores do sistema endócrino¹⁻⁵.

Atualmente, existem numerosas evidências de animais silvestres, especialmente peixes, répteis e anfíbios, com problemas de feminização, infertilidade e indefinição sexual^{6,7}. Estes efeitos podem ser mais sentidos em países onde a maioria da população não tem acesso a fontes de água potável de boa qualidade e melhor higienização⁶. Além disso, os efeitos dos EDC são pouco conhecidos, sendo que os mesmos não são facilmente biodegradáveis, podendo se tornar um problema de saúde pública⁷.

A presença crescente desses contaminantes nos corpos aquáticos tem atraído o interesse de governos e da comunidade científica a desenvolver métodos de remoção mais eficazes. Podem-se utilizar várias técnicas para remoção de EDC em sistemas aquosos, como por exemplo, aeração, irradiação ultravioleta, oxidação, cloração, coagulação, filtração, biodegradação e tecnologia de membrana. No entanto, essas tecnologias exigem altos investimentos e custos operacionais elevados⁸⁻¹⁰. Neste sentido, a aplicabilidade do processo de adsorção como uma técnica simples e de baixo custo, tem incentivado vários pesquisadores ao estudo de novos materiais adsorventes. Alguns materiais como argilas, nano e microfibras poliméricas, zeólitas, carvões ativados, materiais à base de grafeno, resíduos agroindustriais ou solos, tem sido empregados na remoção eficiente de EDC em solução aquosa¹¹.

A utilização de materiais adsorventes poliméricos como microfibras apresenta as vantagens de fácil operação, alta eficiência de remoção e baixo consumo de energia. O uso de adsorventes poliméricos na remoção de EDC pode evitar inconvenientes enfrentados por outras tecnologias de tratamento. Como por exemplo, o uso de muitos produtos químicos e incapacidade de suportar condições de operação severas de grandes mudanças de fluxo e pH¹²⁻¹⁴. O polímero PBAT (poli (butileno adipato-co-tereftalato)) vem sendo amplamente utilizado em várias áreas da ciência, assim como em aplicações industriais, ambientais e na área de biomateriais^{15,16}. O PBAT é um co-poliéster alifático/aromático biodegradável, o qual é derivado do petróleo^{17,18}. Esse polímero apresenta alta flexibilidade, biodegradabilidade, resistência à fratura e baixa cristalinidade¹⁹, o que o torna um material com potencial de aplicação, na forma de membranas ou material adsorvente, voltado à tecnologia de tratamento de águas e efluentes.

Dentre as técnicas para obtenção de materiais adsorventes poliméricos, a eletrofiação é um dos procedimentos mais utilizados para a produção de microfibras. Essa técnica apresenta várias vantagens, como por exemplo, relativa facilidade de operação, baixo custo, vasta seleção de polímeros e versatilidade²⁰⁻²³. O processo funciona pelo princípio eletrostático onde são processados polímeros em soluções diluídas, as quais são acondicionadas em uma seringa posicionada entre dois eletrodos que estão conectados a uma fonte de alta tensão (geralmente entre 10 e 30 kV)^{23,24}. As microfibras produzidas por essa técnica podem ser aplicadas como materiais adsorventes para uma variedade de contaminantes no meio aquático. A seguir são apresentados os números sobre trabalhos científicos utilizando a técnica de eletrofiação para produção de microfibras.

Conforme apresentado na **Figura 1**, após uma pesquisa na literatura (ScienceDirect)²⁵ foram encontrados 1636 artigos científicos desde 2001 referentes a microfibras poliméricas produzidas por eletrofiação para as mais diversas aplicações. Quando busca-se por microfibras poliméricas produzidas por eletrofiação na remoção de contaminantes foram reportados 139 artigos científicos desde 2006 e para microfibras poliméricas produzidas por eletrofiação na remoção de EDC foram obtidos 12 artigos científicos desde 2009. Não foi encontrada nenhuma publicação científica que utilize microfibras poliméricas de PBAT produzidas por eletrofiação na remoção de desreguladores endócrinos. Todos estes aspectos demonstram que o presente trabalho

apresenta-se de forma inédita e original. Sendo assim, o presente trabalho visa o desenvolvimento de microfibras poliméricas biodegradáveis a partir da técnica de eletrofição, utilizando como polímero o PBAT. O material preparado foi caracterizado e aplicado na adsorção de EDC, como o 17 β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) e a estrona (E1) em soluções aquosas.

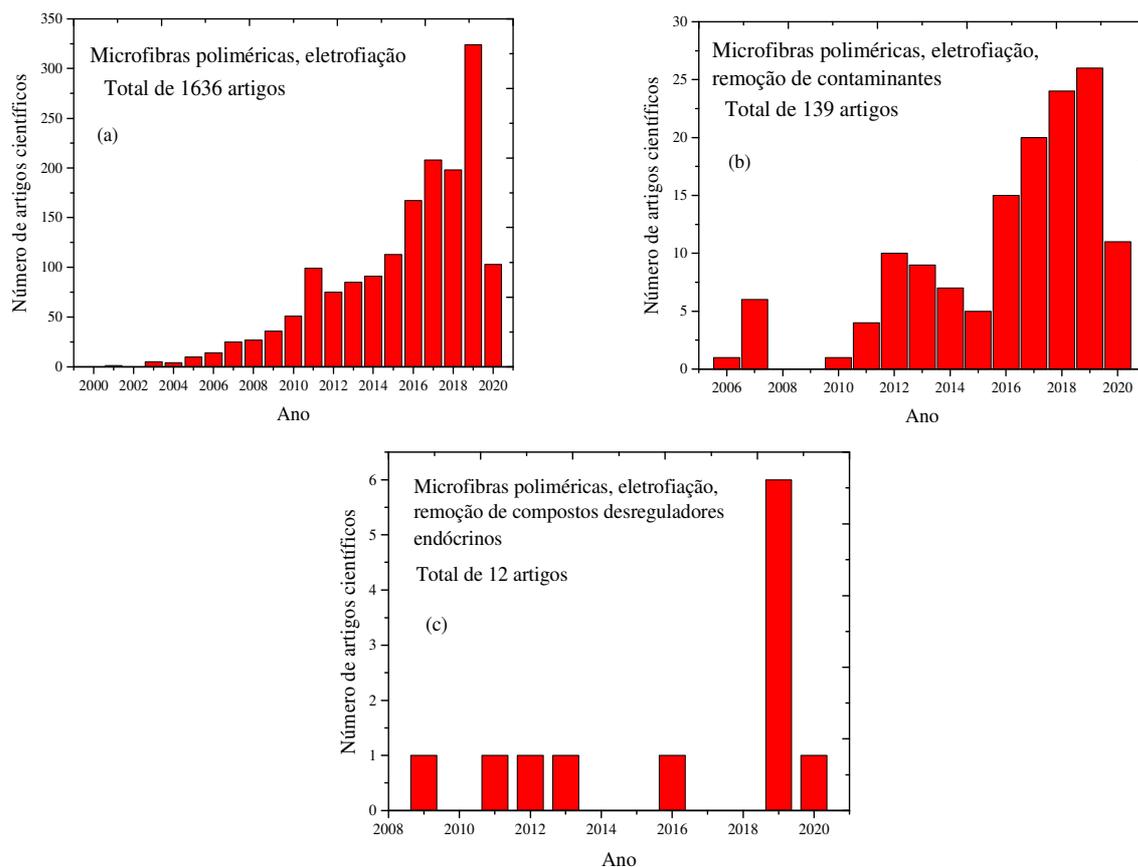


Figura 1. Artigos científicos encontrados na literatura²⁵.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo desta tese é a preparação de uma microfibras biodegradável utilizando o polímero PBAT, para a realização de estudos de adsorção na remoção de compostos desreguladores endócrinos (EDC) presentes em águas.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir microfibras poliméricas a partir do polímero PBAT, através da técnica de eletrofiação;
- Caracterizar as microfibras produzidas por meio de diferentes técnicas;
- Otimizar os parâmetros analíticos de quantificação dos EDC empregando cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC);
- Avaliar a capacidade de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 empregando a microfibras de PBAT como material adsorvente;
- Realizar o estudo de saturação da microfibras de PBAT em água ultrapura e água superficial na adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2;
- Realizar o estudo de adsorção e dessorção dos hormônios E1, E2 e EE2 na microfibras de PBAT em água ultrapura e água superficial;
- Realizar o estudo de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 empregando carvão ativado para comparação com a microfibras de PBAT.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Contaminantes Emergentes

O aumento da poluição mundial e o crescente acesso a medicamentos e produtos farmacêuticos, juntamente com o consumo elevado de agrotóxicos para suprir a necessidade de alimentos, forneceram um desenvolvimento do mercado global nas áreas farmacêuticas, cosméticos e de pesticidas. Neste sentido, o número de novos compostos que são produzidos e comercializados todos os anos vem crescendo rapidamente. Após o uso destes compostos, os mesmos e seus metabólitos tem sido frequentemente encontrados em mananciais de água devido ao despejo de esgotos domésticos e industriais sem tratamento adequado²⁶. A presença em corpos d'água destas substâncias, muitas delas de difícil biodegradabilidade, podem causar graves problemas ambientais, afetando tanto a saúde de animais e de humanos²⁶⁻³⁰.

Esses novos compostos e outros já conhecidos por décadas estão sendo detectados no meio ambiente, graças ao surgimento de técnicas analíticas modernas, com capacidade de detectar quantidades da ordem de pg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. A detecção destas substâncias vem gerando preocupação a pesquisadores e governos, pois existe pouca ou nenhuma informação sobre a ecotoxicidade dos mesmos em contato com animais e humanos. Mesmo em baixas concentrações esses compostos oferecem riscos à saúde de animais e humanos. Atualmente não há estudos suficientes para estabelecer limites máximos permitidos, portanto não estão contemplados em legislações vigentes³¹. Diante deste quadro, esses compostos têm sido chamados de contaminantes emergentes.

A denominação utilizada na literatura de contaminantes emergentes é usada para indicar produtos químicos sintéticos ou naturais que não são comumente monitorados no meio ambiente, mas que podem causar conhecidos ou suspeitos efeitos adversos no meio ambiente e a saúde humana³¹. O termo "emergente" pode ser mal interpretado como uma indicação de que a presença desses contaminantes ao meio ambiente é nova. No entanto, este termo significa que os mesmos só ganharam interesse recente das comunidades científicas e reguladoras^{32,33}. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*)³⁴, os

contaminantes emergentes são definidos como “Contaminantes que, atualmente, não são incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras, dependendo de pesquisas sobre a toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público, assim como dados sobre sua ocorrência em vários ambientes.” Atualmente, a USEPA criou uma lista de candidatos a contaminantes (CCL4, do inglês *Contaminant Candidate List 4* 2016). Nesta lista estão contemplados os contaminantes que podem ser regulamentados futuramente na legislação de água potável. A mesma possui 97 substâncias químicas ou grupos químicos e 12 contaminantes microbiológicos. A lista inclui, entre outros, produtos químicos usados no comércio, pesticidas, toxinas biológicas, subprodutos de desinfecção, produtos farmacêuticos e agentes patogênicos transmitidos pela água³⁴.

Os contaminantes emergentes estão presentes em efluentes domésticos, industriais, hospitalares e aqueles provenientes das atividades agrícolas e pecuária³⁵. Dentre esses se podem citar as seguintes substâncias: produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, drogas ilícitas e drogas de abuso, hormônios naturais e sintéticos, esteróides, benzotiazóis, benzotriazóis, naftalenos policlorados, produtos químicos perfluorados, alcanos policlorados, polidimetilsiloxanos, almíscar sintéticos, compostos de amônio quaternário, bisfenol A, triclosan, bem como pesticidas polares, produtos veterinários, compostos industriais / subprodutos, aditivos alimentares, microplásticos e nanomateriais (NM)^{29,35-40}. Esses compostos estão presentes em esgotos domésticos e industriais em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ ^{5,33,41}. A presença de contaminantes emergentes no meio ambiente é devida a poluição pontual através dos despejos domésticos e industriais de efluentes brutos e tratados e difusos pela atividade agrícola^{5,31,37,38}, vazamentos de fossa séptica, escoamento superficial rural e urbano e a disposição inadequada de resíduos³³.

O estudo das propriedades dos contaminantes emergentes, como a volatilidade, a polaridade, as propriedades de adsorção, a persistência, e a interatividade desses com o meio ambiente, são importantes para o entendimento sobre o transporte a partir de fontes difusas para corpos d'água^{33,42-44}. Atualmente os contaminantes emergentes não são legislados, portanto, não estão incluídos em programas de monitoramento de águas e efluentes brutos e tratados em empresas de águas e saneamento. No entanto, acredita-se que em breve esses compostos serão regulamentados^{29,45-48}. Assim, é de suma importância os

estudos de ecotoxicidade, efeitos à saúde humana, potencial de bioacumulação, transporte e destino nos diferentes compartimentos ambientais, além da quantidade em que são lançados e da concentração no ambiente^{48,49}. A Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de Setembro de 2017 não estabelece padrões de potabilidade para centenas de compostos considerados contaminantes emergentes, pois não há dados toxicológicos suficientes para estabelecer esses padrões. Portanto, são necessários estudos que envolvam várias áreas da ciência no sentido de conhecer os efeitos desses compostos no meio ambiente e seus riscos à saúde humana^{48,50}.

Vários estudos relatam a presença de contaminantes emergentes em diferentes ambientes. As rotas de dispersão de diversos contaminantes emergentes no ambiente são complexas⁵¹. GINEBRADA *et al.*, 2018⁵² detectou a presença de 235 compostos (pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais, industriais e diversos) em 55 locais de amostragem no rio Danúbio. Foram encontrados 22 dos 235 compostos monitorados presentes em todos os locais e 125 foram encontrados em pelo menos 50% das amostras analisadas⁵². A **Figura 2** apresenta as principais fontes dos contaminantes emergentes e suas vias de entrada no ambiente.

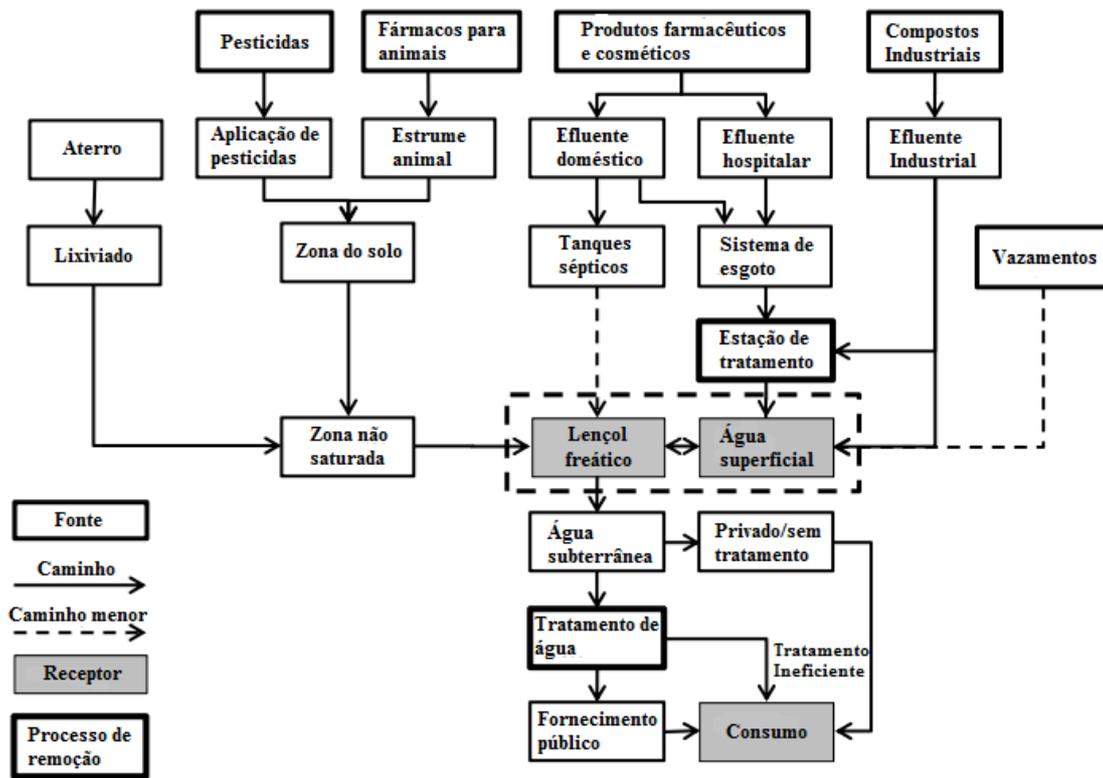


Figura 2. Principais fontes e rotas de entrada de contaminantes emergentes no ambiente.

Fonte: Adaptado de STUART *et al.*, 2012⁴⁹.

O Brasil ainda apresenta poucos estudos na determinação dos contaminantes emergentes quando comparado a países da Europa, América do Norte e Ásia^{53,54}. A pesquisa em nosso país relacionada aos contaminantes emergentes é relativamente recente, sendo que os primeiros registros feitos em 1995 com os estudos de LANCHOTE *et al.*, 2000⁵⁵. Neste estudo, foram determinados pesticidas da classe das triazinas no Córrego Espreado localizado na região de Ribeirão Preto⁴⁸. Outro estudo pioneiro foi realizado por STUMPF *et al.*, 1997⁵⁶, ao estudar a presença de 60 pesticidas na Lagoa de Juturnaíba, na região dos Grandes Lagos no Rio de Janeiro e de sub-produtos de processo de desinfecção de águas na água distribuída à população oriunda da mesma lagoa^{56,48}. STUMPF *et al.*, 1999⁵⁷ também estudou a remoção de fármacos e hormônios em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e a presença em águas superficiais da bacia do Rio Paraíba do Sul no Estado do Rio de Janeiro^{48,57,58}.

LOPES *et al.*, 2016⁵⁹ analisou amostras de água dos rios do sistema da lagoa na cidade do Rio de Janeiro. O acetaminofeno foi detectado em quatro rios na faixa de concentração de 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$. O ácido salicílico também foi encontrado nos quatro rios na faixa de concentração de 1,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 4,81 $\mu\text{g L}^{-1}$. Bisfenol-A foi detectado em todos os rios na faixa de concentração de 1,37 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 39,86 $\mu\text{g L}^{-1}$. Diclofenaco foi encontrado em apenas um rio, com concentração de 0,22 $\mu\text{g L}^{-1}$. MACHADO *et al.*, 2016⁶⁰ avaliou cem amostras de água potável em 22 capitais do estado brasileiro. Além disso, foram avaliadas sete amostras de água de fontes de duas das regiões mais populosas do país. O estudo abordou os contaminantes emergentes de diferentes classes, incluindo hormônios, plastificantes, herbicidas, triclosan e cafeína. A cafeína, o triclosan, a atrazina, a fenolftaleína e o bisfenol-A foram encontrados em pelo menos uma das amostras coletadas nas duas campanhas de amostragem. As concentrações de cafeína na água potável variaram de 1,8 ng L^{-1} a valores acima de 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ enquanto as concentrações nas águas do manancial variaram de 40 ng L^{-1} a cerca de 19 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para a atrazina, as concentrações foram encontradas na faixa de 2,0 a 6,0 ng L^{-1} na água potável e em concentrações de até 15 ng L^{-1} na água de origem. A presença generalizada de cafeína em amostras de água tratada é uma indicação da ineficiência do tratamento de esgoto, considerando que a cafeína é um composto de origem antropogênica⁶⁰.

SOUSA *et al.*, 2014⁶¹ determinaram a presença de 11 contaminantes orgânicos em dois rios do estado de São Paulo: Piraí e Jundiá. Os compostos estudados foram: atenolol, cafeína, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, propranolol, triclosan e os hormônios estrona, 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol. Com exceção dos hormônios 17- β -estradiol e 17- α -etinilestradiol, os demais compostos foram encontrados nas amostras do rio Jundiá. As concentrações variaram de 3,62 ng L^{-1} para o propranolol a 659 ng L^{-1} para a carbamazepina, por outro lado a cafeína apresentou concentração de 19326 ng L^{-1} . O rio Piraí apresentou os compostos diclofenaco (15,9 ng L^{-1}), atenolol (11,0 ng L^{-1}), cafeína (80,4 ng L^{-1}), triclosan (4,75 ng L^{-1}) e carbamazepina (8,53 ng L^{-1})⁵⁴. O estudo realizado por PEREIRA *et al.*, 2016⁶² determinou a presença de paracetamol (17-21 ng L^{-1}), ibuprofeno (326-1855 ng L^{-1}), cafeína (84,4-511,3 ng L^{-1}) e cocaína (12,6-400,5 ng L^{-1}) na água do mar da Baía de Santos.

Nas águas de abastecimento de cinco estações de tratamento de água de Campinas, foram determinados 08 compostos farmacêuticos (β -bloqueador, anti-inflamatório, antibióticos e droga psiquiátrica) e 9 pesticidas. A maior parte das amostras de água tratada apresentou atenolol, paracetamol, diazepam e ibuprofeno, porém em quantidades menores que o limite de quantificação ($<10 \text{ ng L}^{-1}$)^{62,54}. Outro estudo realizado por ALMEIDA *et al.*, 2015⁶³ encontrou os compostos carbamazepina (433 ng L^{-1}) e diazepam (550 ng L^{-1}) em efluente hospitalar do Hospital Universitário de Santa Maria. Também, foi determinada a presença de carbamazepina e diazepam, em concentrações de 485 a 586 ng L^{-1} , respectivamente, no corpo aquático receptor deste efluente hospitalar.

MONTAGNER *et al.*, 2014⁶⁴ determinou triclosan e cafeína em diversos rios do estado de São Paulo, e a concentração de triclosan variou de 2,2 a 66 ng L^{-1} enquanto a cafeína variou de 20 a 42000 ng L^{-1} . TORRES *et al.*, 2015⁶⁵ estudou a presença de 5 hormônios naturais (estrona, $17\text{-}\beta$ -estradiol, estriol, progesterona e testosterona) e um hormônio sintético ($17\text{-}\alpha$ -etinilestradiol) no Rio Piracicaba em São Paulo. Todos os hormônios foram encontrados, $17\text{-}\alpha$ -etinilestradiol ($26\text{-}100 \text{ ng L}^{-1}$), estrona ($6\text{-}8 \text{ ng L}^{-1}$), $17\text{-}\beta$ -estradiol ($41\text{-}87 \text{ ng L}^{-1}$) e estriol ($44\text{-}46 \text{ ng L}^{-1}$). Estudos como o de SODRÉ *et al.*, 2007⁶⁶ demonstrou a presença dos hormônios E1, E2, E3 e EE2 no Rio Atibaia em São Paulo. Outros pesquisadores como MOREIRA *et al.*, 2011⁶⁷ verificou a presença de $17\text{-}\beta$ -estradiol e $17\text{-}\alpha$ -etinilestradiol no Rio das Velhas, Belo Horizonte, e relataram a presença destes hormônios em poucas amostras e com concentrações da ordem de $5,6\text{-}63,8 \text{ ng L}^{-1}$.

3.2. Compostos Desreguladores Endócrinos (EDC)

Os compostos desreguladores endócrinos (EDC) podem obstruir, imitar ou antagonizar o sistema endócrino. Os sistemas endócrinos controlam uma série de atividades fisiológicas corporais, como processos reprodutivos, o desenvolvimento embrionário, a diferenciação sexual e o desenvolvimento metabólico^{5,68,69}. Podem bloquear o crescimento hormonal no sistema endócrino e afetar as atividades fisiológicas de hormônios endógenos^{5,69,70,71}. Os EDC podem ser naturais ou artificiais, incluindo alquilfenóis,

dioxinas, várias drogas, pílulas anticoncepcionais sintéticas, pesticidas, plastificantes e produtos fenólicos^{71,72}.

Vários estudos relatam a presença de EDC em águas residuais e subterrâneas, ar, solos agrícolas e alimentos. Estudos epidemiológicos e em animais, demonstram uma associação entre os EDC e muitas doenças humanas como obesidade⁷³⁻⁷⁵, anormalidades reprodutivas⁷⁶, feminização do sexo masculino⁷⁷, câncer⁷⁸⁻⁸⁰, distúrbios metabólicos, risco cardiovascular, autismo⁸ e alterações epigenéticas^{8,80}. A maioria desses EDC se ligam à célula receptora e antagonizam as glândulas endócrinas responsáveis pela secreção hormonal. Posteriormente, eles bloqueiam os vários sinais mecancistas do sistema endócrino e, portanto, modificam as células receptoras hormonais^{5,69,71,81}.

MICHAEL *et al.*, 2011⁸² descobriram em seus estudos uma série de efeitos nocivos a saúde de diversas espécies aquáticas devido a exposição aos EDC. Esses efeitos incluem uma baixa contagem de espermatozoides, aumento do ovário, próstata, testículos, câncer de mama, diabetes/síndrome metabólica e falhas reprodutivas. Um agravante é que alguns EDC não são facilmente degradados, portanto, podem ser metabolizados em outros compostos orgânicos ainda mais tóxicos do que os produtos químicos originais⁷¹.

Muitos EDC estão em níveis traço no meio aquático dificultando o seu tratamento. As estações convencionais de tratamento de águas, esgotos e efluentes industriais, não tem a capacidade de remover e tratar de forma efetiva em níveis tão baixos de concentração, além da grande variedade de contaminantes orgânicos^{10,83}. Este fato é preocupante, pois devido a pouca efetividade no tratamento destes efluentes com métodos convencionais, a contaminação do solo e das águas tem aumentando rapidamente em todo o mundo. A presença desses compostos, mesmo em baixas concentrações, oferece riscos a saúde humana, de animais e ao meio ambiente^{10,27,84,85,86}.

Dentre os compostos suspeitos e comprovados de serem EDC, três hormônios tem chamado a atenção pelo fato de serem espelidos naturalmente pelo ser humano ou fazerem parte da composição de anticoncepcionais e fármacos em geral. São os hormônios naturais estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e o sintético 17- α -etinilestradiol (EE2) (**Figura 3**), geralmente encontrados nos efluentes domésticos. O 17 β -estradiol (E2), a principal e mais potente forma de estrogênios naturais, apresenta grande preocupação ambiental entre os EDC, pois é capaz de desencadear respostas negativas em organismos aquáticos mesmo em

baixas concentrações⁸⁷. Esse contaminante oferece aos organismos aquáticos, diversos efeitos como, por exemplo, a inibição da produção de ovos de peixe e a inversão sexual dos machos, podendo resultar no colapso das populações de peixes locais⁸⁸. Portanto, é urgente apresentar sugestões viáveis para controle de poluição do E2⁸⁹.

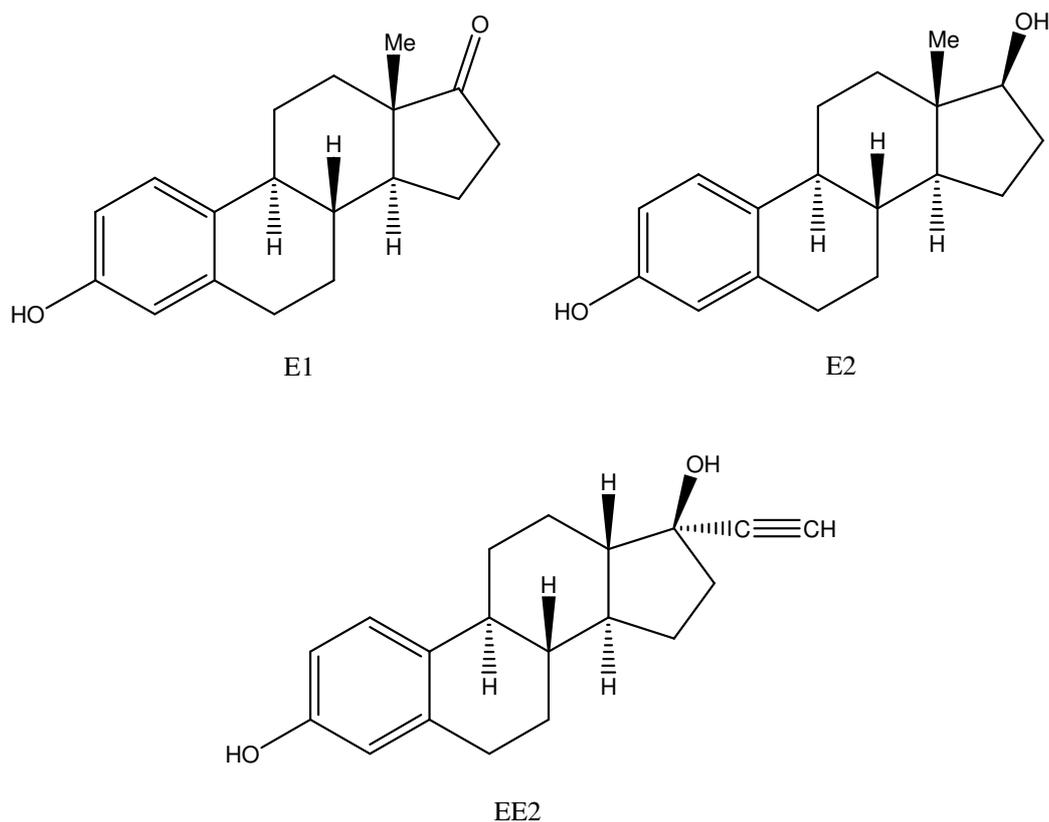


Figura 3. Estruturas moleculares dos hormônios E1, E2 e EE2.

Fonte: PUMA *et al.*, 2010⁹⁰.

O E2 é utilizado na medicina humana, particularmente na terapia de reposição hormonal (TRH) e no tratamento de outros distúrbios ginecológicos. Também é usado no tratamento de câncer de próstata em homens e câncer de mama em mulheres pós-menopausa^{91,92}. É utilizado industrialmente para a síntese de 17- α -etinilestradiol (EE2), um ingrediente ativo comumente encontrado em pílulas anticoncepcionais orais⁹³. No entanto, o E2 nas concentrações baixas usuais encontradas em sistemas aquáticos tem um impacto negativo no desempenho das usinas de tratamento de água e águas residuais. De fato,

estudos recentes realizados em vários países indicam que as águas residuais industriais e domésticas são fontes importantes de liberação de E2 para o meio ambiente^{91,94,95}.

Estrona (E1), 17- β -estradiol (E2), 17 α -etinilestradiol (EE2) são potentes estrogênios naturais que são comumente encontrados no tratamento de esgoto⁹⁶. Estes estrogênios são todos os esteróides 18-C com uma fração fenol que é responsável por sua atividade estrogênica. E2 é responsável pelo desenvolvimento de características e reprodução do sexo feminino e mostra a maior atividade biológica seguida por EE2 e E1⁹⁰.

O hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) é sintético e derivado do hormônio natural, E2, que é usado em quase todas as formulações modernas de pílulas contraceptivas orais combinadas. EE2 é um estrogênio ingerido por via oral e é um dos medicamentos mais utilizados para humanos, bem como nas atividades pecuárias e aquicultura. O EE2 tem alta resistência ao processo de degradação, apresenta tendência de se absorver em materiais orgânicos, se acumular em sedimentos e concentrar-se na biota. Vários estudos relatam a capacidade do EE2 de alterar a determinação do sexo, atrasar a maturidade sexual e diminuir as características sexuais secundárias dos organismos expostos, mesmo em baixa concentração (ng L⁻¹) imitando seu análogo natural (E2). O caminho para o EE2 alcançar o meio ambiente é através dos despejos de efluentes domésticos, efluentes hospitalares e da atividade pecuarista^{97,98}.

Além do uso como contraceptivo, o EE2 é usado como medicamento para menopausa e síndrome pós-menopausa, terapia de reposição fisiológica em estados de deficiência, tratamento de câncer de próstata e câncer de mama em mulheres pós-menopáusicas, e osteoporose entre outras doenças⁹⁹⁻¹⁰². O EE2 é usado para melhorar a produtividade promovendo o crescimento, prevenção e tratamento de distúrbios reprodutivos no gado^{97,103-106}. Na aquicultura, os compostos EE2 são utilizados para desenvolver populações de peixe de um único sexo para otimizar o crescimento^{98,99,107}.

