



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO E CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS.

Suzimara Rovani

Tese de Doutorado

Porto Alegre, agosto de 2015.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO E CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ESTROGÊNIO.

Suzimara Rovani

Tese de doutorado realizada sob a orientação da
Prof.^a Dr.^a Andreia Neves Fernandes e co-
orientação do Prof. Dr. Éder Cláudio Lima,
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul.

Tese de Doutorado

Porto Alegre, agosto de 2015.

Aos meus pais Evaristo e Melita e à minha
irmã Sônia por todo esforço, apoio e carinho.
Ao meu noivo Jonnatan pelo apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

À prof^a. Dr^a. Andreia Neves Fernandes pela orientação, pelas discussões e pelos ensinamentos não só em ciência, mas também para a vida.

Ao prof. Dr. Éder Cláudio Lima pela orientação e pelos ensinamentos.

Ao prof. Dr. Renato Cataluña pela ajuda na preparação dos carvões e pelos ensinamentos.

À Betina pelas discussões e ensinamentos no início do doutorado, além da companhia nos X-salada e cachorros quentes do Antonio.

À Kamilla pelas longas conversas, desabafos, pela ajuda no laboratório, pela companhia nos almoços, "e ao bolo de cenoura que sua mãe fez".

À Laura pela ajuda no laboratório no início do doutorado.

À Monique pelas conversas sobre a Bel Pesce e pela ajuda no laboratório.

À Amanda, Larissa, Leonardo, Silvia e Gabriele pelas conversas, pela ajuda no laboratório e pelas demais contribuições diretas ou indiretas à tese.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Ambiental e Analítica - LATAMA Caroline, Cibele, Johana, Liziê, Marielen, Pascal, Felipe, Matthew e Elie pelas conversas descontraídas e contribuições diretas ou indiretas à tese.

Aos Colegas do laboratório de eletroquímica K 112/125 Yara, Viviane, Suelen, Lívia, Cristina, Marcella, Fabiana, Janine, Rodrigo, Stefano, Bernardo, Vanessa, Natália, pelos cafés, conversas descontraídas e pelas demais contribuições diretas ou indiretas à tese.

À Viviane e Yara que me faziam companhia até mais tarde no laboratório, pelas conversas e conselhos.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica - LAAO com quem tive maior contato no início do doutorado pelas contribuições diretas ou indiretas à tese.

Aos meus amigos Jalma e Gustavo, pelas conversas, pela amizade, pela ajuda, apoio, pelas cervejas, pizzas, hambúrgueres, lasanhas, tortei, sopas de agnoline, pinhão e pelas vezes que precisei ficar na casa de vocês.

À Alessandra pelas conversas, pela amizade, apoio, pelas vezes que precisei ficar na sua casa.

Aos meus pais Evaristo e Melita pelo esforço, suporte, apoio, carinho, e as comidas maravilhosas que minha mãe fazia para eu trazer para Porto Alegre.

À minha irmã Sônia e ao meu cunhado Maicon pela ajuda que muitas vezes me buscaram na rodoviária de Erechim e pelo apoio.

Ao meu noivo Jonnatan pela ajuda, apoio, amor, carinho e por ter paciência comigo durante o TCC, dissertação de mestrado e agora com a tese de doutorado.

À toda minha família, principalmente ao meu tio Irineu e minha prima Carolina, por toda ajuda, pelas vezes que precisei ficar na casa de vocês, pelo apoio e carinho.

Aos meus tios Gilberto e Simone pela ajuda para alugar um apartamento em Porto Alegre, pela ajuda em Chapecó em 2009 e pelo apoio.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta à tese.

Ao PGCIMAT-UFRGS e ao CNPq pela bolsa de doutorado.

TRABALHOS GERADOS

Artigo Submetido:

- Rovani, Suzimara; Rodrigues, Amanda G.; Medeiros, Leonardo; Lima, Éder C.; Cataluña, Renato; Fernandes, Andreia N. Synthesis and Characterisation of New Carbon Activated from Agroindustrial Waste – Application in the Removal of 17 β -estradiol in Aqueous Solution. *Journal of Molecular Structure*, submetido em 02/10/2015.

Artigos Publicados:

- Rovani, Suzimara; Censi, Monique T.; Pedrotti, Sidnei L.; Lima, Éder C.; Cataluña, Renato; Fernandes, Andreia N. Development of a New Adsorbent from Agroindustrial Waste and its Potential use in Endocrine Disruptor Compound Removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 271, p. 311-320, 2014.
- Rovani, Suzimara; Fernandes, Andreia N.; Prola, Lizie D. T.; Lima, Eder C.; Santos, Wmekson O.; Adebayo, Matthew A. Removal of Cibacron Brilliant Yellow 3G-P Dye from Aqueous Solutions by Brazilian Peats as Biosorbents. *Chemical Engineering Communications*, v. 201, p. 1431-1458, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

- Rovani, S.; Guaresi, G.; Giovanela, M.; Fernandes, A. N. Caracterização de Bagaço de Maçã para Aplicação em Estudos de Adsorção de Contaminantes Emergentes. In: 9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. 1º Simpósio Ibero Americano sobre Adsorção, 2012, Recife-PE. p. 1-6.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

- Rovani, S.; Lima, E. C.; Veses, R. C.; Fernandes, A. N. Development of a New Sorbent from Agroindustrial Waste and its Potential Use in 17 β -Estradiol Removal. In: 15th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 2013, João Pessoa-PB. p. 1-2.

Resumos publicados em anais de congressos:

- Rovani, S.; Veses, R. C.; Lima, E. C.; Fernandes, A. N. New Sorbent from Agro-industrial Waste and its Potential Use in 17β -Estradiol and 17α -Ethinylestradiol Removal. In: Pittcon Conference & Expo, 2014, Chicago-IL. p. 60.
- Rovani, Suzimara; Cataluña, R.; Weibel, D. E.; Lima, E. C.; Fernandes, A. N. Desenvolvimento de Carvão Ativado para Aplicação na Remoção de 17β -estradiol. In: VII Encontro Nacional de Química Ambiental, 2014, Brasília-DF. p. 1.
- Rovani, Suzimara; Cataluña, R.; Lima, E. C.; Fernandes, A. N. Aplicação de Carvão Ativado de Resíduo Agroindustrial na Determinação de 17β -estradiol por extração em fase sólida (SPE). In: VII Encontro Nacional de Química Ambiental, 2014, Brasília-DF. p. 1.
- Rovani, S.; Fernandes, A. N.; Censi, M.; Vieira, K. A.; Rodrigues, A. G.; Lima, E. C. Estudo de Adsorção do Hormônio 17α -Ethinylestradiol Utilizando um Resíduo Agroindustrial. In: 36° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia-SP. p. 1.
- Vieira, K. A.; Rovani, S.; Fernandes, A. N. Caracterização Fluorimétrica da Interação entre Bisfenol-A e Matéria Orgânica Natural. In: 36° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia-SP. p. 1.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	IV
TRABALHOS GERADOS	VI
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS	XVII
RESUMO	XX
ABSTRACT.....	XXI
CAPÍTULO I. APRESENTAÇÃO	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. EVOLUÇÃO DA AGRICULTURA NO BRASIL	3
2.1.1. Resíduos da Cafeicultura	3
2.1.2. Resíduos Florestais	5
2.1.3. Resíduos de Fruticultura (Maçã).....	7
2.2. CARVÕES ATIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	8
2.2.1. Características e Propriedades dos Carvões Ativados.....	10
2.2.2. Métodos de Preparo de Carvões Ativados	15
2.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO	18
2.4. COMPOSTOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS (EDC)	23
2.5. ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS	30
2.6. TÉCNICA ANALÍTICA EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DE EDC - ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR	34
2.6.1. Parâmetros de Mérito para a Quantificação de EDC	37
3. OBJETIVO GERAL	39
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
1. MATERIAIS E REAGENTES.....	40
2. PREPARO DOS ADSORVENTES.....	41
2.1. ADSORVENTE DE BAGAÇO DE MAÇÃ.....	41
2.2. CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM. 41	
3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	43
3.1. ADSORVENTES DE BAGAÇO DE MAÇÃ.....	43
3.2. CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM. 45	
4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO	46
4.1. REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) E 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) PELOS ADSORVENTES DE BAGAÇO DE MAÇÃ	47

4.2.	REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) PELO CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM.....	47
4.3.	REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) E 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) PELO CARVÃO DE CAFÉ/SERRAGEM.....	47
4.3.1.	Modelo Cinético de Adsorção	47
4.3.2.	Equilíbrio de Adsorção	48
5.	TESTES PRELIMINARES DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE).....	50
6.	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTROGÊNIOS	50
	CAPÍTULO III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
	CAPÍTULO III-I.....	53
1.	ADSORVENTES DE BAGAÇO DE MAÇÃ	53
1.1.	CARACTERIZAÇÃO.....	53
1.2.	ESTUDO DE ADSORÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) E 17 β -ESTRADIOL (E2)	57
1.2.1.	Efeito da Granulometria e Massa de Adsorvente.....	58
1.2.2.	Efeito da Velocidade de Agitação.....	59
1.2.3.	Efeito do pH.....	60
1.3.	CONCLUSÕES PARCIAIS	62
	CAPÍTULO III-II	64
2.	CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM	64
2.1.	CARACTERIZAÇÃO.....	64
2.2.	ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	82
2.2.1.	Estudo de Adsorção de 17 β -Estradiol (E2).....	82
2.2.2.	Estudo de Dessorção de 17 β -Estradiol (E2)	85
2.3.	CONCLUSÕES PARCIAIS	87
	CAPÍTULO III-III.....	89
3.	ESTUDO DE ADSORÇÃO DE 17β-ESTRADIOL (E2) E 17α-ETINILESTRADIOL (EE2) PELO CARVÃO DE BORRA DE CAFÉ E SERRAGEM (CCS).....	89
3.1.	EFEITO DO PH.....	89
3.2.	EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE	90
3.3.	ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO.....	92
3.4.	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	96
3.5.	ESTUDO DE DESSORÇÃO	99
3.6.	CONCLUSÕES PARCIAIS	100
	CAPÍTULO III-IV	102
4.	REMOÇÃO DE 17 B-ESTRADIOL POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) EMPREGANDO O CARVÃO DE CAFÉ/SERRAGEM (CCS)	102
4.1.	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SPE	102
4.2.	REUTILIZAÇÃO DO CARTUCHO PREPARADO.....	107
4.3.	COMPARAÇÃO DO CARTUCHO PREPARADO COM O CARTUCHO COMERCIAL	110
4.4.	CONCLUSÕES PARCIAIS	112
	CAPÍTULO IV. CONCLUSÕES FINAIS	114
	CAPÍTULO V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Polifenóis presentes em maçãs e derivados. Adaptado de Hyson. ³⁴	8
Figura 2. Estrutura da celulose (a), hemicelulose (b) e unidades básicas da estrutura da lignina (c). Adaptado de Chen. ⁵⁴	9
Figura 3. Comparação entre os tipos de precursores (resíduos agroindustriais) utilizados na preparação de carvões ativados e o percentual de publicações para cada precursor. ⁶⁴	10
Figura 4. Caracterização das formas de isoterma de adsorção, de acordo com a IUPAC. Adaptado de Sing. ⁶⁸	11
Figura 5. Possíveis estruturas dos grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados: grupos carboxílicos (a); grupos fenólicos (b); anidridos carboxílicos (c); grupos carbonila (d); grupos éter (e); lactonas (f); quinonas (g). Adaptado de Daud e Houshamnd. ⁷⁷	13
Figura 6. Grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície de carvão ativado. • Representa um elétron desemparelhado σ ; •* representa um "par de elétrons σ no plano" com * sendo um elétron π localizado. Adaptado de Mochida e colaboradores. ⁷⁹	14
Figura 7. Ilustração do processo de carbonização e ativação física do precursor. Adaptado de Couto <i>et al.</i> ⁴²	16
Figura 8. Ilustração de dois procedimentos de preparo de carvões ativados pelo processo de ativação química. Após a carbonização/ativação é realizada uma única lavagem (a) e após a carbonização/ativação é feito um refluxo com HCl e em seguida é realizada a lavagem (b). Adaptado de Pereira <i>et al.</i> ⁶ , dos Santos <i>et al.</i> ⁹⁷ e Couto <i>et al.</i> ⁴²	17
Figura 9. Comparação entre os tipos de ativação utilizados na preparação de carvões ativados e o percentual de publicações. ⁶⁴	18
Figura 10. Representação esquemática de ligações de hidrogênio entre moléculas de água em (a) e entre fenóis em (b).	20
Figura 11. Representação esquemática de formação de momentos de dipolo instantâneos em moléculas vizinhas. ¹⁰⁰	21
Figura 12. Representação esquemática de formação de momentos de dipolo instantâneos em moléculas vizinhas. Ovais alongadas (a) e esféricas (b). ¹⁰⁰	21
Figura 13. Representações esquemáticas de diferentes geometrias de interações aromáticas. Interações "face-a-face" ou π - π (a) e interação "face-a-borda" ou CH- π (b). Adaptado de Matthews <i>et al.</i> ¹⁰⁵ e de Tiekink <i>et al.</i> ¹⁰⁶	23

Figura 14. Disfunções endócrinas: resposta natural (a), efeito agonista (b), efeito antagonista (c). Adaptado de Grassi e Sodré. ¹²⁰	25
Figura 15. Imagem de papilas urogenitais de peixes da espécie góbio d' areia. Macho (a), fêmea (b) e macho feminizado (c). Adaptado de Rodrigues <i>et al.</i> . ¹³³	27
Figura 16. Efeito em moluscos relacionado à exposição a os bisfenol A - hipertrofia de glândulas sexuais em ostras. Adaptado de Oehlmann e colaboradores. ¹³⁴	27
Figura 17. Gráfico da redução da contagem de esperma ao longo de 6 décadas. Adaptado de Carlsen e colaboradores. ¹³⁷	28
Figura 18. Métodos de fotoluminescência. Adaptado de Skoog. ¹⁰¹	35
Figura 19. Componentes básicos de instrumento para espectroscopia óptica, com as configurações para as medidas de fluorescência. Adaptado de Skoog. ¹⁰¹	36
Figura 20. Diagrama de Jablonski com os níveis de energia mostrando alguns dos processos que ocorrem durante absorção de radiação incidente (a) e relaxação não radiante - emissão por fluorescência (b). Adaptado de Lakowicz. ¹⁷⁴	36
Figura 21. Representação das estruturas moleculares dos estrogênios estudados: 17 α -etinilestradiol (a) e 17 β -estradiol (b).	40
Figura 22. Processo de pirólise dos resíduos agroindustriais utilizados para a produção dos carvões.	42
Figura 23. Processo de lixiviação dos componentes inorgânicos com HCl.	43
Figura 24. Imagens de MEV dos adsorventes de bagaço de maçã Gala - AMG em (a e c) e Fuji - AMF em (b e d). A magnificação das imagens foi de 500 X para (a-b) e 10.000 X para (c-d). Tensão de aceleração de 20 kV.	53
Figura 25. Curvas de TG (—) e DTG ((—) AMG e (—) AMF) dos adsorventes de bagaço de maçã Gala AMG (a) e Fuji AMF (b). Medida realizada sob atmosfera inerte de N ₂	54
Figura 26. Espectro vibracional FT-IR para os adsorventes de maçã Gala - AMG (—) e de maçã Fuji - AMF (—).	56
Figura 27. Espectros de RMN de ¹³ C dos adsorventes de maçã Gala - AMG (—) e de maçã Fuji - AMF (—).	57
Figura 28. Efeito da granulometria (a) e da massa de adsorvente (b), em função do percentual de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2). Condições: massa de adsorvente de maçã Gala (AMG) 50 mg em (a); temperatura 25°C; tempo de contato 24 h; velocidade de agitação 150 rpm; concentração inicial de EE2 2,0 mg L ⁻¹ e volume 20,0 mL.	59

- Figura 29.** Efeito da velocidade de agitação em função do percentual de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2). Condições: massa de adsorvente de maçã Gala (AMG) 50 mg; temperatura 25°C; tempo de contato 24 h; concentração inicial de EE2 2,0 mg L⁻¹ e volume 20,0 mL. 60
- Figura 30.** Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção de 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) pelo adsorvente de maçã Gala (AMG). Condições: massa de adsorvente 50 mg; temperatura 25°C; tempo de contato 24 h; concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L⁻¹, volume 20,0 mL e pH inicial ajustado de 2,0 a 10,0. 61
- Figura 31.** pH_{PCZ} dos adsorventes de maçã Gala - AMG (a) e de maçã Fuji - AMF (b). Condições: temperatura 25°C; massa de adsorvente 50 mg; tempo de contato 24 h; velocidade de agitação 150 rpm; volume de eletrólito 20,0 mL (eletrólito NaNO₃ 0,10 mol L⁻¹) e pH inicial ajustado de 2,0 a 9,0. 62
- Figura 32.** Relação entre o efeito do pH da solução, pK_a dos estrogênios e pH_{PCZ} do adsorvente de maçã Gala (AMG). 62
- Figura 33.** Imagens de MEV do bagaço de maçã + amido antes da pirólise MBMA (a-b), após a pirólise CBM (c-d) e, após a lixiviação CABM7 (e-f). As amostras da esquerda possuem magnificação de 1500 X e as da direita 10.000 X, ambas com tensão de aceleração de 15 kV. 65
- Figura 34.** Imagens de MEV da mistura de borra de café + serragem + cal virgem antes da pirólise MCS (a-b), após a pirólise CCS (c-d), após a lixiviação CACS7 (e-f) e, carvão ativado comercial CACM (g-h). As amostras da esquerda possuem magnificação de 1500 X e as da direita 10.000 X, ambas com tensão de aceleração de 15 kV. 66
- Figura 35.** Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras CCS (a), CACS7 (b), CACS10 (c) e CACM (d). 70
- Figura 36.** Distribuição de volume de poros para as amostras CCS (a), CACS7 (b), CACS10 (c) e CACM (d). 71
- Figura 37.** Curvas de TG (—) e DTG (—) da mistura de bagaço de maçã + amido (MBMA) antes da pirólise (a), CBM após a pirólise (b) e, CABM7 após a lixiviação ácida (c). A medida foi realizada sob atmosfera inerte de N₂ em (a) e sob ar sintético em (b-c). 72
- Figura 38.** Curvas de TG (—) e DTG (—) da mistura de borra de café + serragem + cal virgem (MCS) antes da pirólise (a), CCS após a pirólise (b) e CACS7 após a lixiviação (c). A medida foi realizada sob atmosfera inerte de N₂ em (a) e sob ar sintético em (b-c). 74
- Figura 39.** Curvas de TG (—) e DTG (—) dos carvões ativados CACS10 (a) e CACM (b). Medida realizada sob ar sintético. 75
- Figura 40.** Espectro vibracional FT-IR para as amostras antes da pirólise (MBMA e MCS), carvão ativado comercial (CACM), após a pirólise (CBM e CCS) e após a lixiviação (CABM7,

CACS7 e CACS10). Os números indicados para as bandas correspondem aos seus respectivos números de onda cm^{-1} 77

Figura 41. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão (CCS (a)) e dos carvões ativados CACS7 (b) e CABM7 (c). Condições: temperatura 25°C ; massa de adsorvente 50 mg; tempo de contato 24 h e volume de eletrólito 20,0 mL (NaNO_3 0,10 mol L^{-1}). 81

Figura 42. Percentual de remoção de 17β -estradiol a partir da solução aquosa por carvões ativados. Condições: temperatura 25°C ; massa adsorvente 30 mg e tempo de contato 24 h. Concentração inicial de E2 0,5 mg L^{-1} (a) e concentração inicial de E2 7,6 mg L^{-1} (b). 82

Figura 43. Área superficial de *Van der Waals*, área superficial polar e apolar da molécula de 17β -estradiol. 85

Figura 44. Percentual de dessorção de E2. Condições: temperatura 25°C ; concentração inicial de E2 0,50 mg L^{-1} , massa de adsorvente 30 mg, tempo de contato de 30 min e, volume de solvente de eluição 20,0 mL ((50:50) de acetonitrila: água v/v) (a), ((80:20) de acetonitrila: água v/v) (b) e ((90:10) acetonitrila: água v/v) (c). 87

Figura 45. Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção de E2 e EE2. Condições: temperatura 25°C ; massa de adsorvente 30 mg; tempo de contato 24 h e concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L^{-1} 90

Figura 46. Efeito da massa de adsorvente em função do percentual de remoção de EDC e efeito da massa em função de quantidade de estrogênio adsorvido por grama de adsorvente (q); E2 em (a) e EE2 em (b). Condições: temperatura 25°C ; tempo de contato 24 h e concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L^{-1} 91

Figura 47. Efeito do tempo de adsorção de 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol. Condições: temperatura 25°C ; massa de adsorvente 30 mg e concentração inicial de EDC 2,0 mg L^{-1} 93

Figura 48. Área superficial de *Van der Waals*, área superficial polar e apolar das moléculas de E2 e EE2 e, área específica de 30 mg do adsorvente. 93

Figura 49. Estudo cinético de adsorção de E2 (a) e EE2 (b). Condições: temperatura 25°C ; massa de adsorvente 30 mg e concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L^{-1} 95

Figura 50. Isotermas de adsorção para E2 (a) e EE2 (b). Condições: temperatura 25°C ; massa adsorvente 30 mg; tempo de contato de 6 h. 98

Figura 51. Percentual de dessorção em função do percentual de acetonitrila. Condições: temperatura 25°C ; massa adsorvente 30 mg; concentração inicial de estrogênio 1,0 mg L^{-1} 100

Figura 52. Aparato experimental e imagem ampliada do dispositivo de SPE preparado. 102

Figura 53. Efeito da massa de adsorvente em função do percentual de remoção de E2 (a) e efeito do solvente de eluição no percentual de recuperação de E2 para a massa de adsorvente

50 mg (b). Condições: fluxo 1 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 1,0 mg L⁻¹; volume de solução de estrogênio 5,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água v:v).
..... 104

Figura 54. Efeito da concentração de sal (NaCl) em função do percentual de remoção de E2 por SPE. Condições de extração: adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 1,0 mg L⁻¹ e volume de amostra 5,0 mL. 104

Figura 55. Efeito da concentração de sal (NaCl) na extração de E2 (a) e efeito do solvente de eluição no percentual de recuperação de E2 para a concentração de NaCl 0,003 mol L⁻¹ (b). Condições de extração: adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 1,0 mg L⁻¹; volume de amostra 5,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água v:v). 105

Figura 56. Efeito do volume de eluente (acetonitrila:água 90:10 (v:v)) em função do percentual de recuperação de E2 (vermelho). Percentual de remoção de E2 (azul). Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,5 mg L⁻¹ e de NaCl 0,003 mol L⁻¹ e volume de amostra 5,0 mL. 106

Figura 57. Efeito do volume de solução de E2 em função do percentual de remoção (a) e recuperação (b) de E2. Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração de NaCl 0,003 mol L⁻¹; concentração inicial de E2 0,10 mg L⁻¹ (azul) e 0,05 mg L⁻¹ (vermelho) e volume de solvente de eluição 5 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v)). .. 107

Figura 58. Efeito dos ciclos de reutilização para 3 cartuchos de SPE preparados. Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v))...... 108

Figura 59. Efeito dos ciclos de reutilização para 3 cartuchos de SPE preparados. Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v))...... 108

Figura 60. Imagem do cartucho de 200 mg preparado com o carvão de borra de café e serragem de eucalipto. 109

Figura 61. Efeito dos ciclos de reutilização para 3 cartuchos de SPE preparados. Condições: massa de adsorvente 200 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v))...... 110

Figura 62. Efeito dos ciclos de reutilização para o cartucho de SPE comercial. Condições: massa de adsorvente 500 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v))...... 111

Figura 63. Efeito dos ciclos de reutilização para o cartucho de SPE comercial. Condições: massa de adsorvente 500 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,10 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v))..... 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de carbono de alguns resíduos agroindustriais.....	4
Tabela 2. Principais setores envolvidos na colheita e uso da madeira. Fontes comuns e tipos de resíduos de madeira.	6
Tabela 3. Resumo dos dados de produção total e geração de resíduos da cadeia produtiva de madeira florestal, ano base 2009.	7
Tabela 4. Características gerais de fisissorção e quimissorção.	19
Tabela 5. Excreção diária (μg) de estrogênios por indivíduo.	28
Tabela 6. Estudos de remoção de desreguladores endócrinos encontrados na literatura.	32
Tabela 7. Propriedades físico-químicas dos estrogênios estudados.	40
Tabela 8. Linearidade, coeficiente de correlação linear, LOD e LOQ da curva de calibração de solução de estrogênio.	51
Tabela 9. Análise elementar e razões atômicas molares dos adsorventes de maçã Gala (AMG) e de maçã Fuji (AMF).	55
Tabela 10. Propriedades texturais dos adsorventes preparados obtidas utilizando as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	69
Tabela 11. Análise elementar e razões atômicas molares dos adsorventes preparados.	76
Tabela 12. Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos carvões preparados.	79
Tabela 13. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e ângulo de contato com água.....	81
Tabela 14. Percentual de remoção de 17β -estradiol pelos adsorventes preparados.....	83
Tabela 15. Dimensões das moléculas de 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2).....	84
Tabela 16. Área específica de 30 mg de cada um dos adsorventes e percentual de remoção de 17β -estradiol pelos adsorventes preparados.	85
Tabela 17. Parâmetros cinéticos de adsorção de E2 e EE2 pelo CCS.....	96
Tabela 18. Parâmetros de equilíbrio para remoção de E2 e EE2 usando o CCS.	99

LISTA DE ABREVIATURAS

(C) - Celulose.