Segundo JOHNSON *et al.*, 2005¹⁰⁸, a estrona (E1), o principal metabólito do hormônio sexual feminino E2 e o EE2, são exemplos de EDC importantes. Os hormônios femininos naturais E1 e E2 são ambos excretados por mulheres e, portanto, estão presentes no ambiente aquático que recebe despejos de esgoto. Estão entre os mais potentes de todos os EDC, podendo causar efeitos adversos a vida aquática como os peixes. Esses hormônios podem não ser removidos pelos processos convencionais de tratamento de esgoto¹⁰⁹.

Segundo DESBROW *et al.*, 1998⁹⁶, em várias ETE do Reino Unido, os efluentes continham E1, E2 e EE2 em concentrações na faixa de 1-80 ng L⁻¹; 1-50 ng L⁻¹ e 0-7,0 ng L⁻¹, respectivamente. Em três ETE na Holanda continham E1, E2 e EE2 em concentrações de 0,4-47; 0,6-12 e 0,2-7,5 ng L⁻¹, respectivamente^{110,111}. Na Alemanha, foram analisados 16 efluentes de ETE, os estrogênios foram determinados em concentrações de até 80 ng L⁻¹ de E1, 3 ng L⁻¹ de E2 e 15 ng L⁻¹ de EE2. Em 10 efluentes de ETE canadenses foram encontrados valores de 48 ng L⁻¹ de E1, 64 ng L⁻¹ de E2 e 42 ng L⁻¹ de EE2^{111,112}.

Em Roma, seis antibióticos (amoxicilina, ciprofloxacina, tilosina, eritromicina, sulfametoxazol e clortetraciclina) e quatro fenólicos EDC (bisfenol-A, 4-nonilfenol, nonilfenol mono- e di-etoxilato) foram encontrados nos efluentes brutos e tratados das principais estações de tratamento de esgoto¹¹³. Esses são alguns exemplos de resultados de inúmeros estudos que confirmam a presença desses EDC nos efluentes domésticos após tratamento, evidenciando que os processos atuais de tratamento de esgoto têm capacidade limitada para removê-los. Portanto, é essencial instalar processos de tratamento adicionais nas atuais estações de tratamento de esgotos (ETE) e de águas (ETA)¹¹¹.

3.3. Processo de Adsorção de EDC

Atualmente são conhecidas várias técnicas efetivas para remoção de EDC em sistemas aquosos. Essas incluem aeração, irradiação ultravioleta, oxidação, cloração, coagulação, filtração, biodegradação e tecnologia de membrana. Portanto, existe tecnologia para a remoção dos EDC, o problema é que essas exigem altos investimentos e custos operacionais elevados^{8,10,27}. Dentro deste contexto, é de suma importância a pesquisa de novas técnicas ou aprimoramento das conhecidas no sentido de reduzir os custos de implantação e operação. O ideal é que essas técnicas sejam adaptadas nos sistemas de tratamentos convencionais existentes.

Dentre as técnicas estudadas por vários grupos de pesquisa em todo o mundo, a adsorção vem sendo reconhecida como a mais favorável e promissora na remoção dos EDC em águas e efluentes. Sendo que a técnica de adsorção em solução é um dos métodos mais

conhecidos para remoção de contaminantes. A adsorção apresenta versatilidade, aplicabilidade a diversas substâncias e viabilidade econômica¹¹⁴⁻¹²⁵. Além da capacidade de remover contaminantes em níveis traço do meio aquoso, apresenta baixo custo de energia, afinidade ambiental e facilidade de operação^{4,117-120}. Nas últimas décadas tem despertado o interesse de pesquisadores no mundo todo, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental¹²¹⁻¹²⁶.

No processo de adsorção, a espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de adsorvente^{121,127}. Os processos de adsorção estão baseados em três principais mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico, as espécies adsorvidas entram nos poros do material adsorvente conforme as suas dimensões características, ocorrendo à exclusão das demais espécies. No mecanismo de equilíbrio, os diferentes adsorventes têm a capacidade de acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes capacidades de difusão das diversas espécies nos poros adsorventes^{121,128}.

O processo de adsorção pode ser classificado dependendo da natureza das forças envolvidas entre o adsorvente e o adsorvato, como adsorção química e adsorção física. Na **Tabela 1** estão apresentadas as principais características do processo de adsorção física e química. Na adsorção química, também chamada de quimissorção, o processo é irreversível, pois ocorre uma ligação química de troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Nesse processo ocorre uma reação química, uma nova ligação química e, portanto, muito mais forte que no processo de adsorção física^{121,129}.

No processo de adsorção física ou fisissorção, as forças intermoleculares de atração são relativamente fracas entre o adsorvente e o adsorvato. Este processo de adsorção é rápido e reversível e as espécies do adsorvato são mantidas na superfície do sólido por vários tipos de forças intermoleculares, como ligações de hidrogênio, interações de dipolo instantâneo-dipolo induzido e forças de *Van der Waals*¹²¹. Diferente da adsorção química, na adsorção física não ocorre quebra ou formação de ligações químicas, portanto a natureza química do adsorvato não é alterada. Também, na adsorção física tem a possibilidade de formação de várias camadas de espécies adsorvidas^{121,130,131}. Apesar de a adsorção física ser

geralmente rápida, a velocidade de adsorção não é um bom critério para distinguir os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção física pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso. Na adsorção química, geralmente mais lenta, se a energia de ativação for pequena, a adsorção química pode ser rápida, mas se for elevada, a adsorção pode ser lenta¹²¹.

Tabela 1. Principais características do processo de adsorção químico e físico.

Características	Adsorção Física	Adsorção Química
Tipo de interações	Interações de <i>Van der Waals</i>	Ligações químicas
Especificidade	Não específica	Específica
Nº de camadas adsorvidas	Monocamada ou multicamada	Monocamada
Dissociação	Não há dissociação de espécies adsorventes	Pode envolver a dissociação
Transferência de elétrons	Sem transferência de elétrons embora possa ocorrer à polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de ligação entre adsorvato e superfície do adsorvente

Fonte: Adaptado de BERGMANN *et al.*, 2015¹³².

Vários fatores influenciam o processo de adsorção, tais como, área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura durante o processo de adsorção, natureza do solvente e o pH do meio¹²¹. Quanto às características do adsorvente os principais fatores de influência são: área superficial, tamanho de poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. As características do adsorvato incluem a polaridade, tamanho, solubilidade, acidez ou basicidade. Além disso, é necessário considerar as condições operacionais como, temperatura, pH e natureza do solvente^{121,131}. Os estudos cinéticos e de equilíbrio também são requisitos essenciais para obtenção de informações relevantes aos processos de adsorção¹²¹.

3.3.1. Modelos Cinéticos de Adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. De maneira geral, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos¹²¹.

- a) Transferência de massa externa, a qual corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula¹²¹;
- b) Difusão no poro, a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros¹²¹;
- c) Difusão na superfície, a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro¹²¹.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pelos seguintes fatores: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros¹²¹. As equações e uma breve discussão sobre os modelos cinéticos estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Modelos cinéticos aplicados neste trabalho.

Modelos	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem	Ordem Geral
Equação	$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$	$qt = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{k_2 \cdot q_e \cdot t + 1}$	$q_t = q_e \frac{q_e}{[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(1-n)}}$
Características	Adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente	Adsorvato ocupa adsorvente por dois sítios ativos	Mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o processo de adsorção
Referências	Yenner et al., 2006 ¹³³ ; Guo & Wang, 2019 ¹³⁴	Guo & Wang, 2019 ¹³⁴ ; Blanchard et al., 1984 ¹³⁵	Shawabkeh & Tutunji, 2003 ¹³⁶ ; Guo & Wang, 2019 ¹³⁴

Fonte: Adaptado de FREITAS et al., 2014¹³⁷.

Onde q_t é a quantidade de EDC adsorvido pelo adsorvente (mg g^{-1}) a qualquer tempo, q_e é a quantidade de EDC adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (h^{-1}), k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{h}^{-1}$), k_N é constante de ordem geral [$\text{h}^{-1}(\text{mg g}^{-1})^{n-1}$], t é o tempo de contato EDC/adsorvente (h) e n é a ordem de adsorção com relação a concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente¹³⁷.

As equações cinéticas usadas neste trabalho foram os modelos cinéticos lineares, que são utilizadas para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle de difusão e transferência de massa. Os modelos empregados neste trabalho são: pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem; e modelo cinético de ordem geral^{121,138}.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreve uma baixa ocupação dos sítios ativos. Prevê uma cinética de adsorção controlada principalmente por difusão externa e independe da concentração do adsorvato¹³⁹. O modelo de pseudo-segunda ordem descreve a ocupação da maioria dos sítios ativos no processo de adsorção. Sendo que a taxa de adsorção é dependente da quantidade adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio. O processo de adsorção química (compartilhamento e troca de elétrons) é mais bem descrito por esse modelo¹⁴⁰. No modelo cinético de ordem geral, a etapa determinante da taxa de adsorção é controlada pelo processo de adsorção na superfície do adsorvente. Neste caso, durante o processo de adsorção é considerada a concentração de adsorvato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente¹³⁶.

3.3.2. Modelos de Equilíbrio de Adsorção

Para a obtenção de dados sobre o processo de adsorção, os experimentos de equilíbrio de adsorção são essenciais. Quando um volume de uma determinada espécie (adsorvato) entra em contato com uma determinada quantidade de um sólido (adsorvente), a adsorção do adsorvato na superfície do adsorvente ocorre até que o equilíbrio seja alcançado^{121,127}. Após ser atingido o equilíbrio, a concentração de adsorvato permanece constante na fase líquida (C_e), e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada¹²¹. Os dados experimentais fornecem gráficos envolvendo a capacidade adsorção (q)

versus C_e e aplicando os modelos com equações de isotermas, obtém-se a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente^{121,122,141}.

As equações de isotermas de adsorção mais comumente utilizadas para ajustar os dados experimentais são: equações de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich^{121,142,143}. Neste trabalho foram utilizadas as equações de Langmuir, Freundlich e Sips. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Também, esses modelos apresentam dois parâmetros, o que facilita a sua utilização^{121,144-147}. Na **Tabela 3** estão apresentados os modelos de isotermas de adsorção utilizados.

Tabela 3. Modelos de isotermas de adsorção aplicados neste trabalho.

Modelos	Langmuir	Freundlich	Sips
Equação	$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$	$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_S \cdot (C_e)^{1/n_S}}{1 + K_S \cdot (C_e)^{1/n_S}}$
Referências	Langmuir, 1918 ¹⁴⁸	Freundlich, 1906 ¹⁴⁹	Sips, 1948 ¹⁵⁰

Onde q_e é a quantidade de EDC adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}), C_e é a concentração de estrogênio no equilíbrio (mg L^{-1}), K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich [$\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$], n_F é o expoente adimensional da equação de Freundlich, K_S é a constante de equilíbrio de Sips ($\text{mg L}^{-1})^{-1/n_S}$, n_S é o expoente adimensional da equação de Sips¹⁵¹.

No modelo de Langmuir¹⁴⁸ os adsorvatos são adsorvidos em um número fixo e bem definidos de sítios ativos. Cada sítio adsorve uma única espécie sendo que os sítios têm energia equivalente (sendo a principal falha deste modelo) e as espécies adsorvidas não interagem umas com as outras. A adsorção ocorre em monocamada, prevendo a saturação máxima e cada sítio comporta apenas uma espécie adsorvida^{121,151,152}.

O modelo de Freundlich¹⁴⁹ foi um dos primeiros modelos matemáticos propostos para estabelecer uma relação entre a quantidade de espécies adsorvidas e a concentração

das espécies na solução^{121,153}. Neste modelo os sítios ativos não são equivalentes, e outras camadas podem se formar antes da primeira camada estar completa. Assim, este modelo considera a adsorção em múltiplas camadas. A equação de Freundlich considera que a capacidade de adsorção tende ao infinito com o aumento da concentração inicial de adsorvato^{121,151,152,154}.

O modelo de Sips¹⁵⁰ é derivado do comportamento limite das isotermas de Langmuir e Freundlich. Este modelo considera a adsorção localizada sem que ocorram interações entre as espécies de adsorvato. Quando o processo de adsorção ocorre em baixas concentrações de adsorvato, a isoterma de Sips se reduz a Freundlich, e em concentrações altas de adsorvato, o modelo de Sips prevê a adsorção em monocamada característica de Langmuir^{151,152,155}.

3.4. Materiais Adsorventes Empregados no Processo de Adsorção de EDC

Conforme relatado na literatura, os métodos convencionais de tratamento não são eficientes para remoção dos mais diferentes compostos orgânicos. Portanto, nos últimos anos pesquisadores vem buscando alternativas de adsorventes que possuam baixo custo e alta eficiência. Diversos trabalhos de remoção de EDC utilizando o processo de adsorção são encontrados na literatura. Entre estes se encontram os seguintes materiais: carvão ativado,¹⁵¹ nanotubos de carbono,¹⁵⁶ polímeros,^{157,158} entre outros.

O estudo realizado por ROVANI *et al.*, 2014¹⁵¹ apresentou o desenvolvimento de um novo carvão ativado preparado por pirólise de uma mistura de borra de café, serragem de eucalipto e hidróxido de cálcio a 800°C. Os estudos de adsorção em soluções aquosas demonstraram que o material é promissor com a concentração máxima de remoção de 7,6 mg g⁻¹ para o E2 e 7,9 mg g⁻¹ para o EE2. Outro trabalho foi realizado por MOHAMMADIDEHGHANI *et al.*, 2019¹⁵⁹, neste estudo foi sintetizado nanotubos de carbono modificados com quitosana para remoção de bisfenol-A em solução aquosa. A capacidade máxima de adsorção para o bisfenol-A foi de 46,2 mg g⁻¹.

Outro estudo encontrado na literatura desenvolveu uma nova membrana a partir de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polipropileno (PP). Sendo obtida uma remoção de 80%

do bisfenol-A em solução aquosa¹⁶⁰. RASHKOV *et al.*, 2009¹⁶¹ desenvolveu uma microfibrilha preparada por eletrofiação a partir de soluções mistas de poli (estireno-alt-anidrido maleico) e poli (estireno-anidrido co-maleico). Após, lacase de *Trametes versicolor* foi fixada covalentemente na matriz da microfibrilha. A atividade catalítica da enzima imobilizada foi estudada em relação ao bisfenol-A (BPA). A atividade ótima da enzima imobilizada foi atingida com vazão máxima de 1,3 mL s⁻¹. Após 90 min, a concentração de BPA em solução aquosa foi reduzida em 60% e a atividade catalítica da microfibrilha permaneceu estável por cerca de 30 reutilizações sucessivas. GÖKÇE e ARAYICI *et al.*, 2015¹⁶², realizaram a adsorção de 17β-estradiol e estrona pelo carvão ativado derivado de lodo de esgoto. As concentrações de estrogênios utilizadas para os testes de adsorção foram 100 a 200, 250 a 500 e 1000 ng L⁻¹ e a concentração de carvão ativado utilizada foi de 0,025 a 0,25 g L⁻¹. O percentual, máximo, de remoção dos estrogênios foi de 90% em soluções aquosas. TIZAOUI *et al.*, 2017¹⁶³, utilizou poliamida 6 para remoção de E1, E2 e EE2, obtendo uma capacidade de máxima adsorção de 6 a 12 µg g⁻¹ em efluentes.

Dentre as formas e materiais empregados em processos de adsorção, a utilização de materiais adsorventes poliméricos tem as vantagens de fácil operação, alta eficiência de remoção e baixo consumo de energia. O uso de adsorventes poliméricos na remoção EDC pode evitar inconvenientes enfrentados por outras tecnologias de tratamento. Como por exemplo, o uso de muitos produtos químicos e incapacidade de suportar condições de operação severas de grandes mudanças de fluxo e pH^{12,13,118}.

Para confecção de adsorventes poliméricos aplicáveis a tecnologia de tratamento de águas e efluentes, um polímero que vem apresentando versatilidade é o PBAT (poli (butileno adipato-co-tereftalato)) (**Figura 4**). O PBAT é um co-poliéster alifático/aromático completamente biodegradável, que é derivado do petróleo, sintetizado através de uma reação de policondensação do 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido teraftálico^{17,18}. Esse polímero apresenta alta flexibilidade, biodegradabilidade, resistência à fratura e baixa cristalinidade¹⁹. O PBAT pode ser decomposto em algumas semanas em contato com o meio ambiente através da ação de enzimas naturais¹⁶⁴⁻¹⁶⁷. O desenvolvimento de microfibras a base de PBAT levou a materiais com propriedades funcionais adicionais,

como condutividade elétrica¹⁶⁸, atividade antibacteriana^{169,170} e retardamento de chama^{171,172}.

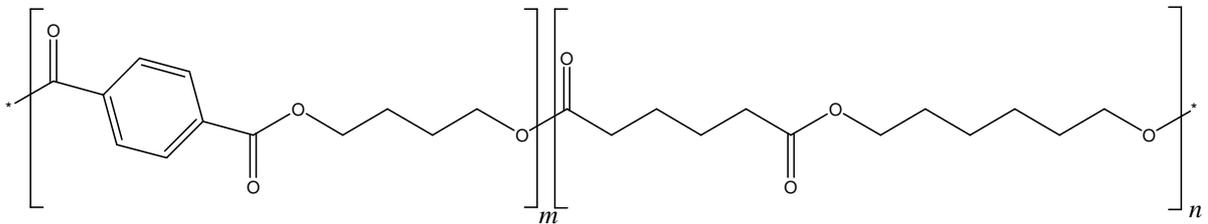


Figura 4. Estrutura química de poli (butileno adipato-co-tereftalato).

3.5. Técnica de Eletrofiação

A técnica de eletrofiação tem se mostrado bastante versátil para a produção de fibras em escala nano e submicrométrica. Apresenta várias vantagens, como relativa facilidade de operação, baixo custo, alta velocidade, vasta seleção de materiais e versatilidade. Além disso, a técnica permite controlar o diâmetro da fibra, a microestrutura e o arranjo²⁰⁻²³. Uma grande vantagem da eletrofiação é a possibilidade de combinar uma variedade de polímeros, materiais particulados e agentes biológicos levando ao desenvolvimento de compósitos/microfibras híbridas com uma excelente eficiência de filtração e um amplo conjunto de aplicações ambientais²³.

Essa técnica funciona pelo princípio eletrostático onde são processados polímeros em soluções diluídas, as quais são acondicionadas em uma seringa posicionada entre dois eletrodos ambos eletricamente condutores e separados a uma distância ótima e conectados a uma fonte de alta tensão (**Figura 5**).

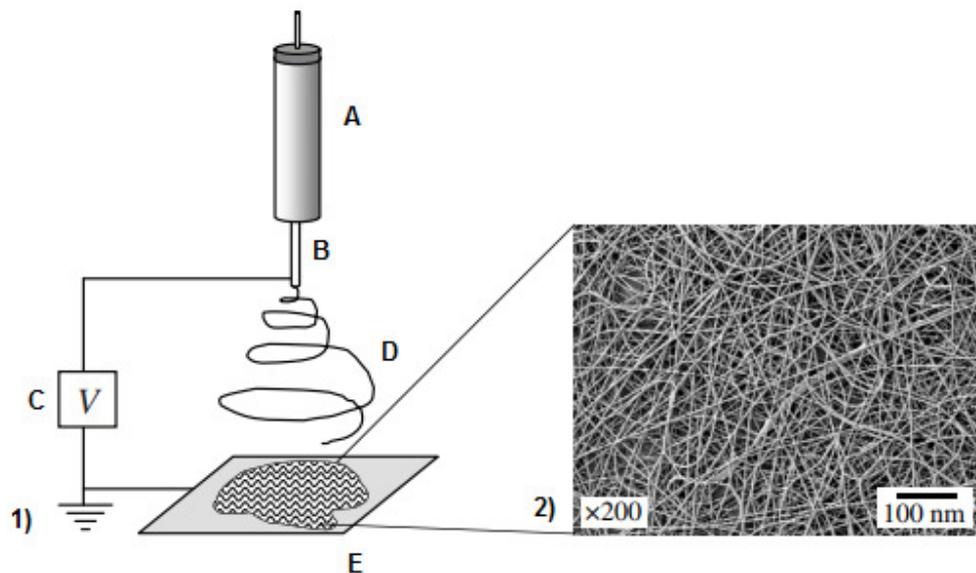


Figura 5. (1) Desenho esquemático do processo de eletrofição para produção de nanofibras. Em (A) está contida a solução polimérica (seringa). (B) agulha metálica que será alimentada com alta tensão pela fonte (C) produzindo um jato de solução polimérica (D). Durante o caminho entre (B) e (E) o solvente evapora, resultando em fibras finas que são sobrepostas sobre uma placa coletora (E). (2) Imagem de nanofibras obtida via técnica de eletrofição. Fonte: VAQUETTE *et al.*, 2008¹⁷³.

O processo de produção possui dois estágios: no primeiro, a solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar (agulha). Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga proporcionando a formação de uma gota, conhecida como cone de Taylor. No segundo estágio, as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da solução e a gota é ejetada formando um jato fino. Durante a trajetória do jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, resultando na formação de fibras ultrafinas que se depositam na superfície do coletor (negativo) na forma de uma rede tridimensional (**Figura 6**)^{23,24,174-179}.

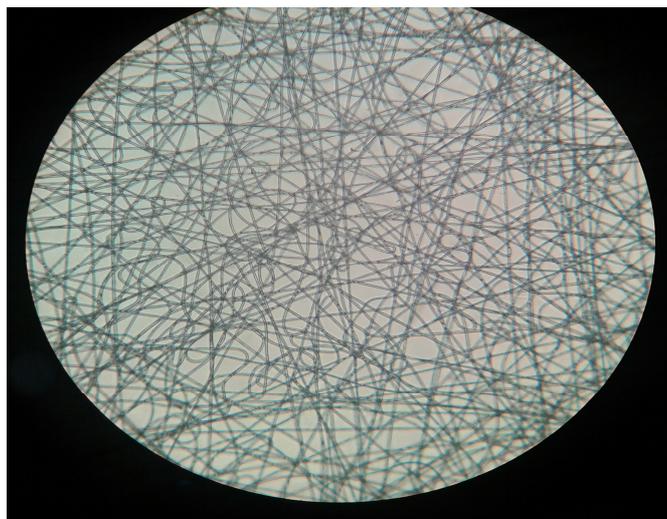


Figura 6. Microfibras entrelaçadas após o processo de eletrofiação.

O diâmetro das fibras formadas durante o processo de eletrofiação depende de algumas variáveis, dentre estas, destacam-se: vazão da solução, tensão aplicada, distância entre a ponta da agulha e o coletor. Outros fatores importantes são as propriedades da solução, como viscosidade, condutividade e tensão superficial. Também, parâmetros ambientais como temperatura e umidade influenciam na morfologia das fibras^{21,23}. Portanto, é de grande importância o ajuste destes parâmetros para produção de fibras de diferentes morfologias.

Nas variáveis de processo, a vazão da solução controla a quantidade de solução transferida, controlando a velocidade do jato polimérico durante a eletrofiação. Consequentemente, a vazão pode alterar o diâmetro final das fibras. Por exemplo, numa vazão maior não há tempo suficiente para evaporação do solvente, ocasionando fibras com gotas e que se aglutinam¹⁸⁰⁻¹⁸². Outro parâmetro de processo importante é a tensão aplicada, pois o campo elétrico produzido influencia no diâmetro e morfologia final das fibras obtidas. Geralmente uma força eletrostática maior irá resultar em fibras com diâmetros menores, devido ao maior estiramento da solução polimérica com relação as repulsões de cargas existentes no jato polimérico^{183,184}. Também, a distância entre a agulha e o coletor controlam a morfologia e o diâmetro médio da fibra. Por exemplo, em distâncias muito curtas não ocorre a evaporação efetiva do solvente, resultando em *beads* na estrutura da

fibra polimérica (**Figura 7**). No entanto, em distâncias maiores, podem formar fibras com diâmetro médio menor, pois ocorre um maior estiramento¹⁸⁴.

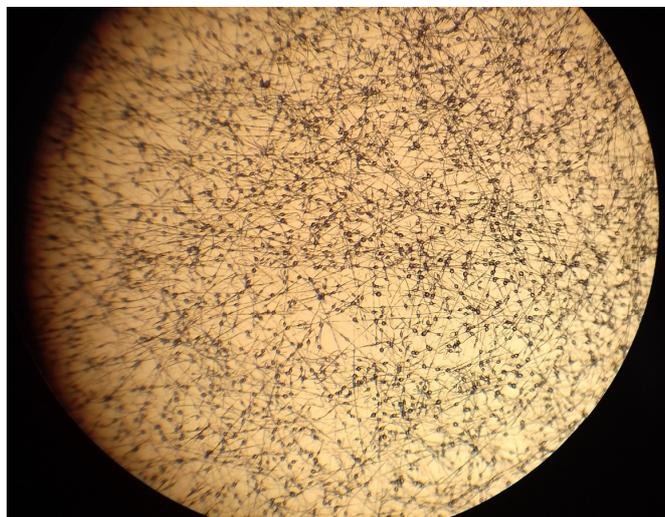


Figura 7. Microfibras contendo *beads* em sua estrutura após o processo de eletrospiação.

Nos parâmetros de solução, a concentração polimérica e viscosidade são fatores muito importantes no processo de eletrospiação. Para que ocorra o processo de eletrospiação, a solução deve possuir uma concentração mínima, para que seja possível a formação do entrelaçamento das cadeias poliméricas, assim como suficiente viscosidade para a formação do jato polimérico. Se a concentração e viscosidade da solução estiver abaixo do ideal, a aplicação da voltagem resultará na formação de um *electrospray* (**Figura 8**), formando gotas devido à instabilidade Rayleigh (quebra do jato polimérico no capilar). Por outro lado, se a concentração e viscosidade estiverem acima do ideal, não haverá formação do jato na eletrospiação¹⁸⁴. A condutividade elétrica de uma solução também é determinante para o processo de eletrospiação. Como a condutividade é determinada como o potencial de movimento dos íons presentes na solução. Quando aplica-se o potencial, a corrente irá fluir proporcionalmente ao tipo de íons e concentração da solução. Logo, se a condutividade elétrica da solução for muito baixa, o cone de Taylor não será formado, não iniciando o processo de eletrospiação. Em soluções com condutividade maior, o jato apresentará maior alongamento, gerando fibras com um diâmetro médio menor^{185,186}.

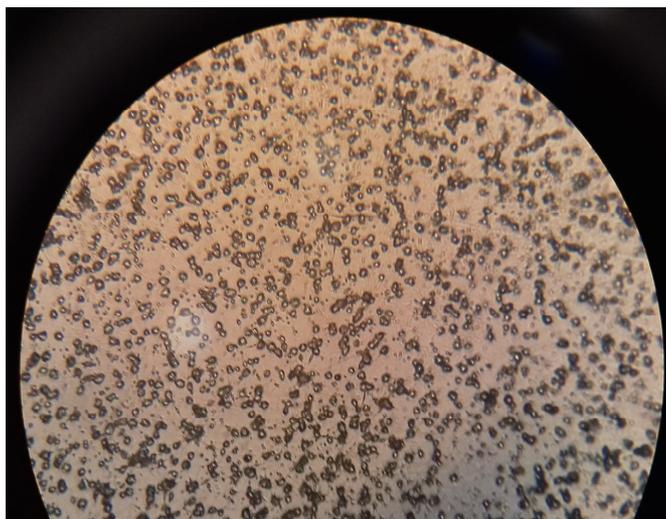


Figura 8. Formação de *beads* devido à instabilidade Rayleigh.

Além dos parâmetros citados anteriormente, as condições ambientais como temperatura e umidade também afetam a morfologia e o diâmetro final da fibra obtida. A umidade influencia a taxa de evaporação do solvente, pois se a umidade é muito baixa, o solvente pode evaporar muito rapidamente. Por outro lado, numa condição de umidade elevada, a evaporação do solvente será lenta e poderá ocasionar fibras com diâmetro maiores ou aglutinadas. Quanto a temperatura da solução, essa modifica a taxa de evaporação do solvente e a viscosidade da solução. Maior temperatura ocasiona menor viscosidade, formando fibras com menor diâmetro^{187,188}.

As microfibras desenvolvidas pelo método de eletrofiação possuem alta porosidade e uma estrutura porosa interconectada. A alta porosidade implica em uma maior permeabilidade aos fluxos de fluidos e os poros interligados podem resistir à incrustação. Essas características possibilitam um baixo consumo de energia. O pequeno tamanho dos poros, a enorme área de superfície disponível, a flexibilidade e o *design* das microfibras otimizam sua natureza adsortiva e seletividade^{23,189-196}.

O método de eletrofiação tem sido utilizado para o desenvolvimento de materiais poliméricos para aplicações em áreas de interesse como, purificação da água, medicina regenerativa, biotecnologia, entre outras. Esses estudos têm como interesse o desenvolvimento industrial e benefícios à população¹⁹⁷. SIMSEK *et al*, 2017¹³ desenvolveu fibras de carbono microporosas que foram incorporadas *in situ* numa matriz polimérica de

quitosana e álcool polivinílico (CHT-PVA), produzindo um filme com aproximadamente 10 mm de espessura (CHT-PVA/CF). As fibras foram utilizadas como adsorvente para remoção de BPA em águas, com remoção máxima de 97,6%. Outro estudo foi realizado por MA *et al*, 2005¹⁹⁸, no qual uma membrana de nanofibra de celulose foi preparada por eletrofiação. A nova membrana apresentou adsorção máxima de 13 mg g⁻¹ para albumina de soro bovino (BSA) e 4 mg g⁻¹ de bilirrubina. UYAR *et al*, 2017¹⁹⁹ preparou uma membrana nanofibrosa de acetato de celulose reticulada à base de polibenzoxazina exibindo eficiência de adsorção para o hidrocarboneto aromático policíclico (PAH) (fenantreno) em solução aquosa, apresentando uma elevada eficiência de remoção (98,5%) e capacidade de adsorção de 592 µg g⁻¹. Diante destes aspectos, são necessários estudos envolvendo o desenvolvimento de novos adsorventes para a remoção de contaminantes emergentes em águas. Portanto, este trabalho desenvolveu uma microfibras polimérica por eletrofiação utilizando como matriz um polímero biodegradável (PBAT). O material preparado foi aplicado como adsorvente dos hormônios E1, E2 e EE2 em soluções aquosas. Sendo realizados estudos cinéticos e de equilíbrio para avaliar os processos de adsorção. Também, experimentos de saturação e adsorção/dessorção foram realizados para estudar a capacidade de regeneração das microfibras de PBAT.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Reagentes

As soluções padrão foram preparadas com o solvente acetonitrila de grau HPLC obtido de J.T. Baker. Os padrões de estrogênios estrona (E1) (> 98%), 17 β -estradiol (E2) (> 98%) e 17 α -etinilestradiol (EE2) (>98%) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Inicialmente, foram preparadas soluções padrão estoque dos estrogênios em acetonitrila na concentração de 100 a 250 mg L⁻¹. Estas soluções foram armazenadas em congelador à -10°C. A partir destas soluções, foram preparadas as soluções trabalho com 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 mg L⁻¹ para os hormônios E1, E2 e EE2 utilizando água ultrapura (Milli-Q), água superficial ou álcool etílico absoluto. A amostra de água superficial empregada nos experimentos de adsorção foi coletada em novembro de 2019 no Lago Guaíba, em Porto Alegre (coordenada: latitude S 30° 7' 8.645", longitude W51° 52' 0") em uma região bastante urbanizada. Após a coleta, a amostra foi transportada imediatamente para o laboratório, onde foi mantida em temperatura de -5°C até a análise.

Para o preparo da microfibras foi utilizado o polímero PBAT (Ecoflex F Blend C1200), adquirido pela BASF Co., Ltd. O solvente utilizado para dissolver o PBAT foi o 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) 99% (Sigma-Aldrich). Nos experimentos de dessorção foi utilizado álcool etílico absoluto (99,3%) da marca Química Moderna. O carvão ativado comercial utilizado nos experimentos é da marca VETEC.

4.2. Preparo da Microfibras Polimérica

A concentração da solução polimérica e os parâmetros do processo de eletrofiação foram inicialmente baseados no trabalho de SCHEIBEL, 2017²⁰⁰. Após a otimização dos parâmetros, uma solução com concentração de 240 g L⁻¹ de PBAT em 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) 99% foi agitada por 24 h a 45°C utilizando um agitador IKA C-MAG HS 7. Em seguida, a solução foi adicionada a uma seringa de 1 mL (Labor Import 0,45 mm x 13 mm) com uma agulha de 0,4 mm de diâmetro e acoplada a um equipamento de eletrofiação

(Instor – Porto Alegre, Brasil). Por fim, o processamento das soluções foi realizado utilizando os seguintes parâmetros otimizados: +16 kV, -1,5 kV, vazão de 1 mL h⁻¹ e 16 cm de distância entre a agulha e o coletor metálico. As microfibras de PBAT foram preparadas em triplicata, variando-se o volume de solução no preparo de cada material adsorvente (1,5; 1,75 e 2,0 mL).

4.3. Caracterização da Microfibra Polimérica

As caracterizações das microfibras foram realizadas antes e após o processo de lavagem e secagem a temperatura ambiente por 24 h e a 60°C por 02 h, e após o processo de adsorção com secagem a temperatura ambiente. Para determinação da espessura das microfibras foi utilizado um micrômetro eletrônico marca SCHUT modelo filleta com medição de 0-25 mm. A superfície da microfibra foi analisada quanto ao seu caráter hidrofílico/hidrofóbico por meio de medidas de ângulo de contato com a água (WCA), obtidas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em equipamento marca KRUSS modelo DSA 30 utilizando o método da gota séssil. Na superfície do material depositaram-se gotas de água deionizada (3 µL). Foram realizadas três medidas em diferentes posições. As imagens foram digitalizadas no equipamento pelo *software* “*Drop Shape Analysis System*” e posteriormente os ângulos calculados pelo *software* Surftens 4.5.

Para avaliar a interação da microfibra com o meio aquoso, foi determinado o grau de intumescimento (GI) e solubilidade das amostras. Inicialmente, uma massa de ~100 mg de microfibra seca (sem passar pelo processo de lavagem) foi imersa em 25 mL de solução tampão fosfato (PBS, do inglês *Phosphate-Buffered Saline*) em pH = 7,4, por 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h e 48 h. Nos tempos indicados, as amostras foram retiradas da solução PBS, onde o excesso de solução foi eliminado com gaze e determinou-se a massa das amostras antes de retornarem a imersão²⁰¹. Esse processo foi realizado em triplicata. Os cálculos do GI das microfibras foram realizados conforme a Equação 1:

$$GI = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde m_f é a massa da amostra após o tempo de imersão e m_i é a massa da amostra seca.

Para o experimento de solubilidade, uma massa de ~100 mg de microfibras seca (sem passar pelo processo de lavagem) foi imersa em PBS por 48 h a 37°C. Em seguida, a amostra foi seca por 48 h em estufa a 30°C e pesada. Após, a mesma foi colocada em estufa por mais 4 h a 65°C e pesada e por fim, deixada por mais 10 h a 105°C, e pesada novamente²⁰². Esse processo foi realizado em triplicata. Os resultados de solubilidade foram obtidos através da Equação 2:

$$\text{Solubilidade} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

O experimento de hidrofiliidade/hidrofobicidade da microfibras foi realizado para avaliar a afinidade da mesma com os meios polar e apolar. Inicialmente, cerca de duas amostras de 50 mg de microfibras seca (sem passar pelo processo de lavagem) foram colocadas em dois béqueres de 10 mL. Um dos béqueres foi colocado dentro de um frasco contendo água ultrapura e o outro em um frasco com heptano, ambos foram fechados hermeticamente. Após 24 h de exposição aos vapores a temperatura ambiente, as microfibras foram retiradas e pesadas novamente. Esse processo foi realizado em triplicata. O aumento de massa das microfibras foi obtido através da Equação 3.

$$\text{Aumento de massa (\%)} = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a perda de massa e a estabilidade térmica da microfibras. Os termogramas das microfibras foram realizados utilizando um analisador termogravimétrico da marca SHIMADZU modelo TGA-50. A análise foi realizada em atmosfera inerte (N₂) com fluxo de 50 mL min⁻¹, porta amostra de platina, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e entre temperatura ambiente até 700°C.

A determinação da área de superfície foi realizada pelo método do azul de metileno²⁰³. Inicialmente, foi realizada a curva analítica para determinação do azul de metileno por espectrofotometria em comprimento de onda de 664 nm, com padrões

variando de 0,10 a 10,0 mg L⁻¹. Após, foram preparadas soluções de azul de metileno em concentrações variando de 0,1 a 40 mg L⁻¹. Essas soluções foram colocadas em contato com amostras de 30 mg de microfibras secas (sem passar pelo processo de lavagem), onde ficaram sob 110 rpm de agitação por 48 h a 25°C, utilizando um equipamento de agitação em orbital Modelo CT-712.2 da CIENTEC. Após, as absorbâncias das soluções resultantes foram medidas em um espectrofotômetro UV-Vis da marca SHIMADZU modelo UV-1800 com duplo feixe e as concentrações determinadas utilizando a curva analítica. Os resultados experimentais foram tratados utilizando os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips. O valor de Q_{max} da isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi utilizado e aplicado na Equação 4. Conhecendo Q_{max} (convertendo em mol g⁻¹) e sabendo σ (área ocupada por uma molécula de azul de metileno adsorvida na superfície do sólido) (197,2 Å²), a área de superfície da microfibras (A), dada em m² por grama de microfibras (área específica), será expressa pela Equação, onde NA é o número de Avogadro.

$$A = Q_{max} \times NA \times \sigma \quad (4)$$

Para efeito de comparação, também foi determinada a área de superfície através de uma isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da microfibras. As análises foram realizadas no ponto de ebulição de nitrogênio líquido (77 K), usando um analisador de superfície marca QUANTACHROME modelo Nova 1200e. Anteriormente, a amostra foi desgaseificada por 12 h a 100°C, sob vácuo <3 mmHg. A área de superfície foi avaliada usando o método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller).

As propriedades mecânicas dinâmicas da microfibras de PBAT foram estudadas utilizando um analisador mecânico dinâmico da marca NETZSCH modelo Artemis DMA 242E em modo de tensão. As varreduras de temperatura variaram de -80°C a 35°C a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, frequência de 1 Hz, deformação de amplitude de 90 µm e atmosfera oxidante. Os módulos de armazenamento de energia (E') e de perda de energia (E'') da amostra e o fator de perda $\tan \delta$ (E''/E') foram medidos em função da temperatura. As amostras foram analisadas com as dimensões de 15 x 0,341 x 6,650 mm.

Para analisar a estrutura química da microfibras de PBAT foi utilizada a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR, do inglês

Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Os espectros foram obtidos em um equipamento da marca SHIMADZU modelo IR Prestige 21, no modo de refletância total atenuada entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , utilizando 15 varreduras em resolução de 2 cm^{-1} .

A morfologia da superfície da microfibrilha de PBAT foi analisada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) utilizando um microscópio da marca JEOL modelo JSM 6060, operando entre 10 a 15 kV. Todas as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica. O estudo das distribuições de frequência em função do diâmetro da microfibrilha foi realizado a partir de 100 medições de fibras utilizando o software *Image J* (*National Institutes of Health*, Bethesda, MD, USA) em três diferentes imagens de SEM para cada amostra, sempre calibrando com a escala das micrografias. Também, foi utilizado um microscópio de força atômica marca SHIMADZU e modelo SPM-9700 em modo não-contato para a análise da morfologia da microfibrilha de PBAT.

4.4. Estudos de Adsorção

4.4.1. Otimização dos Principais Parâmetros de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema de batelada para estudar a capacidade de adsorção da microfibrilha polimérica preparada na remoção dos compostos E1, E2 e EE2 em solução aquosa. Inicialmente, os parâmetros de espessura da microfibrilha, concentração dos hormônios e tempo de contato foram avaliados. Para os experimentos de otimização da espessura, foram deixados em contato 30 mg de adsorvente com 5 mL de solução mista contendo $1,5\text{ mg L}^{-1}$ de cada um dos hormônios E1, E2 e EE2. Para os estudos de adsorção variando as concentrações dos hormônios E1, E2 e EE2 foram empregados 30 mg de microfibrilha de PBAT e 5 mL de solução mista contendo 1,0; 1,5; 2,0 e $5,0\text{ mg L}^{-1}$ de cada um dos compostos. Os experimentos de cinética foram feitos com 5 mL de soluções mistas contendo de 1,5 e $5,0\text{ mg L}^{-1}$ de E1, E2 e EE2, mantendo uma massa de 30 mg de microfibrilha de PBAT. As soluções foram agitadas em diferentes tempos que variaram de 15 min a 24 h. Os resultados experimentais foram tratados com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo cinético de ordem

geral. Nos experimentos para realização das isotermas de adsorção, as concentrações das soluções mistas dos hormônios E1, E2 e EE2 foram de 1,0 a 5,0 mg L⁻¹ e a massa de adsorvente permaneceu constante em 30 mg. Os resultados experimentais foram tratados utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Em todos os experimentos foram realizados brancos contendo 30 mg de microfibras com 5 mL de água ultrapura e teste controle contendo 5 mL de solução mista padrão dos hormônios E1, E2 e EE2. As soluções foram agitadas a 110 rpm durante 24 h a 25°C, utilizando um sistema de agitação em orbital. Após, as soluções foram filtradas com membranas de nitrato de celulose de 0,45 µm da marca Unifil. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Os hormônios em solução foram quantificados pela técnica de cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High performance liquid chromatography*) com detector DAD (do inglês *Diodo Array Detector*) (HPLC-DAD). As concentrações dos hormônios E1, E2 e EE2 foram calculadas utilizando as curvas analíticas por padronização externa e o percentual de remoção foi calculado com o auxílio da equação abaixo.

$$\% \text{ Remoção} = 100 \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (5)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de hormônios (mg L⁻¹) em contato com a membrana; C_f é a concentração de hormônios (mg L⁻¹) depois do processo de adsorção.

Para ajustar os dados experimentais de cinética e equilíbrio de adsorção, os modelos foram ajustados empregando um método não linear, com interações sucessivas calculadas pelo método de Levenberg-Marquardt e também interações calculadas pelo método Simplex, com base na capacidade de ajuste não linear do *software* Microcal Origin¹⁵¹. Os dados experimentais, também foram avaliados utilizando o coeficiente de determinação (R^2), o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}), a função estatística Qui-quadrado (X^2) e uma função de erro (F_{erro})^{151,152} (**Tabela 4**). A função Qui-quadrado é a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os dados previstos teoricamente dos modelos. Sendo assim, se os dados do modelo forem semelhantes aos dados experimentais, X^2 será um número pequeno e vice-versa²⁰⁴. A função de erro (F_{erro}) mede a

diferença entre a quantidade teórica de estrogênio removido pelo adsorvente e a quantidade real de estrogênio medido experimentalmente.

Tabela 4. Parâmetros de avaliação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

Parâmetro	Equação
R^2	$R^2 = \left(\frac{\sum_n^i (\bar{q}_i, \text{exp} - q_i, \text{exp})^2 - \sum_n^i (q_i, \text{exp} - q_i, \text{mod elo})^2}{\sum_n^i (\bar{q}_i, \text{exp} - q_i, \text{exp})^2} \right)$
R_{ajd}^2	$R_{ajd}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right)$
X^2	$X^2 = \sum \frac{(q_{i, \text{exp}} - q_{i, \text{mod elo}})^2}{q_{i, \text{mod elo}}}$
F_{erro}	$F_{erro} (\%) = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_i, \text{exp} - q_i, \text{mod elo})^2}$

Onde $q_{i, \text{modelo}}$ é cada valor teórico de q previsto pelo modelo, $q_{i, \text{exp}}$ é cada valor de q medido experimentalmente, $q_{i, \text{exp}}$ é o q médio medido experimentalmente, n é o número de experimentos realizados, e p é o número de parâmetros do modelo ajustado^{151,205,206}.

4.4.2. Estudo de Saturação da Microfibra de PBAT

Os experimentos de saturação da microfibra foram realizados conforme *Seção 4.4.1*. No entanto, após cada teste de adsorção as microfibras foram secas utilizando gaze e novamente colocadas em contato com soluções mistas em concentração de cada um dos hormônios de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ em água ultrapura ou água superficial. Também, foram realizados brancos adicionando 30 mg de microfibra em 5 mL de água ultrapura ou água superficial. Juntamente, foram feitos testes controle contendo 5 mL de solução mista padrão dos hormônios E1, E2 e EE2 nas concentrações de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ em água ultrapura ou água superficial. Foram realizados cinco ciclos de adsorção. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.4.3. Estudo de Adsorção/Dessorção dos EDC em Microfibra de PBAT

Para os experimentos de adsorção e dessorção, as adsorções nas microfibras foram realizadas conforme descrito na *Seção 4.4.1* empregando soluções mistas nas concentrações de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ de E1, E2 e EE2. Em seguida, para a realização da dessorção dos hormônios adsorvidos, as microfibras foram secas com gaze e colocadas em agitação com água ultrapura ou álcool etílico absoluto. Também, foram realizados brancos adicionando 30 mg de microfibra em 5 mL de água ultrapura, água superficial e álcool etílico absoluto. Juntamente, foram feitos testes controle com 5 mL de solução mista padrão dos hormônios E1, E2 e EE2 nas concentrações de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ em água ultrapura ou água superficial. Após, as mesmas foram filtradas, armazenadas e analisadas conforme descrito previamente. Foram realizados cinco ciclos de adsorção/dessorção. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.4.4. Estudo de Adsorção dos EDC em Carvão Ativado

Para efeito de comparação com a microfibra preparada, foram realizados experimentos de adsorção com carvão ativado. Esses experimentos foram realizados em triplicata por meio do contato de 30 mg de carvão ativado com 5 mL de soluções mistas de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ de E1, E2 e EE2, respectivamente. Também, foram realizados brancos adicionando 30 mg de carvão ativado em 5 mL de água ultrapura e testes controle com 5 mL de solução mista padrão dos hormônios nas concentrações de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹. Após, as soluções foram colocadas em agitação, filtradas, armazenadas e determinadas as concentrações dos hormônios conforme descrito anteriormente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4.4.5. Determinação da Concentração dos EDC

Todas as amostras foram analisadas por HPLC-DAD, utilizando um equipamento AGILENT modelo 1200 Infinity, equipado com coluna Nova-Pak C18 de 60Å (4 µm x 3,9 mm x 150 mm). A separação cromatográfica utilizou como fase móvel a mistura de solventes de água ultrapura (A) e acetonitrila (B), no modo isocrático empregando 55% de A e 45% de B por 20 min. Os seguintes parâmetros de análise foram empregados: 20 µL de

injeção de amostra, temperatura da coluna de 20°C, comprimento de onda de 230 nm e fluxo de fase móvel de 0,6 mL min⁻¹.

O método de análise foi avaliado considerando os seguintes parâmetros de mérito: (i) faixa linear de trabalho; (ii) limite de detecção (LOD) e (iii) limite de quantificação (LOQ), por meio de curva analítica com padronização externa com as concentrações de 0,15; 0,35; 0,50; 0,75, 1,0; 1,25; 1,50, 1,75 e 2,0 mg L⁻¹ de cada um dos hormônios E1, E2 e EE2 em água ultrapura, conforme procedimento descrito pelo INMETRO²⁰⁷. Também, foram realizadas curvas de calibração para os hormônios estudado em amostra água superficial e álcool etílico absoluto com concentrações de 0,05; 0,15; 0,25; 0,50; 0,75, 1,0; 1,25 e 1,50 mg L⁻¹. O LOD e LOQ foram calculados através da razão sinal/ruído (S/R). Foi considerado como LOD do método a razão S/R igual a 3 e LOQ do método a razão S/R igual a 10.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Obtenção da Microfibra de PBAT

Para o processamento das soluções descritas na *Seção 4.2*, inicialmente foram realizados testes variando a vazão da solução e mantendo constantes os demais parâmetros. Os testes foram realizados com uma tensão elétrica de +16 kV, -1,5 kV e uma distância entre a agulha e o coletor em 16 cm. Na **Tabela 5** e **Figura 9** estão apresentados os valores testados para a vazão e os resultados obtidos.

Tabela 5. Otimização da vazão da solução no processo de eletrofiação.

Vazão (mL h ⁻¹)	Resultados
0,89	Formação de microfibras
0,90	Formação de microfibras com <i>beads</i>
0,91	Formação de microfibras
0,93	Formação de microfibras e alguns <i>beads</i>
0,95	Formação de microfibras, não ocorreu à formação de <i>beads</i>
1,0	Formação de microfibras, não ocorreu à formação de <i>beads</i>
1,5	Microfibras e formação de <i>beads</i>

Nos testes para determinação da vazão ideal de solução, foi observado que a medida que aumenta a vazão aparentemente ocorre o aumento no diâmetro da microfibra. Isso ocorre devido ao fato que a vazão influencia a quantidade de solução transferida ao coletor. Consequentemente, a vazão modifica o diâmetro das microfibras. Com um valor de 1,5 mL h⁻¹ foi observado a formação de *beads* na microfibra, isso provavelmente ocorreu devido ao fato de que uma vazão maior não oferece tempo suficiente para evaporação do solvente, ocasionando microfibras com *beads*^{180-182,202}. *Beads* são gotas nas fibras devido à instabilidade no rompimento da mesma que fica presa na ponta da agulha, dependente da concentração do polímero e composição do solvente^{81,200,208}. Os experimentos demonstram que a vazão entre 0,95 a 1,0 mL L⁻¹ apresentaram a formação de microfibras sem a

presença de *beads*. Portanto, a vazão de $1,0 \text{ mL L}^{-1}$ foi definida para a produção das microfibras utilizadas nos estudos de adsorção.

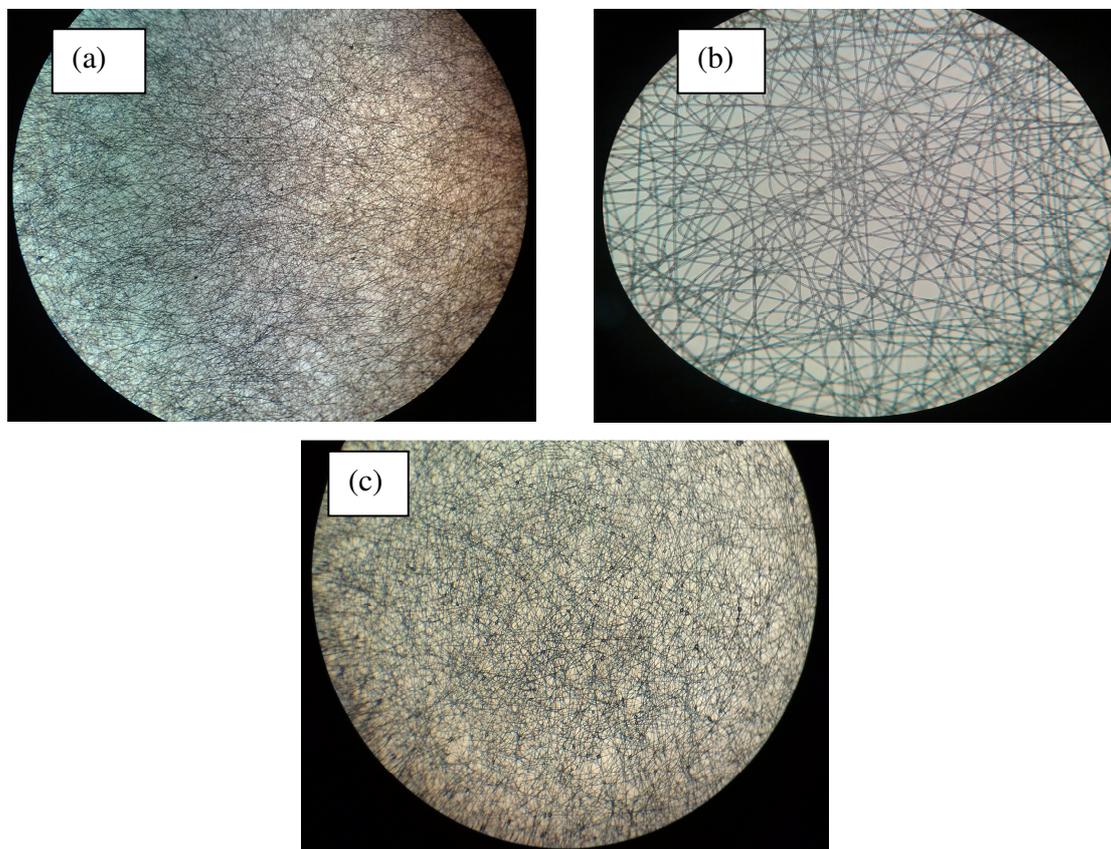


Figura 9. Fotomicrografias obtidas no microscópio óptico das microfibras produzidas com vazão de $0,89 \text{ mL h}^{-1}$ (a), vazão de 1 mL h^{-1} (b) e vazão de $1,5 \text{ mL h}^{-1}$ (c).

Na **Tabela 6** e **Figura 10** estão apresentados os resultados obtidos para a variação da tensão elétrica. Os parâmetros de vazão e distância entre a agulha e coletor foram mantidos em 1 mL h^{-1} e 16 cm , respectivamente. Inicialmente com a tensão em $+13 \text{ kV}$ não foi observado a formação efetiva de microfibras. Com uma tensão abaixo do ideal, as forças eletrostáticas não são fortes o suficiente para superar a tensão superficial da solução. A medida que a tensão elétrica aumenta a superfície da gota se alonga, essa gota é conhecida como cone de Taylor. O valor de tensão elétrica que obteve os melhores resultados foi em $+16 \text{ kV}$, sendo esta definida para a produção das microfibras de PBAT.

Tabela 6. Otimização da tensão aplicada no processo de eletrospiação.

Tensão aplicada (kV)	Resultados
+13,0; -1,5	Não ocorreu a eletrospiação, observou-se o lançamento de <i>beads</i> e entupimento na agulha
+14,3; -1,5	Início do processo de eletrospiação, mas observou-se a formação de <i>beads</i>
+15,0; -1,5	Formação de microfibras com <i>beads</i>
+16,0; -1,5	Formação de microfibras sem a formação de <i>beads</i>
+16,5; -1,5	Formação de microfibras sem a formação de <i>beads</i>
+18,0; -1,5	Formação de microfibras aparentemente de menor diâmetro
+20,0; -1,5	Formação de <i>electrospray</i>

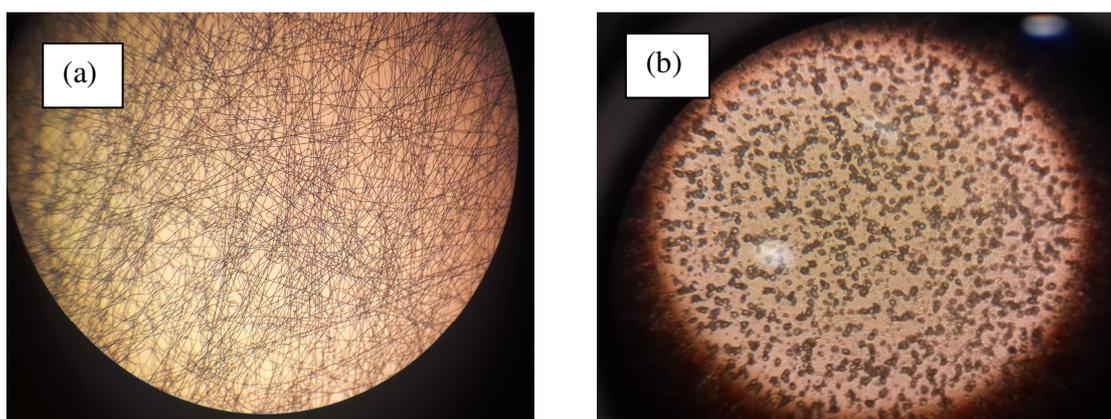


Figura 10. Fotomicrografias obtidas no microscópio óptico das microfibras produzidas com tensão elétrica de +16 kV (a) e +20 kV (b).

Na **Tabela 7** e **Figura 11** estão apresentados os resultados obtidos para a variação da distância entre a ponta da agulha e o coletor. Os parâmetros de vazão e tensão elétrica foram mantidos constante em 1 mL h^{-1} e +16 kV, -1,5 kV, respectivamente. A distância em torno de 16 cm proporcionou os melhores resultados. Em distâncias muito curtas pode não ocorrer a evaporação total do solvente, resultando em *beads* na estrutura da fibra polimérica^{184,200}. Na distância de 18 cm, foi observado a perda de material fora do coletor, pois em distâncias maiores o jato polimérico pode sofrer menor efeito do campo elétrico e

não chegar ao coletor^{182,198}. Diante dos resultados encontrados, a distância de 16 cm entre a ponta da agulha e o coletor foi definida para a produção das microfibras.

Tabela 7. Otimização da distância da agulha ao coletor no processo de eletrofiação.

Distância (cm)	Resultados
15	Observou-se a formação de <i>beads</i>
16	Sem ou menor formação de <i>beads</i>
17	Menor formação de <i>beads</i>
18	Perda de material fora do coletor

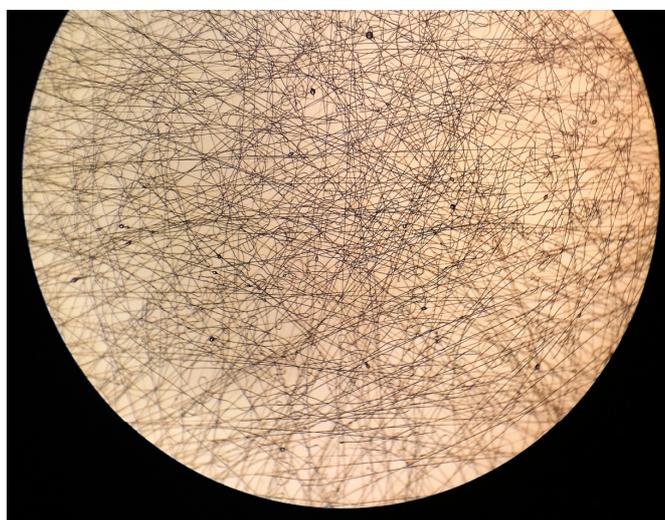


Figura 11. Fotomicrografia obtida no microscópio óptico com a distância de 16 cm entre a ponta da agulha e o coletor.

Na **Tabela 8** e **Figura 12** estão apresentados os resultados obtidos para a variação da concentração de PBAT em 2,2,2-trifluoroetanol (TFE). Os parâmetros de eletrofiação foram: vazão de 1 mL h⁻¹, tensão elétrica de +16 kV, -1,5 kV e distância de 16 cm entre a ponta da agulha e o coletor. Conforme foi observado, na concentração de 160 g L⁻¹, ocorreu a ruptura do jato polimérico no capilar e conseqüentemente a formação de um *electrospray*. Nos testes com 200 e 240 g L⁻¹, foram obtidas microfibras entrelaçadas sem a formação de *beads*. Com uma concentração de 300 g L⁻¹, ocorreu o entupimento do capilar e a não

formação do jato na eletrofiação^{184,200}. Para a produção das microfibras de PBAT, foi definida a concentração de 240 g L⁻¹ para a solução polimérica.

Tabela 8. Otimização da concentração da solução de PBAT.

Concentração (g L ⁻¹)	Resultados
160	Formação de <i>electrospray</i> e partículas de polímero são formadas ao invés de fibras
200	Formação de fibras com <i>beads</i>
240	Formação de fibras sem <i>beads</i>
300	Entupimento frequente da agulha

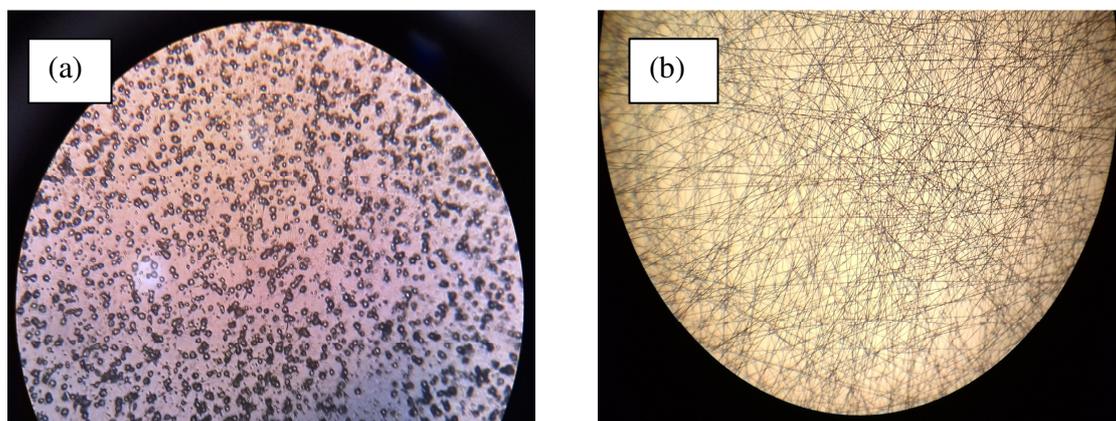


Figura 12. Fotomicrografias obtidas no microscópio óptico obtidas com as concentrações de 160 g L⁻¹ (a) e 240 g L⁻¹ (b).

A viscosidade da solução tem grande influência sobre a morfologia das fibras, sendo que a tensão superficial determina o aparecimento de *beads* ao longo do comprimento da fibra. Se a concentração e viscosidade da solução forem muito abaixo do ideal, pode ocorrer a formação do *electrospray*, que é a formação de gotas sem conexão entre as mesmas devido à instabilidade Rayleigh. Isso ocorre pelo fato de que soluções de baixa viscosidade apresentam um grau de emaranhamento das cadeias poliméricas pequeno, ocorrendo uma instabilidade na extremidade do jato, causando um espalhamento eletrostático (*electrospray* ou *electrospraying*) e não a eletrofiação. Ao invés da formação das fibras e obtenção de uma membrana resistente, é obtida partículas esféricas ou

microfibras com *beads*^{72,200,205}. Portanto, a solução deve possuir uma concentração mínima, suficiente para que ocorra a formação de um entrelaçamento das cadeias poliméricas e a formação do jato polimérico. No entanto, deve-se tomar cuidado com a concentração do polímero, pois soluções muito viscosas resultam em um diâmetro final maior que pode ser indesejado nas fibras^{70,200,208}. Também, quando a viscosidade é muito alta, a solução pode secar na ponta da agulha antes de iniciar a eletrofiação^{200,208,209}.

Diante destes aspectos, foram definidos como parâmetros de eletrofiação a tensão elétrica de +16 kV, vazão de 1 mL h⁻¹ e distância de 16 cm. A concentração da solução de PBAT foi definida em 240 mg L⁻¹. Esses valores são similares aos empregados no trabalho de SCHEIBEL, 2017²⁰⁰. Com estes parâmetros, o último fator avaliado foi o volume de solução polimérica empregada para a preparação das microfibras. Foram testados volumes de soluções de 1,50; 1,75 e 2 mL, as fotomicrografias obtidas no microscópio óptico estão apresentadas na **Figura 13**. Conforme pode ser observado, o volume de 1,50 mL apresentou fibras aleatórias, interconectadas em formato de teia. Sendo assim, os testes de adsorção foram feitos com membranas preparadas com 1,50 mL de solução polimérica.