(H) - Hemicelulose.

(L) - Lignina.

Δ pH - Delta pH (pH final - pH inicial).

ABIC - Associação brasileira de indústrias de café.

AMF - Adsorvente de bagaço de maçã fuji.

AMG - Adsorvente de bagaço de maçã gala.

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

BJH - Método para determinar a distribuição e o tamanho de poro, desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda.

BM - Bagaço de maçã.

C/H - Razão molar carbono/hidrogênio.

C/O - Razão molar carbono/oxigênio.

C_0 - Concentração inicial.

C18 - Octadecilsilano.

C8 - Octilsilano.

CA - Carvão ativado.

CABM7 - Carvão ativado de bagaço de maçã gala em pH 7,0.

CACM - Carvão ativado comercial obtido da Merck.

CACS10 - Carvão ativado de borra de café + serragem de eucalipto + cal virgem em pH 10,0.

CACS7 - Carvão ativado de borra de café + serragem de eucalipto + cal virgem em pH 7,0.

CBM - Carvão de bagaço de maçã gala.

CCS - Carvão de borra de café + serragem de eucalipto + cal virgem.

C_e - Concentração de adsorvato no equilíbrio em mg L^{-1} .

C_f - Concentração final.

CHN - Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

CP - Polarização cruzada.

DTG - Derivada da análise termogravimétrica.

E1 - Estrona.

E2 - 17 β -Estradiol.

E3 - Estriol.

EDC - Compostos desreguladores endócrinos.

EE2 - 17 α -Ethinilestradiol.

F_{erro} - Função de erro.

FT-IR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier*.

H/C - Razão molar hidrogênio/carbono.

HPA - Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.

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 [mg g⁻¹ (mg L⁻¹)^{-1/nF}].

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 (mg L⁻¹)^{-1/nS}

LOD - Limite de detecção.

log K_{ow} - Coeficiente de partição octanol/água.

LOQ - Limite de quantificação.

MAS - Rotação no ângulo mágico.

MBMA - Mistura de bagaço de maçã gala + amido de milho (10:1).

MCS - Mistura de borra de café + serragem de eucalipto + cal virgem (1:1:2)

MEV - Microscopia eletrônica de varredura.

n - Número de experimentos realizados.

N/C- Razão molar nitrogênio/carbono.

n_F - Expoente adimensional da equação de Freundlich.

n_S - Expoente adimensional da equação de Sips.

- p - Número de parâmetros do modelo ajustado.
- pH_{PCZ} - pH no ponto de carga zero.
- pK_a - Constante de dissociação ácida.
- PNRS - Plano nacional de resíduos sólidos.
- ppm - Parte por milhão.
- 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.
- $q_{i,exp}$ - É cada valor de q medido experimentalmente.
- $\bar{q}_{i,exp}$ - É o q médio medido experimentalmente.
- $q_{i,modelo}$ - É cada valor teórico de q 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.
- RMN C^{13} - Ressonância magnética nuclear de carbono 13.
- S_0 - Estado fundamental.
- S_I - Primeiro estado eletrônico excitado.
- S_{II} - Segundo estado eletrônico excitado singleto.
- SPE - Extração em fase sólida.
- t - Tempo de contato adsorvato/adsorvente em horas.
- TG - Análise termogravimétrica.
- TGA - Análise termogravimétrica.
- UV-VIS - Espectroscopia no ultravioleta e visível.
- WCA - Ângulo de contato com água.

RESUMO

Nesta tese, foram preparados carvões e carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais, tais como borra de café, serragem de eucalipto e bagaço de maçã para uso como adsorventes. O processo de obtenção dos carvões consistiu da pirólise do precursor a 800°C e subsequente lixiviação dos componentes inorgânicos com ácido clorídrico. Estes carvões foram caracterizados por meio das seguintes técnicas: MEV, BET, TGA, CHN, FT-IR, pH_{PCZ} e ângulo de contato com água (WCA). Os materiais preparados foram utilizados como adsorventes na remoção de 17β-estradiol (E2) em solução aquosa. O processo de lixiviação proporcionou um significativo aumento da área superficial dos carvões, aumentando a eficiência de remoção de E2, especialmente para os adsorventes de bagaço de maçã. Além disso, obteve-se maior percentual de remoção de E2 para adsorventes de café (> 97%) e, embora a remoção de E2 tenha sido ligeiramente maior para os carvões ativados (100%) do que para o carvão de café (97%), este último gerou menos resíduos durante o seu preparo. Desta forma, o carvão de café foi aplicado na remoção de 17β-estradiol (E2) e 17α-etinilestradiol (EE2) a partir de soluções aquosas. Os seguintes parâmetros de adsorção foram estudados: pH inicial da solução de adsorvato, massa de adsorvente e tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Também foram avaliados os aspectos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Os modelos cinéticos investigados foram de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e modelo de ordem geral, sendo que o último apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Os modelos de equilíbrio de adsorção investigados foram Langmuir, Freundlich e Sips, onde o último apresentou o melhor ajuste. A aproximação da isoterma de Sips com a de Langmuir, na região de maior concentração de equilíbrio (C_e) de adsorvato, indicam que a adsorção ocorreu em monocamada. O carvão de café também foi empregado como adsorvente na extração em fase sólida (SPE) de 17β-estradiol. Alguns parâmetros como, massa de adsorvente, solvente de eluição, volume de eluente, força iônica, volume de quebra e reutilização do cartucho foram avaliados. Os resultados de SPE demonstraram que, embora a recuperação de E2 tenha sido somente em torno de 60%, os percentuais de remoção de E2 foram 100% em todos os ciclos de reutilização do cartucho preparado. Os resultados obtidos demonstraram o potencial de utilização dos resíduos agroindustriais como novos adsorventes para remoção de estrogênios em solução aquosa.

ABSTRACT

In this thesis, carbons and activated carbons obtained from agroindustrial waste as, coffee grounds, eucalyptus sawdust and apple pomace were prepared and used as adsorbents. The carbons were obtained after the pyrolysis of the precursor at 800°C and subsequent leaching of inorganic compounds with hydrochloric acid. These carbons were characterized by the following techniques: SEM, BET, TGA, CHN, FT-IR, pH_{PZC} and water contact angle (WCA). The materials prepared were used as adsorbents for the removal of 17 β -estradiol (E2) in aqueous solution. With the leaching process a significant increase of the surface area of the carbons was observed, increasing the efficiency of E2 removal, especially when the carbon obtained from apple pomace was used. Furthermore, higher efficiency of E2 removal was obtained for carbons adsorbents from coffee (> 97%) and, although the E2 removal was slightly higher for activated carbon (100%) than for the coffee carbon (97%), the latter generated less waste during its preparation. In this way, the coffee carbon was applied to remove 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from aqueous solutions. The following parameters of adsorption were studied: initial pH of the adsorbate solution, adsorbent mass and contact time between adsorbent and adsorbate. Kinetic aspects and adsorption equilibrium were also evaluated. The kinetic models investigated were of pseudo-first and pseudo-second order and general order model, where the latter presented the best fit to the experimental data. The investigated adsorption equilibrium models were Langmuir, Freundlich and Sips, where the latter presented the best fit. The correlation between the Sips isotherm with Langmuir, in the region of highest equilibrium concentration (C_e) of adsorbate indicates that adsorption occurred in monolayer. The coffee carbon was also employed as adsorbent in solid phase extraction (SPE) for 17 β -estradiol removal. Some parameters, such as adsorbent mass, solvent, eluent volume, ionic strength, break volume and the cartridge re-use were evaluated. The results of SPE showed that, although the E2 recovery was only about 60%, E2 removal efficiency was 100% in all reuse cycles of the prepared cartridge. The results demonstrate the potential use of agroindustrial wastes as new adsorbents for removal of estrogens in aqueous solution.

CAPÍTULO I. APRESENTAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Com a evolução da agricultura no Brasil, devido ao desenvolvimento de novas tecnologias em sementes, mudas de plantas, processos de plantio e de colheita, obteve-se um elevado aumento da produção agrícola de grãos e frutas.^{1,2} Conseqüentemente, esses fatores levaram a um aumento da geração de resíduos agroindustriais, tais como: casca de arroz, caroço de pêssgo, bagaços de (uva, maçã e laranja), resíduos de café, resíduos florestais como pinus e eucalipto, entre outros. Dentre esses resíduos destacam-se os de café, de maçã e florestais de eucalipto. O primeiro, por ser uma das bebidas mais consumidas no Brasil.³ O bagaço de maçã, em razão de que a maior produção e maior quantidade de agroindústrias que processam essa fruta estão situadas na região sul do país⁴. Por fim, os resíduos florestais de eucalipto, devido ao fato desta árvore ser uma das mais comuns utilizadas em reflorestamento, pois possui um tempo de crescimento curto, de 5 a 7 anos.⁵

Nas últimas décadas,⁶ vem crescendo o interesse na aplicação destes resíduos, uma vez que, tanto o descarte no solo, como a queima desses materiais, podem gerar uma série de problemas ambientais. Alguns desses problemas são a mudança de pH do solo, a contaminação das águas de rios e alteração da qualidade do ar,⁷ que podem ser causados em virtude da presença de compostos fenólicos nesses rejeitos.^{8,9} Outro fator que tem chamado a atenção é porque não aproveitar esses resíduos de valor agregado insignificante para produzir adsorventes, para a remoção de contaminantes presentes em água.

Dentre os contaminantes presentes em corpos aquáticos encontram-se os compostos desreguladores endócrinos (EDC), os quais são substâncias químicas que podem alterar uma ou várias funções no desempenho natural do sistema endócrino de animais e seres humanos.¹⁰ Crescentes evidências também sugerem que eles podem afetar não apenas os indivíduos expostos, mas também seus filhos e as gerações subsequentes, em consequência do efeito acumulativo.¹¹ Estes contaminantes tem sido encontrados em concentrações extremamente baixas, na ordem de ng L^{-1} , porém, diversos estudos com animais como peixes, moluscos, entre outros, revelam que a exposição a EDC mesmo em baixas concentrações pode causar distúrbios reprodutivos, displasia, etc.¹¹

Entre os desreguladores endócrinos encontram-se os estrogênios naturais (17β -estradiol (E2), estrona (E1) e estriol (E3)) e sintéticos (17α -etinilestradiol (EE2)), que são os principais causadores de atividades estrogênicas encontrados em corpos aquáticos e resíduos de esgotos.¹²

Os estrogênios naturais são produzidos por seres humanos e animais, sendo que o estriol é um metabólito da estrona e é produzido em maior quantidade durante a gestação. Devido à participação do feto na formação do estriol, este é um sensível indicador do bem-estar da placenta e/ou do feto. O estrogênio 17α -etinilestradiol, por sua vez, é um dos componentes da pílula anticoncepcional, sendo que cada pílula contém de 30 a 50 μg deste estrogênio.^{13,14}

Embora estes compostos sejam muito importantes e essenciais para a vida, uma parte deles (excesso) é excretada por humanos e animais na forma de urina e fezes, e este pode ser um dos motivos da presença de EDC em águas de rios,¹⁵ de mananciais de abastecimento¹⁶ e até mesmo em água potável. A presença de cafeína nessas amostras é um indicador da qualidade de água, ou seja, se a cafeína está presente na água tratada, é provável que outros compostos químicos com estrutura química semelhante, também não tenham sido eliminados durante o tratamento da água, como por exemplo, os compostos desreguladores endócrinos.¹⁶

Diante desses aspectos, a motivação deste trabalho está relacionada a dois fatores: *i*) ao fato de não haver tratamento eficiente para remoção de estrogênios em matrizes ambientais; e *ii*) à preocupação com a eliminação/tratamento do grande volume de resíduos agroindustriais gerados diariamente.¹⁷ De acordo com a literatura,¹⁸ um carvão ativado pode ser preparado com qualquer material que possua carbono em sua estrutura, e quanto maior o teor de carbono melhor será o rendimento de seu processo de preparo. A fim de resolver questões ambientais, os precursores para manufatura de carvões ativados devem ser abundantes na região e/ou país em que serão utilizados.¹⁹ Portanto, este trabalho visa desenvolver carvões e carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais, tais como bagaço de maçã, borra de café e serragem de eucalipto e caracterizá-los por diferentes técnicas microscópicas, espectroscópicas, análises térmicas e de superfície. Estes carvões serão aplicados na remoção dos estrogênios 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2) presentes em soluções aquosas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EVOLUÇÃO DA AGRICULTURA NO BRASIL

O plantio agrícola no Brasil vem crescendo devido às inovações tecnológicas em insumos, máquinas e processos agrícolas. Esta evolução da agricultura teve início após a segunda Guerra Mundial, nas décadas de 60 e 70, com a chamada revolução verde. A revolução verde foi o desenvolvimento e a disseminação de novas sementes e práticas agrícolas. O impacto social dessa revolução foi muito significativo, principalmente nos países mais pobres, pois ajudou a erradicar a fome. Isto contribuiu para que o americano Norman Ernest Borlaug, considerado o pai do movimento, ganhasse o Prêmio Nobel da Paz em 1970.^{1,20} Nas últimas quatro décadas, houve uma grande expansão da produção agrícola brasileira,²¹ e o Brasil se tornou um dos principais produtores e fornecedores mundiais de alimentos.²²

Com a ampliação da produção agrícola e agroindustrial, houve também um grande aumento de resíduos gerados. Esse aumento de resíduos agroindustriais também está relacionado ao fato de que antes os produtos eram exportados *in natura* e hoje passam por diversos processos de industrialização. Exemplos de resíduos agroindustriais estão relacionados aos resíduos da cafeicultura, florestais e fruticultura.¹⁷

2.1.1. Resíduos da Cafeicultura

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de café do mundo, com mais de dois milhões e meio de toneladas de grão produzidos na safra de 2011/2012.²³ Segundo a associação brasileira da indústria de café (ABIC), o consumo interno de café no país é de cerca de 20 milhões de sacas por ano. Sendo que o consumo por pessoa é de cerca de 6 kg de café verde em grão, o equivalente a 81 litros/habitante ano. Conforme pesquisa realizada pela ABIC as regiões onde o consumo de café mais cresceu foram o nordeste (9,1%), o sul (8,8%) e o centro oeste (7,8%).³ Entretanto, a grande produção de café gera uma elevada quantidade de resíduos, tais como a casca, os grãos defeituosos e a borra de café. O total de resíduos de café gerados no Brasil por ano é de 1 milhão e 220 mil toneladas, segundo dados de 2009.²⁴

Os resíduos de café geralmente são lançados no ambiente chegando aos solos e rios, causando sérios desequilíbrios ambientais, tanto na mudança de pH do solo e contaminação das águas de rios e lençóis freáticos. Esses resíduos também são utilizados como fonte alternativa de energia nas indústrias de produção de café solúvel. Entretanto, a sua queima promove a geração de material particulado, prejudicando a qualidade do ar. Dessa maneira tornam-se

necessários o estudo e o desenvolvimento de tecnologias capazes de valorizar esses resíduos e dar-lhe um destino ambientalmente correto. Uma alternativa de utilização para que esse produto tenha um maior valor agregado, levando em consideração as características físicas e químicas da borra de café, seria a produção de carvão ativado.²⁵

É de grande interesse que a borra de café possa ser convertida em um produto de maior valor agregado, como por exemplo, em um adsorvente, para ser aplicado na retenção de contaminantes ambientais tais como, estrogênios. Como já existem carvões ativados preparados a partir de resíduos de café, uma alternativa poderia ser utilizar dois precursores para preparar um único carvão ativado com maior rendimento. De acordo com a literatura,²⁶ precursores com alto teor de carbono proporcionam um melhor rendimento durante o processo de carbonização. O segundo precursor que pode ser utilizado, juntamente com a borra de café, para fabricação de carvão ativado é o resíduo de madeira (serragem), pois os resíduos da colheita da madeira no Brasil são de 28,5%.²⁴ Esses dois precursores apresentam um elevado teor de carbono,²⁷ como pode ser visto na **Tabela 1**.

Tabela 1. Teor de carbono de alguns resíduos agroindustriais.

Material	Carbono (g kg ⁻¹)
Borra de Café	477,5
Serragem de Madeira	519,0
Bagaço de Laranja	127,8

Adaptado de Oliveira e colaboradores.²⁷

2.1.2. Resíduos Florestais

Um grande problema encontrado atualmente são os resíduos de madeira, não só os de eucalipto, mas também de outras árvores em geral. O resíduo de madeira é classificado como sólido, seco, de composição orgânica e de origem industrial e faz parte da classe de resíduo número 2, ou seja, não apresenta periculosidade, porém não é inerte. Além disso, ainda que o resíduo seja considerado de baixo nível poluidor, é importante destacar que existem outros fatores envolvidos, como por exemplo, a estocagem do material, que ocupa espaço, o que também gera problemas.⁷ Todo processo de transformação da madeira, da colheita à manufatura, gera resíduos, em maior ou menor quantidade. A **Tabela 2** apresenta os principais setores envolvidos na colheita, processamento e uso da madeira, as fontes de cada setor e os resíduos produzidos.

Estima-se que no Brasil sejam gerados em torno de 30 milhões de toneladas de resíduos de madeira anualmente. A principal fonte geradora de resíduos é a indústria madeireira, a qual contribui com 91% do total de resíduos de madeira gerados. Os resíduos de madeira produzidos pela construção civil (3%) e pelo meio urbano (8%) são menos expressivos.²⁸

Tabela 2. Principais setores envolvidos na colheita e uso da madeira. Fontes comuns e tipos de resíduos de madeira.

Setor	Fonte	Resíduos de Madeira
Colheita Florestal	Desbaste, extração de madeira	Casca de árvores, ramos, folhas, raízes, tocos, etc
Processamento Primário	Serrarias	Casca, rejeito, serragem, lascas de madeira, etc
Processamento Secundário	Pavimentação, mobiliário, marcenaria, fabricação de paletes, embalagens e postes de linhas de transmissão	Produtos danificados, material rejeitado/produtos, serragem/resíduos, etc
Comerciantes	Distribuidores, importadores e comerciantes de produtos e resíduos de madeira	Possíveis resíduos de processamento secundário, produtos rejeitados/danificados, etc
Construção e Demolição	Construção, demolição, remodelação, reconstrução, montagem de andaimes	Carretéis de cabos, material de revestimento, portas, molduras de portas e janelas, paletes e embalagens, etc
Aterro/Resíduos Sólidos Urbanos	Residencial, comercial, institucional e produtos industriais	Produtos em fim de vida residenciais, comerciais e industriais, incluindo bens duráveis e não duráveis, recipientes e embalagens, móveis, brinquedos, papel, madeira, resíduos de jardim e parque (folhas, aparas e remoção de árvores), etc

Adaptado de Riddiough.²⁹

Como apresentado na **Tabela 2** os resíduos de madeira, envolvem diferentes setores os quais vão desde a madeira utilizada para produzir móveis até a indústria da construção civil e o setor energético (postes de linhas de transmissão). Os resíduos de madeira merecem um destaque especial, como pode ser visto na **Tabela 3**. Uma vez que, a cada 122.159.595 m³/ano de madeira em tora, são produzidos 28,5% de resíduos no processo de colheita.^{24,17}

Tabela 3. Resumo dos dados de produção total e geração de resíduos da cadeia produtiva de madeira florestal, ano base 2009.

Etapas da Cadeia Produtiva Madeira Florestal	Madeira em Tora (m³/ano)	Total de Resíduos (m³/ano)
Colheita	122.159.595	34.795.898
Processamento	-	50.778.566

Adaptado do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) do Ministério do Meio Ambiente.^{24,17}

2.1.3. Resíduos de Fruticultura (Maçã)

A maçã é originária do Oriente Médio e leste Asiático. A macieira foi uma das mais antigas árvores a ser cultivada, e seus frutos foram melhorados com a seleção de milhares de anos.³⁰ Atualmente, existem mais de 7500 espécies e variedades, sendo que as mais cultivadas no Brasil são a gala, a fuji e a *golden delicious*.³¹ Na metade da década de 70, o Brasil se tornou um grande produtor de maçã, sendo a região sul do país e o estado de São Paulo os maiores produtores na época. Atualmente, o Brasil é um dos principais produtores de maçã do mundo, sendo os estados de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul os maiores produtores.⁴ O bagaço de maçã (BM) é um dos principais resíduos gerados anualmente a partir do processamento de frutas para fabricação de sucos, doces, etc. Obtido por meio da prensagem para a extração do suco de maçã, o bagaço constitui-se por uma mistura heterogênea de 94,5% de polpa e cascas e 4,4% de sementes.³² O BM caracteriza-se por apresentar em sua composição química elevadas quantidades de fibras, constituídas por biopolímeros de alta massa molar, tal como amido, hemicelulose, celulose, pectina e lignina, além de outros mono e dissacarídeos.³³ A **Figura 1** apresenta a estrutura de componentes químicos esperado no bagaço de maçã, cuja composição é baseada em polifenóis.

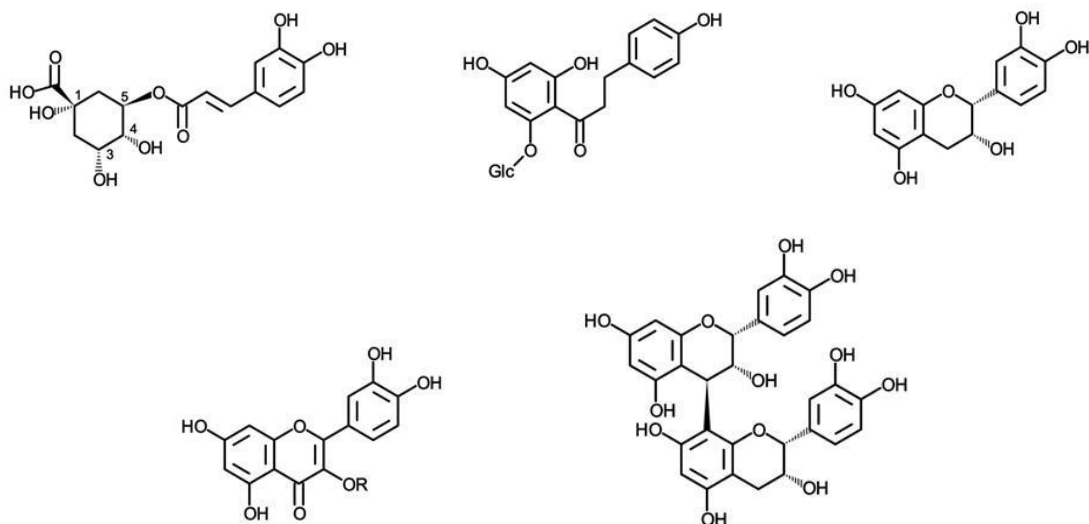


Figura 1. Polifenóis presentes em maçãs e derivados. Adaptado de Hyson.³⁴

A produção brasileira de maçã em 2004 foi em torno de 1 milhão de toneladas, e sua industrialização gerou 50 mil toneladas de bagaço de maçã (resíduo).³⁵ Já em 2011, a produção brasileira de maçã foi de 1,3 milhão de toneladas.⁴ Como a produção aumentou, conseqüentemente a geração de resíduos aumentou.

No Brasil, o resíduo de maçã é dispensado no solo como adubo orgânico ou utilizado para alimentação do gado. Quando destinado à alimentação, sem nenhum tratamento biológico, pode causar alcoolemia.³³ Tal fenômeno resulta na fermentação do bagaço no rúmen do animal, com conseqüente produção de álcool, causando intoxicação.³¹ Se descartado de forma incorreta no solo, o mesmo pode gerar impactos ambientais negativos decorrentes da presença de compostos fenólicos e elevada acidez.⁹ Diante desses aspectos, uma opção para utilizar esse resíduo é a produção de adsorvente (carvão ativado).

2.2. CARVÕES ATIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Atualmente, o interesse na conversão dos resíduos agroindustriais em produtos de valor agregado vem crescendo. Esses resíduos são compostos por grande quantidade de celulose, hemicelulose e lignina (**Figura 2**). Uma alternativa é a produção de biossorventes (resíduos agrícolas *in natura*) e, de acordo com a literatura, alguns dos resíduos utilizados são: cascas de pinhão,³⁶ bagaço de uva,^{37,38} caroço de manga,³⁹ etc. Outra alternativa é a produção de carvão ativado. De acordo com a literatura, alguns dos resíduos utilizados são: sementes de uva,⁴⁰ talos

de uva,⁴¹ serragem de madeira,^{42,43} bagaço de cana de açúcar,⁴⁴ casca de cacau,⁴⁵ casca de noz,⁴⁶ casca de arroz,^{47,48} resíduos de algodão,⁴⁹ bambu,⁵⁰ resíduos de maçã,⁵¹ borra de café,⁵² casca de café,⁵³ entre outros.