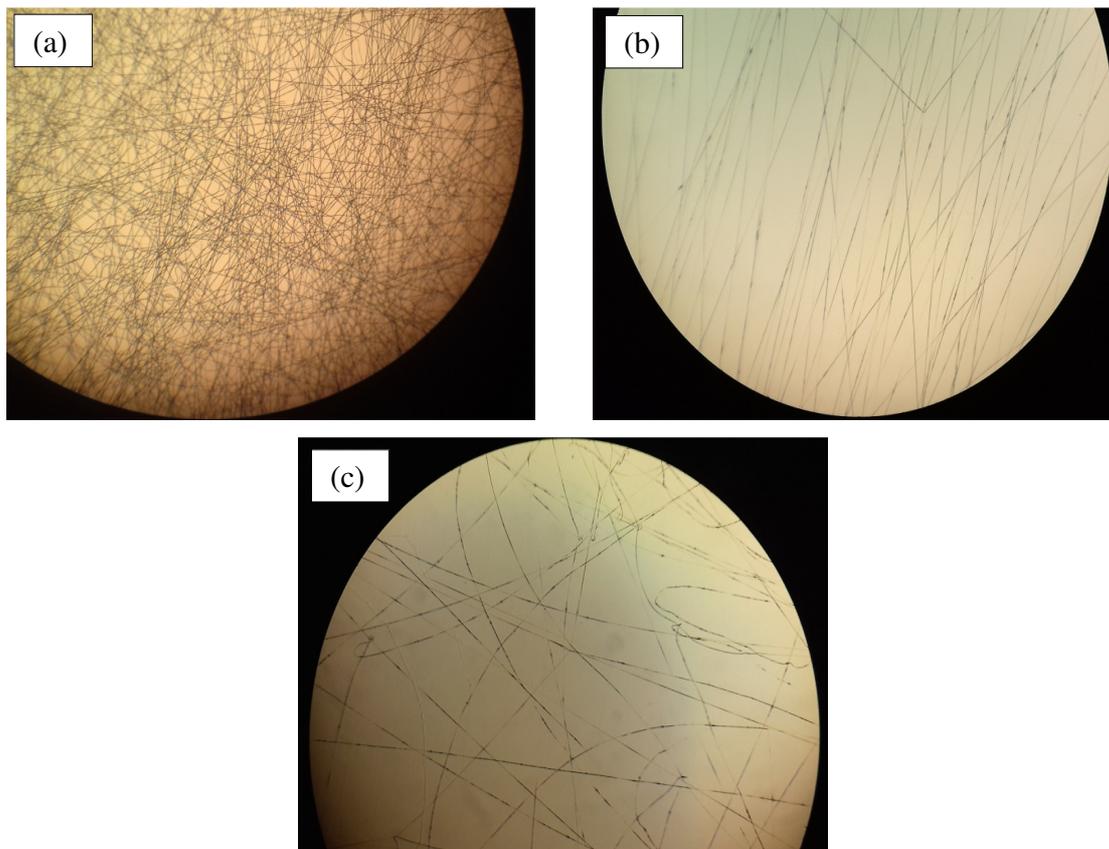


Figura 13. Fotomicrografias obtidas no microscópio óptico das microfibras de PBAT confeccionadas com 1,50 mL de solução (a); 1,75 mL (b) e 2 mL (c).

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MICROFIBRAS POLIMÉRICAS

5.2.1. Análise de Ângulo de Contato (WCA)

Na presente investigação, não foi possível a obtenção do ângulo de contato da microfibras polimérica de PBAT. Em todas as amostras ocorreu rápida absorção das gotas de água em vários pontos da amostra. Sendo assim, as microfibras de PBAT apresentaram molhamento completo e uma superfície hidrofílica. No trabalho de SCHEIBEL, 2017²⁰⁰, foram obtidos filmes de PBAT por eletrofição com ângulo de contato com a gota de água de $127,5 \pm 1,2$ indicando uma superfície hidrofóbica. Nos estudos de ZEHETMEYER, 2016²¹⁰, as microfibras de PBAT apresentaram ângulo de contato com a gota de água de $131,9 \pm 2,2$ indicando uma superfície hidrofóbica. No entanto, no trabalho de NECTOUX,

2019²¹¹ foram obtidos resultados similares ao presente trabalho com membranas poliméricas de PBAT produzidas por eletrofiação. Provavelmente diferenças como o diâmetro das fibras, rugosidade e espessura dos materiais tenham contribuído para essa diferença entre os resultados.

5.2.2. Grau de Intumescimento, Análise de Solubilidade e Teste de Hidrofilicidade/Hidrofobicidade

A **Figura 14** mostra o grau de intumescimento para a microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem. Os resultados experimentais apresentaram um grau de intumescimento (GI) de $339 \pm 16\%$ após 30 min. de imersão na solução de PBS, e manteve-se constante até 48 h de observação. Resultados similares foram encontrados nos estudos de MACHADO, 2015²¹² e SCHEIBEL, 2017²⁰⁰. A matriz polimérica é preservada em contato com a água, sendo que as imagens de SEM apresentadas na *Seção 5.2.7* demonstram que as microfibras não são degradadas após o processo de lavagem e secagem e após experimento de adsorção. No entanto, ocorre aumento no diâmetro médio das fibras após o processo de lavagem com água ultrapura e secagem. Esse aumento pode indicar que a superfície hidrofílica da microfibras de PBAT favorece a entrada de moléculas de água entre e no interior das microfibras, ocorrendo o intumescimento da mesma.

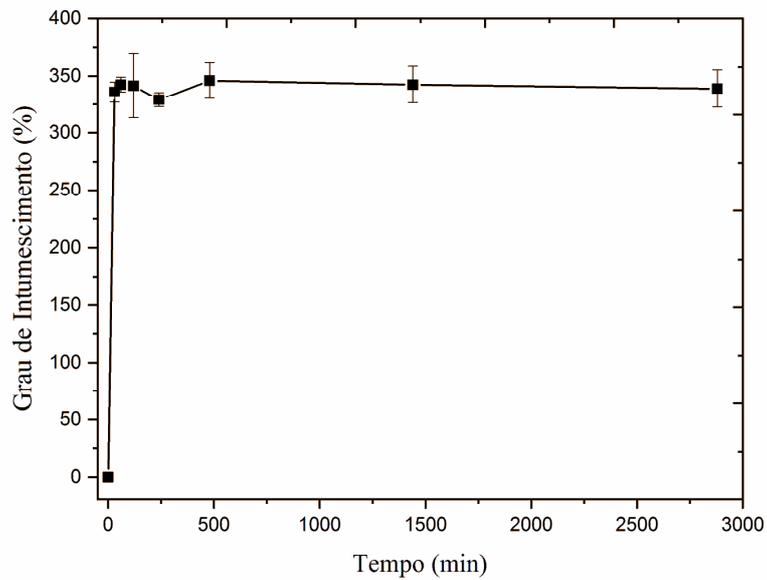


Figura 14. Grau de intumescimento da microfibrilha de PBAT em tampão PBS durante a análise de 48 h.

A **Figura 15** apresenta os resultados obtidos no experimento de solubilidade com a microfibrilha de PBAT sem o processo de lavagem e secagem. Observou-se um aumento da massa em relação à massa inicial da microfibrilha. Isto demonstra que não ocorreu perda de massa da microfibrilha por solubilidade. Este resultado é importante para o processo de adsorção, pois demonstra que as microfibrilhas de PBAT apresentam estabilidade em meio aquoso.

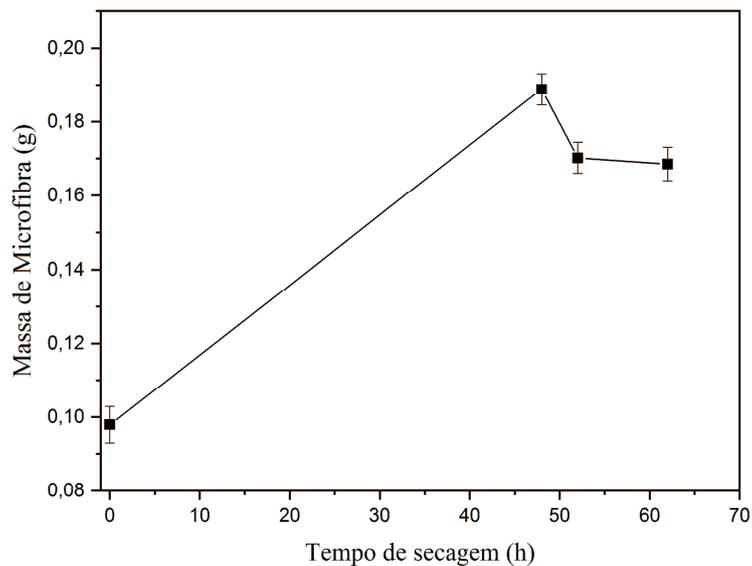


Figura 15. Experimento de solubilidade da microfibras de PBAT em tampão PBS.

A **Figura 16** apresenta os resultados do experimento de hidrofiliabilidade/hidrofobicidade na microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem. Após 24 h de exposição, os resultados demonstram que a microfibras aumentou em aproximadamente oito vezes a sua massa quando exposta à água em comparação à exposição pelo heptano. Este resultado demonstra que a microfibras de PBAT tem preferencialmente afinidade por solventes polares.

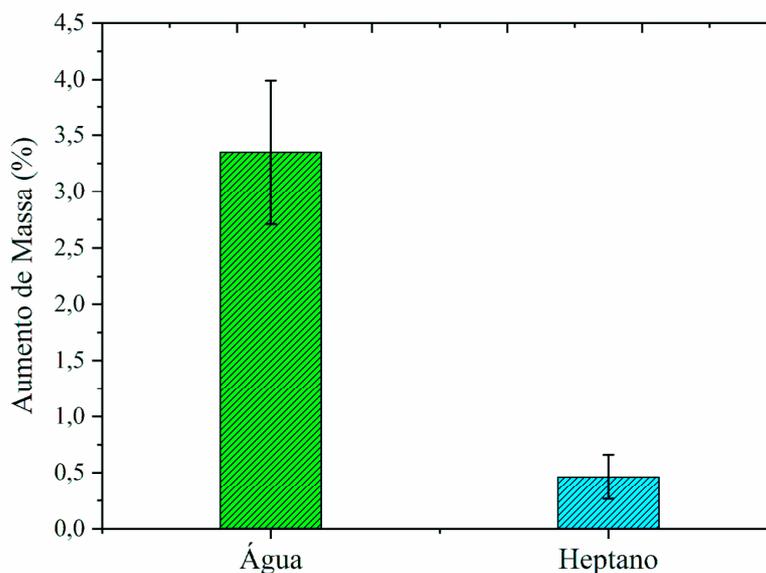


Figura 16. Experimento de Hidrofilicidade/Hidrofobicidade da microfibras de PBAT.

5.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação do PBAT ocorre através da quebra e/ou separação dos grupos éster e cisão da cadeia principal das ligações (C-O) e (C-C) da estrutura do polímero²¹³. A **Figura 17** apresenta a análise termogravimétrica (TGA) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) para as microfibras de PBAT com e sem o processo de lavagem e secagem e após experimento de adsorção. Todos os termogramas das microfibras apresentaram apenas uma etapa de degradação térmica. A degradação térmica tem início em aproximadamente 393°C com término em 440°C, com perda de massa em torno de 90% e temperatura máxima de degradação entre 425 a 428°C. A elevada estabilidade térmica da microfibras em comparação a outros polímeros biodegradáveis é devido à presença de anéis aromáticos na estrutura química do PBAT²¹⁴. Essa estabilidade térmica confere à capacidade de aplicações em temperaturas elevadas.

Resultados similares foram obtidos no trabalho de ZEHETMEYER, 2016²¹⁰ para microfibras de PBAT obtidas por eletrofiação. No trabalho de XIANG *et al.*, 2020²¹⁵ foi realizado um estudo de degradação térmica do polímero PBAT. Nesse estudo, foi observado o início da degradação térmica em 363,8°C e degradação máxima em 420,1°C,

sendo valores um pouco abaixo dos obtidos no presente trabalho. WANG *et al.*, 2019²¹⁶, também obteve valores abaixo dos apresentados neste trabalho, com início de degradação térmica em 381,0°C e degradação máxima de 422,7°C. Os resultados de TGA demonstram que não houve alteração significativa no comportamento térmico das microfibras de PBAT, indicando que não ocorreu hidrólise ou degradação da matriz polimérica devido ao processo de lavagem e secagem e após o experimento de adsorção.

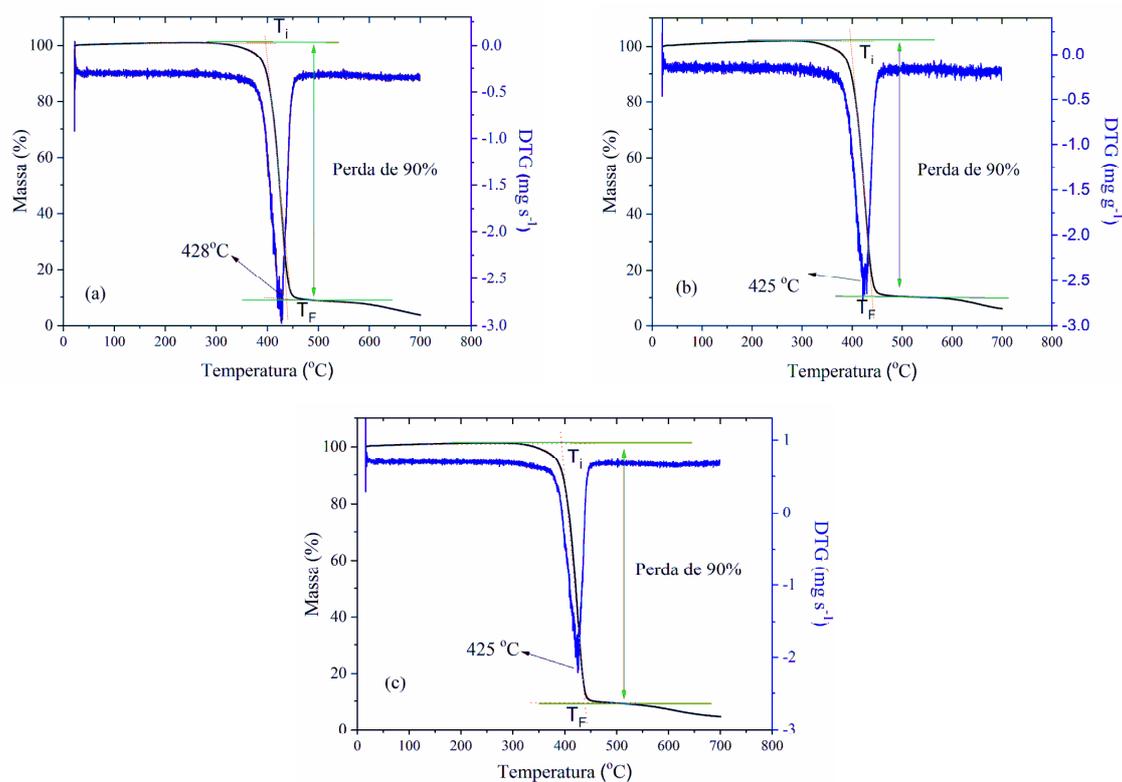


Figura 17. Curvas de TG (—) e DTG (—) para as microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem (a), após o processo de lavagem e secagem (b) e após experimento de adsorção (c). Medidas realizadas sob atmosfera inerte de N₂.

5.2.4. Determinação da Área de Superfície

Uma elevada área de superfície pode facilitar a adsorção de contaminantes pelo adsorvente em meio aquoso^{23,189-196}. A determinação da área de superfície do adsorvente de PBAT foi realizada pelos métodos do azul de metileno e BET. Para o método do azul de

metileno, os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram de Langmuir ($R^2 = 0,9795$) e Sips ($R^2 = 0,9873$). Por meio das isotermas de adsorção (**Figura 18**) foi possível obter o valor de Q_{max} (máximo de adsorção) e aplicar na Equação 4. Foi obtida uma área de superfície do material adsorvente de $3,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ utilizando o Q_{max} obtido no modelo de Langmuir e $3,84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ utilizando o Q_{max} obtido no modelo de Sips.

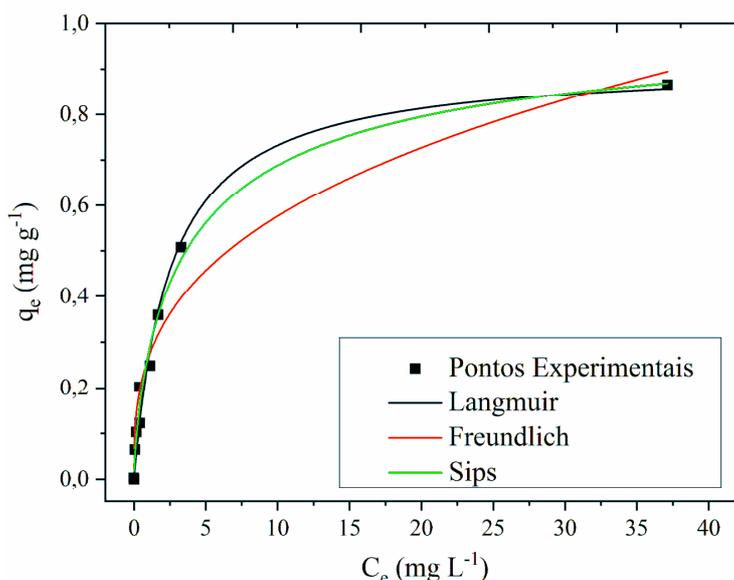


Figura 18. Isoterma de adsorção de azul de metileno com a microfibras de PBAT.

Utilizando o método BET, a área de superfície foi de $2,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Apesar da diferença entre os resultados, ambos demonstram que a microfibras de PBAT apresenta baixa área de superfície. No entanto, essa característica não prejudicou a elevada capacidade de remoção dos hormônios E1, E2 e EE2, conforme será apresentado na *Seção 5.4*. PONGPRAYOON *et al*, 2017²¹⁷ produziu microfibras de poliácridonitrila pela técnica de eletrofiação, obtendo uma área de superfície de $397,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. TOPUZ *et al*, 2019²¹⁸ sintetizou um polímero a partir de tetrafluorotereftalonitrilo e 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobisindano. Esse polímero foi eletrofiado obtendo microfibras com área de superfície de $768 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Em ambos os trabalhos, o coletor no sistema de eletrofiação era cilíndrico e rotacional, produzindo microfibras alinhadas. No presente trabalho, as microfibras foram obtidas de maneira aleatória por um coletor estático. Possivelmente essa diferença entre as áreas superficiais seja devido às diferenças nos processos de produção.

5.2.5. Propriedades Mecânicas

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada para investigar as características viscoelásticas das microfibras de PBAT e obter informações sobre os mecanismos de relaxação que podem ser correlacionados com a dinâmica e a microestrutura do material. A evolução do módulo de armazenamento de energia (E'), o módulo de perda de energia (E'') e o fator de perda de energia ($\tan \delta$) das microfibras de PBAT são mostrados nas **Figuras 19a-c**. A **Figura 19a** apresenta o fator de perda da microfibra, sendo que a temperatura de transição vítrea (T_g , do inglês *glass transition temperature*) de materiais poliméricos pode ser determinada pelo pico máximo. Essa transição ocorre por meio do alcance de energia suficiente para superar a energia de rotação de ligações químicas na cadeia polimérica^{210,219,220}. No caso do PBAT, a alta magnitude em $\tan \delta$ está relacionada à mobilidade do segmento de poli (butilenos adipato)^{210,221}.

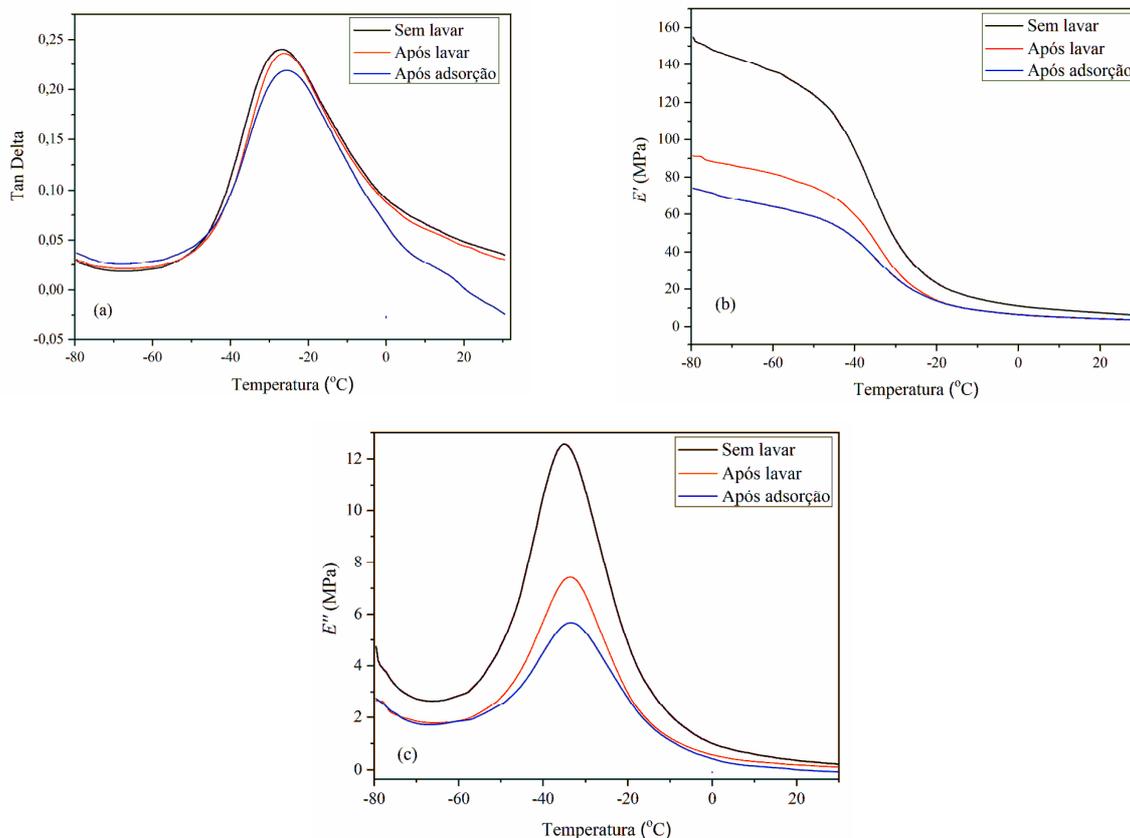


Figura 19. Curvas do fator de perda ($\tan \delta$) (a) e dos módulos de armazenamento (E') (b) e de perda (E'') (c).

Podem-se observar na **Tabela 9** as temperaturas de T_g das microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem, após o processo de lavagem e secagem e após o processo de adsorção, a qual corresponde à temperatura em que as microfibras de PBAT passam de um estado relativamente rígido para um estado de mobilidade^{210,219,220}. De acordo com os valores descritos é possível verificar que não houve diferença significativa entre as microfibras de PBAT. O módulo de armazenamento de energia (E') representa a resposta elástica que o material obtém no ensaio, isso está ligado ao fato de que quanto maior o módulo de armazenamento de energia do material, maior seu módulo elástico²²².

Tabela 9. Temperaturas médias de transição vítrea por $\tan \delta$ para as microfibras de PBAT.

Amostra	T_g (°C)
Microfibra de PBAT sem lavagem e secagem	-26,92
Microfibra de PBAT com lavagem e secagem	-26,52
Microfibra de PBAT após adsorção	-25,74

Pela **Tabela 10** e **Figura 19b** é possível observar que a microfibra sem o processo de lavagem e secagem obteve temperatura máxima em -79°C , com valor de E' igual a 155 MPa. A microfibra após processo de lavagem e secagem apresentou temperatura máxima de -78°C , com valor de E' de 91 MPa, sendo uma queda de 41% no valor do módulo. A microfibra após o processo de adsorção com os hormônios (E1, E2 e EE2) apresentou temperatura máxima de -79°C e valor de E' de 74 MPa, sendo uma queda de 52% em relação a amostra sem processo de lavagem e secagem e 19% em comparação a amostra após o processo de lavagem e secagem. A redução desse parâmetro indica uma maior mobilidade das microfibras no adsorvente²²³. Logo, essa redução provavelmente ocorreu pelo fato de que as microfibras que passaram pelo processo de lavagem e secagem e a microfibra que passou pelo processo de adsorção sendo mergulhada em solução aquosa dos hormônios E1, E2 e EE2, sofreram algum tipo de mudança na interação entre as cadeias poliméricas. Os resultados de SEM na *Seção 5.2.7*, demonstram que os diâmetros médios das microfibras sofreram aumento após esses processos, possivelmente criando um espaçamento entre as microfibras e diminuindo o contato entre as mesmas. Quanto menor a interação entre as microfibras, menor energia necessária para movimentação das mesmas, portanto, menor será o valor de E' ²¹⁰.

Tabela 10. Valores de módulo de armazenamento (E') em determinadas temperaturas para as amostras de microfibra de PBAT.

Amostra	Temperatura (°C)	E' (MPa)
Microfibra de PBAT sem secagem	-79	155
Microfibra de PBAT seco	-78	91
Microfibra de PBAT após adsorção	-79	74

As microfibras também apresentaram uma redução no módulo de perda de energia (E''). O módulo de perda de energia (E'') está associado ao comportamento viscoso do material, sendo que o mesmo deforma sob tensão, mas não retorna ao seu estado inicial. Sendo que quanto maior o seu valor, maior será a capacidade do material de dissipar energia mecânica. Portanto, o material gasta energia que foi aplicada para esta tensão. O módulo de perda irá diminuir em função da dissipação de energia no sistema, reduzindo assim a componente viscosa do material^{210,219,222}. Desse modo, quanto maior o valor de E'' , mais flexível será o material^{219,222}.

Na **Tabela 11** e **Figura 19c** estão apresentadas as curvas de módulo de perda de energia (E'') das microfibras de PBAT. Observando os resultados dos módulos de E' e E'' , observa-se concordância, pois quanto menos o material armazena energia, o mesmo irá dissipar menos energia. O adsorvente após o processo de secagem teve redução de 41% e após processo adsorção houve redução de 56% no módulo de perda de energia (E''). Esses resultados também podem ser explicados pelo fato da amostra ser lavada antes do processo de secagem e sofre o processo de adsorção em solução aquosa, conforme descrito acima. Deste modo, os resultados e E' e E'' , demonstram que as microfibras de PBAT perdem flexibilidade em contato com soluções aquosas.

Tabela 11. Valores de módulo de perda de energia (E'') em determinada temperatura para a microfibra de PBAT.

Amostra	Temperatura (°C)	E'' (MPa)
Adsorvente PBAT sem secagem	-35,0	12,6
Adsorvente PBAT seco	-33,7	7,4
Adsorvente PBAT após adsorção	-33,3	5,6

Comparando os valores de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e a transição vítrea (T_g) das microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem com os valores nas microfibras obtidas por eletrofiação por ZEHETMEYER, 2016²¹⁰. Observa-se que os valores obtidos para os módulos E' e E'' são muito inferiores. No caso da T_g , o valor de -22°C obtido por Zehetmeyer é inferior ao determinado no presente trabalho. Essa

diferença pode estar associada a diferentes características morfológicas das microfibras como diâmetro, entrelaçamento e conectividade das fibras.

5.2.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FTIR-ATR **Figura 20** mostram que não ocorreu deslocamento de bandas, demonstrando que o processo de lavagem e secagem e o processo de adsorção não alteraram a estrutura química das microfibras. Isto demonstra que, conforme esperado, as microfibras de PBAT não sofrem alterações de sua estrutura química quando em contato com o meio aquoso.

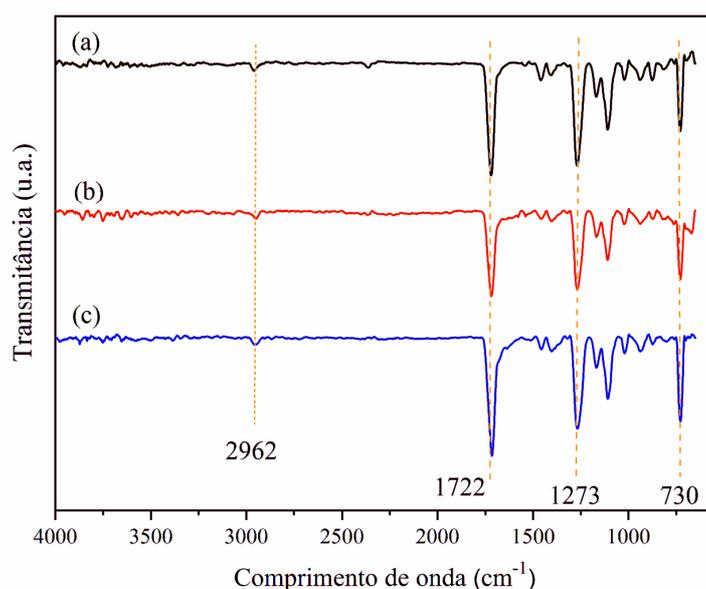


Figura 20. Espectros vibracionais de FTIR-ATR para as microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem (a) após o processo de lavagem e secagem (b) e após o processo de adsorção (c).

Ainda, a **Figura 20** mostra as bandas em 730 cm^{-1} , referentes às vibrações dos quatro ou mais grupos metileno adjacentes ($-\text{CH}_2-$), e em $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ uma banda de dobramento dos substituintes do anel benzênico^{78-80,214}. Em 1273 cm^{-1} é possível visualizar uma banda atribuída ao estiramento da ligação C-O do éster alifático-aromático, em 1722

cm^{-1} a banda refere-se ao estiramento da carbonila do éster alifático-aromático e em 2962 cm^{-1} o estiramento está relacionado à ligação C-H das frações alifáticas²¹⁴. O estiramento relacionado à ligação C-H das frações aromáticas é difícil de visualizar. Espectros semelhantes também são encontrados nos trabalhos de SOARES *et al*¹⁶⁶, LI *et al*²²⁴ e AL-ITRY *et al*²²⁵.

5.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As microfibras de PBAT obtidas pelo processo de eletrofiação apresentaram fibras aleatoriamente distribuídas e com ausência de *beads* (**Figura 21**). No entanto, foi observado um aumento no diâmetro das microfibras devido aos processos de lavagem e secagem e após adsorção com os hormônios E1, E2 e EE2. As microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem apresentaram frequências de distribuição entre 100 e 900 nm, com um diâmetro médio de $380,3 \pm 146,8 \text{ nm}$. Esse resultado é similar ao obtido nas microfibras de PBAT nos trabalhos de SCHEIBEL, 2017²⁰⁰ ($412 \pm 331,63 \text{ nm}$), mas inferior quando comparado ao trabalho de ZEHETMEYER, 2016²¹⁰ ($822 \pm 504 \text{ nm}$). No entanto, as fibras obtidas nos estudos de RODRIGUES *et al.*, 2016¹⁸ apresentaram valores inferiores ($272 \pm 79 \text{ nm}$). Estas variações podem estar relacionadas às diferenças de umidade relativa e temperatura empregada para o processamento.

Quanto às microfibras de PBAT após o processo de lavagem e secagem, o diâmetro médio das fibras aumentou para $901,20 \pm 364,1 \text{ nm}$, sendo que apresentou frequência de distribuição de 200 a 2000 nm. As microfibras de PBAT após o experimento de adsorção apresentaram diâmetro médio de $834,0 \pm 431,6 \text{ nm}$, com frequência de distribuição de 200 a 2600 nm. O aumento no diâmetro médio das fibras após a lavagem e secagem e testes de adsorção com os hormônios em solução aquosa, podem ter ocorrido devido à absorção de água para o interior das microfibras.

Quanto à polidispersão nos diâmetros das microfibras, a mesma pode ter ocorrido devido à instabilidade do jato ejetado durante a eletrofiação, pois jatos múltiplos podem contribuir para uma distribuição heterogênea no diâmetro, e afetar a morfologia das fibras poliméricas^{226,227}. Também, as fibras podem aglutinar devido à presença de solvente nas mesmas. Outro fator é a mudança de parâmetros ambientais como umidade e temperatura,

que desempenham um papel importante na determinação da morfologia das fibras eletrofiadas^{227,228}.

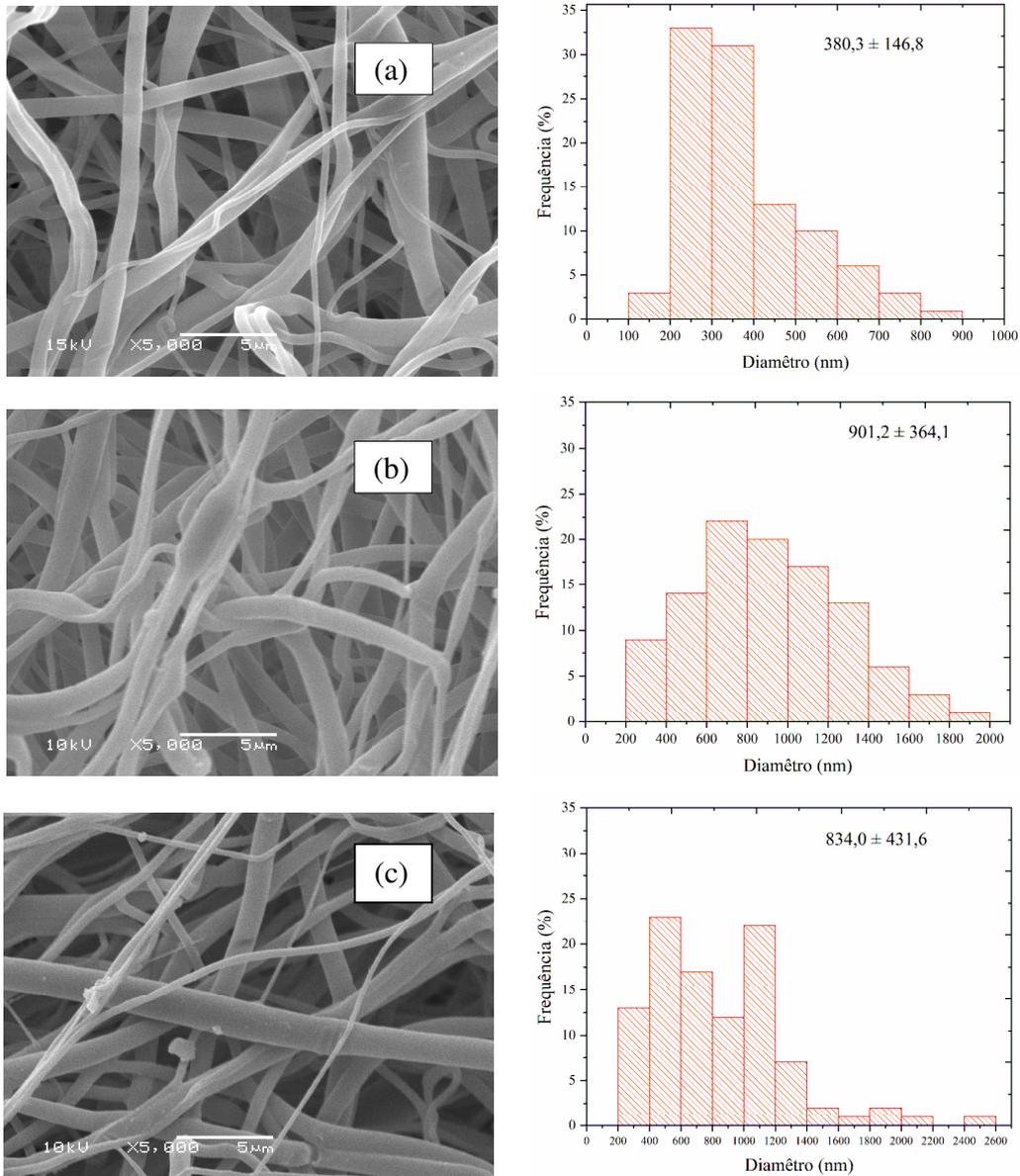


Figura 21. Imagens de SEM para as microfibras de PBAT sem o processo de lavagem e secagem (a), após o processo de lavagem e secagem (b) e após experimento de adsorção (c), com sua respectiva distribuição de frequência. A magnificação das imagens foi de 5000 X. Tensão de aceleração de 10 e 15 kV.

5.2.8. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A **Figura 22** apresenta as imagens de AFM das microfibras de PBAT sem e com o processo de lavagem e secagem e após experimento de adsorção. As imagens demonstram uma rugosidade máxima entre 5,32 a 5,89 μm antes do processo de lavagem e secagem, 5,99 μm após processo de lavagem e secagem e 4,59 μm após o experimento de adsorção. Também apresentam microfibras interconectadas de variados diâmetros, relevo irregular e similar antes e após o processo de lavagem e secagem e após o processo de adsorção. Como foi observado nas imagens de SEM, as imagens de AFM demonstram que as microfibras permanecem com morfologias semelhantes mesmo após os processos de lavagem e secagem e após a adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2.

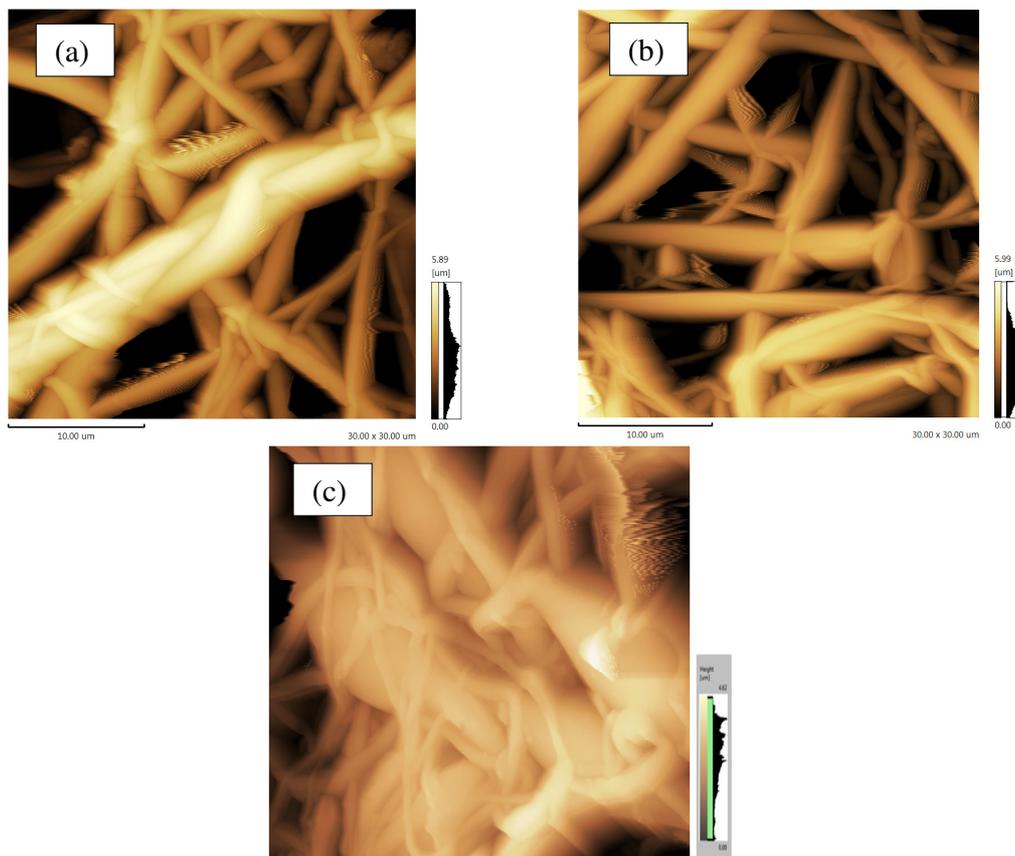


Figura 22. Imagens de AFM para as microfibras sem o processo de lavagem e secagem (a), após o processo de lavagem e secagem (b) e após experimento de adsorção (c).

5.3. Desenvolvimento do Método de Análise

A determinação dos hormônios após os experimentos de adsorção em água ultrapura e água superficial, assim como após dessorção com água ultrapura e álcool etílico foram realizados por HPLC-DAD. As curvas analíticas para as diferentes matrizes estudadas e seus respectivos parâmetros de mérito estão apresentadas nas **Figuras 23-25** e **Tabela 12**. As equações da reta apresentaram linearidade dentro da faixa de concentração estudada, com coeficientes de determinação (R^2) adequados, superiores aos valores recomendados pelo INMETRO²⁰⁷, que é de 0,90 ou de acordo com a ANVISA²²⁹, que é de 0,99. Os limites de quantificação e detecção também foram considerados adequados aos objetivos deste trabalho, de acordo com as concentrações utilizadas.

Tabela 12. Parâmetros de mérito do método de HPLC-DAD nas matrizes estudadas.

	Equação	R²	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)
Água Ultrapura				
E1	$y = 21,620x + 0,309$	0,998	0,036	0,121
E2	$y = 17,441x + 1,170$	0,997	0,036	0,120
EE2	$y = 26,075x + 0,776$	0,999	0,028	0,095
Água Superficial				
E1	$y = 24,503x - 0,936$	0,997	0,088	0,294
E2	$y = 20,738x - 0,186$	0,997	0,079	0,263
EE2	$y = 31,557x - 1,937$	0,995	0,117	0,389
Álcool Etilico				
E1	$y = 31,601x - 0,236$	0,999	0,023	0,076
E2	$y = 27,551x + 1,212$	0,986	0,028	0,093
EE2	$y = 22,227x + 0,913$	0,999	0,019	0,063

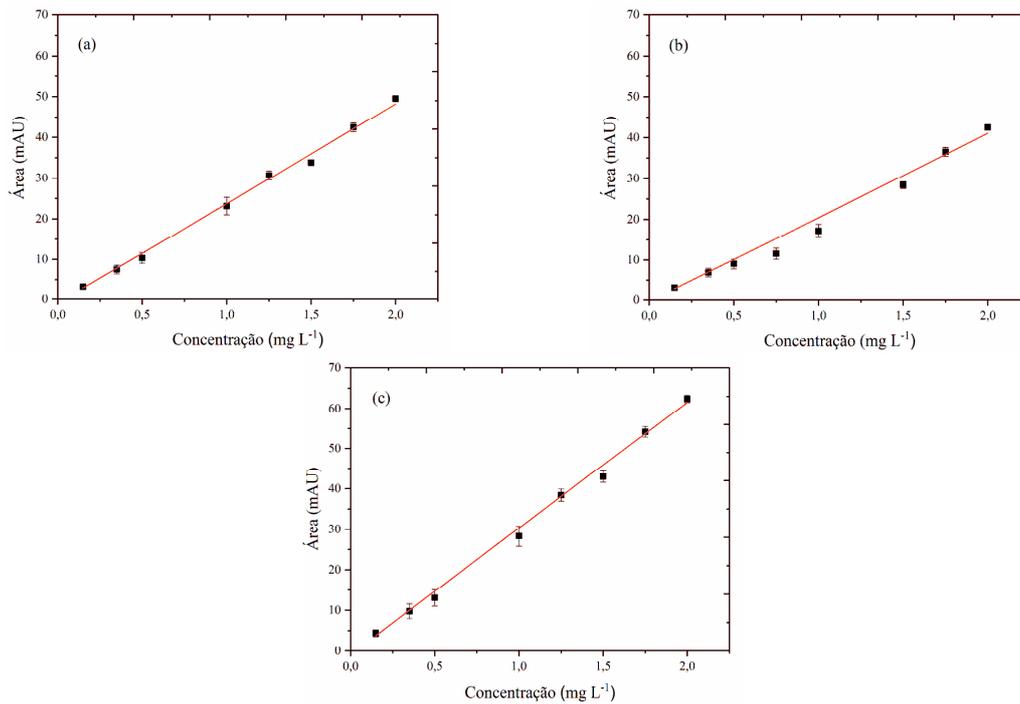


Figura 23. Curvas analíticas para o método HPLC-DAD para os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), em água ultrapura.

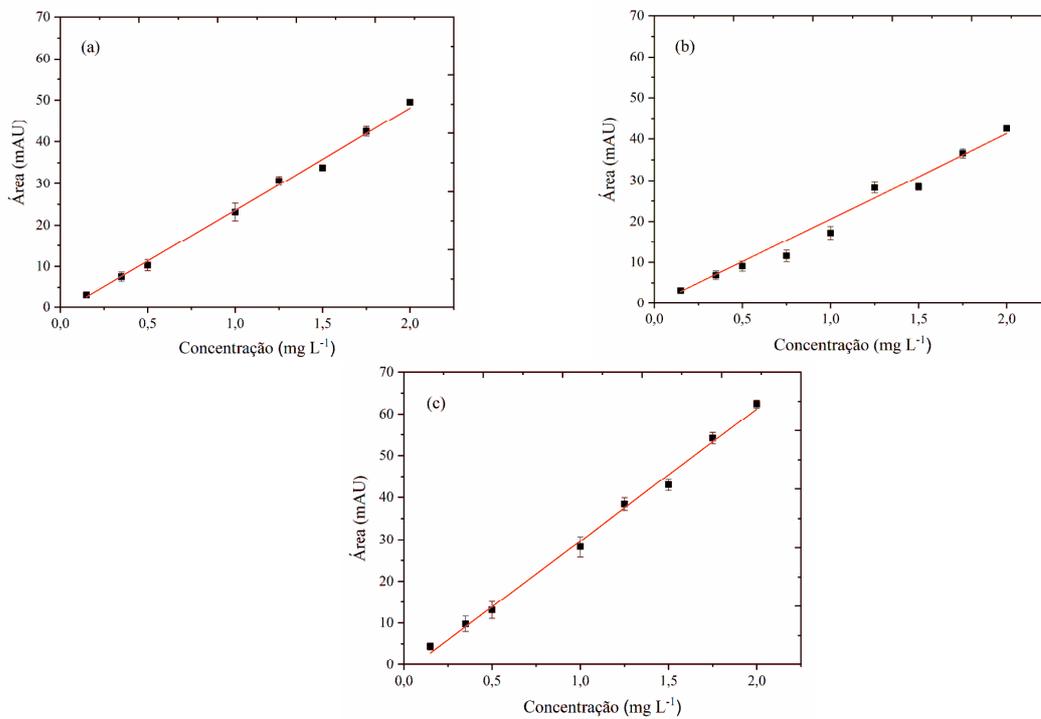


Figura 24. Curvas analíticas para o método HPLC-DAD para os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), em água superficial.

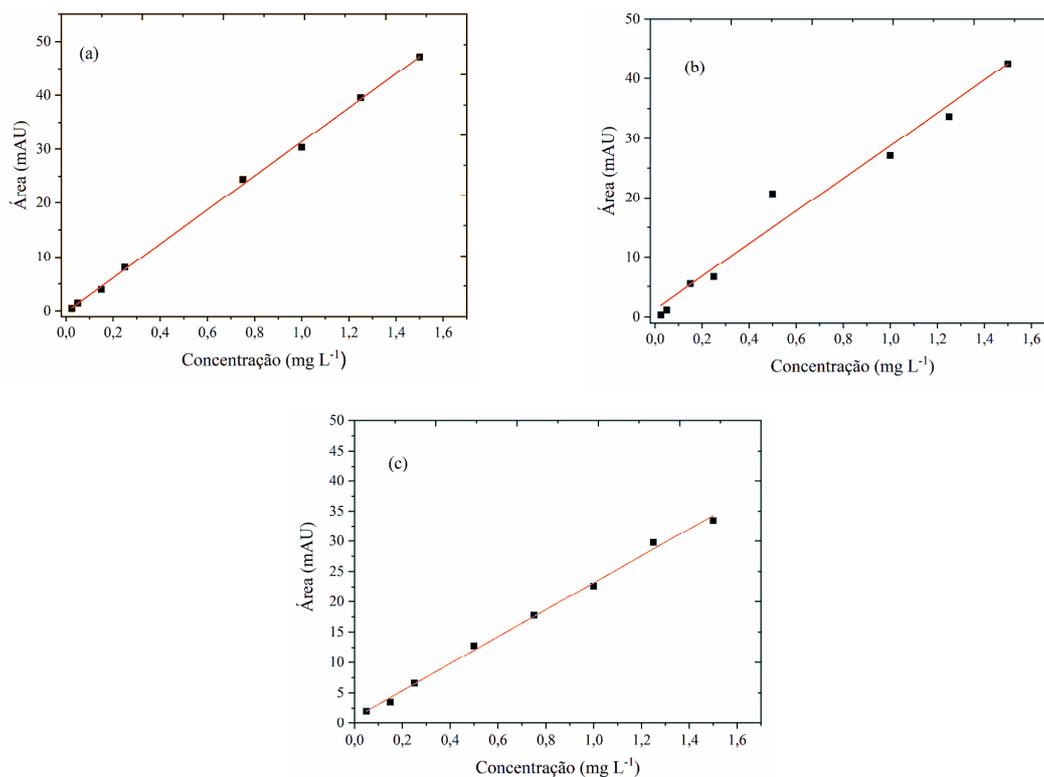


Figura 25. Curvas analíticas para o método HPLC-DAD para os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), em álcool etílico absoluto.

O resultados de LOD e LOQ são semelhantes aos encontrados por CAIS, 2016²³⁰, nos quais foram obtidos limites de detecção de 0,200 mg L⁻¹ e limites de quantificação de 0,300 mg L⁻¹ para os hormônios estriol, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona, através da técnica de HPLC-DAD. Os estudos de VERBINNEN, 2009²³¹, empregando HPLC-DAD, apresentaram LOD que variam de 0,0334 mg L⁻¹ a 0,0693 mg L⁻¹ e LOQ de 0,101 mg L⁻¹ a 0,210 mg L⁻¹. Na literatura são encontrados outros estudos com menores limites de quantificação e detecção para diversos tipos de contaminantes (μ g L⁻¹ a ng L⁻¹), utilizando detectores de fluorescência e de espectrômetro de massas, conhecidos por suas sensibilidades e seletividades maiores que o detector DAD^{66,232-235}.

As **Figuras 26a-c** apresentam os cromatogramas obtidos para os padrões dos hormônios E1, E2 e EE2 na concentração de 1,5 mg L⁻¹ em água ultrapura, água superficial e álcool metílico. A ordem de eluição dos compostos é E2, EE2 e E1, de acordo com suas respectivas hidrofobicidade, sendo os seguintes valores de log K_{ow} E2 = 4,01²³⁶; EE2 = 3,67²³⁶ e E1 = 3,13²³⁷. Para os cromatogramas das amostras aquosas (**Figuras 26a e b**),

nota-se que os picos obtidos estão bem definidos e separados, permitindo a identificação dos três hormônios simultaneamente. Com relação ao cromatograma obtido para os padrões dos hormônios em álcool etílico absoluto (**Figura 26c**), observa-se o aparecimento de outro pico em 12,29 min. No entanto, avaliando os cromatogramas com a variação da concentração dos hormônios e com uso de brancos, percebe-se que este pico está presente também no próprio solvente (álcool etílico P.A.). Além disso, os picos obtidos estão suficientemente definidos e separados, permitindo a identificação dos três hormônios simultaneamente. Todos esses aspectos demonstram que o método desenvolvido pôde ser aplicado adequadamente nos estudos de adsorção realizados.

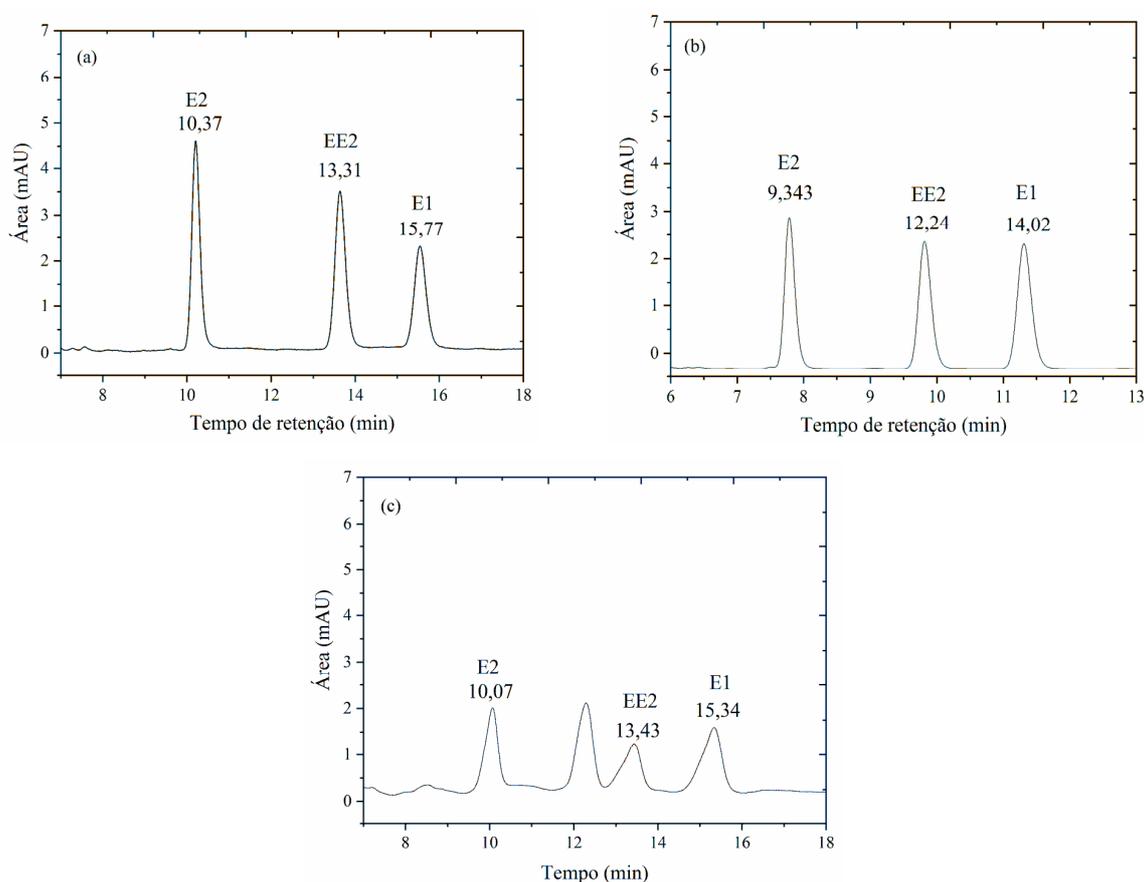


Figura 26. Cromatograma dos hormônios E1, E2 e EE2 em solução padrão $1,5 \text{ mg L}^{-1}$, em água ultrapura (a), água superficial (b) e álcool etílico absoluto (c).

5.4. Resultados de Adsorção

5.4.1. Otimização dos Principais Parâmetros de Adsorção

Na **Tabela 13** e **Figura 27** estão apresentados os resultados obtidos nos estudos de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2, em função da espessura das microfibras. Para todos os hormônios, os resultados de adsorção estão acima de 83%. Para avaliar o efeito da espessura das microfibras de PBAT sobre a porcentagem de adsorção dos hormônios, foram realizados estudos estatísticos com ANOVA em nível de confiança de 95% e teste de Tukey para comparação entre as médias. Letras iguais na tabela significam que valores médios na mesma coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey. Por outro lado, letras diferentes significam que existe diferença significativa entre as médias. Os testes estatísticos demonstraram diferença significativa entre as médias de adsorção dos hormônios E1 e E2 utilizando a microfibras de 0,182 mm em comparação com as microfibras com espessuras de 0,140 e 0,214 mm. Para o hormônio EE2, as médias não são significativamente diferentes devido à diferença de espessura. Os testes estatísticos também demonstraram que não ocorreram diferenças significativas nas porcentagens de adsorção do E1 e E2 entre as microfibras de 0,140 e 0,214 mm de espessura. Apesar das diferenças significativas entre alguns resultados, todas as espessuras apresentaram uma elevada remoção dos hormônios em meio aquoso. Esses resultados são similares aos obtidos por NECTOUX, 2016²¹¹, onde ocorreu uma remoção de 82% para o E1, 88% para o E2 e 91% para o EE2 utilizando a técnica de filtração por membrana.

Tabela 13. Remoção dos hormônios em função da espessura das microfibras de PBAT.

Membranas		% Remoção		
Espessura (mm)	E1	E2	EE2	
MICROFIBRA DE PBAT				
0,140 ± 0,0252	92,93 ± 5,20 ^a	85,24 ± 8,43 ^a	95,92 ± 3,03 ^b	
0,182 ± 0,0193	98,33 ± 0,00 ^b	97,60 ± 0,00 ^b	97,06 ± 0,00 ^b	
0,214 ± 0,0342	92,59 ± 2,58 ^a	82,98 ± 1,05 ^a	96,07 ± 0,00 ^b	

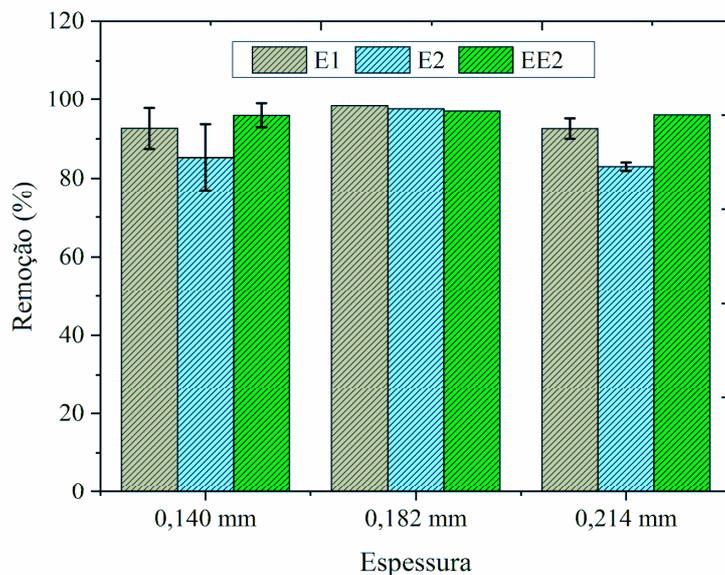


Figura 27. Resultados de adsorção em função da espessura das microfibras. Condições: temperatura 25°C; massa de microfibra 30 mg e concentração inicial 1,50 mg L⁻¹.

Na **Tabela 14** e **Figura 28** estão apresentados os estudos de adsorção variando a concentração dos padrões com as microfibras de PBAT. Também, os resultados foram avaliados utilizando ANOVA e teste de Tukey. Os testes demonstraram que nas concentrações de 1,0 e 1,5 mg L⁻¹ de E1 não ocorreram diferenças significativas entre os resultados. Os testes estatísticos entre os resultados de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ demonstraram que ocorreu diferença significativa entre os resultados, com melhor adsorção na concentração de 1,5 mg L⁻¹. Comparando os resultados nas soluções de 1,5 e 2,0 mg L⁻¹, observa-se estatisticamente diferença significativa entre as médias, sendo que a adsorção de E1 foi maior para a solução de 1,5 mg L⁻¹. Os resultados entre 1,0 e 2,0 mg L⁻¹ demonstram diferença significativa entre as médias, sendo a maior remoção em 1,0 mg L⁻¹. Os resultados de 1,0 e 5,0 mg L⁻¹ demonstraram diferença significativa e 2,0 e 5,0 mg L⁻¹ não ocorreram diferenças significativas entre as médias.

Avaliando estatisticamente os resultados para o hormônio E2, observa-se que não ocorreram diferenças significativas dos resultados. Para o hormônio EE2, os testes com ANOVA e Tukey demonstraram diferenças significativas entre as concentrações de 1,0 e 1,5 mg L⁻¹ e 1,5 e 2,0 mg L⁻¹. Os resultados indicam uma melhor adsorção com a solução de 1,5 mg L⁻¹ de EE2. Comparando as concentrações de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹ de EE2, os testes

estatísticos não demonstram diferença significativa entre os resultados. Comparando os resultados de 5,0 com 2,0 e 1,0 mg L⁻¹ os testes demonstraram que não ocorreu diferença significativa entre os resultados. Apesar das diferenças significativas entre alguns resultados, as remoções dos hormônios se apresentaram efetivas independentes das concentrações avaliadas.

Tabela 14. Remoção dos hormônios em solução aquosa com diferentes concentrações e utilizando as microfibras de PBAT como adsorvente.

Concentração (mg L ⁻¹)	% Remoção		
	E1	E2	EE2
1,0	91,16 ± 1,57 ^a	89,18 ± 1,71 ^a	93,66 ± 4,13 ^b
1,5	92,93 ± 5,20 ^a	85,24 ± 8,43 ^a	95,92 ± 3,03 ^a
2,0	86,63 ± 2,22 ^c	85,01 ± 2,52 ^a	92,30 ± 4,12 ^b
5,0	87,14 ± 0,42 ^{b,c}	86,99 ± 1,21 ^a	94,05 ± 2,74 ^{a,b}

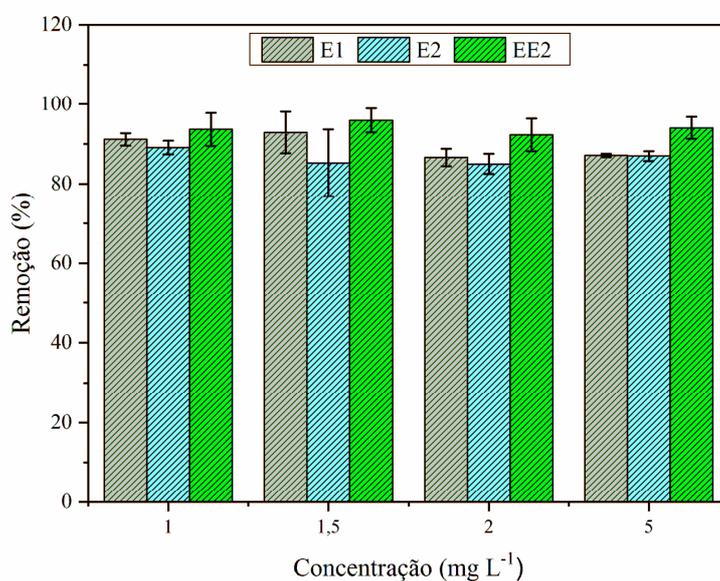


Figura 28. Remoção dos hormônios em solução aquosa com diferentes concentrações e utilizando as microfibras de PBAT. Condições: temperatura 25°C e massa de microfibra de 30 mg.

Os resultados de caracterização demonstraram que o adsorvente apresenta microfibras aleatórias e entrelaçadas e que a superfície da mesma é hidrofílica. Esses resultados ajudam a explicar a eficiência de remoção mesmo com uma baixa área de superfície. A superfície hidrofílica da microfibras de PBAT promove a interação da mesma com o meio aquoso e, portanto com os hormônios em estudo, sendo o hormônio mais hidrofóbico (E2) aquele que teve os menores valores de remoção na maioria dos casos. Além disso, interações hidrofóbicas entre as cadeias carbônicas e interações eletrostáticas como de dipolo instantâneo-dipolo induzido e forças de *Van der Waals*, podem estar ocorrendo entre os hormônios e o adsorvente, facilitando a remoção dos mesmos no meio aquoso. Também, os espectros de FTIR demonstram a presença de grupos carbonila na superfície da microfibras, esses grupos podem realizar ligações de hidrogênio com os hidrogênios das hidroxilas presentes nos hormônios E1, E2 e EE2^{14,121,163}.