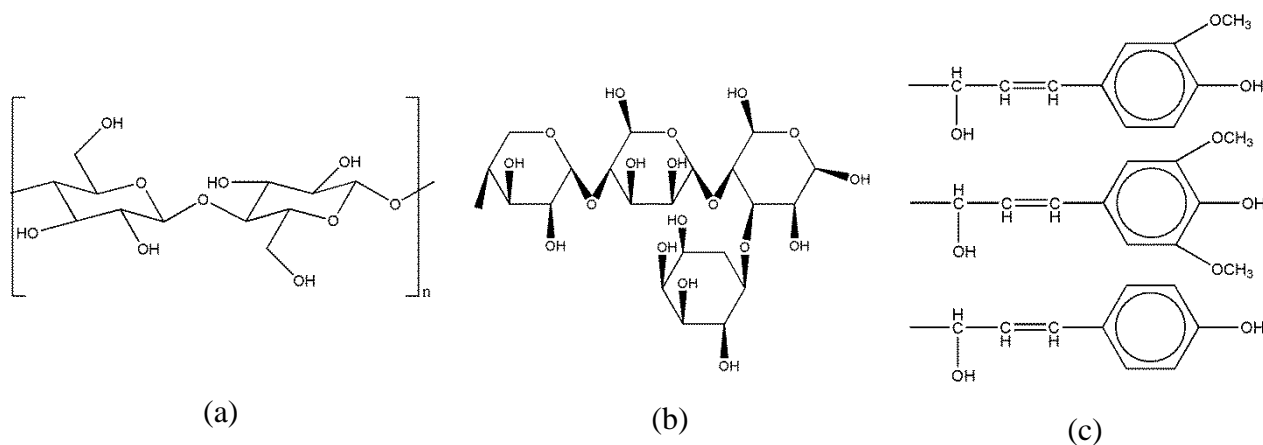


Figura 2. Estrutura da celulose (a), hemicelulose (b) e unidades básicas da estrutura da lignina (c). Adaptado de Chen.⁵⁴

Diversos estudos relatam o preparo de carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais para aplicação em estudos de adsorção. A seguir serão apresentados alguns desses estudos, sendo suas respectivas eficiências de adsorção bastante promissoras. Shen *et al.*⁵⁵ prepararam carvão ativado (CA) a base de resíduos de algodão. El-Deen e colaboradores⁵⁶ produziram carvão ativado a partir de palha e casca de arroz e o utilizaram na adsorção de cromo (VI). Já Lacerda *et al.*⁵⁷ aproveitaram os subprodutos do processo de produção de cera de carnaúba (folhas), de extração de óleo de sementes de macaúba (endocarpo) e da produção de pinhão (cascas) para fabricação de CA e aplicaram este adsorvente na remoção de rodamin-B.

Li e colaboradores⁵⁸ prepararam CA a partir de resíduos de casulo do bicho da seda para adsorção do corante vermelho congo. Srinivasan *et al.*⁵⁹ aproveitaram resíduos de coco para a manufatura de carvão ativado e usaram este adsorvente na remoção de níquel em águas residuais. Abdel-Ghani *et al.*⁶⁰ produziram carvão ativado à base de resíduos de milho para adsorção de pentaclorofenol. Logo Borhan *et al.*⁴³ e Foo *et al.*⁶¹ usaram serragem de madeira para manufatura de carvão ativado. Hesas *et al.*⁶² produziram CA a partir de resíduos de maçã para adsorção de azul de metileno. Brum e colaboradores⁶³ utilizaram resíduos do beneficiamento do café para preparação de carvão ativado, enquanto Castro e colaboradores⁵²

produziram carvão ativado a partir de borra de café e, utilizaram o CA na remoção de fenol e azul de metileno em meio aquoso.

Um dos primeiros trabalhos publicados a respeito da preparação de CA utilizando resíduos agroindustriais ocorreu em 1971, com carvão ativado produzido a partir de casca de arroz. Os precursores utilizados na manufatura de CA que apresentam maior quantidade de publicações são: casca de coco, bambu e casca de arroz.⁶⁴ A **Figura 3** apresenta uma pesquisa (*Web of Science*) da quantidade de publicações de 1971 a 2015 sobre os tipos de precursores (resíduos agroindustriais) utilizados no processo de fabricação de carvões ativados.⁶⁴

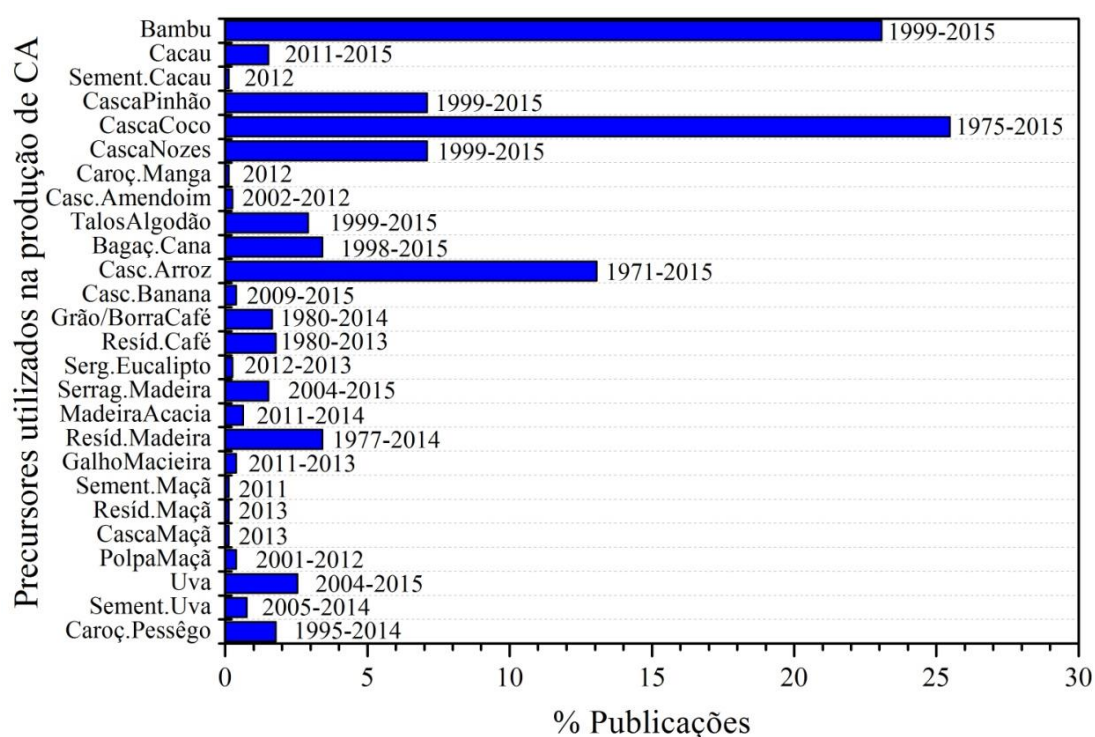


Figura 3. Comparação entre os tipos de precursores (resíduos agroindustriais) utilizados na preparação de carvões ativados e o percentual de publicações para cada precursor.⁶⁴

2.2.1. Características e Propriedades dos Carvões Ativados

A primeira utilização do carvão ativado (CA) datada foi 2000 a.C., quando os egípcios já o usavam na filtração de água. Posteriormente, entre 460 e 370 a.C. Hipócrates, o pai da medicina, utilizou o carvão ativado como um medicamento para aliviar problemas de digestão, que continua sendo usado até hoje na remoção de sobredosagens de drogas do estômago. Em seguida, a principal aplicação do carvão ativado foi na I Guerra Mundial, onde o mesmo era

obtido na forma granular para produzir máscaras de gás. Após 1959, foi desenvolvido o método de fabricação de carvão ativado em pó e o seu uso foi largamente estendido para a purificação de água e no controle na emissão de poluentes.⁶⁵

O carvão ativado pode ser definido como um material formado basicamente de carbono com alta porosidade. Esta porosidade pode ser caracterizada pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller)⁶⁶ e BJH (Barret, Joyner e Halenda)⁶⁷ onde se obtém principalmente a área específica e o diâmetro de poros, respectivamente. As isotermas obtidas pelo método de BET são classificadas, de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)⁶⁸, em seis formas de acordo com a **Figura 4**.

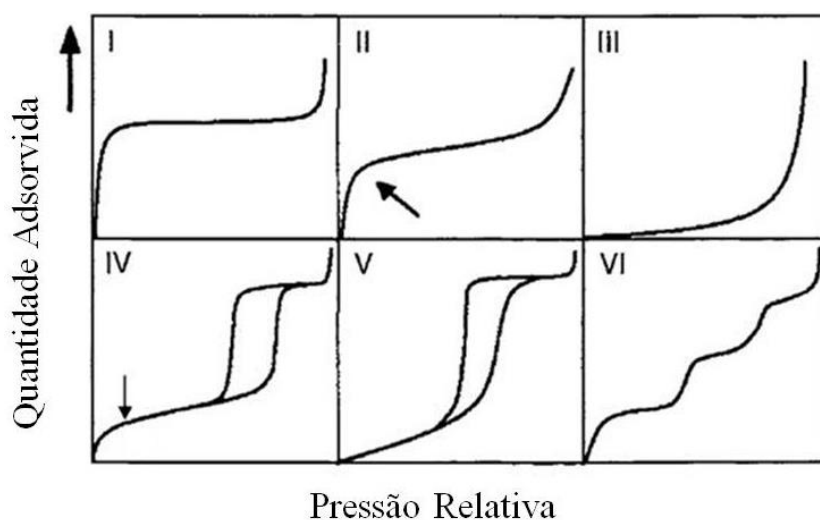


Figura 4. Caracterização das formas de isoterma de adsorção, de acordo com a IUPAC. Adaptado de Sing.⁶⁸

A isoterma do tipo **I** é característica de amostra que contém apenas microporos. A do tipo **II** é característica de adsorção em situações mistas de microporos e superfícies abertas, com a formação de múltiplas camadas. A isoterma **III** é característica de adsorção em amostras de baixo potencial de adsorção. No tipo **IV** a adsorção ocorre nos mesoporos, tal isoterma pode exibir histerese quando o mecanismo de pré-enchimento por condensação capilar nos mesoporos difere daquele de esvaziamento de mesoporos. Isoterma do tipo **V** é característica de superfície sólida homogênea que possui mesoporosidade. A isoterma **VI** é característica de superfície com uma estrutura não porosa, onde o processo de adsorção é realizado em camadas. Utilizando, por exemplo, argônio e metano como adsorvatos (mas não nitrogênio).^{18,69} É

comum que os carvões ativados não exibam um patamar na região de pressão relativamente alta.

A área específica dos carvões ativados⁶⁵ se estende de $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Existem ainda estruturas mesoporosas de carbono com área específica superior a $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, porém o custo de produção é elevado.⁷⁰ De acordo com a IUPAC,⁷¹ os poros são classificados em função do seu diâmetro como microporo ($< 2 \text{ nm}$), mesoporo ($2 - 50 \text{ nm}$) e macroporo ($> 50 \text{ nm}$). Hidayat *et al.*⁷² prepararam carvões ativados a partir de resíduos de madeira e de casca de coco a partir da carbonização em uma faixa de temperatura de $400\text{-}600^\circ\text{C}$ durante 2-6 h. Dentre os carvões ativados obtidos, o carvão de casca de coco apresentou a maior área específica ($271 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Herawan *et al.*⁷³ produziram carvão ativado a partir dos resíduos gerados durante a extração de óleo de palma. Este carvão foi preparado por pirólise à 700°C (com fluxo de gás N_2), seguido pela ativação física com CO_2 . O carvão ativado fabricado apresentou área específica de $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Hsi *et al.*⁷⁴ prepararam carvões ativados a partir de cascas de cevada, arroz e pistache, por pirólise (N_2), seguido pela ativação com vapor de água (30-90 min). Esses pesquisadores obtiveram carvões ativados com áreas específicas entre 360 e $950 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e com propriedades mesoporosas.

Os carvões ativados apresentam diversas formas e tamanhos de poros, e exibem diferentes rugosidades, dependendo do precursor utilizado na sua manufatura.^{26,75} Uma forma de avaliar essas diferenças micro estruturais e texturais como a rugosidade é por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Vários tipos de grupos funcionais contendo oxigênio são encontrados na superfície da estrutura de carbono de carvões ativados. A **Figura 5** resume exemplos de grupos funcionais oxigenados que podem ser encontrados na superfície de carbono dos carvões ativados preparados a partir de materiais lignocelulósicos.⁷⁶ Entre estes estão: grupos carboxílicos, fenólicos, anidridos carboxílicos, carbonila, éter, lactonas e quinonas.¹⁸ O método tradicional para caracterizar esses grupos funcionais é a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR).²⁶

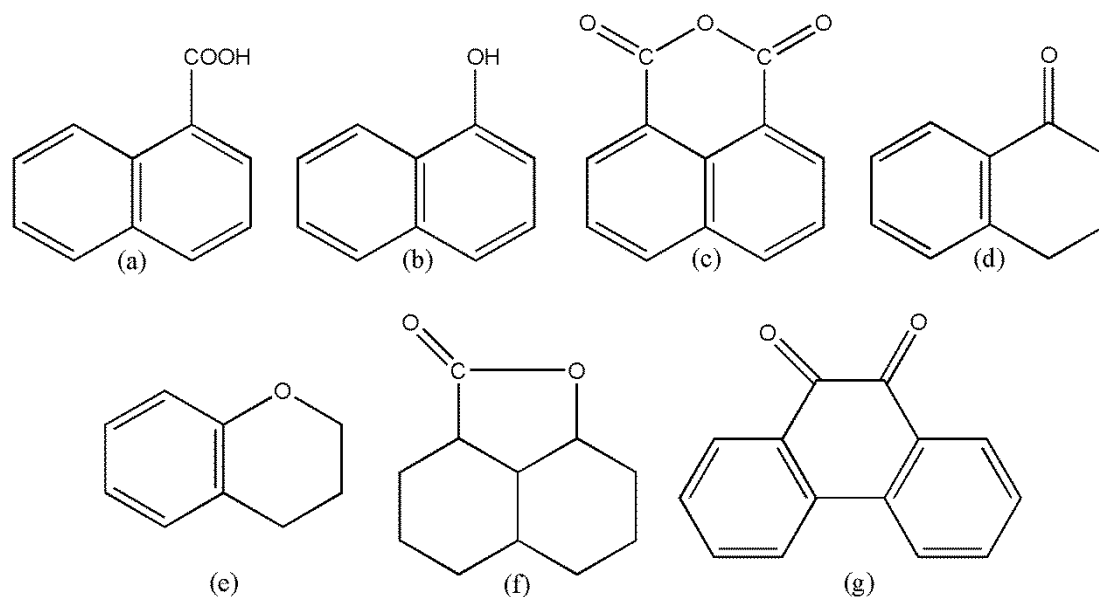


Figura 5. Possíveis estruturas dos grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície dos carvões ativados: grupos carboxílicos (a); grupos fenólicos (b); anidridos carboxílicos (c); grupos carbonila (d); grupos éter (e); lactonas (f); quinonas (g). Adaptado de Daud e Houshamnd.⁷⁷

Para determinar a composição orgânica dos elementos de carvões ativados uma técnica importante é a análise elementar. Essa análise orgânica geralmente determina carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, e, por diferença, o oxigênio.⁷⁸ A **Figura 6** mostra algumas características especiais dos carvões ativados propostas por Mochida *et al.* a partir de uma estrutura representativa de um carvão ativado com um tamanho de cristalito de 1,5 nm e da análise elementar (C 87,5%, O 11,3%, H 1,2%).⁷⁹

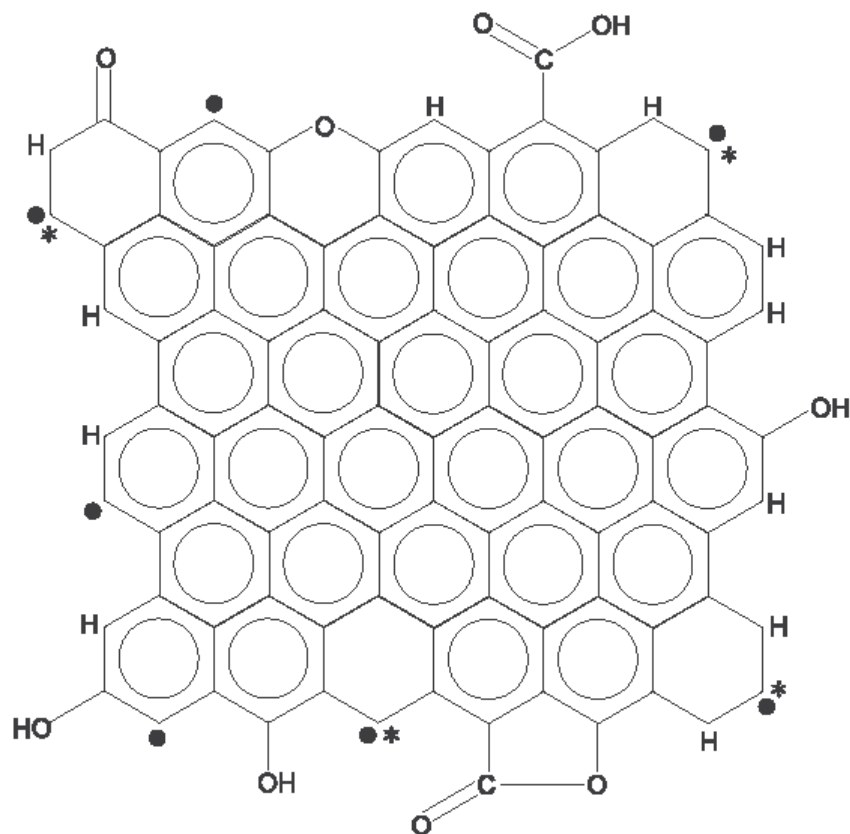


Figura 6. Grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície de carvão ativado. • Representa um elétron desemparelhado σ ; •* representa um "par de elétrons σ no plano" com * sendo um elétron π localizado. Adaptado de Mochida e colaboradores.⁷⁹

A estabilidade térmica do carvão ativado, teor de umidade, teor de voláteis e cinzas podem ser avaliados através da análise termogravimétrica (TGA).⁸⁰

Uma característica importante dos carvões ativados é a diferença de acidez e basicidade, que pode ser medida pelo pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}).⁷⁸ O pH_{PCZ} é o valor de pH da solução em equilíbrio com o CA quando este apresenta carga elétrica líquida zero, ou seja, é o ponto em que a curva de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$ cruza a linha da ordenada em $y = \text{zero}$. A carga superficial predominante (positiva ou negativa) na superfície do carvão ativado, depende do pH da solução em que ele se encontra. Sendo assim, em soluções com pH abaixo do pH_{PCZ} , o CA apresenta carga superficial positiva (+) e acima carga negativa (-).⁷⁸

A hidrofobicidade dos carvões ativados depende dos precursores utilizados e do método de preparo e pode ser determinada pela medida de ângulo de contato com água (WCA). A partir

dessa medida é possível caracterizar se a superfície do CA é hidrofílica (ângulo de contato (θ) $< 90^\circ$), hidrofóbica (θ entre 90° e 150°) ou superhidrofóbica (θ entre 150° e 180°).⁸¹

2.2.2. Métodos de Preparo de Carvões Ativados

Os carvões ativados podem ser preparados a partir de precursores de origem vegetal, animal e sintética. Os precursores de origem vegetal podem ser sementes de uva,⁴⁰ bagaço de cana de açúcar,⁴⁴ casca de cacau,⁴⁵ casca de arroz,⁴⁷ bambu,⁵⁰ entre outros. O precursor de origem animal mais conhecido é a farinha de ossos de animais,^{82,83} e os precursores de origem sintética podem ser preparados a partir de copolímeros,⁸⁴ polímeros,⁸⁵ entre outros.

Os precursores de carvões ativados devem possuir as seguintes características: conter alto teor de carbono e baixos níveis de compostos inorgânicos; de fácil ativação com alto rendimento; abundantes na região ou país em que será usado para resolver qualquer questão ambiental específica.¹⁹ Atualmente, os resíduos agroindustriais apresentam uma posição de destaque na Política Nacional de Resíduos Sólidos do Governo Federal, que incentiva o uso desses resíduos, conforme Decreto 7404/2010.⁸⁶ Diante desses aspectos, o processo de preparação de carvão ativado envolve dois processos, a carbonização e a ativação. A ativação pode ser física ou química. Especificamente, quando a carbonização é realizada em atmosfera inerte, o processo é chamado de pirólise.⁸⁷

O processo de ativação física (**Figura 7**) ocorre em duas etapas: a primeira é a carbonização (pirólise) do material carbonáceo, a altas temperaturas ($400^\circ\text{-}800^\circ\text{C}$), em atmosfera inerte.^{88,89} A segunda etapa é a ativação térmica, em mesma temperatura ou em temperaturas superiores a pirólise, na faixa de 800 a 1100°C , na presença de um gás oxidante como o vapor d'água, o dióxido de carbono, ou ambos.²⁶ A carbonização pode ser realizada utilizando forno tubular, reator, mufla ou reator de quartzo colocado em forno de microondas modificado.^{90,91,92}

Na carbonização (pirólise) é uma etapa de preparação do material, em que se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 , CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo em uma estrutura porosa primária que favorece a posterior ativação. Os parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza do precursor lignocelulósico.²⁶

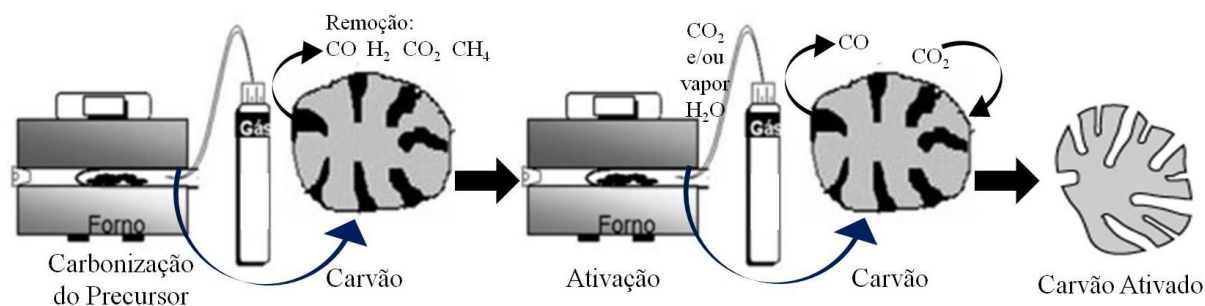


Figura 7. Ilustração do processo de carbonização e ativação física do precursor. Adaptado de Couto *et al.*⁴²

As reações endotérmicas envolvidas na ativação térmica/física⁹³ utilizando-se vapor de água (1) e gás carbônico (2) são basicamente as seguintes:



No processo de ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas como ZnCl_2 , H_3PO_4 , KOH , NaOH , CaCl_2 , H_2SO_4 , K_2CO_3 dentre outras, antes ou após a pirólise. A ativação química pode alterar significativamente as características do carvão produzido, resultando em uma mudança na formação dos mesoporos e macroporos, sendo muito usada para a fabricação de carvões ativados aplicados ao tratamento de água.²⁶ Em seguida, o agente ativante químico e seus produtos de decomposição são removidos, por meio da lavagem com uma solução ácida ou básica e água, expondo a estrutura porosa do carvão ativado.^{94,95}

Esse tipo de ativação apresenta algumas vantagens quando comparada à ativação física, entre elas estão: menor temperatura na pirólise, alto rendimento, maior área específica e controle da microporosidade. De um modo geral, a ativação química gera carvões com elevado número de poros, sendo mais adequada para aplicação em adsorção em soluções aquosas. A ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões mais apropriados para o uso em adsorção de gases.⁹⁵

Segundo Guo e Lua,⁹⁶ durante a pirólise, a passagem de um gás inerte, tal como N_2 ou Ar , favorece o desenvolvimento da porosidade do carvão, enquanto que o processo de ativação

química gera cadeias carbonicas com estrutura mais ordenada. A posterior eliminação dos agentes ativantes, por meio de consecutivas lavagens, também favorece o desenvolvimento da porosidade. Dois procedimentos de preparo de carvões ativados pelo processo de ativação química são apresentados na **Figura 8**. Na **Figura 8a**, após a carbonização/ativação, é realizada uma única lavagem, e na **Figura 8b** após a carbonização/ativação é feito um refluxo com HCl e só depois é realizada a lavagem. Esse último procedimento é mais eficiente para a remoção do agente ativante.

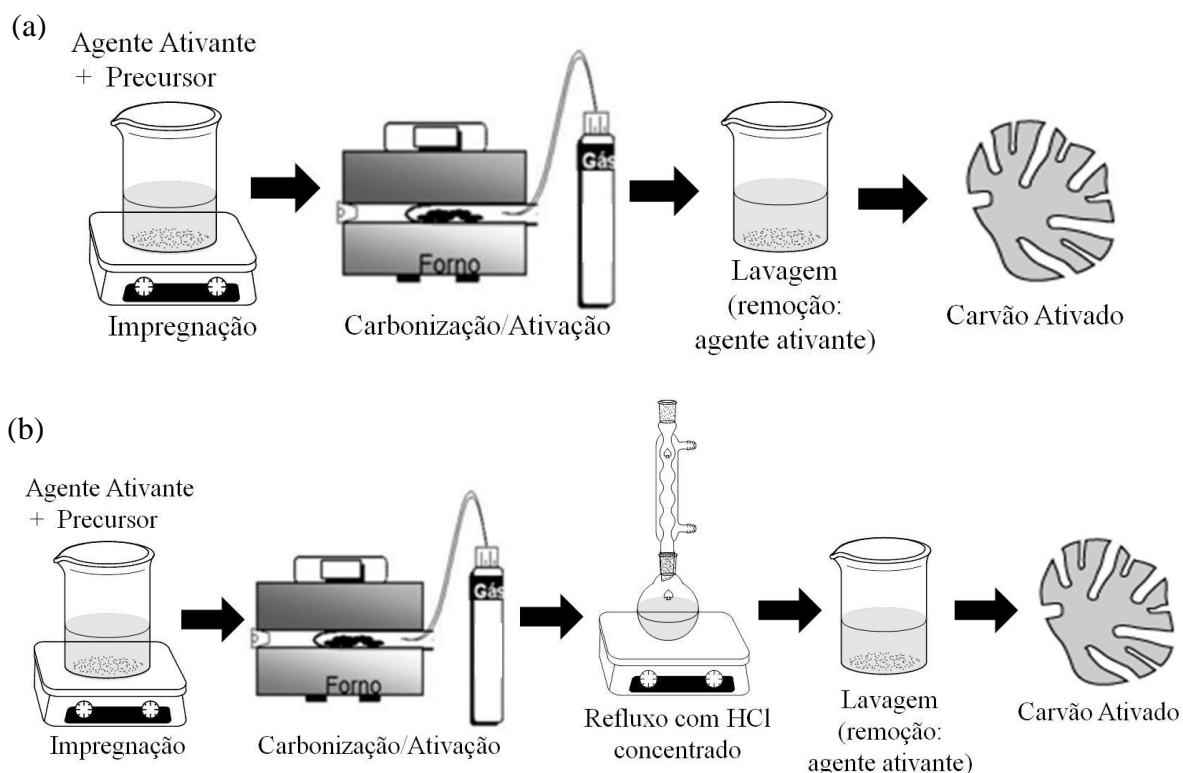


Figura 8. Ilustração de dois procedimentos de preparo de carvões ativados pelo processo de ativação química. Após a carbonização/ativação é realizada uma única lavagem (a) e após a carbonização/ativação é feito um refluxo com HCl e em seguida é realizada a lavagem (b). Adaptado de Pereira *et al.*⁶, dos Santos *et al.*⁹⁷ e Couto *et al.*⁴²

Na **Figura 9** é apresentada uma pesquisa (*Web of Science*) da quantidade de publicações sobre os tipos de ativação térmica/física e química utilizados no processo de fabricação de carvões ativados.⁶⁴ Um dos primeiros trabalhos publicado a respeito da preparação de CA pelo método de ativação química ocorreu em 1984, enquanto que pelo método de ativação física foi em 1992.⁶⁴ Do total de publicações sobre os processos de fabricação de carvões ativados deste

site, cerca de 75% são relativos à preparação de carvão ativado pela ativação química e cerca de 25% são referentes à ativação física.

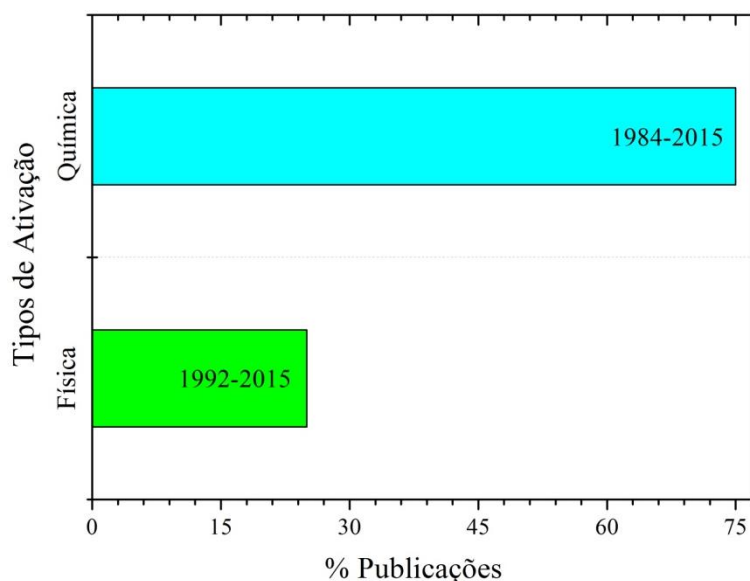


Figura 9. Comparação entre os tipos de ativação utilizados na preparação de carvões ativados e o percentual de publicações.⁶⁴

2.3.PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção em fase líquida é um dos métodos mais conhecidos para remoção de contaminantes. O contaminante a ser adsorvido é chamado de adsorvato, e o material sólido onde a adsorção ocorre é chamado de adsorvente. Os fatores que influenciam a adsorção são: acidez e concentração inicial da solução de adsorvato, tamanho de poros do adsorvente, tempo de contato, entre outros.⁹⁸ O processo de adsorção pode ser classificado em dois tipos com base no tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato. Quando a ligação do adsorvato com o adsorvente é química, o processo é chamado quimissorção. Esse processo frequentemente é irreversível. Nesse caso, as moléculas (ou átomos) unem-se a superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas (geralmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.⁹⁸ Quando há forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre o adsorvente e o adsorvato, o processo é chamado de fisissorção ou adsorção física. Geralmente esse processo é reversível. As moléculas do adsorvato são mantidas na superfície do sólido por vários tipos de forças intermoleculares, tais como ligações de hidrogênio, interações de dipolo instantâneo-dipolo induzido e forças de

Van der Waals. As interações de *Van der Waals* são fracas e de longo alcance. Em carvões ativados o processo de adsorção geralmente é mais físico do que químico.⁹⁸ A **Tabela 4** apresenta as características gerais de fisissorção e quimissorção.

Tabela 4. Características gerais de fisissorção e quimissorção.

Características	Fisissorção	Quimissorção
Origem das interações	Interações de <i>Van der Waals</i> (sem orbitais eletrônicos comuns)	Ligações químicas (orbitais eletrônicos comuns)
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 a polarização do adsorvato	Transferência de elétrons levando à formação de ligação entre adsorvato e superfície do adsorvente

Adaptado de Bergmann *et al.*⁹⁹

As forças intermoleculares que podem estar envolvidas no processo de adsorção física, como comentado anteriormente, são ligações de hidrogênio, interações de dipolo instantâneo-dipolo induzido e interações de *Van der Waals*. As ligações de hidrogênio ocorrem entre moléculas polares com hidrogênio (H) ligado ao flúor (F), oxigênio (O) ou nitrogênio (N). Por exemplo, no caso da molécula de água o oxigênio é o átomo mais eletronegativo, com isso ele tem o par de elétrons atraído em sua direção, ficando com a carga negativa e o H com a carga positiva. Essa atração entre dipolos é mais intensa do que as interações de *Van der Waals*, pois ocorre entre um dos átomos mais eletronegativos O com um dos menos eletronegativos H.¹⁰⁰ A **Figura 10** apresenta ligações de hidrogênio entre moléculas de água e entre grupos fenólicos.

Conforme **Figura 5** e **Figura 6** apresentadas na *Seção 2.2.1*. Os carvões ativados geralmente possuem grupos OH em sua superfície. Então, se no processo de adsorção a molécula de adsorvato possuir grupo OH, certamente ocorrerá ligação de hidrogênio.

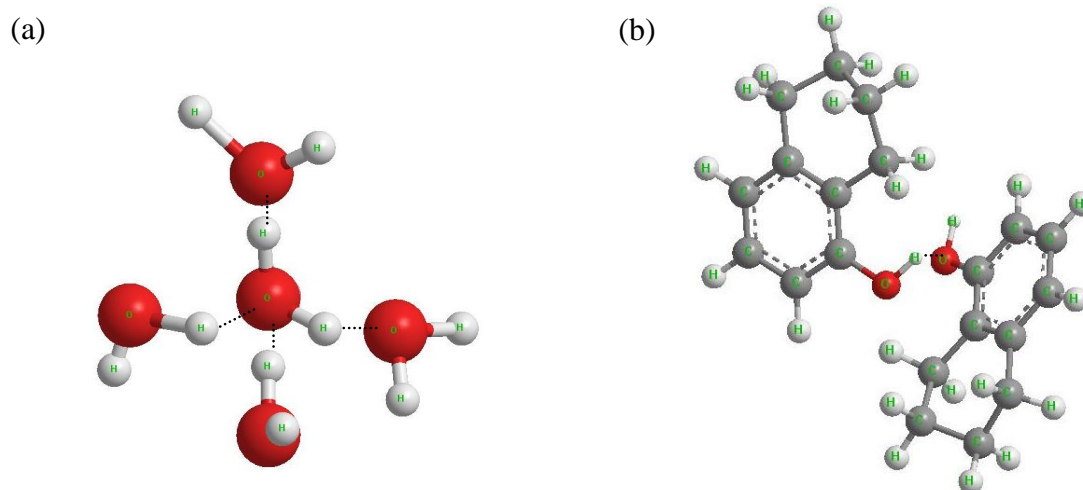


Figura 10. Representação esquemática de ligações de hidrogênio entre moléculas de água em (a) e entre fenóis em (b).

As forças de *Van der Waals* são interações intermoleculares fracas, que também podem ser chamadas de forças de London ou dipolo instantâneo-dipolo induzido. Essas interações ocorrem entre moléculas apolares.¹⁰⁰ Os carvões ativados comumente são apolares e hidrofóbicos, e quando há interação com as moléculas de adsorvato, também hidrofóbicas e apolares, é possível que ocorra formação de dipolo instantâneo-dipolo induzido. Duas moléculas apolares não apresentam deslocamento de carga, porém quando uma molécula se aproxima da outra pode causar um dipolo temporário e induzir uma molécula a ter dipolo, com isso a distribuição da nuvem eletrônica deixa de ser homogênea, e apresenta uma região um pouco mais positiva e outra um pouco mais negativa. No entanto, uma região negativa se aproximando de outra molécula também irá induzir com que essa molécula tenha um dipolo, e assim consecutivamente com as outras moléculas ao seu redor (**Figura 11**).^{100,101}

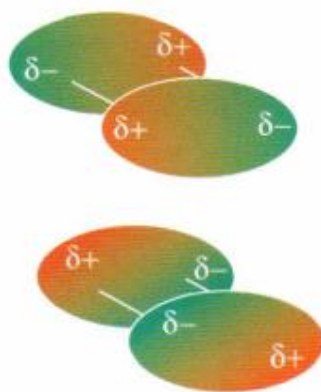


Figura 11. Representação esquemática de formação de momentos de dipolo instantâneos em moléculas vizinhas.¹⁰⁰

Segundo Atkins e Jones,¹⁰⁰ os momentos de dipolo instantâneos em duas moléculas ovais alongadas vizinhas interagem mais fortemente e tendem a mantê-las juntas, enquanto que, os momentos de dipolo instantâneos em duas moléculas esféricas vizinhas interagem e as mantém mais afastadas (**Figura 12**).

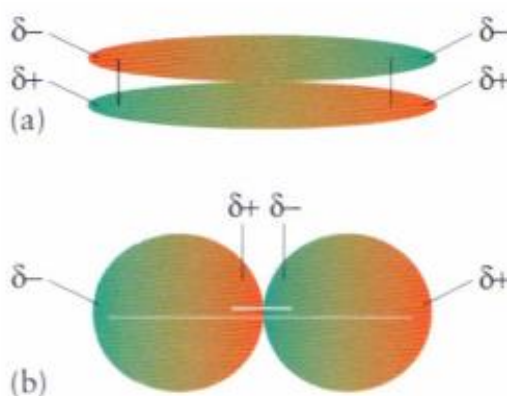


Figura 12. Representação esquemática de formação de momentos de dipolo instantâneos em moléculas vizinhas. Ovais alongadas (a) e esféricas (b).¹⁰⁰

As interações não covalentes que ocorrem entre anéis aromáticos vizinhos são chamadas de interações π - π ou forças de empilhamento π .¹⁰² A **Figura 13** apresenta diferentes geometrias de interações aromáticas. De acordo com a literatura,^{103,102} as geometrias de interações aromáticas "deslocamento paralelo" ou "em forma de T" são as mais comumente observadas em compostos aromáticos. Segundo Hunter e Sanders¹⁰³ e, Martinez e Iverson¹⁰² o

empilhamento de face centrada entre aromáticos é favorecido quando aromáticos ricos em elétrons (doadores) interagem com aromáticos deficientes em elétrons (receptores). Essa interação é denominada de interação aromática doador-receptor.

Pan e colaboradores¹⁰⁴ estudaram a adsorção de bisfenol-A (BFA) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em nanomateriais de carbono. Segundo eles, a adsorção de moléculas que possuem anéis de benzeno em nanomateriais de carbono é denominada força de interação pela ligação π - π . Também segundo os autores, o complexo π - π é muito forte para sistemas de elétrons doador-receptor, mas fraco para pares de doadores ou receptores. O grupo fenol é um doador de carga, e nanomateriais de carbono podem ser doadores ou receptores. Portanto, Pan *et al.* concluíram que a ligação π - π formada entre EE2 ou BPA e nanomateriais de carbono é um sistema doador-receptor.

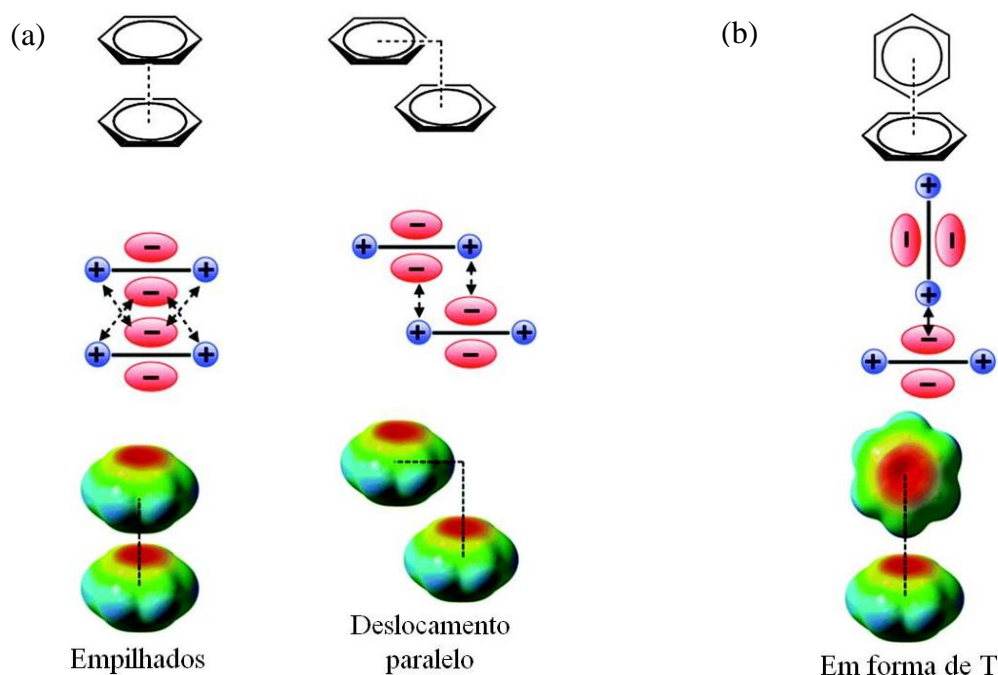


Figura 13. Representações esquemáticas de diferentes geometrias de interações aromáticas. Interações "face-a-face" ou π - π (a) e interação "face-a-borda" ou CH- π (b). Adaptado de Matthews *et al.*¹⁰⁵ e de Tiekink *et al.*¹⁰⁶

2.4.COMPOSTOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS (EDC)

A água é hoje reconhecida como um dos bens naturais mais importantes do planeta. Uma grande preocupação é com a sua contaminação, uso insustentável, mudanças climáticas, uso do solo, etc. Estes aspectos estão relacionados ao risco de escassez hídrica. Cerca de um quinto da população mundial não tem acesso à água tratada. Dois quintos sofrem consequências de condições sanitárias inaceitáveis. Mais de um terço da água doce do planeta é utilizada para fins agrícolas, industriais e domésticos, e a maioria dessas atividades levam à contaminação da água com vários compostos químicos sintéticos e naturais, o que leva a um aumento da contaminação química das águas superficiais e subterrâneas.¹⁰⁷

Na última década, diferentes compostos químicos foram classificados como contaminantes emergentes, que são substâncias naturais ou sintéticas que estão fora da lista de poluentes prioritários, mas que apresentam potencial efeito tóxico ao homem ou à biota.^{108,109} Entre os contaminantes emergentes destaca-se os compostos desreguladores endócrinos (EDC), que podem alterar uma ou várias funções no funcionamento do sistema endócrino e tem, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência,

ou subpopulações.^{10,110,111} Os EDC agem por mecanismos fisiológicos, pelos quais mimetizam os hormônios humanos e animais, acionando seus receptores específicos, enquanto outros se unem a receptores hormonais e bloqueiam a atuação dos hormônios naturais. Eles também podem interferir na produção, transporte, metabolismo e excreção de hormônios que ocorrem naturalmente,¹¹² gerando efeitos, em grande parte, desconhecidos, a longo prazo. Um destes efeitos é a alteração no sistema endócrino.

Os desreguladores endócrinos são classificados como: 17α -etinilestradiol, 17β -estradiol, estrona, estriol, mestranol, dietilestilbestrol, nonilfenol, nonilfenol etoxilado, octilfenol, octilfenol etoxilado, bifenilas policloradas, ftalatos, bisfenol A, pesticidas, entre outros.^{113,114,115} Estes EDC podem exibir tanto um comportamento estrogênico como androgênico. Estrogênios são esteroides hormonais que regulam o desenvolvimento sexual feminino e suas funções reprodutivas. Já os androgênios são esteroides hormonais responsáveis pelo desenvolvimento das características sexuais secundárias masculinas.^{111,114}

Os estrogênios naturais 17β -estradiol (E2), estrona (E1) e estriol (E3) têm solubilidade em água, a 20°C, de 13 mg L⁻¹, e o estrogênio sintético 17α -etinilestradiol (EE2) tem solubilidade de 4,8 mg L⁻¹. Além disso, muitos estrogênios apresentam baixa volatilidade, por exemplo, o E1 e E2 têm pressão de vapor de 2,3 x 10⁻¹⁰ mm Hg, o E3 6,7 x 10⁻¹⁵ mm Hg e o EE2 4,5 x 10⁻¹¹ mm Hg.¹¹⁶ Esses estrogênios são compostos orgânicos hidrofóbicos, adsorvem-se em sedimentos/partículas sólidas. Portanto, espera-se que a adsorção em solo ou sedimento seja um fator relevante na redução de concentrações na fase aquosa.¹¹⁷ Alguns efeitos dos EDC já são descritos na literatura, como por exemplo, a redução da produção de espermatozoides, dimorfismo sexual, má formação de órgãos reprodutores, aumento na incidência de doenças como criptorquidia e hipospádia em crianças, aumento da incidência de ovários policísticos em mulheres.¹¹⁸ Além disso, podem aumentar a incidência de câncer em humanos (mama, de ovários, de testículos, de próstata) e provocar/causar alterações relacionadas ao sistema neurológico, mesmo em concentrações em níveis de ng L⁻¹.^{111,119}

A **Figura 14** apresenta um resumo das disfunções endócrinas que podem ocorrer no organismo de humanos e animais devido à presença excessiva dos EDC. Compostos desreguladores endócrinos podem bloquear o crescimento hormonal e afetar as atividades fisiológicas dos hormônios endógenos, causando alterações no metabolismo dos hormônios naturais, modificando os receptores hormonais em uma célula, interferindo ou mimetizando os receptores do sistema endócrino.¹⁰ Dentro desse contexto, um receptor hormonal possui elevada

sensibilidade e afinidade por um hormônio específico produzido no organismo de animais e seres humanos. Com isso, concentrações extremamente baixas (ng L^{-1}) de um determinado hormônio (**Figura 14(a)**) geram um efeito produzindo uma resposta natural.

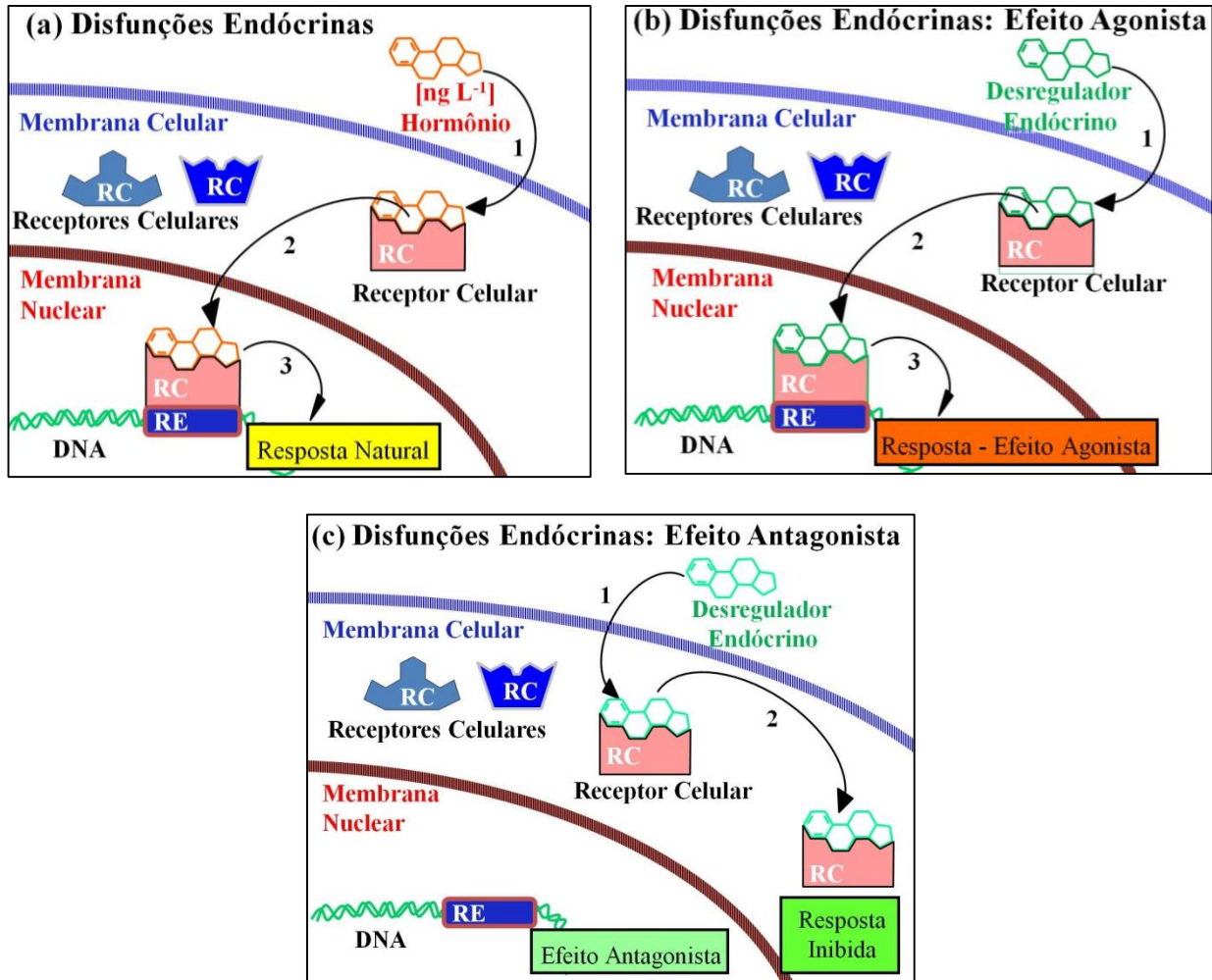


Figura 14. Disfunções endócrinas: resposta natural (a), efeito agonista (b), efeito antagonista (c). Adaptado de Grassi e Sodré.¹²⁰

Entretanto, esses receptores hormonais também podem se ligar a outras substâncias químicas. Isso explica o porquê de determinados compostos desreguladores endócrinos presentes no organismo, mesmo em concentrações em ng L^{-1} serem capazes de se ligar ao receptor endócrino e produzir uma resposta.¹¹⁴ Imitando a ação de um determinado hormônio, esta resposta é denominada de efeito agonista (**Figura 14(b)**). Se um desregulador endócrino se ligar ao receptor, mas nenhuma resposta for produzida, ele estará agindo como um

bloqueador hormonal, ou seja, impedindo a interação entre um hormônio natural e seu respectivo receptor. Assim ele antagoniza as glândulas endócrinas responsáveis pela secreção hormonal, posteriormente bloqueia e modifica os receptores hormonais da célula.^{10,114,121} Esse processo é denominado de efeito antagonista (**Figura 14(c)**).

Os EDC mais comumente encontrados são os fármacos sintéticos e estrogênios naturais que entram em cursos de água de riachos a partir de águas residuais por via de excreções de humanos e de animais.¹²² Algumas pesquisas relatam que a estrona e o 17 β -estradiol, ambos estrogênios naturais, são os maiores responsáveis pela atividade estrogênica nos efluentes de estações de tratamento de efluentes. Eles podem ser naturalmente excretados na urina humana e descartados no esgoto doméstico.¹²³

A hipótese de que substâncias químicas presentes no meio ambiente podem causar uma resposta adversa nos organismos expostos não é novidade. Os efeitos causados ao sistema endócrino, em animais de pesquisa em laboratório, por estrogênios, foi inicialmente evidenciado no início do século 20 por alguns cientistas.^{124,125,126,127} Um trabalho de 2010,¹²⁸ relata que em 1932 Antonie Lacassagne administrou estrogênios a ratos de laboratório e observou o desenvolvimento de neoplasias e a sua progressão em câncer de mama e próstata.