5.4.2. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção expressa à taxa de remoção das espécies químicas de adsorvato em solução em relação ao tempo. Esse processo envolve a transferência de massa do adsorvato para o interior do adsorvente sólido através dos poros até as regiões mais internas. De acordo com os dados da **Figura 29a**, observa-se uma rápida remoção dos hormônios em solução, sendo que em 5 min o percentual de remoção foi de 42,9% para o E1, 41,1% para o E2 e 46,5% para o EE2, utilizando uma concentração de inicial de 1,50 mg L⁻¹ dos hormônios. Após a remoção se apresentou de forma lenta e gradativa, atingindo valores de 90,3% para o E1, 91,4% para o E2 e 97,6% para o EE2 em 5 h de experimento, permanecendo constante após esse tempo.

Na **Figura 29b**, inicialmente é observada um comportamento de remoção similar dos hormônios para a solução de 5,00 mg L⁻¹ quando comparada a solução de 1,50 mg L⁻¹. Observa-se uma remoção de 33,2% para o E1, 35,9% para o E2 e 47,9% para o EE2 nos 5 primeiros min. No entanto, a capacidade de remoção é constante a partir de 3 h para os três hormônios. Indicando que o aumento da concentração dos hormônios pode ter aumentado a velocidade de adsorção. Sabe-se que a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato. Assim, um aumento da concentração do adsorvato pode

acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido¹²¹. Após 3 h de experimento, as taxas de remoção foram: 93,4% para o E1, 90,1% para o E2 e 95,9% para o EE2, atingindo o equilíbrio após esse tempo. A rápida adsorção nos primeiros 5 min ocorreu devido à difusão dos estrogênios somente na superfície das microfibras, com grande oferta de sítios de adsorção vazios²³⁸. Após, a adsorção ocorre de forma mais lenta devido à difusão das moléculas de adsorvato para o interior dos poros²³⁹.

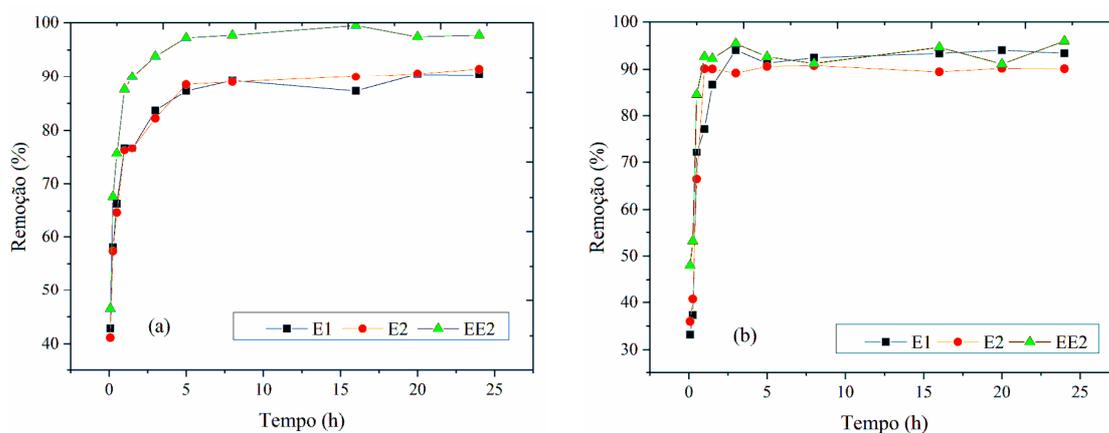


Figura 29. Efeito do tempo de contato no processo de adsorção de E1, E2 e EE2.

Condições: temperatura 25°C; massa de microfibras de PBAT 30 mg e concentração inicial de EDC 1,50 mg L⁻¹ (a) e 5,00 mg L⁻¹ (b).

Os modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo cinético de ordem geral foram utilizados para avaliar a cinética de adsorção de E1, E2 e EE2 pelas microfibras de PBAT nas concentrações de 1,5 e 5,0 mg L⁻¹, estes resultados estão apresentados nas **Figura 30a-c** e nas **Tabelas 15 e 16**. De acordo com os resultados encontrados, observa-se que apenas os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem se ajustam aos dados experimentais dos experimentos com 1,50 mg L⁻¹ de E1, E2 e EE2. Além disso, é possível verificar que entre esses modelos, o de segunda ordem se ajustou melhor em solução mista com concentração inicial 1,50 mg L⁻¹ para cada hormônio. Por outro lado, para os experimentos de cinética de adsorção dos hormônios de maior concentração (5,0 mg L⁻¹), observa-se que os modelos de pseudo-segunda ordem e modelo cinético de ordem geral se ajustaram melhor aos dados experimentais.

É conhecido que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve uma baixa ocupação dos sítios ativos no adsorvente, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem representa a ocupação da maioria dos sítios ativos no adsorvente. Assim, no estágio inicial da adsorção, alguns sítios ativos são ocupados, e o modelo de pseudo-primeira ordem pode modelar esse fenômeno. No estágio final da adsorção, a maioria dos sítios ativos está ocupada, e o modelo pseudo-segunda ordem pode descrever esse processo^{134,139,142}. Portanto, observa-se que ambos os modelos se ajustaram bem no início do processo, mas conforme aumentava a taxa de ocupação dos sítios ativos no adsorvente, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos resultados experimentais.

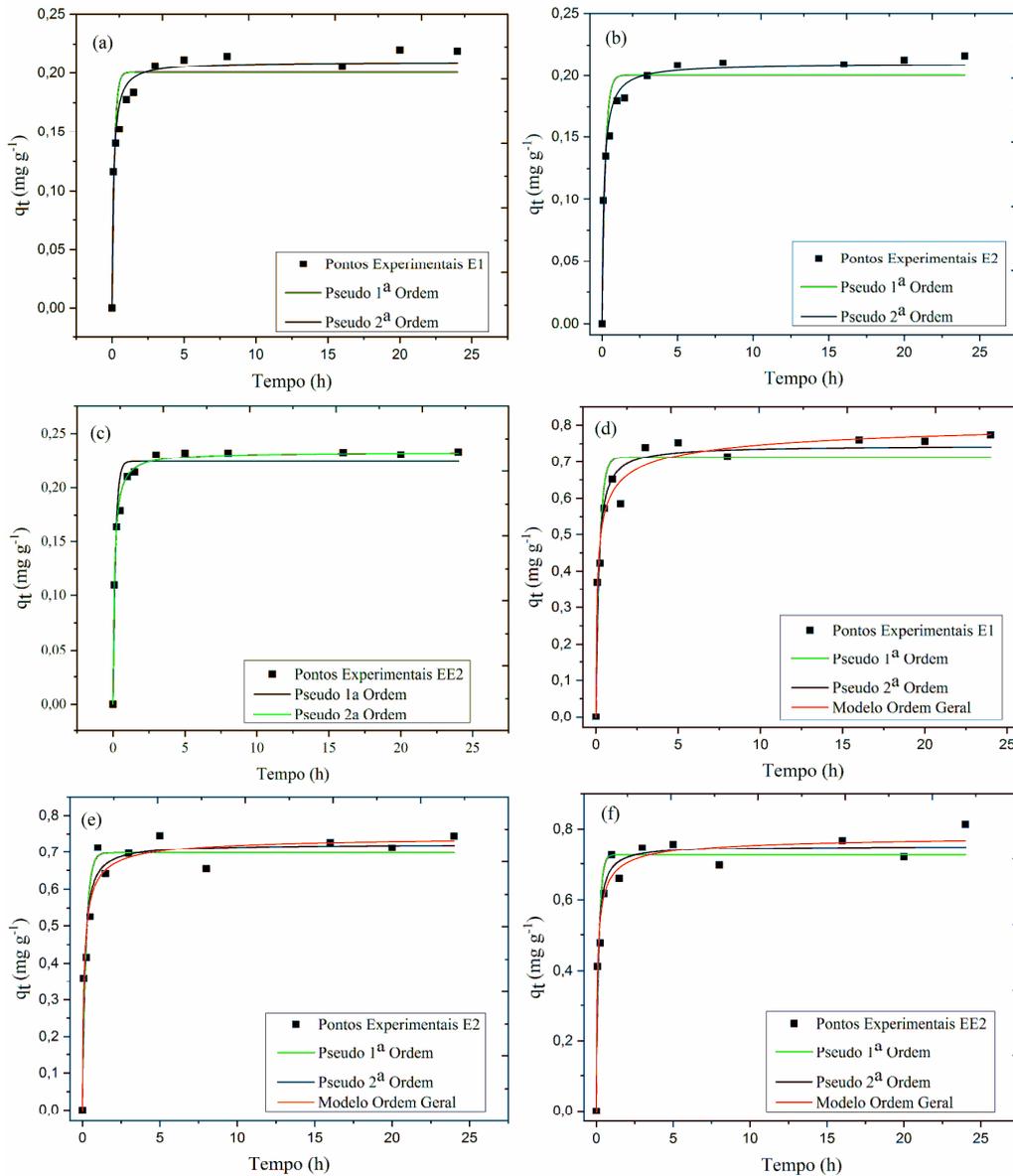


Figura 30. Estudo cinético de adsorção de E1, E2 e EE2 em solução. Condições: temperatura 25°C; massa de microfibras 30 mg e concentração inicial de 1,50 mg L^{-1} de E1 (a), E2 (b) e EE2 (c), e concentração inicial de 5,00 mg L^{-1} de E1 (d), E2 (e) e EE2 (f).

Tabela 15. Parâmetros cinéticos de adsorção de 1,50 mg L⁻¹ de E1, E2 e EE2 em solução pelas microfibras de PBAT.

Parâmetros Cinéticos	(E1)	(E2)	(EE2)
Pseudo-Primeira Ordem			
k_f (h ⁻¹)	5,99	4,67	5,66
q_e (mg g ⁻¹)	0,201	0,200	0,224
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	1,20	0,936	1,27
R^2	0,876	0,916	0,952
$R^2_{ajustado}$	0,864	0,908	0,947
X^2	0,0226	0,0003	0,000197
F_{erro}	0,150	0,0173	0,0140
Pseudo-Segunda Ordem			
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	44,7	36,1	40,3
q_e (mg g ⁻¹)	0,210	0,210	0,233
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	1,97	1,59	2,19
R^2	0,958	0,980	0,994
$R^2_{ajustado}$	0,954	0,978	0,993
X^2	0,000140	0,000629	0,0000252
F_{erro}	0,0118	0,00793	0,00502

Tabela 16. Parâmetros cinéticos de adsorção de 5,00 mg L⁻¹ de E1, E2 e EE2 em solução pelas microfibras de PBAT.

Parâmetros Cinéticos	(E1)	(E2)	(EE2)
Pseudo-Primeria Ordem			
k_f (h ⁻¹)	4,41	4,28	5,92
q_e (mg g ⁻¹)	0,712	0,698	0,726
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	3,14	2,98	4,29
R^2	0,890	0,913	0,914
$R^2_{ajustado}$	0,879	0,904	0,905
X^2	0,00501	0,00358	0,00360
F_{erro}	0,0708	0,0598	0,0601
Pseudo-Segunda Ordem			
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	9,72	11,0	14,1
q_e (mg g ⁻¹)	0,745	0,722	0,752
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	5,39	5,74	7,97
R^2	0,954	0,953	0,961
$R^2_{ajustado}$	0,949	0,949	0,957
X^2	0,00200	0,00195	0,00171
F_{erro}	0,0448	0,0442	0,0414
Modelo de Ordem Geral			
k_s (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	22,3	16,8	25,1
q_e (mg g ⁻¹)	0,859	0,749	0,791
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	12,2	7,90	12,8
R^2	0,970	0,952	0,963
$R^2_{ajustado}$	0,964	0,942	0,955
X^2	0,00143	0,00214	0,001755
F_{erro}	0,0378	0,0463	0,0419

Para avaliar a exatidão dos modelos matemáticos com os dados experimentais utilizaram-se os seguintes critérios de análise: a função estatística Qui-quadrado (X^2), os menores valores da função erro (F_{erro}) e os valores mais próximos da unidade do fator de determinação (R^2)^{134,204,240,241}. As **15** e **16** apresentam os parâmetros cinéticos obtidos para os modelos matemáticos aplicados aos dados de adsorção dos hormônios na concentração de 1,50 e 5,0 mg L⁻¹, respectivamente. De acordo com os dados obtidos é possível se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem e o modelo de ordem geral se ajustaram melhor aos dados experimentais de cinética de adsorção dos estrogênios com o adsorvente de microfibras de PBAT. Para todos os estudos os valores de R^2 , R^2_{ajd} , X^2 e F_{erro} foram melhores para o modelo de pseudo-segunda ordem na concentração de 1,50 mg L⁻¹ e melhores para os modelos de pseudo-segunda ordem e de ordem geral para a concentração de 5,0 mg L⁻¹. Os resultados obtidos são similares com os resultados do trabalho de ROVANI, 2015²⁴³, onde os modelos de pseudo segunda ordem e de ordem geral se ajustaram melhor para a remoção do E2 e EE2 (2,0 mg L⁻¹) utilizando como adsorvente o carvão ativado a base de borra de café, serragem de eucalipto e cal virgem. Assim, a taxa de adsorção é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio^{134,243,140}. Também, os resultados demonstram que o processo de adsorção química (compartilhamento e troca de elétrons) possui contribuição significativa nos processos de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 nas microfibras de PBAT¹⁴⁰.

5.4.3. Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção descrito pelas isotermas é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o processo de separação por adsorção¹²¹. Neste trabalho foram avaliados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips (**Tabela 17** e **Figuras 31a-c**). Baseado nos parâmetros encontrados, o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais de adsorção do E2 e EE2 utilizando a microfibras de PBAT como adsorvente (**Figura 31a**). Os valores de $R^2_{ajustado}$, X^2 e F_{erro} são respectivamente: 0,884; 0,00356 e 0,0597 para o E2 e 0,972; 0,00106 e 0,0326 para o EE2. Os menores valores de X^2 e F_{erro} indicam que o q teórico do modelo de isoterma foi

próximo do q medido experimentalmente. O modelo de Langmuir apresentou capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de 2,11 mg g⁻¹ para o E2 e 2,23 mg g⁻¹ para o EE2. O modelo de Langmuir indica a existência de um número definido de sítios, os quais têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras. Assim, a adsorção ocorre em uma monocamada e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida^{121,151}.

Tabela 17. Parâmetros de equilíbrio para remoção de E1, E2 e EE2 usando as microfibras de PBAT.

Parâmetros de Equilíbrio	(E1)	(E2)	(EE2)
Langmuir			
Q_{max} (mg g ⁻¹)	1,41	2,11	2,23
K_L (L mg ⁻¹)	1,60	0,552	1,80
R^2	0,874	0,898	0,975
$R^2_{ajustado}$	0,858	0,884	0,972
X^2	0,00486	0,00356	0,00106
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,0697	0,0597	0,0326
Freundlich			
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	1,03	0,796	2,10
n_F	1,43	1,22	1,26
R^2	0,855	0,897	0,972
$R^2_{ajustado}$	0,837	0,884	0,968
X^2	0,00559	0,00360	0,00123
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,0748	0,0600	0,0350
Sips			
Q_{max} (mg g ⁻¹)	0,732	1,85	1,38
K_S (L mg ⁻¹)	19,2	0,676	5,34
n_S	0,528	0,966	0,825
R^2	0,881	0,883	0,973
$R^2_{ajustado}$	0,846	0,849	0,965
X^2	0,00447	0,00396	0,00116
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,0669	0,0629	0,0340

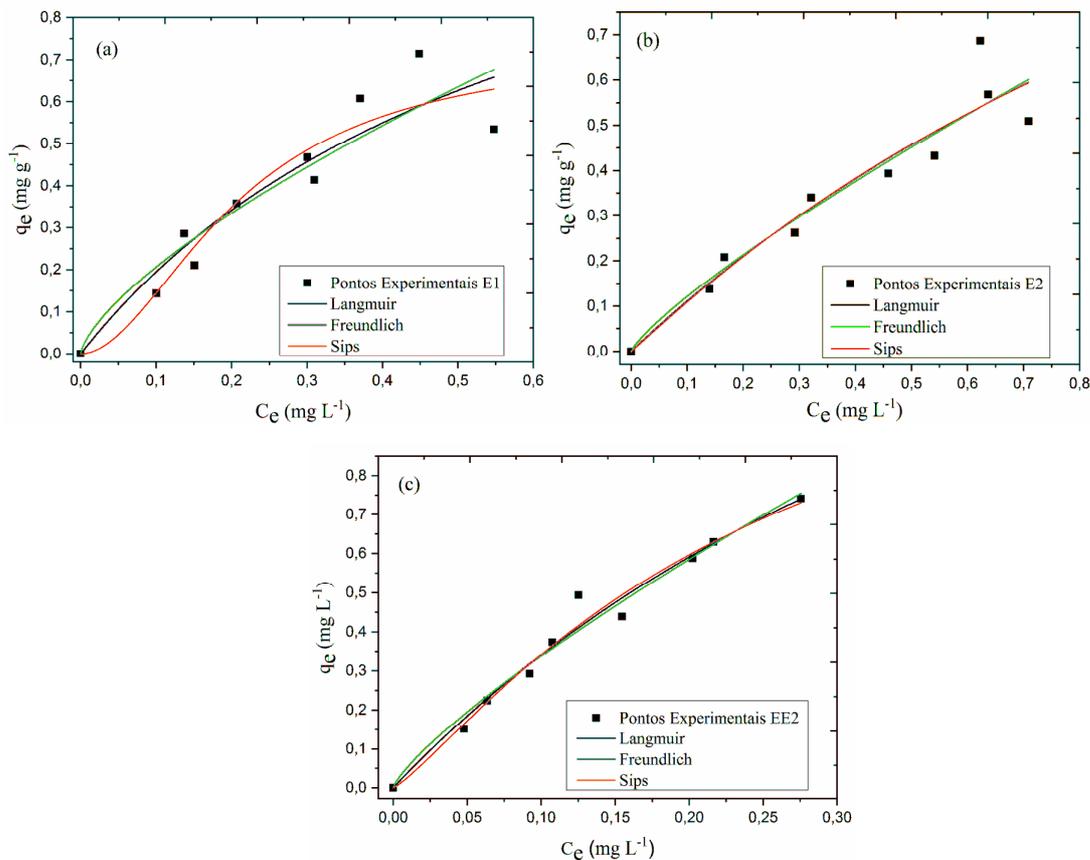


Figura 31. Isothermas de adsorção para E1 (a), E2 (b) e EE2 (c). Condições: temperatura 25°C; massa de microfibra de PBAT 30 mg; tempo de contato de 24 h.

Para os dados experimentais de adsorção para o E1, o modelo de isoterma de Sips foi o que melhor se ajustou, obtendo Q_{max} de $0,732 \text{ mg g}^{-1}$. No entanto, o valor de $R^2_{ajustado}$ foi um pouco menor que o valor do modelo de Langmuir, mas os valores de X^2 e F_{erro} foram menores em comparação aos modelos de Langmuir e Freundlich. Isso demonstra a importância de utilizar os parâmetros X^2 e F_{erro} na avaliação dos modelos, pois menores valores destes parâmetros indicam uma diferença menor entre os resultados experimentais com os teóricos¹⁵¹. O modelo de Sips é derivado do comportamento limite das isothermas de Langmuir e Freundlich. Este modelo considera a adsorção localizada sem que ocorram interações entre as espécies de adsorvato^{150,151,152,155}. Observa-se que os parâmetros de X^2 e F_{erro} são próximos aos valores obtidos no modelo de Langmuir, podemos considerar que para as concentrações em estudo dos adsorvatos, o modelo de Sips prevê a adsorção em monocamada característica de Langmuir^{151,152,155}.

5.4.4. Estudo de Saturação das Microfibras de PBAT

Nas **Figuras 32a e b** estão apresentados os resultados para o estudo de saturação das microfibras de PBAT na concentração de 1,50 e 5,0 mg L⁻¹ para o E1, E2 e EE2 em água ultrapura, respectivamente. Para o estudo de menor concentração dos hormônios, observa-se uma queda mais acentuada na eficiência de adsorção para os hormônios E1 e E2. Com relação ao hormônio E1, o primeiro ciclo apresentou remoção de 90,1% e no quinto ciclo à remoção reduziu para 68,8%, sendo uma redução de 23,6% na eficiência de remoção das microfibras. Para o E2, no primeiro ciclo foi obtida uma remoção de 79,9% e o quinto ciclo apresentou remoção de 58,3%, ocorrendo uma redução de 27,0% na eficiência de remoção das microfibras. Os experimentos com EE2 demonstram uma menor diminuição na eficiência de remoção, o que indica uma menor saturação das microfibras ao longo dos ciclos realizados. Inicialmente ocorreu uma remoção de 93,0% e no quinto ciclo a remoção ainda foi alta (85,2%). Neste caso, a perda na capacidade de remoção foi de apenas 8,4%. Considerando que a adsorção do EE2 seja preferencialmente superficial, e a superfície contenha sítios ativos suficientes para a adsorção em vários ciclos, a saturação ocorre de forma mais lenta em comparação aos hormônios E1 e E2. No caso dos hormônios E1 e E2, possivelmente a adsorção seja em parte no interior das microfibras, ocorrendo uma saturação mais rápida devido à menor oferta de sítios ativos.

Semelhante ao experimento de 1,50 mg L⁻¹, nos resultados de maior concentração também é observada uma queda na eficiência de adsorção, porém ligeiramente mais acentuada, principalmente para os hormônios E1 e E2 (**Figura 32b**). A redução mais acentuada na eficiência de adsorção, provavelmente tenha ocorrido devido ao aumento da concentração dos hormônios, saturando mais rapidamente o adsorvente. Para o E1 o primeiro ciclo apresentou remoção de 88,7% e no quinto ciclo reduziu para 46,5%, sendo uma redução de 47,6% na eficiência de remoção das microfibras de PBAT. Para o hormônio E2, no primeiro ciclo foi obtida uma remoção de 87,7% e o quinto ciclo apresentou remoção de 47,9%, ocorrendo uma redução de 45,4% na eficiência de remoção das microfibras. Semelhante ao que ocorreu na concentração de 1,50 mg L⁻¹, os experimentos com o EE2 demonstraram uma menor redução na eficiência de remoção, também indicando uma saturação menor das microfibras. Inicialmente ocorreu uma

remoção de 96,4% e no quinto ciclo a remoção ainda foi alta (81,3%). A perda na capacidade de remoção foi de apenas 15,6%.

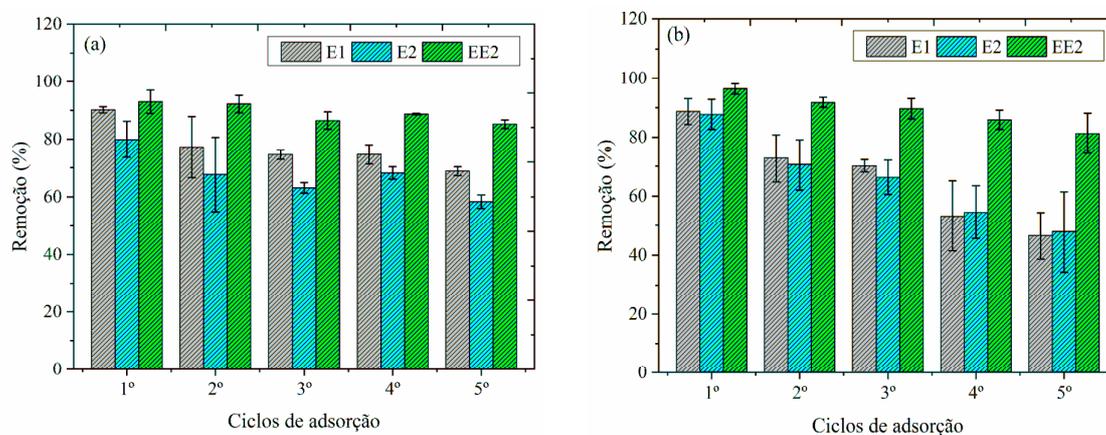


Figura 32. Estudo de saturação das microfibras de PBAT nas concentrações de 1,50 mg L⁻¹ (a) e 5,00 mg L⁻¹ (b) para o E1, E2 e EE2 em água ultrapura. Condições: temperatura 25°C; massa de microfibra de PBAT 30 mg; tempo de contato de 24 h.

Nos experimentos de saturação em água superficial (**Figuras 33a-b**), observa-se um comportamento similar ao observado em água ultrapura, ou seja, uma queda acentuada na eficiência de remoção dos hormônios E1 e E2 com a realização dos consecutivos ciclos de adsorção. Após o quinto ciclo de adsorção, a redução na eficiência de remoção foi de 26,3% e 37,5% para o hormônio E1, e de 30,3% e 38,0% para o composto E2, nos testes com 1,5 e 5,0 mg L⁻¹, respectivamente. Com relação ao EE2, uma menor influência na saturação da microfibra com a realização dos cinco ciclos de adsorção foi observada. Essa diminuição foi de 15,6% para o teste com 1,5 mg L⁻¹ e de 6,3% para o teste 5,0 mg L⁻¹.

Além disso, com exceção para o hormônio EE2, o aumento da concentração promoveu redução mais acentuada na eficiência de adsorção dos hormônios, saturando mais rapidamente o adsorvente. Comparando os resultados obtidos entre água ultrapura e superficial, observa-se que a redução na eficiência de adsorção foi maior para a água superficial na concentração de 1,5 mg L⁻¹. A presença de eletrólitos na água superficial pode estar saturando com maior rapidez as microfibras de PBAT. No entanto, para a concentração de 5 mg L⁻¹ a água ultrapura apresentou maior redução de eficiência de

adsorção em comparação a água superficial. Possivelmente, em concentrações maiores a presença de eletrólitos na água superficial não interfere significativamente.

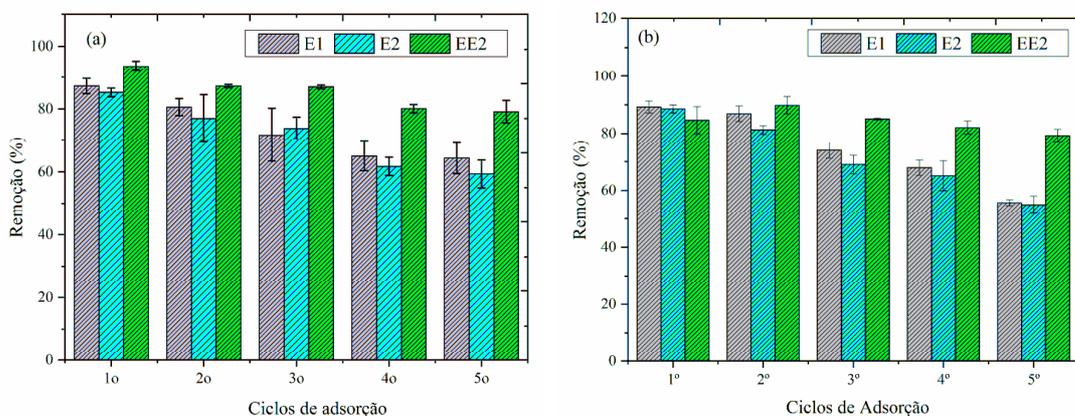


Figura 33. Estudo de saturação das microfibras de PBAT nas concentrações de 1,50 mg L⁻¹ (a) e 5,00 mg L⁻¹ (b) para o E1, E2 e EE2 em água superficial. Condições: temperatura 25°C; massa de microfibra de PBAT 30 mg; tempo de contato de 24 h.

Estes resultados demonstram que, em geral, as microfibras de PBAT apresentaram uma elevada capacidade de remoção dos hormônios e saturação lenta para o hormônio EE2 e mais acentuada para os hormônios E1 e E2. No estudo de NECTOUX, 2019²¹¹, foi realizado teste de saturação com a microfibra de PBAT pela técnica de filtração. Observou-se que após dez ciclos a membrana não perdeu a sua eficiência de remoção dos hormônios E1, E2 e EE2. No entanto, neste estudo as membranas foram lavadas em água ultrapura e depois aplicadas na filtração. No presente trabalho, as microfibras não foram lavadas entre os ciclos de adsorção. Este fato pode ter contribuído para a saturação das microfibras de PBAT com a realização de menos ciclos de adsorção.

5.4.5. Estudo de Adsorção/Dessorção da Microfibra de PBAT

As **Figuras 34a-c** apresentam os resultados para os testes de dessorção dos hormônios E1, E2 e EE2 utilizando água ultrapura, nas quais pode-se observar uma máxima dessorção de 30,3% para o E1, 28,7% para o E2 e 7,2% para EE2. De maneira

geral, a maior dessorção ocorreu somente no quarto ciclo, podendo estar ocorrendo também um efeito de memória neste caso. Além disso, a ineficiência de dessorção empregando a água ultrapura deve-se a baixa polaridade dos hormônios, ficando preferencialmente retidos na microfibras. O menor percentual de dessorção para o EE2 provavelmente ocorre devido à presença do grupo etinil em sua estrutura, contribuindo para uma maior interação do tipo π com as microfibras de PBAT e dificultando a dessorção do mesmo⁹⁵.

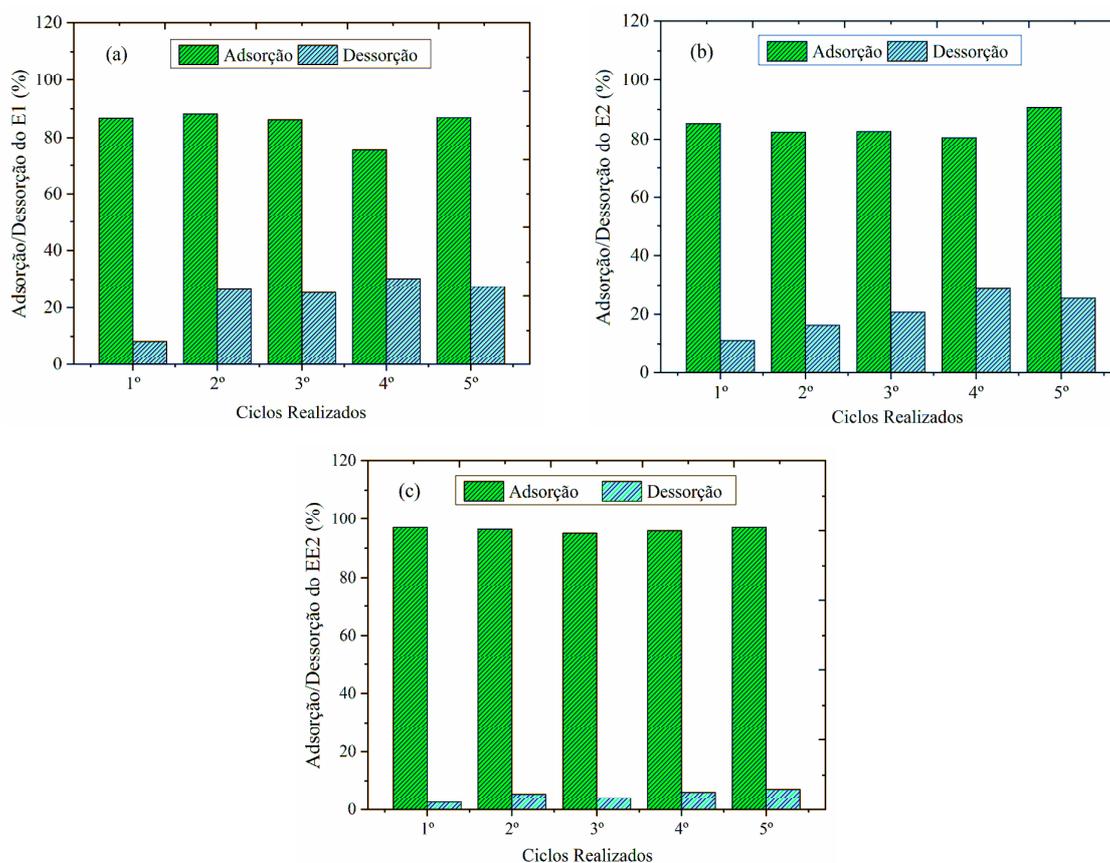


Figura 34. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) com água ultrapura. Condições: concentração $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ na adsorção, temperatura 25°C , massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h.