Em peixes foram observados efeitos que incluem deficiência do desenvolvimento testicular de espécies expostas a substâncias cancerígenas, como alquilfenóis e estrogênios provenientes de efluentes de esgoto doméstico.^{118,131} Também, foi observado hermafroditismo em peixes, fenômeno denominado "intersex", surgindo como uma das principais preocupações ambientais, seguindo relatos sobre a ocorrência de ovos no sistema reprodutivo de cerca de 80% dos peixes machos *smallmouth bass* (*Micropterus dolomieu*), capturados em um rio, perto de locais de descarga de estações de tratamento de esgoto doméstico.¹³²

Rodrigues e colaboradores¹³³ estudaram a feminização do peixe de góbio d' areia encontrado na costa de Portugal. Os níveis de estrogênios naturais encontrados na água foram cerca de 100 pg L⁻¹. Esses estrogênios foram a principal causa da feminização de peixes machos (**Figura 15**). Outro estudo do efeito à exposição aos desreguladores endócrinos foi realizado com ostras, que foram expostas ao bisfenol A em concentração de 1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, exposição que gerou superfêmeas devido à hipertrofia das glândulas sexuais (**Figura 16**).¹³⁴

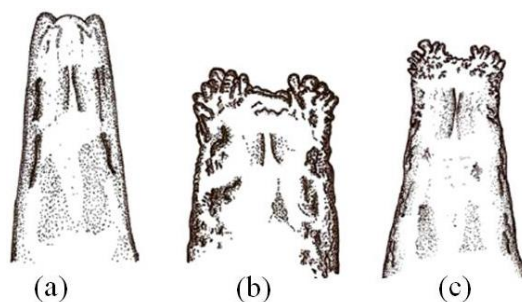


Figura 15. Imagem de papilas urogenitais de peixes da espécie góbio d'areia. Macho (a), fêmea (b) e macho feminizado (c). Adaptado de Rodrigues *et al.*.¹³³

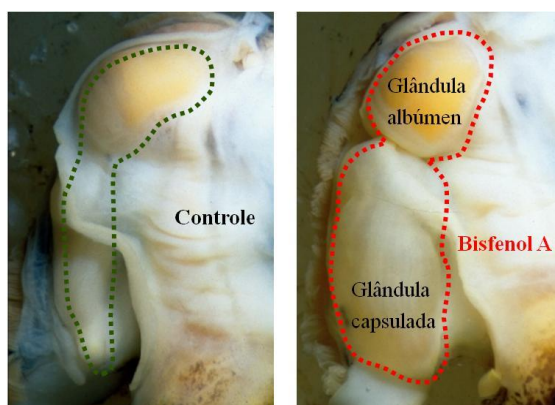


Figura 16. Efeito em moluscos relacionado à exposição a os bisfenol A - hipertrofia de glândulas sexuais em ostras. Adaptado de Oehlmann e colaboradores.¹³⁴

Os seres humanos também podem sofrer efeitos dos desreguladores endócrinos. Nas décadas de 40 a 70 o dietilbestrol era utilizado como medicamento para mulheres grávidas para evitar o aborto. A exposição *intrauterina* deste fármaco apresentou sérios problemas às filhas, como câncer no sistema reprodutor, infertilidade e deformações irreversíveis no útero.^{114,128,130} Um grupo de pesquisadores¹³⁵ avaliou as quantidades diárias excretadas por humanos dos estrogênios naturais 17β -estradiol (E2), estrona (E1) e estriol (E3) e quantidades de 17α -etinilestradiol (EE2) presentes em pílulas contraceptivas (**Tabela 5**). As mulheres grávidas excretam uma maior quantidade desses estrogênios, principalmente estriol (E3), que é um metabolismo da estrona.¹³⁶

Tabela 5. Excreção diária (μg) de estrogênios por indivíduo.

Categoria	Estrogênios			
	E1	E2	E3	EE2
Mulheres	8	3,5	4,8	35
Mulheres grávidas	600	259	6000	-
Mulheres na menopausa	4	2,3	1	-
Homens	3,9	1,6	1,5	-

Adaptado de Bila e Dezotti¹¹⁰ e Johnson e colaboradores.¹³⁵

Homens também são afetados pelos compostos desreguladores endócrinos. Um estudo na Dinamarca relatou a diminuição na contagem de espermatozoides de homens entre os anos de 1938 e 1990.¹³⁷ A **Figura 17** apresenta a relação entre a concentração da contagem de esperma e o ano de publicação para as 61 publicações entre 1938 e 1990. Isso foi atribuído à exposição aos EDC. Observou-se uma redução na contagem de esperma de 113 milhões por mililitro em 1940 para 66 milhões por mililitro em 1990.

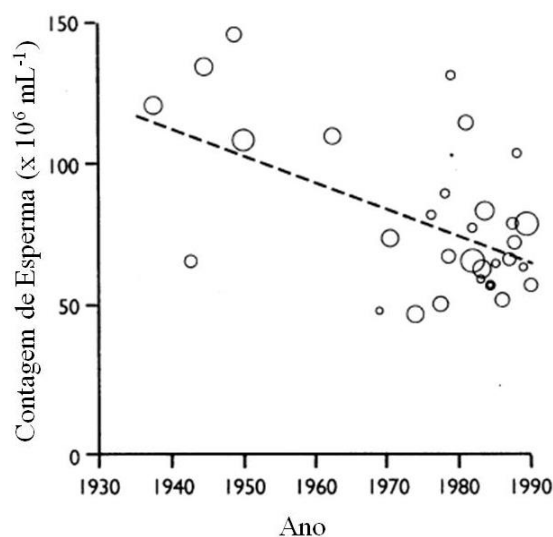


Figura 17. Gráfico da redução da contagem de esperma ao longo de 6 décadas. Adaptado de Carlsen e colaboradores.¹³⁷

As fontes de contaminação por compostos desreguladores endócrinos são descritas por fontes pontuais e fontes difusas. As fontes pontuais geralmente apresentam ponto de entrada no meio ambiente bem definida, como descargas de efluentes industriais, esgoto doméstico, estações de tratamento, entre outras. Por outro lado, as fontes difusas são mais difíceis de serem controladas, uma vez que o ponto de entrada dos contaminantes depende da origem da fonte e da combinação de uma série de processos envolvendo a concentração de contaminantes, sua distribuição no meio ambiente, suas propriedades físico-químicas e as condições ambientais.¹¹⁹ Os efeitos adversos podem se manifestar em qualquer momento da vida, devido à exposição diária, que gera um efeito acumulativo.

Existem muitos estudos a respeito da contaminação de águas por EDC em todo o mundo. Porém, no Brasil faz pouco tempo que se iniciou a pesquisa nessa área. Alguns pesquisadores¹³⁸ identificaram altos níveis de contaminantes industriais, principalmente hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA), na bacia hidrográfica Paraíba do Sul/Guandu. Outros pesquisadores¹³⁹ realizaram a avaliação de estrogênios naturais e do contraceptivo sintético 17 α -etinilestradiol na estação de tratamento de esgoto em Penha/RJ. No esgoto doméstico 17 β -estradiol e estrona foram detectados em concentrações de 0,021 e 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Em outro trabalho¹²⁰ foi realizado um estudo com a água potável da cidade de Campinas/SP onde seis EDC foram detectados. Cafeína, bisfenol A, colesterol e estigmasterol foram os mais detectados em todas as amostras.¹²⁰

A maioria dos EDC são lançados no meio ambiente sem nenhum controle e não apresentam regulamentação até o momento. Dentro do contexto deste trabalho os compostos de interesse são os estrogênios de origem endógena (17 β -estradiol (E2) e estriol (E3)), e de origem sintética 17 α -etinilestradiol (EE2), os quais possuem propriedades de desregulação endócrina, devido as suas intensas atividades estrogênicas. O 17 α -etinilestradiol é utilizado em pílulas contraceptivas, onde cada pílula contém de 30 a 50 μg de EE2.¹⁴⁰ Os estrogênios 17 β -estradiol, estriol e estrona (E1) são os mais encontrados em efluentes de estação de tratamento de efluentes, pelo fato de serem naturalmente excretados na urina humana.¹²³ O 17 β -estradiol também é encontrado em águas subterrâneas, próximas a áreas de criação de animais, e alguns pesquisadores¹⁴¹ relatam a presença de E2 (6 a 66 ng L^{-1}) em águas subterrâneas.

2.5. ADSORVENTES UTILIZADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

A busca de alternativas aos métodos convencionais que possuam baixo custo e alta eficiência impulsionou, nos últimos anos, a pesquisa sobre a utilização de diferentes adsorventes. A capacidade de adsorção depende tanto das características químicas e físicas do adsorvente, como das propriedades do adsorvato. As substâncias interagem com o adsorvente de forma diferente dependendo das condições do meio e do adsorvente empregado. Dentre os adsorventes que podem ser utilizados na remoção de EDC em solução aquosa pode-se destacar o carvão ativado proveniente de matéria prima natural e/ou resíduo agrícola,^{8,142,143} entre outros. Entre as vantagens apresentadas na utilização de adsorventes naturais de baixo custo é possível ressaltar aqueles que possuem inexpressivo valor comercial decorrente do fato de serem sobras de processos produtivos ou estarem disponíveis em quantidades apreciáveis. Além disso, esses materiais podem ser oriundos de fontes renováveis, o que garante seu reabastecimento; podem ser reutilizados após os processos de dessorção.¹⁴⁴

Diversos trabalhos de remoção de EDC utilizando o processo de adsorção são encontrados na literatura (**Tabela 6**). Entre estes encontram-se os seguintes materiais: carvão ativado,^{111,119,145,146} nanotubos de carbono,^{112,147,148} nanofibras,^{149,150,151} entre outros. O trabalho apresentado por Baccar e colaboradores,¹⁴² emprega o carvão ativado preparado a partir de subprodutos agrícolas (resíduos de azeitona) na remoção de compostos farmacêuticos, e o percentual de remoção dos fármacos foi de 90,45% para o naproxeno, 88,40% para o cetoprofeno e 70,07% para o ibuprofeno. As concentrações iniciais dos fármacos foram 19,78 mg L⁻¹, 19,28 mg L⁻¹ e 10,04 mg L⁻¹, para naproxeno, cetoprofeno e ibuprofeno, respectivamente, em pH 4. Outro importante estudo é sobre o carvão ativado preparado a partir de fibra de coco e utilizado como adsorvente na remoção de fenol, *p*-clorofenol e *p*-nitrofenol ambos na concentração inicial de 0,1 mmol L⁻¹, cujos percentuais de remoção de 96,7%, 99,3% e 98,1%, respectivamente, em pH 6.⁸

Outro trabalho encontrado na literatura é sobre a adsorção de pesticidas em carvão ativado preparado a partir de resíduos agrícolas, tais como sabugo de milho, sementes de azeitona, talos de soja e talos de colza.¹ Cada um desses resíduos gerou um tipo de carvão ativado e todos foram preparados pelo processo de pirólise. O carvão ativado que apresentou a

¹ A colza é uma planta originária da Ásia e da Europa. A partir de suas sementes é extraído o azeite de colza, e também é utilizada na produção de biodiesel. Diferentes variedades de colza geneticamente modificadas foram produzidas no Canadá com o nome de canola.

melhor capacidade de adsorção para o pesticida bromopropilato foi o de sabugo de milho, seguido do de sementes de azeitona, do de talos de soja e do de talos de colza. O percentual de remoção do bromopropilato em água foi de 90 a 100% para todos os carvões ativados para tempos de equilíbrio na faixa de 75 a 135 min.¹⁵²

Um trabalho mais recente é o apresentado por Patel *et al.*⁸³ Estes pesquisadores prepararam carvão ativado a partir de resíduos de ossos bovinos e o aplicaram (50 g L^{-1}) na remoção de 17β -estradiol (2 mg L^{-1}) em soluções aquosas. O percentual de remoção do estrogênio foi de 95,3%. Gökçe e Arayici¹⁵³ estudaram 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 massa de carvão ativado utilizada foi de 0,025 a 0,25 g L^{-1} . O percentual, máximo, de remoção dos estrogênios foi de 90 %.

Tabela 6. Estudos de remoção de desreguladores endócrinos encontrados na literatura.

Desreguladores Endócrinos	Materiais Adsorventes
Bisfenol A	Nanotubos de Carbono ^{112,119,148,154,107,155,156}
	Carvão Ativado ^{119,107,157,158}
	Lodo de Esgoto ¹⁵⁹
	Turfa Fibrosa Modificada ¹⁶⁰
	Quitossana ^{161,162}
	Nanofibra ¹⁵⁰
17 β-estradiol	Nanotubos de Carbono ^{112,119,155}
	Carvão Ativado ^{111,122,146,158,163,164}
	Lodo de Esgoto ¹⁵⁹
	Nanofibra ¹⁴⁹
17 α-etinilestradiol	Carvão Ativado ^{111,119,107,158}
	Nanotubos de Carbono ^{119,148,154,107,156}
	Lodo de Esgoto ¹⁵⁹
	Lodo Ativado ¹⁶⁵
	Nanofibra ^{149,151}
Nonilfenol	Carvão Ativado ¹⁵⁷
Estrona	Carvão Ativado ^{111,163,164}
	Nanofibra ¹⁴⁹
Estriol	Carvão Ativado ¹⁶⁶
Fenol	Carvão Ativado de Fibra de Coco ⁸
	Nanofibra ¹⁵⁰

Métodos que determinam com acurácia os compostos desreguladores endócrinos em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} em matrizes ambientais complexas, tais como, águas naturais, solo, sedimentos, lodo biológico e efluente de estação de tratamento, são um desafio para muitos pesquisadores.¹¹⁰ Na determinação de estrogênios em amostras aquosas, os

métodos analíticos publicados são frequentemente baseados numa etapa inicial de concentração dos analitos pela técnica de extração em fase sólida (SPE) e posterior quantificação.

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de extração simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes. Os materiais adsorventes mais usados como fase sólida em cartuchos de SPE comerciais são octadecilsilano (C18), octasilano (C8), alumina, silicato de magnésio (Florisol), polímeros (estireno-divinilbenzeno como XAD-2 e PRP-1), fenilsilano, cicloexilsilano, entre outras.^{167,168} Porém, na literatura encontram-se diversos trabalhos referentes a utilização de novos materiais como adsorventes em dispositivos SPE.

Joseph *et al.*¹⁴⁸ utilizaram quitosana para fabricação de polímeros molecularmente impressos como adsorvente em dispositivos de extração em fase sólida para remoção de metandrostenolona (esteroide). Este dispositivo foi testado em amostras reais, onde o método proposto sugeriu que esta pode ser uma ferramenta útil para fins analíticos.

Xu *et al.*¹⁴⁹ prepararam adsorvente de SPE a partir de um polímero imobilizado em metal. Os resultados encontrados indicaram que este adsorvente preparado teve excelente desempenho, como boa seletividade para compostos contendo tiol, maior capacidade de extração e boa capacidade de reutilização. De acordo com os pesquisadores este adsorvente pode ser utilizado para pré-concentração de aminotióis em amostras biomédicas.

Li e colaboradores¹⁵⁰ prepararam um compósito polimérico dopado com líquido iônico como adsorvente para SPE e utilizaram na separação e purificação de flavonoides. Esse material foi aplicado com sucesso como adsorvente de extração em fase sólida para a separação, purificação e determinação de flavonoides a partir de produtos naturais.

Herrero Latorre *et al.*,¹⁶⁹ em seu artigo de revisão, apresentaram diversos tipos de nanotubos de carbono utilizados como adsorventes em dispositivos de extração em fase sólida para concentração de espécies metálicas, antes de determinação por espectrometria de absorção atômica. Asensio-Ramos e colaboradores¹⁷⁰ prepararam nanotubos de carbono de paredes múltiplas como adsorvente em cartuchos de extração em fase sólida e utilizaram esse material para a determinação de sete pesticidas organofosforados por cromatografia.

Cai *et al.*¹⁷¹ também prepararam nanotubos de carbono de paredes múltiplas para utilização como adsorventes de SPE para concentração e determinação de bisfenol A, nonilfenol e octilfenol. Para os analitos mais polares como o bisfenol A, o adsorvente de nanotubos de carbono apresentou melhores resultados do que o comercial C18. Jiménez *et al.*¹⁷² prepararam cartuchos de extração em fase sólida com carvão ativado comercial como

adsorvente e avaliaram a extração de ácidos aminopolicarboxílicos a partir de água de rio, em seguida, a determinação e quantificação destes compostos foi por cromatografia em fase gasosa com detecção por espectrometria de massa.

2.6. TÉCNICA ANALÍTICA EMPREGADA NA DETERMINAÇÃO DE EDC - ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

A emissão de radiação eletromagnética por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo como absorção de luz, reação química, entre outros, é chamada de luminescência. Pode-se classificar esta da seguinte maneira: quimioluminescência "reação química" (bioluminescência e eletroquimioluminescência), fotoluminescência "absorção de luz" (fluorescência e fosforescência), termoluminescência "calor" e eletroluminescência "corrente elétrica".^{101,173} A fluorescência é um dos processos de luminescência no qual átomos ou moléculas são excitados por uma radiação eletromagnética e, ao relaxarem ao estado fundamental, liberam o excesso de energia como fótons.¹⁰¹ A **Figura 18** apresenta uma representação do método de fotoluminescência (fluorescência e fosforescência) para uma amostra genérica. A fluorescência e a fosforescência resultam da absorção da radiação eletromagnética e da dissipação de energia por emissão de radiação **(a)**. Em **(b)**, a absorção pode causar a excitação do analito para os estados 1 ou 2. Uma vez excitado, o excesso de energia pode ser perdido por emissão de um fóton (\uparrow) ou por processos não radiantes (linhas tracejadas). A emissão ocorre em todos os ângulos, e as frequências são emitidas em diferentes comprimentos de onda (λ) **(c)** correspondem às diferenças de energia entre os níveis.

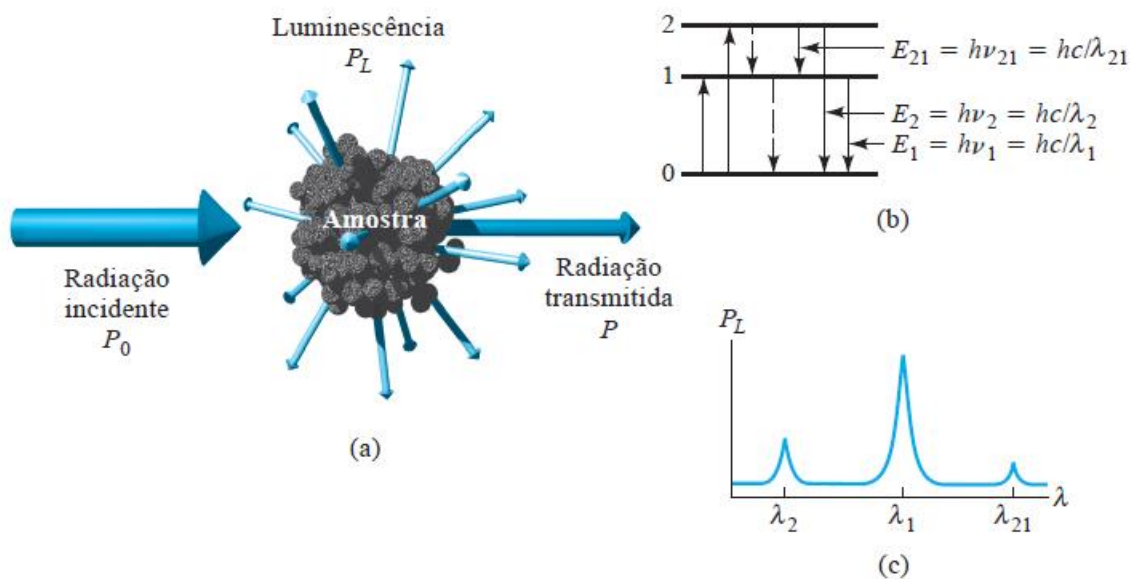


Figura 18. Métodos de fotoluminescência. Adaptado de Skoog.¹⁰¹

A fluorescência molecular é medida excitando-se a amostra no comprimento de onda (λ) de absorção, e medindo-se a emissão a um comprimento de onda mais alto denominado comprimento de onda de fluorescência. Geralmente, a emissão fluorescente é medida em ângulo reto em relação ao feixe incidente para evitar a interferência desse feixe. A emissão por fluorescência ocorre em 10^{-5} s ou menos.¹⁰¹ A **Figura 19** apresenta o esquema instrumental para espectroscopia óptica, com as configuração para as medidas de fluorescência. Dois seletores de comprimento de onda são necessários para selecionar os comprimentos de onda de excitação e de emissão. A radiação da fonte é selecionada e incidi na amostra e a radiação emitida é medida, geralmente em ângulo reto. As fontes comuns para fluorescência são as lâmpadas de arco de mercúrio, as lâmpadas de arco de xenônio-mercúrio e os *lasers*.¹⁰¹

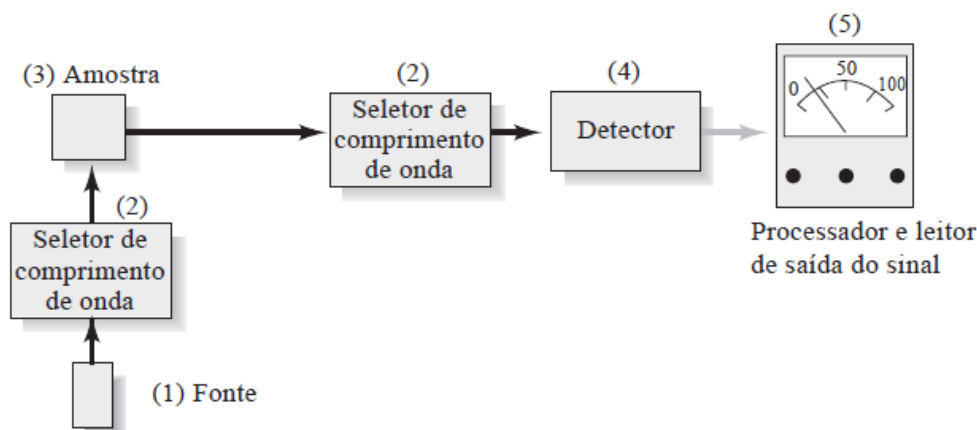


Figura 19. Componentes básicos de instrumento para espectroscopia óptica, com as configurações para as medidas de fluorescência. Adaptado de Skoog.¹⁰¹

A **Figura 20** apresenta um diagrama de Jablonski para uma espécie molecular hipotética. Três níveis eletrônicos de energia são mostrados, S_0 , S_I e S_{II} ; S_0 é o estado fundamental e S_I e S_{II} são estados excitados. Cada um dos estados eletrônicos é apresentado com três níveis vibracionais excitáveis. A irradiação dessa espécie com a radiação de banda de λ resulta na população momentânea dos três níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado, S_I .¹⁰¹

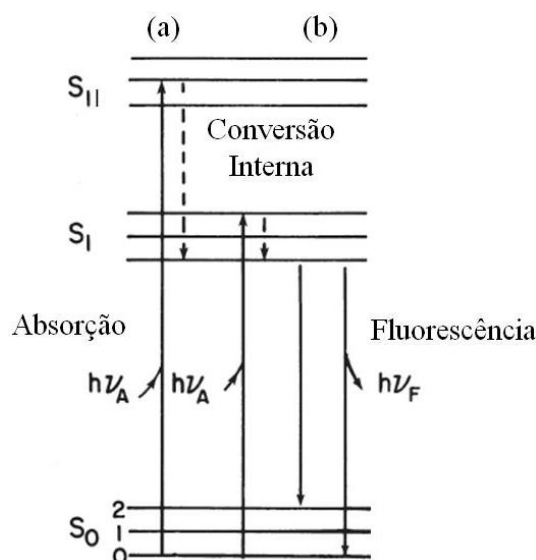


Figura 20. Diagrama de Jablonski com os níveis de energia mostrando alguns dos processos que ocorrem durante absorção de radiação incidente (a) e relaxação não radiante - emissão por fluorescência (b). Adaptado de Lakowicz.¹⁷⁴

A perda de energia pode ocorrer pelos mecanismos mostrados na **Figura 20**. O princípio teórico da espectroscopia de fluorescência é que a luz emitida ou fluorescência é proporcional à concentração do composto analisado. A forma de luz emitida tem, quase sempre, comprimento de onda maior de que a luz absorvida (deslocamento de Stokes).¹⁰¹ Entre os tipos de compostos que podem ser determinados por fluorescência estão os aminoácidos, proteínas, coenzimas, vitaminas, ácidos nucléicos, alcaloides, porfirinas, estrogênios, flavonóides e muitos metabólitos. O espectro de fluorescência é um gráfico da intensidade de fluorescência *versus* o comprimento de onda no qual o comprimento de onda de excitação é mantido constante.¹⁰¹ Lima *et al.*¹⁷⁵ utilizou a espectroscopia de fluorescência molecular para quantificar estrogênios (17 α -etinilestradiol). Esses pesquisadores usaram um comprimento de onda de excitação de 280 nm, e os espectros de emissão foram registrados entre 295 a 350 nm.

As vantagens¹⁰¹ da espectroscopia de fluorescência molecular em relação à espectroscopia de absorção molecular são:

- a) A sensibilidade intrínseca frequentemente é de uma a três vezes maiores que a da espectroscopia de absorção molecular;
- b) A presença de uma única molécula, para determinadas amostras sob condições controladas, pode ser determinada pela espectroscopia de fluorescência;
- c) A sensibilidade da espectroscopia de fluorescência é bem maior que da espectroscopia de absorção molecular na região do UV-VIS. No entanto, a linearidade da fluorescência, para estrogênios, por exemplo, é perdida em alguns mg L⁻¹ de amostra.

As desvantagens¹⁰¹ da espectroscopia de fluorescência molecular em relação à espectroscopia de absorção molecular são:

- a) Número limitado de sistemas químicos que fluorescem com intensidade apreciável para ser aplicados em métodos de fluorescência;
- b) A fluorescência está sujeita a muitos efeitos de interferência das condições experimentais.

2.6.1. Parâmetros de Mérito para a Quantificação de EDC

Alguns dos parâmetros de mérito utilizados em medidas analíticas envolvem: sensibilidade, linearidade (faixa linear de trabalho), precisão, exatidão, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), entre outros.¹⁰¹

A sensibilidade de calibração é a variação no sinal de resposta pela variação da unidade da concentração do analito, ou seja, é a inclinação da curva de calibração. Se a curva de

calibração for linear, a sensibilidade será constante e independente da concentração. Se a curva de calibração não for linear, a sensibilidade deve variar com a concentração e não tem um valor único.

O intervalo de trabalho do método analítico corresponde à faixa de menor a maior concentração que possa ser determinada com precisão e exatidão, usando faixa de linearidade do método. A faixa de linearidade é determinada na curva de calibração com padrões, com ajuste linear e determinação de R^2 . Assim, para uma boa curva de calibração é necessário obter-se um coeficiente de determinação o mais próximo possível de 1 e coeficiente angular diferente de zero.

A precisão descreve a reprodutibilidade das medidas. Geralmente a precisão é determinada pela repetição da medida em réplicas da amostra. Os termos empregados para descrever a precisão de um conjunto de dados de réplicas são: desvio-padrão, variância e coeficiente de variação.¹⁰¹ A exatidão refere-se à concordância entre o valor real (valor de referência) da concentração de um analito em uma amostra e o determinado pelo processo analítico.¹⁰¹

O LOD é a menor concentração de analito que um método ou sistema é capaz de medir com um nível de confiança que pode ser diferenciado do ruído. A IUPAC⁷¹ determina o valor 3 de razão sinal/ruído para estimar o limite de detecção e pode ser expresso pela equação (3):

$$\text{LOD} = \frac{3 \times s}{S} \quad (3)$$

na qual: s = desvio-padrão da resposta; S = o coeficiente angular do gráfico de calibração (sensibilidade do aparelho).^{101,176}

O LOQ é a menor concentração da substância em questão que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis nas condições experimentais. A IUPAC⁷¹ determina o valor 10 de razão sinal/ruído para estimar o limite de quantificação e pode ser expresso pela equação (4):

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times s}{S} \quad (4)$$

na qual: s = desvio-padrão da resposta; S = o coeficiente angular do gráfico de calibração.^{101,176}

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta tese é preparar e caracterizar carvões e carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e utilizá-los na remoção de estrogênios em solução aquosa.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Preparar os carvões e carvões ativados a partir de resíduos de bagaço de maçã e mistura de borra de café e serragem de eucalipto;
- b) Caracterizar os materiais adsorventes por meio de diversas técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), isotermas de adsorção-dessorção de N₂, análise termogravimétrica (TGA), análise elementar (CHN), espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR), pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e ângulo de contato com água (WCA);
- c) Avaliar a capacidade de adsorção dos materiais preparados na remoção dos estrogênios: 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) em solução aquosa por fluorescência molecular;
- d) Otimizar e validar os parâmetros analíticos de quantificação dos EDC empregando espectroscopia de fluorescência molecular;
- e) Comparar os resultados de caracterização e de adsorção obtidos para os materiais adsorventes preparados com uma amostra de carvão ativado comercial;
- f) Aplicar o material adsorvente, de melhor eficiência, na remoção de 17 β -estradiol por extração em fase sólida (SPE);
- g) Otimizar as condições experimentais para uso em SPE, para remoção de E2.

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIAIS E REAGENTES

O solvente acetonitrila de grau HPLC foi obtido de J.T. Baker (Phillipsburg, USA). Padrões de estrogênios, tais como: 17 β -estradiol (E2) ($\geq 98\%$) e 17 α -etinilestradiol (EE2) ($\geq 98\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) (**Figura 21** e **Tabela 7**). Nitrato de sódio e ácido clorídrico (37%) ambos de grau analítico foram adquiridos da Neon (São Paulo, Brasil). Hidróxido de sódio e carbonato de sódio foram obtidos da Vetec (Rio de Janeiro). Tiocianato de potássio obtido da Synth (Diadema/SP, Brasil). Brometo de potássio ($\geq 99\%$) grau analítico foi obtido pela Acros Organics (New Jersey, USA) e o carvão ativado comercial foi adquirido da Merck (Darmstadt, Alemanha). Foram preparadas soluções padrão estoque de cada estrogênio em acetonitrila em diferentes concentrações. Estas foram armazenadas em geladeira à 4°C. O preparo das soluções aquosas foi realizado em água deionizada e o pH das soluções foi medido usando um pHmetro Schott Lab 850 set (Deutschland, Alemanha).

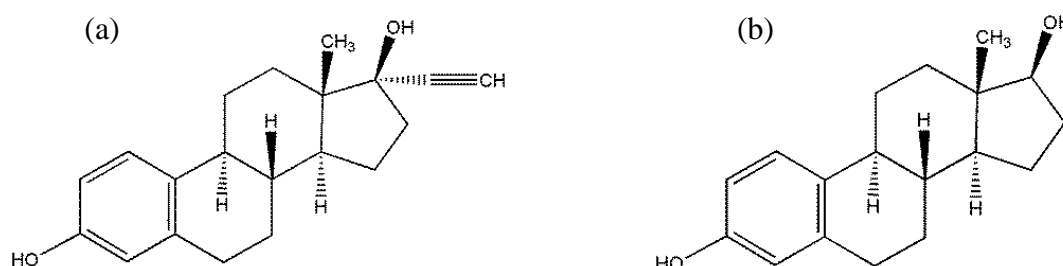


Figura 21. Representação das estruturas moleculares dos estrogênios estudados: 17 α -etinilestradiol (a) e 17 β -estradiol (b).

Tabela 7. Propriedades físico-químicas dos estrogênios estudados.

Estrogênios	Massa molar (g mol ⁻¹)	pK _a [*]	logK _{ow} [#]	Solubilidade em água à 20°C
EE2 (sintético)	296,40	10,40	3,67-4,15	4,8 mg L ⁻¹
E2 (natural)	272,38	10,50-10,70	2,69-4,01	13,0 mg L ⁻¹

*pK_a = constante de dissociação ácida; #logK_{ow} = coeficiente de partição octanol/água.

Adaptado de Raimundo,¹⁷⁷ Sodré *et al.*¹⁷⁸ e de Alda e Barcelo.¹⁷⁹

2. PREPARO DOS ADSORVENTES

2.1. ADSORVENTE DE BAGAÇO DE MAÇÃ

A preparação dos adsorventes de bagaço de maçã consistiu na execução de tratamentos físicos de baixo custo, tais como: lavagem, secagem, trituração e peneiração. Os bagaços de maçã foram lavados à temperatura de 70°C em água deionizada para remoção de compostos solúveis em solução aquosa. O procedimento de lavagem foi reproduzido até que o resíduo líquido do processo deixasse de apresentar qualquer tipo de coloração. Na etapa subsequente os bagaços foram secos em um liofilizador modelo ModulyoD Freeze Dryer da Thermo Electron Corporation (Fishers, EUA). Após o processo de secagem, as amostras foram trituradas em um moinho modelo Ika A 11 basic (Campinas/SP, Brasil). O material, já moído, foi peneirado, separando-se as frações com diâmetro $< 250 \mu\text{m}$, $< 150 \mu\text{m}$ e $< 63 \mu\text{m}$, e armazenado em frasco adequado, em dessecador. Estes adsorventes foram nomeados como: AMG (maçã Gala) e AMF (maçã Fuji).

2.2. CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM

Inicialmente, foi realizada a pirólise das seguintes misturas: (i) adsorvente de bagaço de maçã gala, amido de milho (10:1) e água para formar uma pasta homogênea e, (ii) borra de café, serragem de eucalipto, cal virgem ($\text{CaO} + \text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$) (1:1:2), e óleo vegetal para formar uma pasta homogênea. Estas pastas foram colocadas num molde cilíndrico de 4,8 centímetros de diâmetro e 14 cm de altura (253 cm^3). Os materiais resultantes foram secos à temperatura ambiente durante 24 h. Em seguida, os cilindros secos foram colocados individualmente dentro de um reator de aço inoxidável (**Figura 22**), sob uma vazão de argônio de 100 mL min^{-1} a fim de garantir uma distribuição simétrica de gás e evitar a formação de compostos heterogêneos. O reator foi então aquecido a $20^\circ\text{C min}^{-1}$ até 800°C , sob atmosfera de argônio de 100 mL min^{-1} por 2 h. Em seguida, o aquecimento do forno foi desligado, e uma vazão de argônio de 25 mL min^{-1} foi mantida até o forno atingir a temperatura ambiente. Finalmente, o material contido em cada cilindro foi moído com auxílio de um gral de porcelana e pistilo, peneirado até um tamanho de partícula $< 150 \mu\text{m}$ e armazenado em frasco adequado, em dessecador. Os carvões nesta fase foram nomeados CBM (bagaço de maçã Gala) e CCS (borra de café e serragem de eucalipto).



Molde para fabricação do cilindro

Cilindro seco à temperatura ambiente por 24 h



Cilindro introduzido no reator

Configurações do forno

Carvão ativado

Figura 22. Processo de pirólise dos resíduos agroindustriais utilizados para a produção dos carvões.

Subsequentemente, os materiais carbonizados foram lixiviados com HCl 6,0 mol L⁻¹ sob refluxo. Este procedimento foi realizado misturando-se 25 g de CBM ou CCS com 500 mL de HCl num balão de fundo chato. Esta mistura foi deixada em refluxo durante 24 h a 100°C (**Figura 23**). Após 24 h o aquecimento foi desligado, e a agitação foi mantida até a amostra atingir a temperatura ambiente. Posteriormente, cada mistura foi filtrada e lavada

abundantemente com uma solução de carbonato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e com água deionizada até pH final 7. Também foi testada a presença de ferro nas amostras com uma solução de tiocianato de potássio $0,30 \text{ mol L}^{-1}$. Finalmente, cada material foi seco em estufa durante 24 h a 100°C , e peneirados até um tamanho de partícula $< 150 \mu\text{m}$. Os carvões ativados foram nomeados CABM7 (adsorvente de bagaço de maçã Gala) e CACS7 (borra de café e serragem de eucalipto).

Outro carvão ativado foi preparado a partir do adsorvente CACS7 por lavagem abundante com solução de carbonato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e com água até pH final 10. Em seguida, o material foi seco em estufa durante 24 h a 100°C , e peneirado até um tamanho de partícula $< 150 \mu\text{m}$. Este carvão ativado foi nomeado CACS10. O carvão ativado comercial adquirido da Merck foi nomeado como CACM.

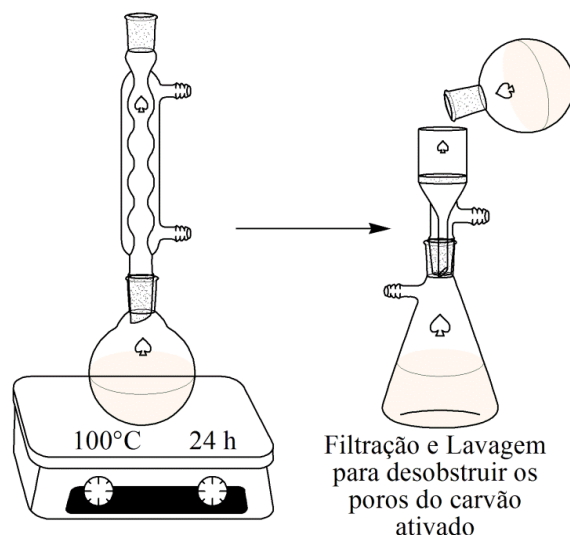


Figura 23. Processo de lixiviação dos componentes inorgânicos com HCl.

3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.1. ADSORVENTES DE BAGAÇO DE MAÇÃ

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio modelo SSX-550 da Shimadzu (Kyoto, Japão), operando com um feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram previamente revestidas com uma fina camada de ouro, durante 10 min, antes da análise. Essa análise foi realizada na Universidade de Caxias do Sul (UCS).

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA-50 da Shimadzu (Kyoto, Japão). As amostras secas (aproximadamente 10 mg) foram analisadas sob atmosfera inerte de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹, utilizando-se um porta-amostra de platina que foi aquecido de 25 a 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Essas análises foram realizadas na UCS.

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos adsorventes foi realizada por análise elementar (CHN) utilizando analisador elementar modelo 2400 Série II CHNS/O da Perkin Elmer (Massachusetts, EUA). Essa análise foi realizada na UFRGS.

Os grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FT-IR). Os espectros de FT-IR foram registrados em um espectrofotômetro da Thermo Scientific™ Nicolet™ modelo iS™10 (Massachusetts, EUA) dentro da faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹. As pastilhas foram preparadas na proporção de 2 mg de amostra para 200 mg de KBr. Essa análise foi realizada na UCS.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono 13 no estado sólido foram obtidos em um espectrômetro da Bruker Avance modelo AMX 500 MHz (Karlsruhe, Alemanha), operando a uma frequência de 125,75 MHz, utilizando aproximadamente 100 mg de amostra em rotor de 4 mm. O tempo de contato foi de 1 ms, tempo de repetição 5 s, rotação da amostra segundo o ângulo mágico à frequência de 7 kHz, e a duração do impulso de 90° aplicado aos prótons de 4 μs. As técnicas de polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS) foram utilizadas em todas as sequências, resultando em espectros mais bem resolvidos. Essa análise foi realizada na UFRGS.

A determinação do pH em que a superfície do adsorvente é eletricamente neutra (pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ})) foi realizada com base no método de equilíbrio em sistema de batelada.^{39,180} O ponto de carga zero dos adsorventes foi realizado pela adição de 20 mL de solução de NaNO₃ 0,10 mol L⁻¹ a 50 mg de amostra. Os valores de pH foram ajustados entre 2,0 e 13,5 por adição de solução de NaOH ou HCl 0,10 mol L⁻¹. As suspensões foram agitadas durante 24 h a 25°C e 150 rpm. O pH foi determinado antes (pH inicial (pH_i)) e após o tempo de contato (pH final (pH_f)) de 24 h. O valor de pH_{PCZ} é o ponto em que a curva de ΔpH (pH_f - pH_i) *versus* pH_i cruza a linha da abscissa y em zero. Essa análise foi realizada na UFRGS.

3.2. CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM

Todas as análises, listadas abaixo, foram realizadas na UFRGS.

As amostras foram caracterizadas por MEV usando o microscópio JEOL-JSM 6060 (Tokyo, Japão), operando a 15 kV. Estas foram previamente revestidas com uma fina camada de platina em um sistema de pulverização de diodo, por 10 min, antes da análise.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras foram realizadas no ponto de ebulição do nitrogênio líquido (-196,15°C) usando um analisador de superfície Nova 1000 e um Micrometrics Instrument modelo TriStar II 3020 (Norcross, EUA). Anteriormente, as amostras foram desgaseificadas por 10 h a 150°C sob vácuo.¹⁴³ As áreas específicas foram avaliados usando o método multiponto BET (Brunauer, Emmett e Teller),⁶⁶ e a distribuição do tamanho de poro foi obtida usando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda).⁶⁷

As análises de TGA foram realizadas em dois analisadores termogravimétricos modelos Q50 e SDT Q600 ambos produzidos pela TA Instruments (New Castle, EUA). As amostras secas (cerca de 10 mg) foram analisadas sob uma atmosfera inerte de N₂ com um fluxo de 10 mL min⁻¹ para o modelo Q50 e sob ar sintético com um fluxo de 100 mL min⁻¹ para o modelo SDT Q600. Para os dois equipamentos a análise foi realizada utilizando um porta amostra de platina que foi aquecido de 20 a 900°C com uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹.

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos adsorventes e do pH_{PCZ} foram realizadas conforme procedimento descrito na *Seção 3.1*.

Os adsorventes foram também caracterizados por FT-IR empregando um espectrofotômetro modelo Shimadzu Prestige-21 (Kyoto, Japão). As amostras e o KBr foram previamente secos a 120°C durante 24 horas, após foram armazenados em frascos tampados com papel alumínio e mantidos em dessecador até a análise. A proporção em massa de amostra:KBr utilizada foi de 1:100. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹, utilizando 32 varreduras.

Além disso, foi avaliada a hidrofiliabilidade dos adsorventes pela medida de ângulo de contato com água (WCA) utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer - DSA30 da Kruss (Hamburgo, Alemanha). Para realização dessa análise, as amostras foram inicialmente depositadas, individualmente, sobre uma fita de 3 cm² com o auxílio de uma espátula. Em seguida, foram realizadas as medidas em três amostras diferentes, usando água deionizada à temperatura ambiente como líquido de teste, com gotas de 2 µL.

4. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade dos adsorventes em remover estrogênios de solução aquosa. Os estudos de remoção de estrogênios E2 e EE2 foram feitos em batelada, adicionando uma massa apropriada de adsorvente em 20,0 mL de solução contendo estrogênio em tubo Falcon de 50 mL. Estes foram agitados por 150 rpm, durante um tempo apropriado (1 min a 24 h), utilizando um agitador climatizado Tecnal Pendular, modelo TE-240 (Piracicaba, SP) a 25°C. Em seguida, os tubos foram duas vezes centrifugados a 3600 rpm durante 5 min, utilizando uma centrífuga Baby I modelo 206 (Guarulhos, SP). Para todos os experimentos de adsorção foi realizado um controle (branco) contendo somente adsorvente e água deionizada com o objetivo de eliminar quaisquer possíveis alterações nas análises. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e acompanhados por espectrofluorimetria.

Os estudos de dessorção dos estrogênios foram realizados, inicialmente, por meio do contato de 50 ou 30 mg de adsorvente com 20,0 mL de solução de estrogênio durante um tempo apropriado, ou seja, o tempo mínimo necessário para garantir que a quantidade de estrogênio adsorvida em cada adsorvente tenha atingido o equilíbrio (25°C). Após a adsorção, o adsorvente + estrogênio foi decantado e o sobrenadante foi separado com auxílio de uma pipeta *Pasteur*. Em seguida, adicionou-se 20,0 mL de solução contendo acetonitrila:água em diferentes proporções (v:v) ao resíduo. Os tubos foram agitados por 150 rpm durante 30 min (25°C). Por fim, os tubos foram duas vezes centrifugados a 3600 rpm, durante 5 min, utilizando a centrífuga descrita acima, e o sobrenadante foi separado para determinação de sua concentração em espectrofluorímetro. A quantidade de estrogênio removida pelo adsorvente e o percentual de remoção e dessorção dos estrogênios foram calculados através das equações (5), (6) e (7), respectivamente:

$$q_t = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (5)$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (6)$$

$$\% \text{ Dessorção} = 100 - \left(100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \right) \quad (7)$$

Nestas equações, q_t é a quantidade de EDC adsorvido pelo adsorvente em (mg g^{-1}), C_o é a concentração inicial de EDC (mg L^{-1}) em contato com o adsorvente, C_f é a concentração de

EDC (mg L^{-1}) depois do processo de adsorção, m é a massa de adsorvente em (g) e V é o volume de solução EDC (L).

4.1.REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) E 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) PELOS ADSORVENTES DE BAGAÇO DE MAÇÃ

Os testes foram realizados, adicionando 50 mg de adsorvente AMG ou AMF em 20,0 mL de solução contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ E2 ou EE2 (1% acetonitrila:água (v:v)) em tubo Falcon de 50 mL, por 24 h. Parâmetros como granulometria e massa de adsorvente, velocidade de agitação e pH da solução foram avaliados.

4.2.REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) PELO CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM

Para todos os testes foram utilizados 30 mg de cada adsorvente (CBM, CABM7, CCS, CACS7, CACS10 e CACM) em 20,0 mL de solução contendo $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de E2 ou $7,60 \text{ mg L}^{-1}$ de E2 (< 5% acetonitrila:água (v:v) para ambas as soluções) em tubo Falcon de 50 mL, durante 24 h.

4.3.REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) E 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) PELO CARVÃO DE CAFÉ/SERRAGEM

Neste estudo os testes foram realizados adicionando 30 mg de adsorvente CCS em 20,0 mL de solução contendo $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de E2 ou EE2 (1% acetonitrila:água (v:v)) em tubo Falcon de 50 mL. Parâmetros como pH da solução, massa de adsorvente, tempo de adsorção e concentração de E2 e EE2 foram avaliados.

4.3.1. Modelo Cinético de Adsorção

Os ensaios cinéticos foram realizados de modo semelhante aos experimentos de adsorção descritos anteriormente, o tempo de contato variou foi 0,016 a 24 h, a massa de adsorvente foi de 30 mg e a concentração inicial de estrogênio foi de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ (1% acetonitrila:água (v:v)). As equações cinéticas usadas neste trabalho foram: pseudo-primeira ordem; pseudo-segunda ordem; e modelo cinético de ordem geral, equações (8), (9) e (10), respectivamente.^{144,181}

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (8)$$

$$q_t = q_e \frac{q_e}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad (9)$$

$$q_t = q_e \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad (10)$$

Onde q_t é a quantidade de EDC adsorvido pelo adsorvente em (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 (h^{-1}), k_N é constante do modelo cinético de ordem geral (h^{-1}), t é o tempo de contato EDC/adsorvente em (h) e n é a ordem de adsorção com relação a concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente.

4.3.2. Equilíbrio de Adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi executado experimentalmente pela adsorção em temperatura constante (24 h) de soluções padrão de E2 ou EE2 contendo concentrações iniciais de 1,0 a 15,0 mg L^{-1} (0,5 a 7,5% acetonitrila:água (v:v)). Essas soluções foram colocadas em contato com o adsorvente (30 mg), por um tempo suficiente (6 h) para garantir o equilíbrio. O gráfico resultante desse experimento fornece o valor da capacidade de adsorção (q) do adsorvente em função da concentração de estrogênio (C_e) remanescente na solução após alcançado o equilíbrio.¹⁴⁴ Existem muitas equações para analisar dados de adsorção no equilíbrio.¹⁸² Neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir,¹⁸³ Freundlich¹⁸⁴ e Sips,¹⁸⁵ equações (11), (12) e (13), respectivamente.

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (11)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot (K_S C_e)^{1/n_S}}{1 + (K_S C_e)^{1/n_S}} \quad (13)$$

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 L^{-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 Sips.

No modelo de Langmuir¹⁸³ os adsorvatos são adsorvidos em um número fixo de sítios ativos bem definidos, sendo que cada sítio adsorve uma única espécie. A principal falha deste modelo é que todos os sítios ativos são energeticamente equivalentes. Não existe interação entre as espécies adsorvidas. Contudo este modelo prevê a saturação máxima, pois a adsorção ocorre em uma única camada.¹⁸⁶ No modelo de Freundlich¹⁸⁴ os sítios ativos não são equivalentes, ou seja, outras camadas formam-se antes da primeira camada estar completa. Contudo, neste modelo, a adsorção ocorre em múltiplas camadas.¹⁸⁶

O modelo de Sips¹⁸⁵ é derivado do comportamento limite das isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo é válido para adsorção localizada sem interações adsorvato-adsorvato. Em concentrações baixas de adsorvato, a isoterma de Sips efetivamente se reduz a Freundlich, enquanto que em concentrações altas de adsorvato, Sips prevê a adsorção em monocamada característica de Langmuir.^{186,187}

Os modelos cinéticos e de equilíbrio 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 Origin. Além disso, os modelos também foram avaliados utilizando um coeficiente de determinação (R^2), um coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajd}) e uma função de erro (F_{erro}).¹⁸⁶ Esta função mede a diferença entre a quantidade teórica de estrogênio removido pelo adsorvente e a quantidade real de estrogênio medido experimentalmente. As equações mostram como R^2 , R^2_{ajd} e F_{erro} , equações (14), (15) e (16), respectivamente, foram calculados:

$$R^2 = \left(\frac{\sum_n^i (q_i, \text{exp} - \overline{q_i, \text{exp}})^2 - \sum_n^i (q_i, \text{exp} - q_i, \text{modelo})^2}{\sum_n^i (q_i, \text{exp} - \overline{q_i, \text{exp}})^2} \right) \quad (14)$$

$$R^2_{ajd} = 1 - (1 - R^2) \times \left(\frac{n - 1}{n - p - 1} \right) \quad (15)$$

$$F_{erro}(\%) = \sqrt{\left(\frac{1}{n - p} \right) \cdot \sum_i^n (q_i, \text{exp} - q_i, \text{modelo})^2} \quad (16)$$

Onde $q_{i,modelo}$ é cada valor teórico de q previsto pelo modelo, $q_{i,exp}$ é cada valor de q medido experimentalmente, $\bar{q}_{i,exp}$ é o q médio medido experimentalmente, n é o número de experimentos realizados, e p é o número de parâmetros do modelo ajustado.^{188,189}

5. TESTES PRELIMINARES DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

Inúmeros fatores podem influenciar a eficiência da extração em fase sólida (SPE) tornando sua avaliação indispensável durante o desenvolvimento do método. Com isso a técnica de SPE foi otimizada pelo ajuste dos parâmetros críticos que afetam a eficiência da adsorção ou eluição do analito. Os parâmetros avaliados foram: fluxo de passagem da amostra pelo cartucho (tempo de extração), pH da solução, quantidade de adsorvente, proporção de solvente de eluição, força iônica da solução, volume de eluente, volume de solução de 17 β -estradiol (E2) e reutilização do cartucho preparado. Primeiramente os cartuchos de SPE foram preparados pelo empacotamento de uma quantidade apropriada de carvão ativado em uma seringa de 1 mL (5 mm de diâmetro) contendo lã de vidro (previamente lavada) na parte inferior para evitar perdas de amostra durante o processo. O branco contendo apenas a lã de vidro também foi realizado. O condicionamento do cartucho foi realizado com 1,0 mL de acetonitrila e equilibrado com 5,0 mL de água deionizada. Em seguida, 5,0 mL de solução padrão de E2 (1,0 mg L⁻¹ 0,5% acetonitrila:água (v:v)) foi passado através de cartuchos de SPE sob vácuo. O estrogênio 17 β -estradiol foi eluído com 5,0 mL de um solvente adequado e quantificado por espectrofluorimetria. Os procedimentos de SPE foram realizados utilizando um sistema da Supelco Visiprep-DL (Sigma-Aldrich) (São Paulo, Brasil), acoplado a uma bomba de vácuo a 406 mBar da Edwards (São Paulo, Brasil).

6. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ESTROGÊNIOS

A quantificação final dos estrogênios na solução foi realizada por espectroscopia de fluorescência molecular utilizando um espectrofluorímetro Shimadzu, modelo RF-5301 PC (Columbia, EUA). Os espectros de emissão de fluorescência foram registrados empregando um comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) de 280 nm, por meio da varredura de 295 a 350 nm de comprimento de onda de emissão (λ_{em}).¹⁷⁵ As fendas de excitação e de emissão foram mantidas em 5 nm. A determinação das concentrações dos estrogênios foi realizada a partir de uma curva de calibração pelo método de padrão externo. As soluções padrão utilizadas para a construção da curva de calibração foram obtidas por meio de diluições da solução estoque contendo. Foram

feitas soluções de 11 diferentes níveis de concentração: 0,025; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50; 1,75 e 2,0 mg L⁻¹, e a curva de calibração foi construída com os valores de intensidade máxima em λ_{em} em cerca de 310 nm. Os seguintes parâmetros de mérito (**Tabela 8**) foram avaliados: linearidade, coeficiente de determinação (R^2), limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ). Os valores de LOD e LOQ para os estrogênios foram calculados com base na definição da IUPAC,¹⁹⁰ utilizando parâmetros da curva de calibração obtidos através dos espectros de fluorescência.

Tabela 8. Linearidade, coeficiente de correlação linear, LOD e LOQ da curva de calibração de solução de estrogênio.

Estrogênio	Linearidade (mg L⁻¹)	R²	LOD (mg L⁻¹)	LOQ (mg L⁻¹)
EE2	0,025-2,0	0,9992	0,028	0,095
E2	0,025-2,0	0,9998	0,024	0,080

CAPÍTULO III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão desta tese foram divididos em 4 partes:

Na primeira parte (**Capítulo III-I**) serão apresentados os resultados de caracterização dos adsorventes de bagaço de maçã fuji (AMF) e gala (AMG). A aplicação do adsorvente de bagaço de maçã gala (AMG) na remoção de 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2) também será apresentada nesta seção.

No **Capítulo III-II** serão apresentados os resultados de caracterização dos carvões e carvões ativados de bagaço de maçã gala e borra de café e serragem de eucalipto. Além disso, a aplicação destes adsorventes na remoção de 17β -estradiol em solução aquosa será apresentada nesta seção.

No **Capítulo III-III** serão apresentados os resultados do estudo de adsorção de E2 e EE2 pelo carvão de borra de café e serragem de eucalipto (CCS).

No **Capítulo III-IV** serão apresentados os resultados de remoção de 17β -estradiol por extração em fase sólida (SPE) empregando o carvão de borra de café e serragem de eucalipto (CCS) como fase sólida.

CAPÍTULO III-I

1. ADSORVENTES DE BAGAÇO DE MAÇÃ

1.1. CARACTERIZAÇÃO

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos adsorventes de bagaço de maçã gala (AMG) e fuji (AMF) (**Figura 24**), evidenciaram que ambas as amostras são constituídas de partículas com diferentes formas e tamanhos. Segundo a literatura,^{37,144} a heterogeneidade da superfície dos diferentes grãos pode estar relacionada ao fato de que o bagaço de maçã é composto por diferentes partes da fruta, as quais possuem composições distintas.

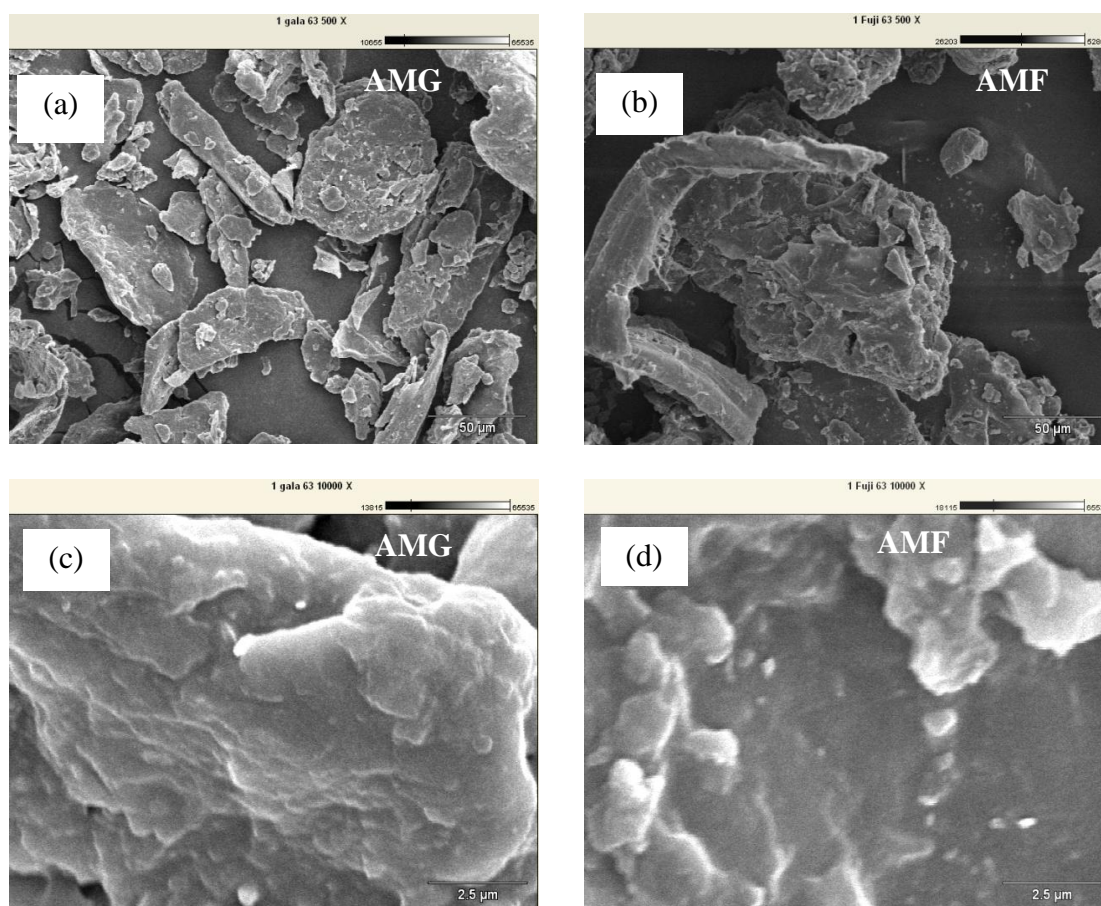


Figura 24. Imagens de MEV dos adsorventes de bagaço de maçã Gala - AMG em (a e c) e Fuji - AMF em (b e d). A magnificação das imagens foi de 500 X para (a-b) e 10.000 X para (c-d). Tensão de aceleração de 20 kV.

Nas imagens com aumento de 10.000 vezes pode-se observar que AMG (**Figura 24c**) e AMF (**Figura 24d**) apresentam superfícies pouco rugosas e sem a presença de poros superficiais, este mesmo aspecto foi observado também com outros materiais semelhantes (bagaço de uva e de cana), encontrados na literatura.^{37,191} A **Figura 25** apresenta a análise termogravimétrica (TG) e a derivada da análise termogravimétrica (DTG) para os adsorventes AMG e AMF. Nesta figura, pode ser observado que as amostras possuem um perfil semelhante e ambas evidenciaram três perdas de massa bem definidas. De acordo com a literatura,¹⁹² a perda total de massa durante a análise termogravimétrica é dividida em várias etapas.

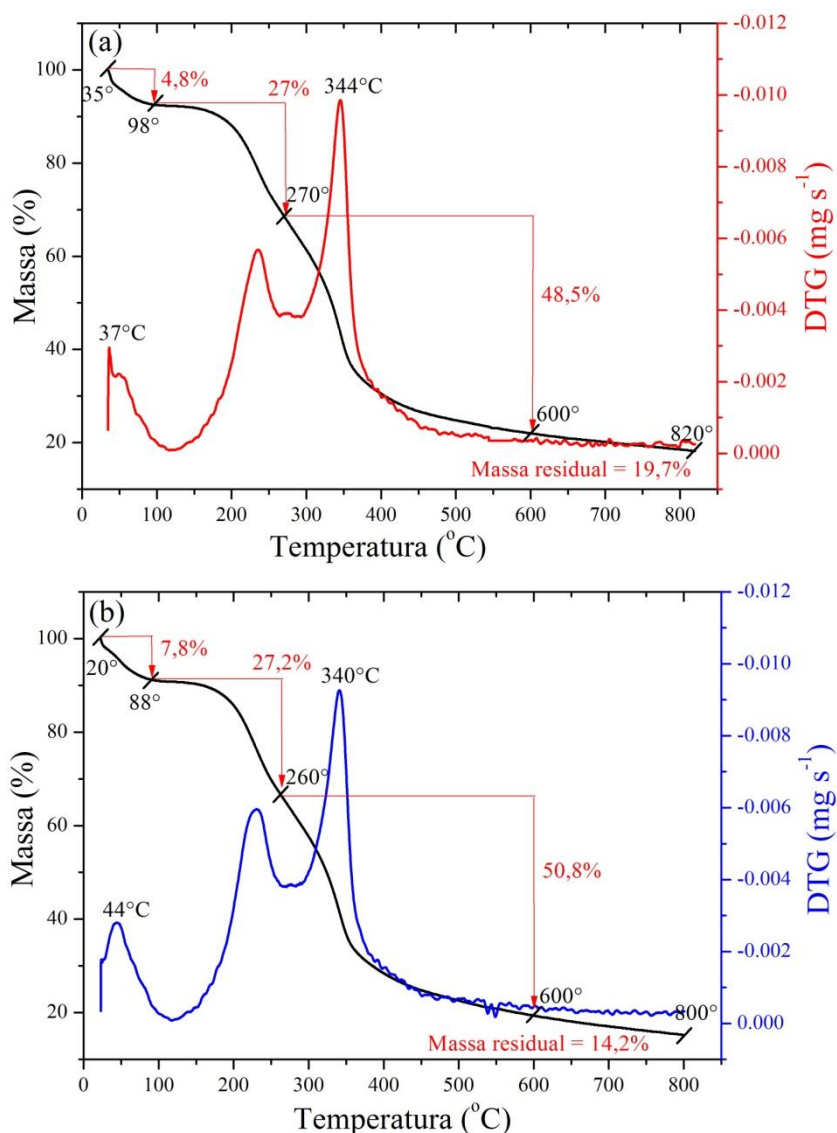


Figura 25. Curvas de TG (—) e DTG ((—) AMG e (—) AMF) dos adsorventes de bagaço de maçã Gala AMG (a) e Fuji AMF (b). Medida realizada sob atmosfera inerte de N₂.

A primeira perda de massa observada na faixa de temperatura situada entre 35 e 98°C para AMG e entre 20 e 88°C para AMF está relacionada à desidratação das amostras, ou seja, perda de umidade.^{37,38} O segundo estágio de decomposição AMG de 98 a 270°C e AMF de 88 a 260°C, por sua vez, pode estar relacionado à decomposição da hemicelulose.^{37,192} A terceira perda de massa para ambas as amostras ocorre entre 270 e 600°C para AMG e entre 260 e 600°C para AMF e pode estar relacionada à decomposição completa da celulose.³⁸ Finalmente, acima de 600°C restam apenas cinzas para ambas as amostras. Os adsorventes AMG e AMF possuem 19,7% e 14,2% de massa residual, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos pela análise elementar, apresentados na **Tabela 9**, a amostra AMG apresenta maior teor de carbono do que AMF. Além disso, os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos para as amostras estudadas foram semelhantes à de outros materiais lignocelulósicos (bagaço de uva, bagaço de cana, folha de sorgo, capim elefante) apresentados na literatura.^{37,193} A razão atômica H/C ligeiramente menor para a amostra AMG, evidencia que ela apresenta uma maior proporção de estruturas insaturadas, principalmente anéis aromáticos característicos da lignina.¹⁹³

Tabela 9. Análise elementar e razões atômicas molares dos adsorventes de maçã Gala (AMG) e de maçã Fuji (AMF).

Amostras	%C	%H	%N	%O e outros*	H/C**	N/C**
AMG	42,27	6,65	1,60	49,48	1,89	0,032
AMF	41,21	7,10	1,22	50,47	2,07	0,025

*%O e outros = [100% - (%C + %H + %N)]; **razão atômica = [(%H/1,00)/(%C/12,01)] e [(%N/14,00)/(%C/12,01)].

Os espectros de infravermelho (FT-IR) dos adsorventes de bagaço de maçã AMG e AMF estão apresentados na **Figura 26**. De acordo com esses espectros, a banda larga entre 3680 e 3030 cm⁻¹ indica a presença de água de hidratação e de grupos OH na estrutura das amostras.¹⁹² As bandas em 2920 e em 2850 cm⁻¹ estão associadas ao estiramento C-H (assimétrico e simétrico) de grupos alifáticos.³⁸ A região entre 1740 e 1650 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento da carbonila proveniente de aldeídos e cetonas.¹⁹² A banda em 1535 cm⁻¹ pode estar associada aos modos de estiramento C=C do anel aromático.¹⁹⁴ A região entre

1488 e 1195 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular C-H de estruturas alifáticas.³⁸ A região entre 1195 e 858 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação C-O da estrutura da lignina e também deformação das ligações C-H e C-O.³⁸ Uma última banda por volta de 585 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos substituídos. A partir dos espectros de infravermelho foi observado que os adsorventes AMG e AMF apresentam muitas semelhanças entre si. De acordo com a literatura³⁴ a maçã é rica em polifenóis, a presença destes compostos é confirmada por meio da banda larga entre 3680 e 3030 cm^{-1} referente aos grupos hidroxila e a banda em 1535 cm^{-1} relativa a C=C de anel aromático.

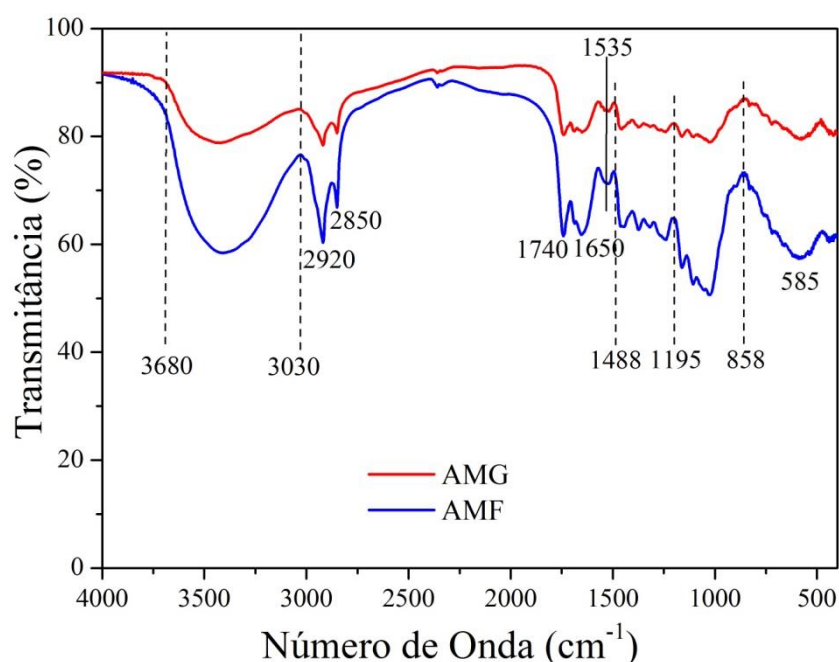


Figura 26. Espectro vibracional FT-IR para os adsorventes de maçã Gala - AMG (—) e de maçã Fuji - AMF (—).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN C^{13}) dos adsorventes AMG e AMF encontram-se na **Figura 27**. De modo geral, assim como foi observado para as outras técnicas, as amostras apresentam características bastante similares. Além disso, os espectros são semelhantes àqueles obtidos para outros biossorventes.^{37,192,38} Os picos de ressonância observados são típicos de materiais lignocelulósicos, ou seja, de materiais que apresentam hemicelulose (H), celulose (C) e lignina (L) como componentes majoritários. Os picos de ressonância situados em 71 e 69 ppm (C-1,2,4), 89 e 84 ppm (C-3) e 64 e 62 ppm

(C-5), estão relacionados aos deslocamentos químicos dos carbonos existentes na molécula de glicose, que é a unidade estrutural básica da celulose.^{37,192} Os picos em torno de 170 ppm e 30 ppm estão relacionados com as ressonâncias de carboxila e metil, respectivamente, a partir de grupos acetato de hemicelulose. Unidades de lignina foram identificadas a partir de grupos metoxi (OCH₃) em 54 ppm.³⁸ Além disso, foi possível identificar um pico em 104 ppm referente a anéis aromáticos da estrutura da lignina. Também foi possível constatar a presença de grande quantidade de celulose em ambas as amostras, bem como de hemicelulose e lignina, os quais são os principais constituintes do bagaço de maçã. Porém, a quantidade de estruturas alifáticas predominou sobre as aromáticas em ambas as amostras, devido ao fato das mesmas serem constituídas por uma maior quantidade de celulose, em comparação à lignina.

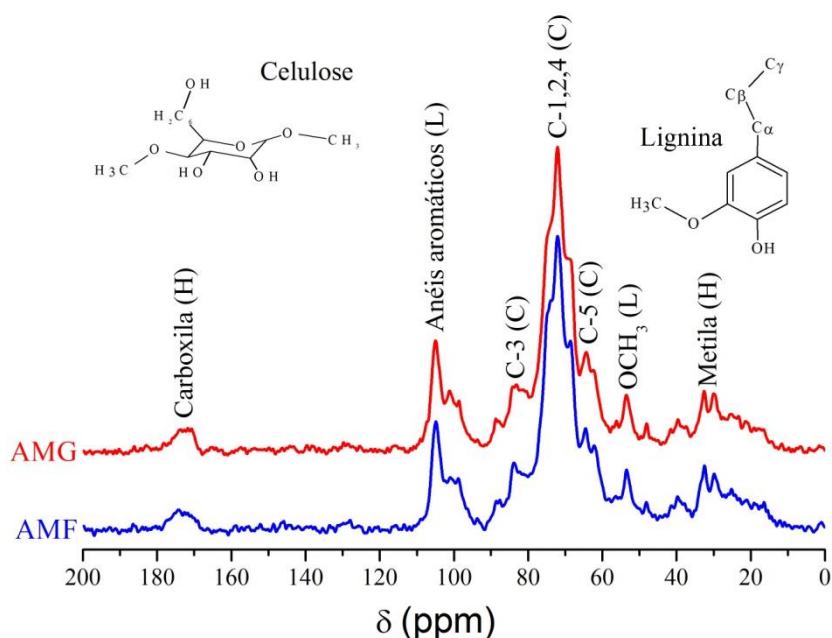


Figura 27. Espectros de RMN de ¹³C dos adsorventes de maçã Gala - AMG (—) e de maçã Fuji - AMF (—).

1.2. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) E 17 β -ESTRADIOL (E2)

As otimizações de granulometria, massa de adsorvente e efeito da velocidade de agitação foram realizadas somente para o adsorvente AMG e o estrogênio 17 α -etinilestradiol (EE2). Depois de otimizadas essas condições, foi realizado um estudo de pH da solução de adsorvato empregando os estrogênios EE2 e E2 e o adsorvente AMG. Pelo fato, dos dois

adsorventes (AMG e AMF) apresentarem características físicas e químicas muito semelhantes, não foi realizado o estudo de adsorção com o adsorvente AMF.

1.2.1. Efeito da Granulometria e Massa de Adsorvente

Os efeitos da granulometria e da massa de adsorvente AMG no processo de adsorção estão apresentados na **Figura 28**. O maior percentual de adsorção ($60,3 \pm 0,9\%$) foi alcançado com a menor granulometria (**Figura 28a**). Com isso, a granulometria da amostra foi fixada em $< 63 \mu\text{m}$.

No estudo da variação da quantidade de massa de adsorvente (**Figura 28b**), a maior quantidade de remoção de EE2 ($60,8 \pm 1,5\%$) foi atingida com a massa de adsorvente de 50 mg. Para esta massa, a quantidade de EE2 adsorvida (q) na superfície do adsorvente foi de 0,520 mg de EE2 por grama de AMG. Como já relatado em outros trabalhos,^{195,196} o aumento do percentual de remoção de EE2 com o aumento da quantidade de AMG pode ser atribuído ao acréscimo do número de sítios ativos disponíveis para a adsorção, aumentando o valor do percentual de remoção. De acordo com a literatura¹⁹⁷ a quantidade de EE2 e E2 adsorvida no adsorvente AMG ($q = 0,520$ e $0,400 \text{ mg g}^{-1}$), respectivamente, foi superior a de um trabalho¹⁹⁷ que utilizou a mesma massa (50 mg) de adsorvente (turfa^{II}) para remover EE2 e E2 ($0,10 \text{ mg L}^{-1}$) em solução aquosa, onde a quantidade de estrogênios adsorvida foi de $0,200$ e $0,218 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Desta forma, a massa de adsorvente foi fixada em 50 mg.

^{II} Turfa = matéria orgânica decomposta.

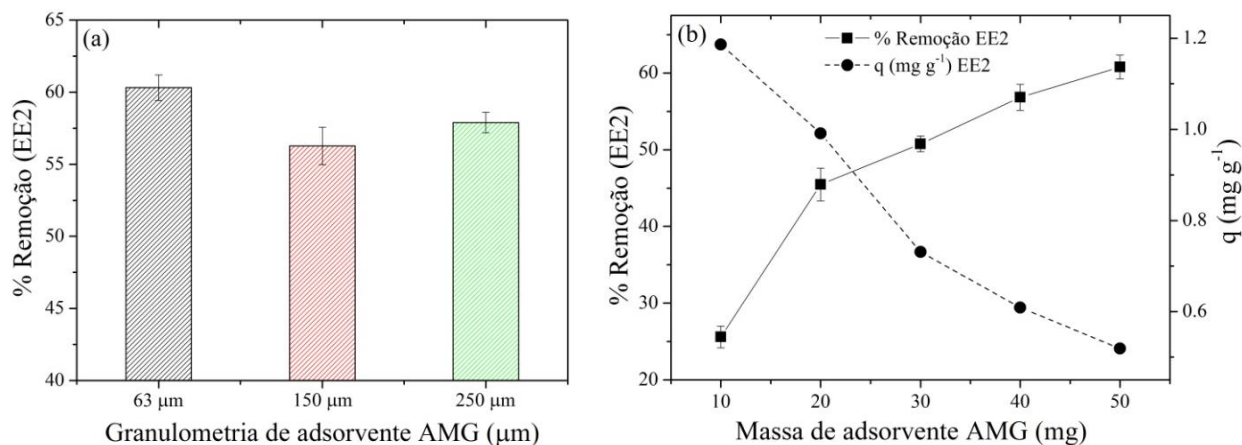


Figura 28. Efeito da granulometria (a) e da massa de adsorvente (b), em função do percentual de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2). Condições: massa de adsorvente de maçã Gala (AMG) 50 mg em (a); temperatura 25°C; tempo de contato 24 h; velocidade de agitação 150 rpm; concentração inicial de EE2 2,0 mg L⁻¹ e volume 20,0 mL.