Nas **Figuras 35 e 36** estão apresentados os resultados de dessorção dos hormônios em concentração $1,50$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, utilizando álcool etílico. Para os testes de menor concentração, pode-se observar uma máxima dessorção de 100% para o E1, 83,7% para o E2 e acima 97,6% para EE2. Para os testes com $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, os valores

máximos foram de 97,1% para o E1, 91,4% para o E2 e acima de 100% para EE2. Além disso, com exceção do hormônio EE2, os maiores valores foram encontrados para o segundo (1,50 mg L⁻¹) e primeiro (5,0 mg L⁻¹) ciclo de dessorção realizado. Os elevados valores de dessorção dos hormônios podem ter sido provocados devido à menor polaridade do álcool etílico em comparação a água.

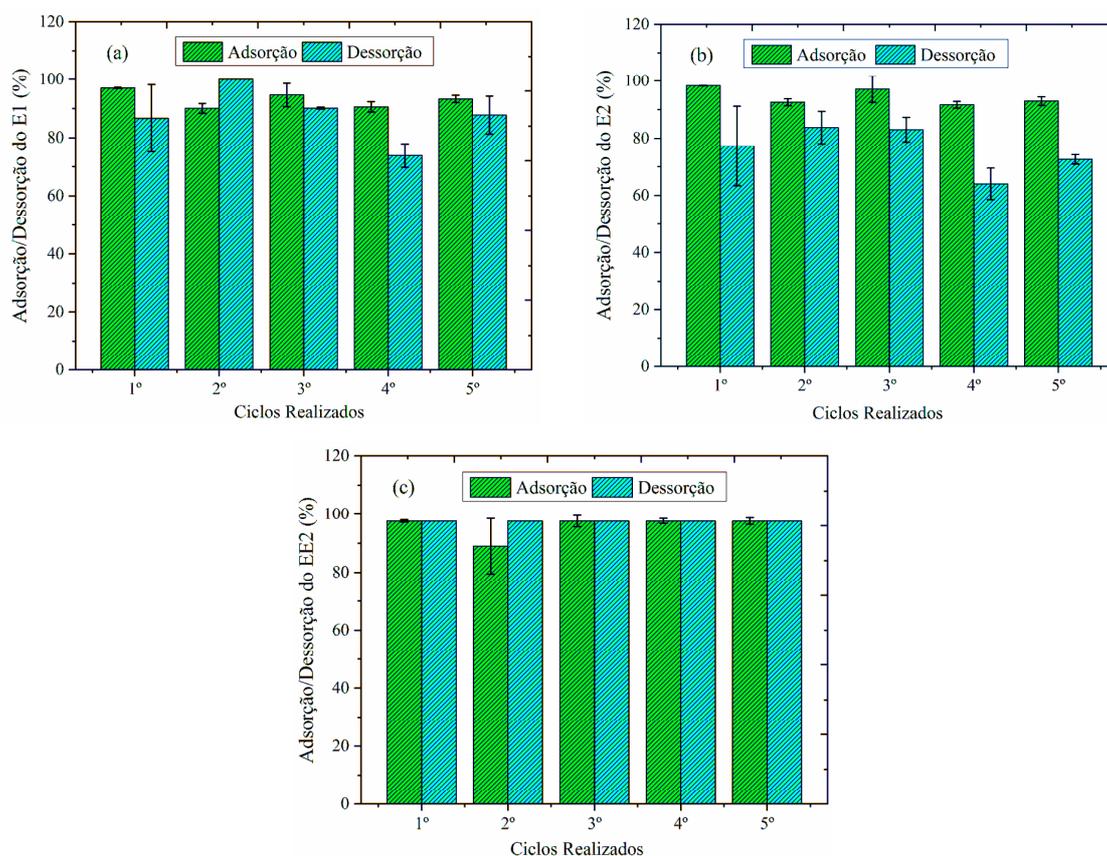


Figura 35. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em álcool etílico. Condições: concentração 1,50 mg L⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h.

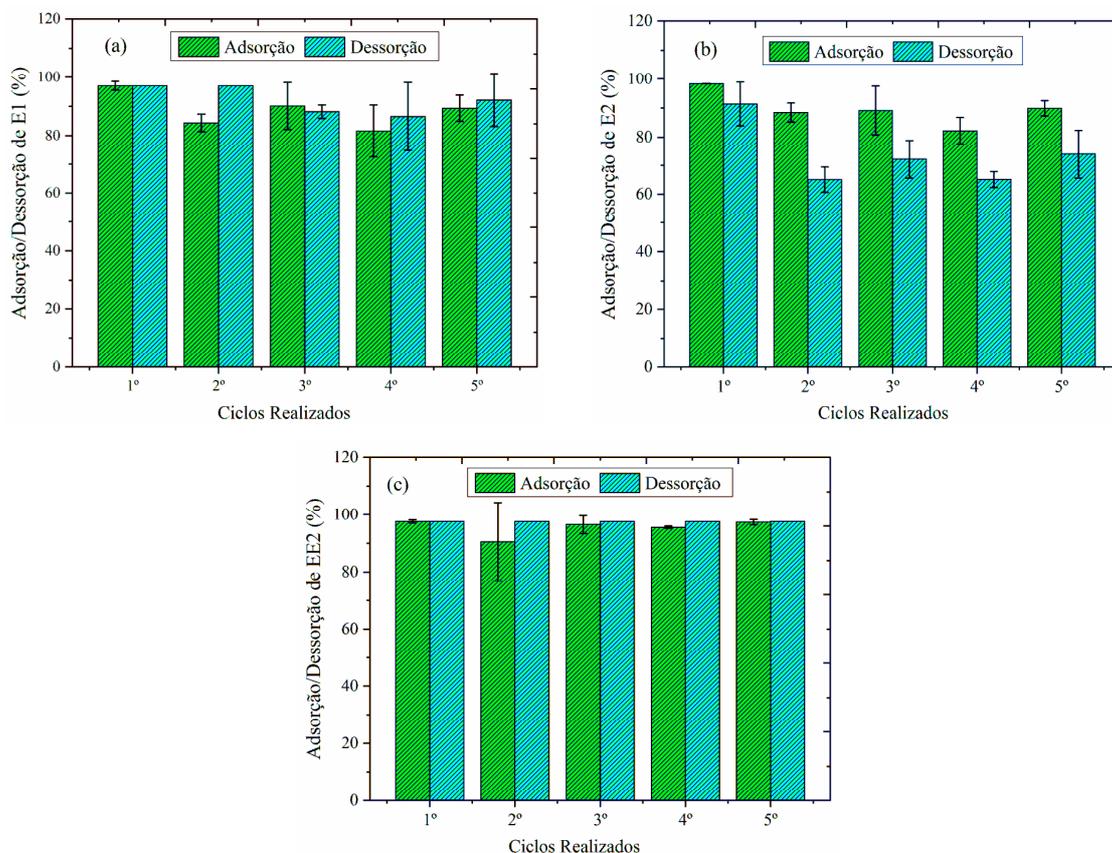


Figura 36. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em álcool etílico absoluto. Condições: concentração $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ na adsorção, temperatura 25°C , massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h.

Nas **Figura 37** e **38** estão apresentados os resultados para os ensaios de adsorção dos hormônios em concentração $1,50$ e $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, em água superficial e dessorção utilizando álcool etílico. Os resultados foram muito similares aos obtidos para os experimentos em água ultrapura, demonstrando que a matriz não está interferindo no processo. Para os testes com menor concentração foi obtida uma máxima dessorção de $94,6\%$ para o E1, $95,3\%$ para o E2 e acima $93,1\%$ para EE2 no segundo ciclo. No primeiro ciclo, para os ensaios de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, observou-se uma dessorção máxima de $94,6\%$ para o E1, $95,3\%$ para o E2 e acima $93,1\%$ para EE2. Aparentemente, a diferença de polaridade entre as moléculas não contribuiu de maneira acentuada na diferença de dessorção em comparação aos resultados apresentados.

Os experimentos de dessorção demonstraram que a polaridade do solvente pode ter influência na capacidade de dessorção dos hormônios. Devido à baixa polaridade das moléculas estudadas, solventes de menor polaridade podem favorecer uma dessorção mais efetiva, sendo o álcool etílico um solvente promissor para recuperação dos hormônios adsorvidos nas microfibras. Conforme RIBANI *et al.*, 2004²⁴⁴ os intervalos aceitáveis de recuperação para compostos orgânicos estão entre 70 e 120%, com precisão de até $\pm 20\%$. Também, pode-se observar que após cinco ciclos de adsorção/dessorção as microfibras de PBAT não perderam sua capacidade de adsorção dos hormônios em água. No trabalho de NECTOUX, 2019²¹¹, foi utilizada uma mistura de 45:55% de acetonitrila:água nos testes de dessorção utilizando a técnica de filtração para a etapa de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 em água ultrapura. As porcentagens de recuperação foram similares aos resultados obtidos no presente trabalho.

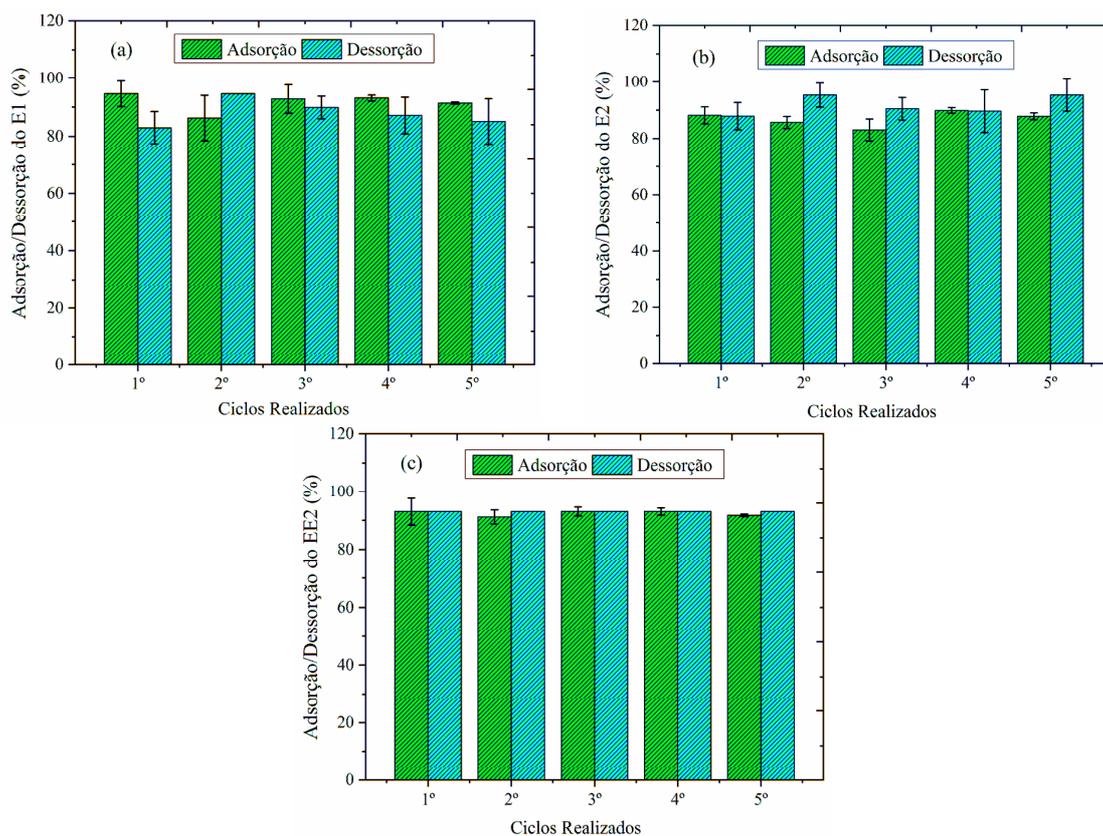


Figura 37. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em água superficial utilizando álcool etílico. Condições: concentração $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ na adsorção, temperatura 25°C , massa de microfibra de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h.

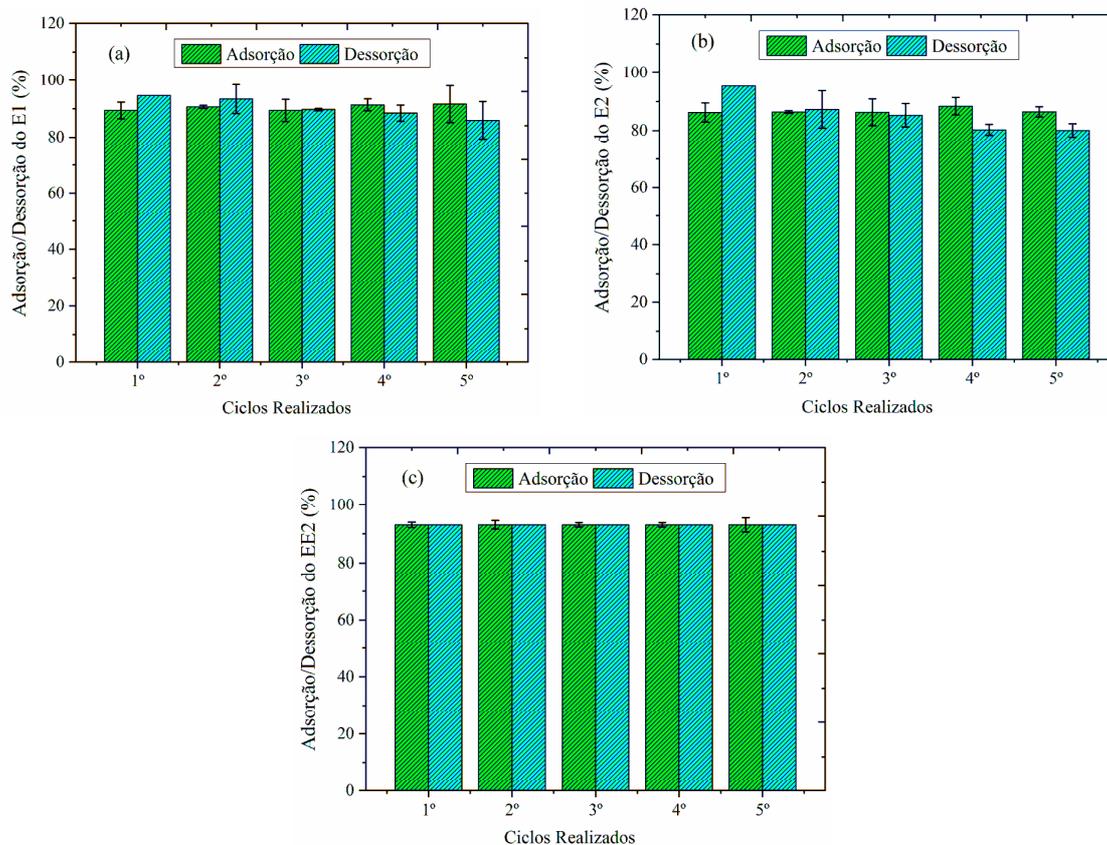


Figura 38. Percentual de dessorção os hormônios E1 (a), E2 (b) e EE2 (c) em água superficial utilizando álcool etílico. Condições: concentração 5,00 mg L⁻¹ na adsorção, temperatura 25°C, massa de microfibras de PBAT 30 mg, tempo de contato de 24 h.

5.4.6. Estudo de Adsorção dos Hormônios em Carvão Ativado Comercial

A fim de realizar uma comparação da eficiência de adsorção da microfibras preparada com um carvão ativado comercial, foram realizados testes de adsorção dos hormônios E1, E2 e EE2 (**Tabela 18** e **Figura 39**). De acordo com os resultados encontrados, pode-se observar que as microfibras de PBAT apresentaram remoções próximas às obtidas com o carvão ativado, sendo que o carvão ativado apresenta área superficial muito superior ao da microfibras. A remoção dos hormônios pela microfibras de PBAT variou de 83 a 98%, enquanto que o carvão ativado apresentou uma remoção de 97 a 99%. Demonstrando que apesar da baixa área superficial, a microfibras de PBAT apresenta

alta eficiência de remoção dos hormônios E1, E2 e EE2. Evidenciando que uma baixa área superficial não limita a capacidade de adsorção do adsorvente proposto. Além disso, o processo de produção das microfibras de PBAT pela técnica de eletrofiação é reconhecido como de baixo custo²⁰⁻²³. Outra vantagem é que as microfibras de PBAT são atóxicas e biodegradáveis. Portanto, além da eficiência na adsorção e dessorção dos hormônios E1, E2 e EE2, as microfibras não apresentam riscos ao meio ambiente.

Tabela 18. Remoção dos hormônios em solução aquosa em duas diferentes concentrações e utilizando o adsorvente carvão ativado.

Concentração (mg L ⁻¹)	% Remoção		
	E1	E2	EE2
1,5	97,1 ± 0,00	98,3 ± 0,00	97,6 ± 0,00
5,0	99,1 ± 0,00	99,5 ± 0,00	99,3 ± 0,00

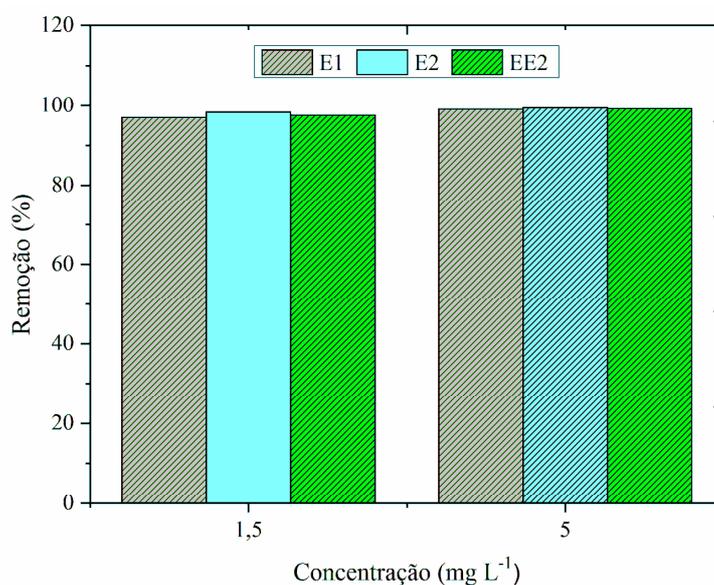


Figura 39. Remoção dos hormônios em solução aquosa com diferentes concentrações e utilizando o adsorvente carvão ativado. Condições: concentrações de 1,50 e 5,0 mg L⁻¹, temperatura 25°C, massa de carvão de 30 mg, tempo de contato de 24 h.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A microfibrã PBAT foi produzida a partir da t cnica de eletrofia o e empregada na adsor o de E1, E2 e EE2. A caracteriza o morfol gica e f sico-qu mica mostrou que a microfibrã do PBAT permanece com morfologias e estrutura qu mica semelhantes, mesmo ap s o processo de adsor o. A baixa  rea de superf cie obtida para a microfibrã de PBAT n o interferiu na adsor o de EDC. Al m disso, o material foi identificado como altamente hidrof lico, apresentando grande estabilidade em solu oes aquosas. Os resultados de adsor o confirmaram que a microfibrã de PBAT possui excelente capacidade de remover os compostos E1, E2 e EE2 em solu oes de  gua ultrapura e superficial. As intera oes $\pi - \pi$, as intera oes hidrof bicas, eletrost ticas e liga oes de hidrog nio s o as principais for as motrizes do processo de adsor o. Nos estudos de satura o do adsorvente em  gua ultrapura e  gua superficial, foi observada uma satura o lenta para o EE2 e mais r pida para o E1 e E2, provavelmente devido  s diferen as nos processos de adsor o dos horm nios. Os experimentos de adsor o/dessor o demonstraram que o  lcool et lico   um  timo solvente de dessor o para recupera o dos horm nios adsorvidos nas microfibras de PBAT. Tamb m, que as microfibras n o perdem sua capacidade de adsor o ap s cinco ciclos de adsor o/dessor o. Este estudo demonstra a potencial utiliza o das microfibras de PBAT na remo o de E1, E2 e EE2 em solu oes aquosas. Sendo que o adsorvente estudado foi obtido por um processo de baixo custo,   biodegrad vel, at xico e apresentou capacidade de remo o do E1, E2 e EE2 pr ximo ao do carv o ativado. Diante dos resultados apresentados neste trabalho, a microfibrã de PBAT pode ser aplicada no tratamento de  guas e efluentes devido   adsor o eficiente e r pida, al m de sua grande capacidade de regenera o.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOXALL, A.B.A.; KOLPIN, D.W.; HALLING-SORENSEN, B.J. Tolls, Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environmental Science & Technology*, **2003**, *37*, 286A–294A.
2. JI, L.; LIU, F.; XU, Z.; ZHENG, S.; ZHU, D. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro and Mesoporous Carbons. *Environmental Science & Technology*, **2010**, *44*, 3116–3122.
3. ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *149*, 631–642.
4. LI, X.; CHEN, S.; FAN, X.; QUAN, X.; TAN, F.; ZHANG, Y.; GAO, J. Adsorption of ciprofloxacin, bisphenol and 2-chlorophenol on electrospun carbon nanofibers: In comparison with powder activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2015**, *447*, 120–127.
5. ISMAIL, N.A.H.; WEE, S.Y.; KAMARULZAMANB, N.H.; ARIS, A.Z. Quantification of multi-classes of endocrine-disrupting compounds in estuarine water. *Environmental Pollution*, **2019**, *249*, 1019-1028.
6. SILVEIRA, E.D. Contaminação emergente. **2015**, *230*. Disponível em <http://revistapesquisa.fapesp.br/2015/04/10/contaminacao-emergente/>. Acesso em Agosto de 2016.
7. AL-JANDAL, N.; SAEED, T.; AZAD, I.; AL-SUBIAI, S.; AL-ZEKRI, W.; HUSSAIN, S.; AL-HASAN, E. Impact of endocrine disrupting compounds in sewage impacted coastal area on seabream. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2018**, *150*, 280–288.
8. DE COCK, M.; MAAS, Y.G.H.; VAN DE BOR, M. Does perinatal exposure to endocrine disruptors induce autism spectrum and attention deficit hyperactivity disorders? *Acta Paediatrica*, **2012**, *101*, 811–818.
9. ZAMBIANCHI, M.; DURSO, M.; LISCIO, A.; TREOSSI, E.; BETTINI, C.; CAPOBIANCO, M.L.; ALUIGI, A.; KOVTUN, A.; RUANI, G.; CORTICELLI, F.; BRUCALÉ, M.; PALERMO, V.; NAVACCHIA, M.; MELUCCI, L.M. Graphene oxide

doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *326*, 130-140.

10. BAI, X.; ACHARYA, K. Removal of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) from municipal wastewater effluents by a freshwater green alga. *Environmental Pollution*, **2019**, *247*, 534-540.

11. KYZAS, G.Z.; FU, J.; Lazaridis, N.K.; BIKIARIS, D.N.K.; MATIS, A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. *Journal of Molecular Liquids*, **2015**, *209*, 87-93.

12. HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; LI, Y.; ZOU, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 2938-2946.

13. SIMSEK, E.B.; SALOGLU, D.; OZCAN, N.; Novak, I.; BEREK, D. Carbon fiber embedded chitosan/PVA composites for decontamination of endocrine disruptor bisphenol-A from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2017**, *70*, 291-301.

14. JUN, B-M.; HWANG, H.S.; HEO, J.; HAN, J.; JANG, M.; SOHN, J.; PARK, C.M.; YOON, Y. Removal of selected endocrine-disrupting compounds using Al-based metal organic framework. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019**, *79*, 345-352.

15. FUKUSHIMA, K.; WU, M.H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Mater. Sci. Eng. C*, **2012**, *32*, 1331-1351.

16. YANG, F.; QIU, Z. J. Preparation, crystallization, and properties of biodegradable poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *119*, 1426-1434.

17. KASHI, S.; GUPTA, R.K.; KAO, N.; BHATTACHARYA, S.N. Viscoelastic properties and physical gelation of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/graphene nanoplatelet nanocomposites at elevated temperatures. *Polymer*, **2016**, *101*, 347-357.

18. RODRIGUES, B.V.M.; SILVA, A.S.; MELO, G.F.S.; VASCONSCELLOS, L.M.R.; MARCIANO, F.R.; LOBO, A.O. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. *Materials Science and Engineering: C*, **2016**, *59*, 782-791.

19. SANTANA-MELO, G.F.; RODRIGUES, B.V.M.; DA SILVA, E.; RICCI, R.; MARCIANO, F.R.; WEBSTER, T.J.; VASCONCELLOS, L.M.R.; LOBO, A.O. Electrospun ultrathin PBAT/nHAp fibers influenced the *in vitro* and *in vivo* osteogenesis and improved the mechanical properties of neoformed bone. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2017**, *155*, 544-552.
20. TEO, W.-E.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional, hierarchically organized nanocomposite. *Composites Science and Technology*, **2009**, *69*, 1804–1817.
21. HUANG, Z.M.; ZHANG, Y.Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **2003**, *63*, 2223–2253.
22. BURGER, C.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Nanofibrous materials and their applications. *Composites Science and Technology*, **2006**, *36*, 333–368.
23. HOMAEIGO HAR, S.; ELBAHRI, M. Nanocomposite Electrospun Nanofiber Membranes for Environmental Remediation. *Materials*, **2014**, *7*, 1017-1045.
24. RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, k.; TEO, W-E.; LIM, T-C.; MA, Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, **2005**, Singapore, 1-382.
25. <www.sciencedirect.com> acesso em Fevereiro de 2020.
26. TREMBLAY, L.A.; STEWART, M.; PEAKE, B.M.; GADD, J.B.; NORTHCOTT, G.L. Review of the risks of emerging organic contaminants and potential impacts to hawke's bay. *Cawthron Report*, **2011**, N^o. 1973, 1–39.
27. ZAMBIANCHI, M.; DURSO, M.; LISCIO, A.; TREOSSI, E.; BETTINI, C.; CAPOBIANCO, M.L.; ALUIGI, A.; KOVTUN, A.; RUANI, G.; CORTICELLI, F.; BRUCALE, M.; PALERMO, V.; NAVACCHIA, M.L.; MELUCCI, M. Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, *326*, 130-140.
28. LEI, M.; ZHANG, L.; LEI, J.; ZONG, L.; LI, J.; WU, Z.; et al. Overview of emerging contaminants and associated human health effects. Hindawi Publishing Corporation. *BioMed Research International*, **2015**, 1–12.

29. DIMPE, K.M.; NOMNGONGO, P.N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, **2016**, 82, 199–207.
30. TAPIA-OROZCO, N.; SANTIAGO-TOLEDO, G.; BARRÓN, V.; ESPINOSA-GARCÍA, A.M.; GARCÍA-GARCÍA, J.A.; GARCÍA-ARRAZOLA, R. Environmental epigenomics: Current approaches to assess epigenetic effects of endocrine disrupting compounds (EDC's) on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **2017**, 51, 94–99.
31. GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M.V.D.; et al. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, **2015**, 3, 57–65.
32. ALVAREZ, D.A.; JONES-LEPP, T.L. In: LI, Y.; MIGLIACCIO, K. *Water Quality Concepts, Sampling and Analyses*, **2010**, CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, pp. 158–199. (Chapter 11).
33. MOHAMED, A-M.O.; PALEOLOGOS, E.K. *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering. Understanding Soil, Water, and Pollutant Interaction and Transport*, **2017**, 1^a Ed, Butterworth-Heinemann, 708 p.
34. <<https://www.epa.gov/ccl/chemical-contaminants-ccl-4>> acesso em 12 de Fevereiro de 2020.
35. LI, X.; SUN, Y-M.; ZHANG, Z-Y; FENG, N-X; SONG, H.; LIU, Y-L.; HAI, L.; CAO, J-M.; WANG, G.P. Visible light-driven multi-motion modes CNC/TiO₂ nanomotors for highly efficient degradation of emerging contaminants. *Carbon*, **2019**, 155, 195-203.
36. THOMAIDIS, N.S.; ASIMAKOPOULOS, A.G.; BLETSOU, A.A. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. *Global Nest Journal*, **2012**, 14, 72–79.
37. REEMTSMA, T.; WEISS, S.; MUELLER, J.; PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELO, D.; VENTURA, F.; KNEPPER, T.P. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a european perspective. *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40, 5451-5458.
38. INOSTROZA, P.A.; MASSEI, R.; WILD, R.; KRAUSS, M.; BRACK, W. Chemical activity and distribution of emerging pollutants: Insights from a multi-compartment analysis of a freshwater system. *Environmental Pollution*, **2017**, 231, 339-347.

39. JANNA, H. (Ph.D. thesis). Occurrence and removal of emerging contaminants in wastewaters. *London Brunel University*, **2011**.
40. WEE, S.Y.; ARIS, A.Z.; YUSOFF, F.MD.; PRAVEENA, S.M.. Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. *Science of the Total Environment*, **2019**, *671*, 431–442.
41. TRAN, N.H.; HU, J.; ONG, S.L. Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC-MS/MS and isotope dilution. *Talanta*, **2013**, *113*, 82-92.
42. LOHMANN, R.; BURGESS, R.M.; CANTWELL, M.G.; RYBA, S.A.; MACFARLANE, J.K.; GSCHWEND, P.M. Dependency of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation in *Mya arenaria* on both water column and sediment bed chemical activities. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **2004**, *23*, 2551-2562.
43. NEFF, J.M. Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, **1984**, *319*, 132-136.
44. TLILI, K.; LABADIE, P.; BOURGES, C.; DESPORTES, A., CHEVREUIL; M. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers by the freshwater benthic amphipod *Gammarus pulex*. *Environmental Contamination and Toxicology*, **2012**, *63*, 69-76.
45. PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELO, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, **2003**, *22*, 685–696.
46. SANCHEZ-PRADO, L.; GARCIA-JARES, C.; LLOMPART, M. Microwave-assisted extraction: application to the determination of emerging pollutants in solid samples. *Journal of Chromatography A*, **2010**, *1217*, 2390–2414.
47. ZAVALA, L.; ANGEL, M.; LILIANA, R.C. Simultaneous extraction and determination of four different groups of pharmaceuticals in compost using optimized ultrasonic extraction and ultrahigh pressure liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **2015**, *1423*, 9–18.

48. 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*, **2017**, *40*, N^o. 9, 1094-1110.
49. STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, **2012**, *416*, 1–21.
50. MONTAGNER, C.C. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. Tese, Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química, Campinas, **2011**, 172p.
51. DAUGHTON, C.G. Non-regulated water contaminants: emerging research. Non-regulated water contaminants: emerging research. *Environ Impact Assess*, **2004**, *24*, 711–32.
52. GINEBREDA, A.; SABATER-LIESA, L.; RICO, A.; FOCKS, A.; BARCELÓ, D. Reconciling monitoring and modeling: An appraisal of river monitoring networks based on a spatial autocorrelation approach – emerging pollutants in the Danube River as a case study. *Science of the Total Environment*, **2018**, *618*, 323–335.
53. BRANDT, E. M. F.; QUEIROZ, F. B. DE; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Behaviour of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals in simplified sewage treatment systems. *Journal of environmental management*, **2013**, *128*, 718–26.
54. GROSSELI, G.M. Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbica e anaeróbica. Tese, Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química, **2016**, 119 p.
55. LANCHOTE, V.; BONATO, P. HPLC screening and gc-ms confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. *Water Air Soil Pollution*, **2000**, *118*, 329-338.
56. STUMPF, M.; HABERER, K.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W. Organic Residues in Lake and Drinking Water from the Lagoa de Juturnaíba (Região dos Lagos - RJ, Brazil). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1997**, *8*, 509-514.

57. STUMPF M.; TERNES T. A.; WILKEN R. D.; RODRIGUES S. V.; BAUMANN W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.*, **1999**, 225, 135-141.
58. TERNES, T.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.*, **1999**, 225, 81-90.
59. LOPES, V.S.A.; RIENTE, R.R.; SILVA, A.A.; TORQUILHO, D.F.; CARREIRA, R.S.; MARQUES, M.R.C. Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, **2016**, 110, 572-577.
60. MACHADO, K.C.; GRASSI, M.T.; VIDAL, C.; PESCARA, I.C.; JARDIM, W.F.; FERNANDES, A.N.; SODRÉ, F.F.; ALMEIDA, F.V.; SANTANA, J.S.; CANELA, M.C.; NUNES, C.R.O.; BICHINHO, K.M.; SEVERO, F.J.R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, **2016**, 572, 138–146.
61. SOUSA, D. N. R. DE; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. *Science of the Total Environment*, **2014**, 484, 19–26.
62. PEREIRA, C. D. S.; MARANHO, L. A.; CORTEZ, F. S.; PUSCEDDU, F. H.; SANTOS, A. R.; RIBEIRO, D. A.; CESAR, A.; GUIMARÃES, L. L. Occurrence of pharmaceuticals and cocaine in a Brazilian coastal zone. *Science of the Total Environment*, **2016**, 548–549, 148–154.
63. ALMEIDA, C. A. A. DE; OLIVEIRA, M. S.; MALLMANN, C. A.; MARTINS, A. F. Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites. *Environmental Science and Pollution Research*, **2015**, 22, 17192–17201.
64. MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; OHE, P. C. VON DER; UMBUZEIRO, G. A. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions. *Environmental Science and Pollution Research*, **2014**, 21, 1850–1858.

65. TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, ÂNGELA MARIA; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELO, V. L. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESIMS/ MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. *Environmental Monitoring and Assessment*, **2015**, *187*, 379.
66. SODRÉ, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, **2007**, *2*, 187-196.
67. MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*, **2011**, *32*, 1409–1417.
68. FLINT, S.; MARKLE, T.; THOMPSON, S.; WALLACE E. Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective. *J. Environ. Manage*, **2012**, *104*, 19–34.
69. CORSINI, E.; RUFFO, F.; RACCHI, M. Steroid hormones, endocrine disrupting compounds and immunotoxicology. *Current Opinion in Toxicology*, **2018**, *10*, 69–73.
70. SCHUG, T.T.; JANESICK, A.; BLUMBERG, B.; HEINDEL, J.J. Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, **2011**, *127*, 204–215.
71. TIJANI, J.O.; FATOBA, O.O.; Petrik, L.F. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. *Water Air Soil Pollut*, **2013**, *224*, 1770.
72. JACKSON, J.; SUTTON, R. Sources of endocrine disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA. *Science of the Total Environment*, **2008**, *405*, 153–160.
73. CHOI, J.; EOM, J.; KIM, J.; LEE, S.; KIM, Y. Association between some endocrine disrupting chemicals and childhood obesity in biological samples of young girls: A crosssectional study. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **2014**, *38*, 51-57.
74. NEWBOLD, R. Impact of environmental endocrine disrupting chemicals on the development of obesity. *Hormones*, Vol. 9, p. 206-217, 2010.

75. LI, D.K.; MIAO, M.; ZHOU, Z.; WU, C.; SHI, H.; LIU, X.; WANG, S.; YUAN, W. Urinebisphenol-A level in relation to obesity and overweight in school-age children. *PLOS One*, **2013**, *8*, 65399.
76. BAKER, M.E.; HARDIMAN, G. Transcriptional analysis of endocrine disruption usingzebrafish and massively parallel sequencing. *Journal of Molecular Endocrinology*, **2014**, *52*, R241-R256.
77. GROSS-SOROKIN, M.Y.; ROAST, S.D.; BRIGHT, G.C. Assessment of Feminization of Male Fish in English Rivers by the Environment Agency of England and Wales. *Environmental Health Perspectives*, **2006**, *114*, 147–151.
78. VILLENEUVE, S.; CYR, D.; LYNGE, E.; ORSI, L.; SABROE, S.; MERLETTI, F.; GORINI, G.; MORALES-SUAREZ-VARELA, M.; AHRENS, W.; BAUMGARDT-ELMS, C.; KAERLEV, L.; ERIKSSON, M.; HARDELL, L.; FÉVOTTE, J.; GUÉNEL, P. Occupation and occupational exposure to endocrine disrupting chemicals in male breast cancer: a case-control study in Europe. *Occupational and Environmental Medicine*, **2010**, *67*, 837-844.
79. BIRNBAUM, L.S.; FENTON, S.E. Cancer and developmental exposure to endocrine disruptors. *Environmental Health Perspectives*, **2003**, *111*, 389–394.
80. KNOWER, K.C.; TO, S.Q.; LEUNG, Y.K.; HO, S.M.; CLYNE, C.D. Endocrine disruption of the epigenome: a breast cancer link. *Endocrine Related Cancer*, **2014**, *21*, 33-55.
81. OLUJIMI, O.O.; FATOKI, O. S.; ODENDAAL, J. P.; OKONKWO, J.O. Endocrine disrupting chemicals (phenol and phthalates) in the South African environment: a need for more monitoring. *Water SA*, **2010**, *36*, 671–682.
82. MICHAEL, J. Are problems with male reproductive health caused by endocrine disruption? *Occup Med Educ*, **2001**, *58*, 281–288.
83. PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, **2015**, *72*, 3-27.
84. LORAINÉ, G.A.M.; PETTIGROVE, E. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California. *Environmental Science & Technology*, **2006**, *40*, 687-695.

85. GIBS, J.P.; STACKELBERG, E.; FURLONG, E.T.; MEYER, M.; ZAUGG, S.D.; LIPPINCOTT, R.L. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. *Science of the Total Environment*, **2007**, *373*, 240-249.
86. RODIL, R.; QUINTANA, J.B.; CONCHA-GRANA, E.; Lopez-Mahia, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRIGUEZ, D. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, **2012**, *86*, 1040-1049.
87. QIN, C.; TROYA, D.; SHANG, C.; HILDRETH, S.; HELM, R.; XIA, K. Surface catalyzed oxidative oligomerization of 17 β -estradiol by Fe³⁺ saturated montmorillonite. *Environmental Science & Technology*, **2014**, *49*, 956–964.
88. THORPE, K.L.; MAACK, G.; BENSTEAD, R.; TYLER, C.R. Estrogenic wastewater treatment works effluents reduce egg production in fish. *Environmental Science & Technology*, **2009**, *43*, 2976–2982.
89. JIANG, L-h.; LIU, Y-g.; ZENG, G-m.; XIAO, F-y.; HU, X-j.; HU, X.; WANG, H.; LI, T-t.; ZHOU, L.; TAN, X-f. Removal of 17 β -estradiol by few-layered graphene oxide nanosheets from aqueous solutions: External influence and adsorption mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, *284*, 93–102.
90. PUMA, G.L.; PUDDU, V.; TSANG, H.K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, *99*, 388–397.
91. BRAGA, F.G.; PINTO, S.; ANTUNES, M.C.G. Comparative study of 17 β -estradiol removal from aqueous solutions using pine bark and almond shell as adsorbents. *Microchimica Acta*, **2011**, *173*, 111–117.
92. JOHNSON, I.; HARVEY, P. Study on the scientific evaluation of 12 substances in the context of endocrine disrupter priority list of actions. *European Commission*, **2002**, WRC-NSF Ref: UC 6052.
93. KHANAL, S.K.; XIE, B.; THOMPSON, M.L.; SUNG, S.; ONG, S.-K.; LEEUWEN, J.V. Fate, transport, and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. *Environmental Science & Technology*, **2006**, *40*, 6537–6546.

94. ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *149*, 631–642.
95. ROVANI, S.; RODRIGUES, A.G.; MEDEIROS, L.F.; CATALUÑA, R.; LIMA, É.C.; FERNANDES, A.N. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste-Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, *4*, 2128–2137.
96. DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E.J.; BRIGHTY, G.C.; SUMPTER, J.P.; WALDOCK, M. Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology*, **1998**, *32*, 1549-1558.
97. YING, G.G.; KOOKANA, R.S.; RU, Y-J. Review article. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, **2002**, *28*, 545–551.
98. ARIS, A.Z.; SHAMSUDDIN, A.S.; PRAVEENA, S.M. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International*, **2014**, *69*, 104-119.
99. KUSTER, M.; DE ALDA, M.J.; BARCELÓ, D. Estrogens and progestrogens in wastewater, sludge, sediments and soil. *Handbook of Environmental Chemistry*, **2005**, *5*, 1–24.
100. LIMA, D.L.D.; CALISTO, V.; ESTEVES, V.I. Adsorption behaviour of 17 α -ethynylestradiol onto soils followed by fluorescence spectral deconvolution. *Chemosphere*, **2011**, *84*, 1072–1078.
101. MORIYAMA, K.; MATSUFUJI, H.; CHINO, M.; TAKEDA, M. Identification and behaviour of reaction products formed by chlorination of ethynylestradiol. *Chemosphere*, **2004**, *55*, 839–847.
102. YING, G.G.; KOOKANA, R.S.; RU, Y-J. Review article. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International*, **2002**, *28*, 545–551.
103. BARTELT-HUNT, S.; SNOW, D.D.; DAMON-POWELL, T.; MIESBACH, D. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste facilities. *Journal of Contaminant Hydrology*, **2011**, *123*, 94–103.

104. NOPPE, H.; VERSLYCKE, T.; DEWULF, E.; VERHEYDEN, K.; MONTEYNE, E.; CAETER, P.V. Occurrence of estrogens in the Scheldt estuary: A 2-year survey. *Ecotoxicology and Environmental*, **2007**, *66*, 1–8.
105. LIU, S.; YING, G.G.; ZHOU, L.J.; ZHANG, R.Q.; CHEN, Z.F.; LAI, H.J. Steroids in typical swine farm and their release into the environment. *Water Research*, **2012**, *46*, 3754–3768.
106. XU, E.; SHANLIU, G.B.; GUANG-GUOYING, G.; ZHENG, J.S.; KENNETH, M.Y. The occurrence and ecological risks of endocrine disrupting chemicals in sewage effluents from three different sewage treatment plants, and in natural seawater from a marine reserve of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*. **2014**, *85*, 352-362.
107. KÖRNER, O.; KOHNO, S.; SCHÖNENBERGER, R.; SUTER, M.J-F.; KNAUER, K.; GUILLETTE, J.R.L.J. Water temperature and concomitant waterborne ethynylestradiol exposure affects the vitellogenin expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta*). *Aquatic Toxicology*, **2008**, *90*, 188–96.
108. JOHNSON, A.C.; WILLIAMS, R.J.; MATTHIESSEN, P. The potential steroid hormone contribution of farm animals to freshwaters, the United Kingdom as a case study. *Science of the Total Environment*, **2006**, *362*, 166 – 178.
109. ZHANG, Y.; ZHOU, J.L. Removal of estrone and 17b-estradiol from water by adsorption. *Water Research*, **2005**, *39*, 3991–4003.
110. BELFROID, A.C.; VAN DER HORS, A.; VETHAAK, A.D.; SCHAFER, A.J.; RIJS, G.B.J.; WEGENER, J.; COFINO, W.P. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands. *Science of the Total Environment*, **1999**, *225*, 101–108.
111. ZHANG, Y.; ZHOU, J.L. Removal of estrone and 17b-estradiol from water by adsorption. *Water Research*, **2005**, *39*, 3991–4003.
112. TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—1. Investigations in German, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, **1999**, *225*, 80–90.

113. SPATARO, F.; ADEMOLLO, N.; PESCATORE, T.; RAUSEO, J.; PATROLECCO, L. Antibiotic residues and endocrine disrupting compounds in municipal wastewater treatment plants in Rome, Italy. *Microchemical Journal*, **2019**, *148*, 634-642.
114. GUPTA, V.K.; SUHAS, S. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, **2009**, *90*, 2313-2342.
115. MALAVIYA, P.; SINGH, A. Physicochemical Technologies for Remediation of Chromium-Containing Waters and Wastewaters. *Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2011**, *41*, 1111-1172.
116. CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2014**, *204*, 35–56.
117. JUN, B-M.; HWANG, H.S.; HEO, J.; HAN J.; JANG M.; SOHN J.; PARK, C.M.; YOON, Y. Removal of selected endocrine-disrupting compounds using Al-based metal organic framework. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019**, *79*, 345–352.
118. ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC: **2004**; *3*, 279 p.
119. JI, L.; LIU, F.; XU, Z.; ZHENG, S.; ZHU, D. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. *Environmental Science Technology*, **2010**, *44*, 3116–3122.
120. CARMALIN, S.A.; LIMA, E.C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**, *150*, 1-17.
121. NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **2014**, Fortaleza: Imprensa Universitária, 256 p.
122. COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, **1999**.
123. CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, **2005**, *30*, 38-70.
124. DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2001**, *93*, 135-224.
125. GURGEL, L.V.A. Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais

- quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), **2007**, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 203 p.
126. MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, **1996**.
127. RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, **1984**.
128. DO, D.D. Adsorption analysis: equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, **1998**.
129. FLINT S.; MARKLE T.; THOMPSON S.; WALLACE E. Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective. *J. Environ. Manage.*, **2012**, *104*, 19–34.
130. GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do autor, **1980**.
131. COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, **1999**.
132. BERGMANN, C.P.; MACHADO, F.M.; LIMA, É.C. Introduction. Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications: Carbon Nanostructures, Bergmann, Eds. Springer International Publishing Switzerland, **2015**.
133. YENER, J.; KOPAC, T.; DOGU, G.; DOGU, T. Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, *294*, 255-264.
134. GUO, X.; WANG, J. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, *288*, 111100.
135. BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIM, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, **1984**, *18*, 1501-1507.
136. SHAWABKEH, R.A.; TUTUNJI, M.F. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl. Clay Sci.*, **2003**, *24* (1-2), 111-120.
137. FREITAS, P.; ZEFERINO, L.; GAUBEUR, I.; SUÁREZ-IHA, M.E.V. Adsorption of 5.5'-Disulfonicindigotin (5.5'-DI) onto Green Coconut Fiber (*Cocos nucifera* L.): Kinetic and Isotherms. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, **2014**, *04*, 37-52.
138. ROCHA, O R.S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, **2012**, *35*, n. 7, 1369-1374.

139. MALIK, P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow. *Dyes and Pigments* 2003, 3, 56.
140. HO, Y.S.; MAKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, **1998**, 9, 70.
141. KURODA, E.K.; ALBUQUERQUE, JR, E.C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J.C. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. *XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2005, Campo Grande – MS.
142. MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton: CRC Press, **1996**.
143. SOUSA NETO, V.O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. *Bioresources and technology*, **2011**, 6, n. 3, 3376-3395.
144. LIMA, A.C.A. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 185-186, 274-284.
145. MELO, D.Q. et al. Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical Engineering*, **2013**, 3, 798-806.
146. RAULINO, G. S. C. Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), **2011**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 110 p.
147. VIDAL, C. B. et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *Journal of Environmental Management*, **2012**, 112, 178-185.
148. LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces de Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **1918**, 40, 1361-1403.
149. FREUNDLICH, H., Uber die adsorption in losungen Adsorption in solution *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1906**, 57.
150. SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics*, **1948**, 16 (5), 490-495.

151. ROVANI, S.; CENSI, M.T.; PEDROTTI, S.L.; LIMA, É.C.; FERNANDES, A.N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *Journal of Hazardous Materials*, **2014**, *271*, 311-320.
152. LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications: Carbon Nanostructures. Eds. Springer International Publishing Switzerland: **2015**.
153. RIBAS, M. C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, *248*, 315-326.
154. SUZUKI, M. Adsorption and engineering. *Chemical engineering monographs*, **1990**, v. 25. Japan: Kodansha.
155. KUMARA, N. T. R. N.; HAMDAN, N.; PETRA, M. I.; TENNAKOON, K. U.; EKANAYAKE, P. Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles. *Journal of Chemistry*, **2014**, *6*.
156. ALOTHMAN, Z.A.; BADJAH, A.Y.; ALI, I. Facile synthesis and characterization of multi walled carbon nanotubes for fast and effective removal of 4-tert-octylphenol endocrine disruptor in water. *Journal of Molecular Liquids*, **2019**, *275*, 41-48.
157. ROMITA, R.; RIZZI, V.; SEMERARO, P.; GUBITOSA, J.; GABALDÓN, J.A.; GORBE, M.I.F.; LÓPEZ, V.M.G.; COSMA, P.; FINI, P. Operational parameters affecting the atrazine removal from water by using cyclodextrin based polymers as efficient adsorbents for cleaner Technologies. *Environmental Technology & Innovation*, **2019**, *16*, 100-454.
158. IPEK, I.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. Separation of bisphenol A and phenol from water by polymer adsorbents: Equilibrium and kinetics studies. *Journal of Water Process Engineering*, **2017**, *16*, 206-211.
159. MOHAMMADI, A.A.; DEHGHANI, M.H.; MESDAGHINIA, A.; YAGHMAIAN, K.; ES'HAGHI, Z. Adsorptive removal of endocrine disrupting compounds from aqueous solutions using magnetic multi-wall carbon nanotubes modified with chitosan biopolymer

- based on response surface methodology: Functionalization, kinetics, and isotherms studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, Available online 9 November **2019**.
160. ZHU, YINGWEN.; WEI, J.; ZHANG, H.; LIU, K.; KONG, Z.; DONG, Y.; JIN, GE.; TIAN, J.; QIN, Z. Fabrication of composite membrane with adsorption property and its application to the removal of endocrine disrupting compounds during filtration process. *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 352, 53-63.
161. IGNATOVA, M.; STOILOVA, ; MANOLOVA, N.; MITA, D.G.; DIANO, N.; NICOLUCCI, C.; RASHKOV, I. Electrospun microfibrinous poly(styrene-*alt*-maleic anhydride)/poly(styrene-*co*-maleic anhydride) mats tailored for enzymatic remediation of waters polluted by endocrine disruptors. *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 2494-2504.
162. GÖKÇE, C. E.; ARAYICI, S. Adsorption of 17 β -estradiol and estrone by activated carbon derived from sewage sludge. *Desalination and Water Treatment*, **2015**, 1-12.
163. TIZAOUI, C.; S. FREDJ, B.; MONSER, L. Polyamide-6 for the removal and recovery of the estrogenic endocrine disruptors estrone, 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol and the oxidation product 2-hydroxyestradiol in water. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 328, 98-105.
164. BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S.S.; MAH, J-H.; KANG, D-H.; ZHANG, J.; TANG, J. Biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) films incorporated with nisin: characterization and effectiveness against *Listeria innocua*. *Journal Food Science*, **2010**, 75, E215–E224.
165. SHIRAI, M.A.; OLIVATO, J.B.; GARCIA, P.S.; MULLER, C.M.O.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Thermoplastic starch/polyester films: effects of extrusion process and poly (lactic acid) addition. *Materials Science and Engineering C*, **2013**, 33, 4112–4117.
166. ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S.M.M.; SCHEIBEL, J.; DA SILVA, M. C.B.; RODEMBUSCH, F.S.; BRANDELLI, A.; SOARES, R.M.D. Biodegradable and antimicrobial films based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) electrospun fibers. *Polymer Bulletin*, **2017**, 74, 3243–3268.
167. SILVA, A.S.; MARCIANO, F.R.; LOBO, A.O. Produção de nanofibras poliméricas de poli (butileno adipato co-tereftalato) com nanohidroxiapatita incorporada. *XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB*, **2014**.

168. SHIH, Y.F.; CHEN, L.S.; JENG, R.J. Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*, **2008**, *49*, 4602–11.
169. KIM, H-S.; KIM, H-J. Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable and bio-composites. *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 1544–53.
170. SHUHUA, W.; WENSHENG, H.; LIQIAO, W.; JINMING, D.; HUSHENG, J.; XUGUANG, L. Structure and properties of composite antibacterial PET fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, *112*, 1927–32.
171. SATO, M.; ENDO, S.; ARAKI, Y.; MATSUOKA, G.; GYOBU, S.; TAKEUCHI, H. The flame-retardant polyester fiber: improvement of hydrolysis resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, *78*, 1134–8.
172. WU, C-S. Antibacterial and static dissipating composites of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes. *CARBON*, **2009**, *47*, 3091–3098.
173. VAQUETTE, CEDRYCK.; BABAK, V.G.; BAROS, F.; BOULANOUAR, O.; FIEVET, D.D.P.; KILDEEVA, N.R.; MAINCENT, P.; WANG, X. Zeta-potential and morphology of electrospun nano- and microfibers from biopolymers and their blends used as scaffolds in tissue engineering. *Mendeleev Commun.*, **2008**, *18*, 38–41.
174. GOES, A.M.; CARVALHO, S.; ORÉFICE, R.L.; AVÉROUS, L.; CUSTÓDIO, T.A.; PIMENTA J.G.; SOUZA, M. DE B.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S. Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita. *Polímeros*, **2012**, *22* (1), 34–41.
175. ZHENG, J.; ZHANG, H.; ZHAO, Z.; HAN, C.C. Construction of hierarchical structures by electrospinning or electrospaying. *Polymer*, **2012**, *53*, 546–554.
176. GUERRINI, L.M.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. DE. Eletrofiação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros*, **2006**, *16* (4), 286–293.
177. PRASANNA, J.; MONISHA, T.; RANJITHABALA, V.; GUPTA, R.; VIJAYAKUMAR, E. Effect of Process Parameters on Poly (butylene adipate co-terephthalate) Nanofibers Development by Electrospinning Technique. *D. Adv. Mater. Res.*, **2014**, *894*, 360–363.

178. AGARWAL, S.; GREINER, A.; WENDORFF, J.H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38* (6), 963–991.
179. SHIN, H.U.; LI, Y.; PAYNTER, A.; NARTETAMRONGSUTT, K.; CHASE, G. G. Vertical rod method for electrospinning polymer fibers. *Polym. (United Kingdom)*, **2015**, *65*, 26–33.
180. PHAM, Q.P., SHARMA, U., MIKOS, A.G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue. *Engineering Applications: A Review*, **2006**, *12*(5), 1197-1221.
181. ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, **2002**, *43*(16), 4403-4412.
182. INGAVLE, G.C., LEACH, J.K. Advancements in Electrospinning of Polymeric Nanofibrous Scaffolds for Tissue Engineering. *Tissue Eng. Part B.*, **2014**, *20*(4), 277-293.
183. HAIDER, A., HAIDER, S., KANG, I.K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arab. J. Chem.*, **2015**.
184. GHORANI, B., TUCKER, N. Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocoll.*, **2015**, *51*, 227-240.
185. STANGER, J.; TUCKER, N.; STAIGER, M. Electrospinning. *Smithers Rapra Technology: United Kingdom.*, **2005**, *16* (10), 1-216.
186. TAN, S.H.; INAI, R.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Systematic parameter study for ultrafine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*, **2005**, *46*(16), 6128-6134.
187. LI, Z.; WANG, C. Effects of Working Parameters on Electrospinning. *One-Dimensional Nanostructures*, **2013**, 15-29.
188. SEERAM, R.; FUJIHARA, K.; TEO, W-E.; LIM, T-C.; MA, Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. *World Scientific Publishing Company: Singapore*, **2005**.
189. YOON, K.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Functional nanofibers for environmental applications. *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, *18*, 5326–5334.

190. BURGER, C.; HSIAO, B.S.; CHU, B. Nanofibrous materials and their applications. *Annual Review of Materials Research*, **2006**, *36*, 333–368.
191. SAWICKA, K.M.; GOUMA, P. Electrospun composite nanofibers for functional applications. *Journal of Nanoparticle Research*, **2006**, *8*, 769–781.
- 192.190. HOMAEIGO HAR, S.; ELBAHRI, M. A novel electrospun nanofibrous membrane. *Materials Today*, **2012**, *15*, 591.
- 193.191. HOMAEIGO HAR, S.; MAHDAVI, H.; ELBAHRI, M. Extraordinarily water permeable sol gel formed nanocomposite nanofibrous membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, *366*, 51–56.
194. HOMAEIGO HAR, S.; ELBAHRI, M. Novel compaction resistant and ductile nanocomposite nanofibrous microfiltration membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, *372*, 6–15.
195. ELBAHRI, M.; HOMAEIGO HAR, S.; DAI, T.; ABDELAZIZ, R.; KHALIL, R.; ZILLOHU, A.U. Smart metal-polymer bionanocomposites as omnidirectional plasmonic black absorbers formed by nanofluid filtration. *Advanced Functional Materials*, **2012**, *22*, 4771–4777.
196. GIBSON, P.; SCHREUDER-GIBSON, H.; RIVIN, D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, *187*, 469–481.
197. RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.E.; YONG, T.; MA, Z.; RAMASESHAN, R. Electrospun nanofibers: Solving Global Issues. *Materials Today*, **2006**, *9*, 40-50.
198. MA, Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science*, **2005**, *265*, 115-123.
199. UYAR, T.; ERTAS, Y. Fabrication of cellulose acetate/polybenzoxazine cross-linked electrospun nanofibrous membrane for water treatment. *Carbohydrate Polymers*, **2017**, *177*, 378–387.
200. SCHEIBEL, J.M. Sistemas curativos biodegradáveis à base de pbat com incorporação de fármaco antimicrobiano. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Porto Alegre, **2017**, 83 p.
201. <<https://www.norman-network.net/>> acesso em 14 de novembro de **2018**.

202. MENEZES, F.C. Eletrofição de nanofibras poliméricas para uso em engenharia tecidual. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2017**, 73 p.
203. STAVROPOULOS, G.G., ZABANIOTOU, A.A. “Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue”, *Microporous Mesoporous Materials*, **2005**, 82, n. 1, 79–85.
204. DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. *Rev. Virtual Quim.*, **2018**, 10 (5), no prelo. Data de publicação na Web: 5 de novembro de **2018**.
205. MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; FERNANDES, T. H. M.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; CALVETE, T.; FAGAN, S. B. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 192 (3), 1122-1131.
206. CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CALVETE, T. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 241, 146-153.
207. INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Revisão 5, **2016**, 31 p.
208. GROS, M.; BLUM, K.M.; JERNSTEDT, H.; RENMAN, G.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; HAGLUND, P.; ANDERSSON, P.L.; WIBERG, K.; AHRENS, L. Screening and prioritization of micropollutants in wastewaters from on-site sewage treatment facilities. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, 328, 37–45.
209. BEHERA, S.K.; KIM, H.W.; OH, J.E.; PARK, H.S. BEHERA, S.K.; KIM, H.W.; OH, J.E.; PARK, H.S. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, **2011**, 409, 4351–4360.

210. ZEHETMEYER, G. Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de pbat com incorporação de nisina. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, **2016**, 178 p.
211. NECTOUX, A.S. Membranas poliméricas para remoção de desreguladores endócrinos em amostras aquosas. Tese de Doutorado (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2019**, 109 p.
212. MACHADO, S.N.; GARCIA, K.C.; BUSSAMARA, R.; BOTH, F.S.; VAINSTEIN, M.H.; SOARES, R.M.D. Poly (lactic acid)/chitosan fiber mats: Investigation of effects of the support on lipase immobilization *Int. J. Biol. Macromol.*, **2015**, 72, 998–1004.
213. MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. *J. Polym. Environ.*, **2014**, 22(3), 336.
214. TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, **1998**, 32, 3245–3260.
215. XIANG, S.; FENG, L.; XINCHAO B.; LI, G.; CHEN, X. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. *Polymer Testing*, **2020**, 81, 106-211.
216. WANG, X.; PENG, S.; CHEN, H.; YU, X.; ZHAO, X. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. *Composites Part B*, **2019**, 173, 107028.
217. PONGPRAYOON, T.; AYUTTHAYA, M.S.; POOCHAI, C. Electrochemical capacitor improvement fabricated by carbonmicrofiber composite with admicellar-modified carbon nanotube. *Applied Surface Science*, **2017**, 396, 723–731.
218. TOPUZA, F.; SATILMISA, B.; UYAR, T. Electrospinning of uniform nanofibers of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1): The influence of solution conductivity and relative humidity. *Polymer*, **2019**, 178, 121610.
219. PAN, H. *et al.* The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends. *RSC Advances*, **2018**, 8, 4610-4623.
220. LORANDI, N.P.; CIOFFI, M.O.H.; JR, H.O. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. *Sientia Cum Industria*, **2016**, 4, 48-60.

221. MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Biodegradable nanocomposites of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) and organically modified layered silicates. *Journal of Polymers and the Environment*, **2012**, *20*, 195–207.
222. FREITAS, R.M. Estudo das Propriedades Dinâmico Mecânicas e de Biodegradação de Acetatos de Celulose com Diferentes Graus de Substituição. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, **2016**, 81 p.
223. TOUATI, N.; KACI, M.; BRUZAUD, S.; GROHENS, Y. The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene/cloisite 15A nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, *96*(6), 1064.
224. LI, G.; SHANKAR, S.; RHIM, J. W.; OH, B.Y. Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. *Food Sci. Biotechnol.*, **2015**, *24* (5), 1679–1685.
225. AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, *97* (10), 1898–1914.
226. SENCADAS, V.; CORREIA, D. M.; AREIAS, A.; BOTELHO, G.; FONSECA, A. M.; NEVES, I.C.; GOMEZ RIBELLES, J.L.; LANCEROS MENDEZ, S. Determination of the parameters affecting electrospun chitosan fiber size distribution and morphology. *Carbohydr. Polym.*, **2012**, *87* (2), 1295–1301.
227. YE, P.; XU, Z. K.; WU, J.; Innocent, C.; Seta, P. Nanofibrous poly(acrylonitrile-co-maleic acid) membranes functionalized with gelatin and chitosan for lipase immobilization. *Biomaterials*, **2006**, *27* (22), 4169–4176.
228. BRANDELLI, A.; TAYLOR, T. M. Nanostructured and nanoencapsulated natural antimicrobials for use in food & nbsp; products; Elsevier Ltd, **2015**.
229. ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003, Diário Oficial da União, 2003, 20 p.
230. CAIS, T.A. Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do lago de Furnas no município de Alfenas-MG. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química), Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, **2016**, 110 p.

231. VERBINNEN, R.T. Estabelecimento de condições analíticas para determinação de hormônios estrógenos em água potável distribuída na cidade de São Luís-MA. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, **2009**, 95 p.
232. KUCH, H.M. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environ Sci Technol.*, **2001**, 35, 3201-3206.
233. RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; DE ALDA, M.J.L.; BARCELÓ, D. Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction–liquid chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1045, 85-92.
234. ISMAIL, N.A.H.; WEE, S.Y.; KAMARULZAMAN, N.H.; ARIS, A.Z. Quantification of multi-classes of endocrine-disrupting compounds in estuarine water. *Environmental Pollution*, **2019**, 249, 1019-1028.
235. JUN, B.-M.; HWANG, H.S.; HEO, J.; HAN, J.; JANG, M.; SOHN, J.; PARK, C.M.; YOON, Y. Removal of selected endocrine-disrupting compounds using Al-based metal organic framework: Performance and mechanism of competitive adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2019**, 79, 345–352.
236. ADEEL, M.; SONG, X.; WANG, Y.; FRANCIS, D.; YANG, Y. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environ. Intern.*, **2017**, 99, 107-119.
237. YING, Y.; KOOKANA, R.S.; RU, Y. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environ. Intern.*, 2002, 28, 545-551.
238. LIU, H.; DONG, Y.; WANG, H.; LIU, Y. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent – Boston ivy leaf powder. *Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 22, 1513-1518.
239. PROLA, L.D.T.; ACAYANKA, E.; LIMA, E.C.; UMPIERRES, C.S.; VAGHETTI, J.C.P.; SANTOS, W.O.; LAMINSI, S.; DJIFON, P.T. Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Industrial Crops and Products*, **2013**, 46, 328-340.

240. CALVETE, T.; LIMA, E.C.; CARDOSO, N.F.; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **2009**,155, 627-636.
241. LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. In Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications: Carbon Nanostructures. *Eds. Springer International Publishing Switzerland*: **2015**.
243. SUZIMARA R. Preparo e Caracterização de Carvão Ativado a partir de Resíduos Agroindustriais e Aplicação na Remoção de Estrogênios. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, **2015**, 133 p
244. RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 771-780.