1.2.2. Efeito da Velocidade de Agitação

A velocidade de agitação do sistema de solução (adsorvato/adsorvente) influencia na adsorção, devido à redução da resistência da camada de transferência de massa em torno das partículas de adsorvente.¹⁹⁸ O efeito da velocidade de agitação no processo de adsorção de EE2 está apresentado na **Figura 29**. De acordo com os resultados a velocidade de agitação de 150 rpm apresentou o maior percentual de adsorção (61,6 ± 0,5%). Trabalhos encontrados na literatura,^{199,200,201} também utilizam esta velocidade de agitação em estudos de adsorção empregando adsorventes lignocelulósicos. Com isso, a velocidade de agitação foi fixada em 150 rpm.

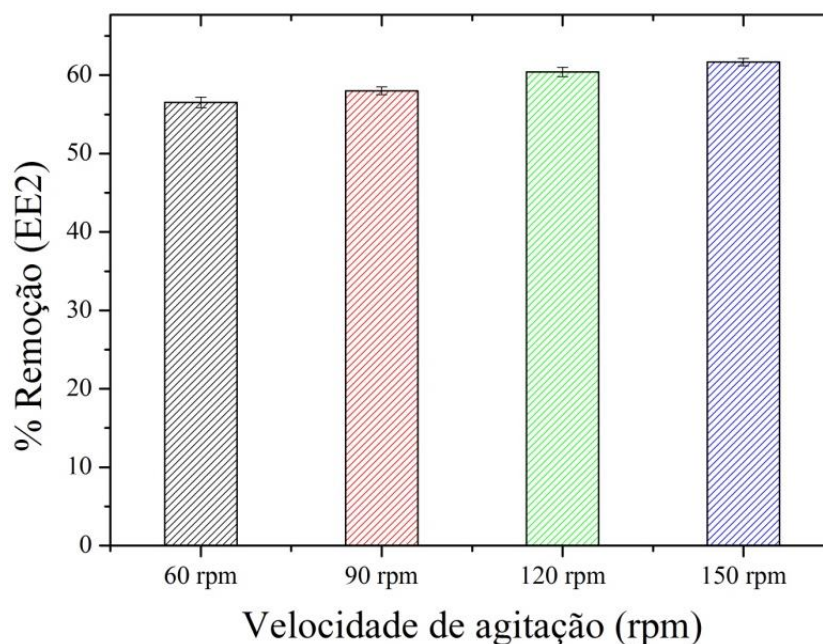


Figura 29. Efeito da velocidade de agitação em função do percentual de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2). Condições: massa de adsorvente de maçã Gala (AMG) 50 mg; temperatura 25°C; tempo de contato 24 h; concentração inicial de EE2 2,0 mg L⁻¹ e volume 20,0 mL.

1.2.3. Efeito do pH

O efeito do pH inicial no percentual de remoção de 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) utilizando o adsorvente AMG foi investigado dentro da faixa de pH de 2,0 a 10,0 e está apresentado na **Figura 30**. Em geral, o percentual de remoção manteve-se praticamente constante entre pH 2,0 e 9,0 para o EE2, sendo que o percentual de remoção teve um leve decréscimo de 61% em pH 2,0 para 56% em pH 9,0. Já o estrogênio E2, além de apresentar um menor percentual de adsorção, também apresentou um maior decréscimo no percentual de remoção de 40% em pH 2,0 para 31% pH 9,0. Em pH 10,0 os dois estrogênios se comportaram de forma similar sendo que o percentual de remoção foi menor do que 3% para ambos.

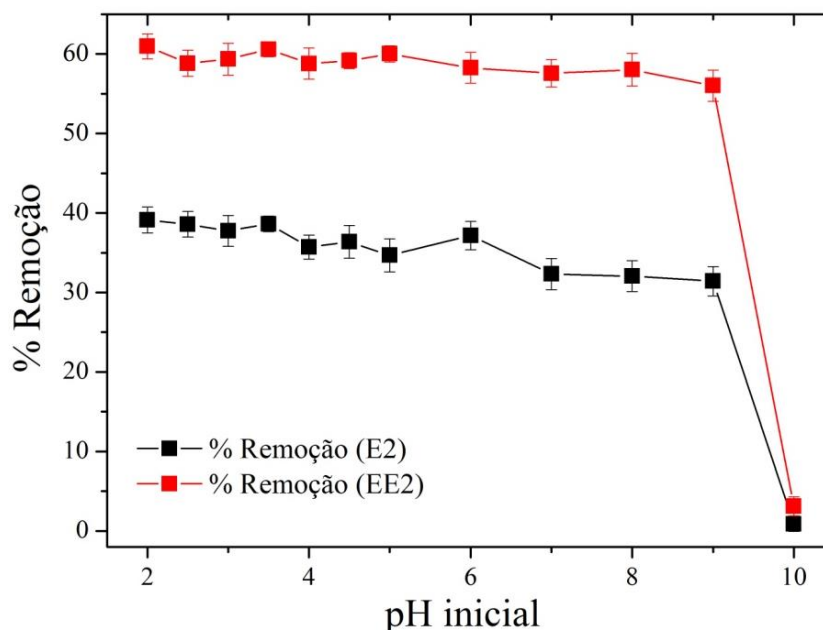


Figura 30. Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção de 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) pelo adsorvente de maçã Gala (AMG). Condições: massa de adsorvente 50 mg; temperatura 25°C; tempo de contato 24 h; concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L⁻¹, volume 20,0 mL e pH inicial ajustado de 2,0 a 10,0.

Conforme pode ser observado na Figura 31a, o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente AMG é 3,5. Em valores de pH abaixo de 3,5 a superfície do adsorvente estará carregada positivamente e acima desse valor de pH a superfície do AMG estará carregada negativamente (**Figura 32**). De acordo com os valores de pK_a (E2 = 10,5-10,7; EE2 = 10,4) dos estrogênios, é possível constatar que ambos estrogênios não estão desprotonados na faixa de pH de 2,0 a 10,0 (carga neutra). Provavelmente, o percentual de remoção em pH 10,0 menor que 3% esteja relacionado ao fato do adsorvente apresentar carga negativa neste pH, e os estrogênios estarem próximos do valor de pH em que ocorre a desprotonação. Contudo, pode estar ocorrendo uma repulsão eletrostática (acima de pH10) entre o adsorvente e os estrogênios, o que explica esses resultados (**Figura 32**).

De acordo com a **Figura 30**, o mecanismo de adsorção de EE2 e E2 pelo biossorvente AMG não deve ser de atração eletrostática, pois no intervalo de pH entre 2,0 a 9,0, a variação nos percentuais de remoção é mínima. Portanto nesse intervalo de pH, o mecanismo de adsorção deve ser devido a interações intermoleculares, tais como: ligações de hidrogênio, devido a

presença de OH no espectro de infravermelho (3680 e 3030 cm^{-1}) do AMG, além de forças de *Van de Waals*.

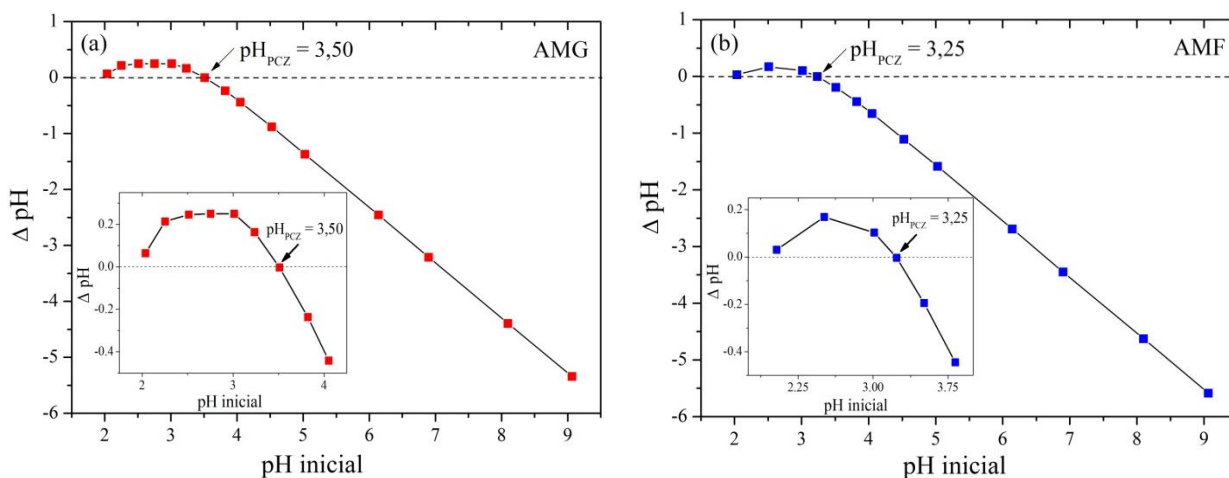


Figura 31. pH_{PCZ} dos adsorventes de maçã Gala - AMG (a) e de maçã Fuji - AMF (b). Condições: temperatura 25°C ; massa de adsorvente 50 mg; tempo de contato 24 h; velocidade de agitação 150 rpm; volume de eletrólito 20,0 mL (eletrólito NaNO_3 $0,10\text{ mol L}^{-1}$) e pH inicial ajustado de 2,0 a 9,0.

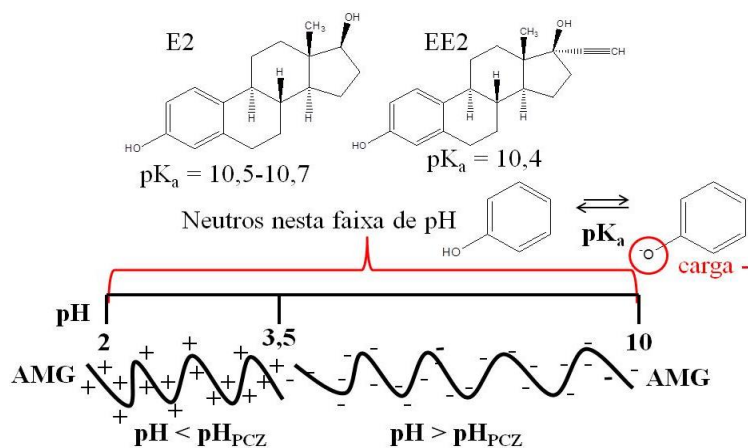


Figura 32. Relação entre o efeito do pH da solução, pK_a dos estrogênios e pH_{PCZ} do adsorvente de maçã Gala (AMG).

1.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados de caracterização dos adsorventes AMG e AMF indicaram que eles têm propriedades semelhantes, sendo mais alifáticos do que aromáticos. As amostras foram

caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e as imagens indicaram que são pouco rugosas e não apresentam poros superficiais.

As melhores condições experimentais para saturação dos sítios ativos disponíveis no adsorvente AMG foram estabelecidas. A reutilização do resíduo agroindustrial para a adsorção de estrogênios possui vantagem, de este apresentar valor comercial insignificante, devido ao fato de que é um resíduo de processos de produção. Além disso, o bagaço de maçã tem origem regional e pode ser utilizado em instalações de tratamento de águas residuais, após o devido preparo ou a devida transformação em adsorvente.

As características dos materiais preparados apresentaram-se adequadas para serem utilizados como adsorventes, entretanto, a remoção dos estrogênios não foi completa. Desta forma, para aumentar a quantidade de poros e área específica e, conseqüentemente aumentar a sua capacidade adsorvente. Foram preparados carvões e carvões ativados a partir do bagaço de maçã gala e outros resíduos tais como borra café e serragem de eucalipto.

CAPÍTULO III-II

2. CARVÃO E CARVÃO ATIVADO DE BAGAÇO DE MAÇÃ E BORRA DE CAFÉ/SERRAGEM

2.1. CARACTERIZAÇÃO

Os precursores orgânicos empregados na preparação dos adsorventes foram bagaço de maçã gala e borra de café + serragem de madeira de eucalipto. Esses componentes orgânicos já foram utilizados como adsorventes em outros estudos de adsorção de corantes,^{61,62} e de contaminantes orgânicos como o-nitrofenol, p-nitrotolueno,²⁰² ácido salicílico e fenol.²⁵ No entanto, não foram utilizados para remoção de estrogênios. A **Figura 33** apresenta as imagens de MEV das amostras de mistura de bagaço de maçã + amido de milho - MBMA (**a-b**), carvão de bagaço de maçã - CBM (**c-d**) e carvão ativado de bagaço de maçã - CABM7 (**e-f**). Já a **Figura 34** mostra as imagens de MEV das amostras de mistura de café + serragem + cal virgem ($\text{CaO} + \text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$) - MCS (**a-b**); carvão de café e serragem - CCS (**c-d**), carvão ativado de café e serragem - CACS7 (**e-f**) e, carvão ativado comercial - CACM (**g-h**). Comparando as imagens antes e após a pirólise, observa-se que o material perdeu as suas características fibrosas com a carbonização a 800°C, adquirindo maior rugosidade aparente, com tamanho e distribuição de poros variados. Além disso, foi observado que o processo de pirólise seguido da lixiviação dos inorgânicos com HCl gerou um material com propriedades mais rugosas e mais porosas do que o adsorvente obtido somente por pirólise. Essa mesma modificação também fica evidente comparando os carvões de bagaço de maçã (CBM e CABM7) com o adsorvente AMG descrito anteriormente na *Seção 1.0* precursor dos adsorventes de maçã **Figura 33 (a-b)** apresenta superfície macroporosa, e o precursor dos adsorventes de café **Figura 34 (a-b)** apresenta superfície mais compacta.

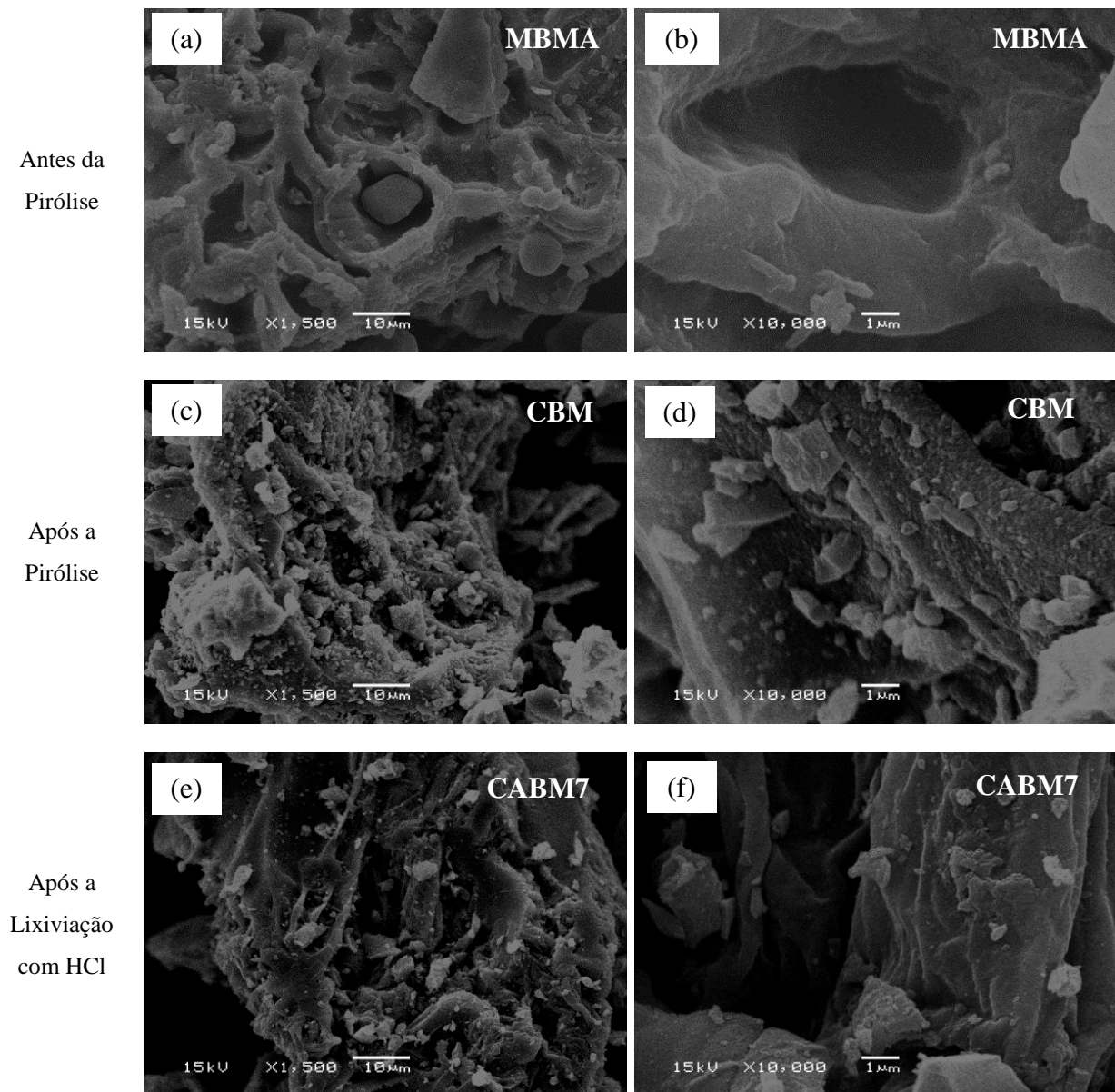


Figura 33. Imagens de MEV do bagaço de maçã + amido antes da pirólise MBMA (a-b), após a pirólise CBM (c-d) e, após a lixiviação CABM7 (e-f). As amostras da esquerda possuem magnificação de 1500 X e as da direita 10.000 X, ambas com tensão de aceleração de 15 kV.

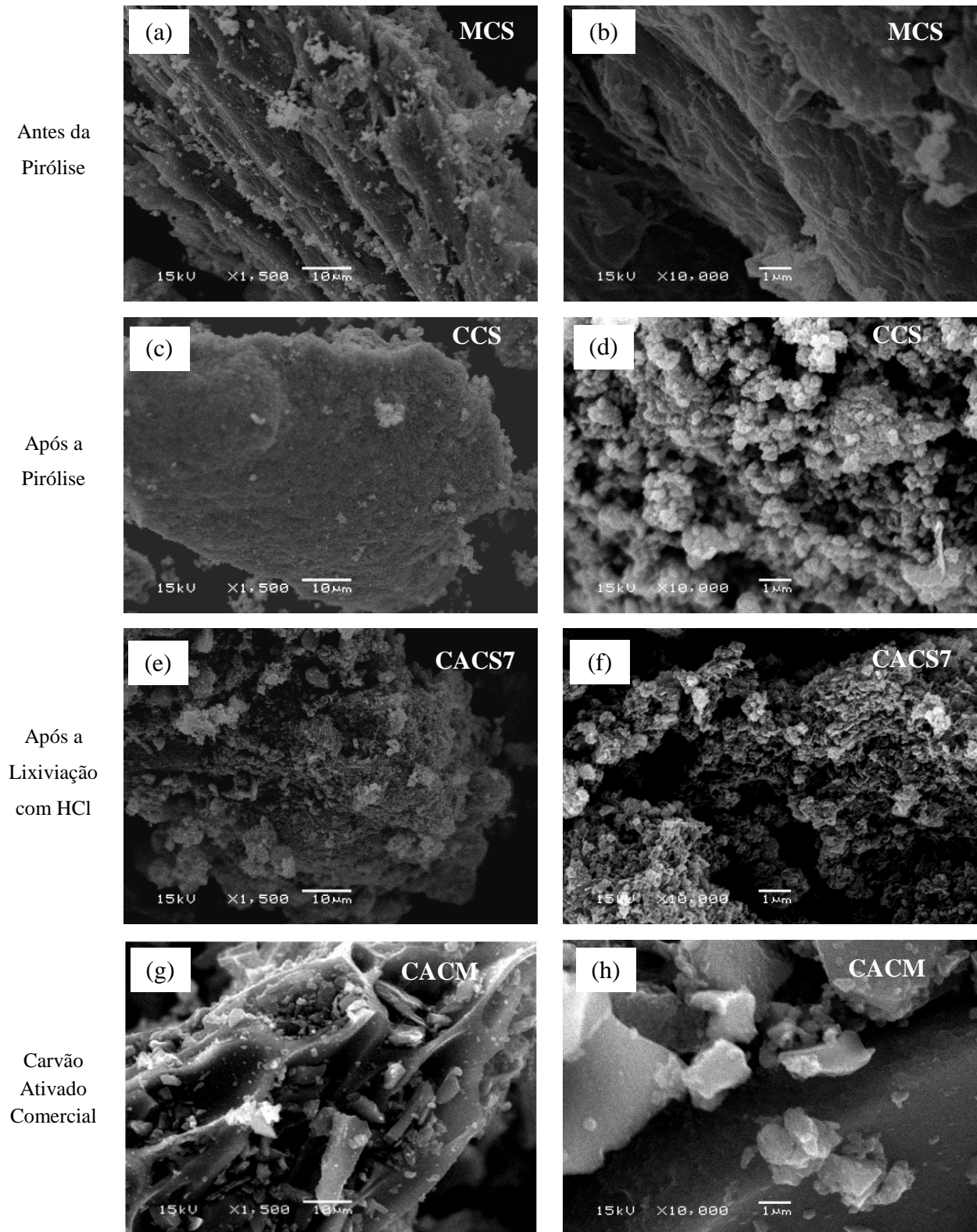


Figura 34. Imagens de MEV da mistura de borra de café + serragem + cal virgem antes da pirólise MCS (a-b), após a pirólise CCS (c-d), após a lixiviação CACS7 (e-f) e, carvão ativado comercial CACM (g-h). As amostras da esquerda possuem magnificação de 1500 X e as da direita 10.000 X, ambas com tensão de aceleração de 15 kV.

Dependendo do precursor utilizado para manufatura do adsorvente as características da superfície e do tamanho e distribuição de poros são diferentes. O adsorvente CCS (**34c-d**) apresenta uma superfície mais rugosa, enquanto que CBM (**33c-d**) exibe uma superfície mais lisa. Como pode ser observado nas **Figuras 33 e 34**, os carvões produzidos a partir de borra de café (**34c-f**) apresentam maior área específica do que as amostras obtidas a partir de bagaço de maçã (**33c-f**). Provavelmente esse efeito está relacionado com a composição da matéria-prima. A composição do CABM7 é 100% orgânica (90% maçã + 10% amido) enquanto a do CACS7 é 50% orgânica (borra de café e serragem 1:1) e 50% inorgânica (cal virgem). De acordo com a literatura,²⁶ precursores com alto teor de carbono apresentam um melhor rendimento durante o processo de carbonização. Logo, as imagens de CACM (**34g-h**) apresentam superfícies mais lisas e mais compactas do que os carvões ativados produzidos a partir dos resíduos agroindustriais.

A principal diferença observada entre os carvões ativados (pirólise e lixiviação) e os adsorventes de carvão (somente pirólise) é que as estruturas de CABM7 (**Figura 33e-f**) e CACS7 (**Figura 34e-f**) são mais porosas do que CBM (**Figura 33c-d**) e CCS (**Figura 34c-d**), corroborando os resultados da literatura.⁸⁸ Durante a carbonização os componentes voláteis produziram uma alta pressão, que levou a ruptura da estrutura do material criando poros em sua superfície.⁸ Os poros também podem ter sido formados por meio de espaços produzidos entre as partículas do material durante a volatilização de umidade ou a decomposição da hemicelulose, celulose, lignina e do óxido de cálcio.²⁰³ Os aspectos morfológicos observados após a pirólise CCS (**Figura 34d**) são aglomerados de partículas primárias (grânulos) e após a lixiviação CACS7 (**Figura 34f**) esses aglomerados de partículas primárias estão mais compactos e há formação de espaços vazios entre os aglomerados. Além disso, observa-se um alargamento dos poros para as amostras CACS7 (**Figura 34e-f**), CACS10 (imagem não apresentada) e CABM7 (**Figura 33e-f**) que pode ser consequência do processo de lixiviação dos compostos inorgânicos, tal como, óxido de cálcio, levando ao desenvolvimento de estruturas mais porosas.⁸⁸ A ativação do material adsorvente preparado pode contribuir para uma remoção mais eficaz de contaminantes orgânicos em solução aquosa.

As propriedades texturais, obtidas utilizando as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os adsorventes estudados, apresentadas na **Tabela 10**, demonstram que as amostras CCS, CACS7, CACS10 e carvão ativado comercial CACM apresentam propriedades mesoporosas como determinado pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).⁶⁷ De acordo com a literatura,⁶⁷ materiais mesoporosos possuem diâmetro médio de poro entre 2 e 50 nm. Os

demais adsorventes CBM e CABM7 apresentam área específica muito baixa, por isso não foi possível determinar o parâmetro de diâmetro médio de poro (BJH).⁶⁷ Por outro lado baseado no método de Brunauer-Emmett-Teller (BET),⁶⁶ as áreas específicas dos carvões ativados CABM7, CACS7 e CACS10 foram maiores do que as áreas dos carvões CBM e CCS, porém foram inferiores a do carvão ativado comercial (CACM). Apesar disso, adsorventes com pequena área específica também podem alcançar elevada capacidade de adsorção devido à formação de ligações de hidrogênio ou outras interações não covalentes, conforme apresentado em trabalhos anteriores.^{142,204,205} Também pode-se observar que o processo de lixiviação dos componentes inorgânicos dos carvões CBM e CCS, levou a um aumento da área específica, da área externa e da área de microporos.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras CCS, CACS7, CACS10 e CACM estão apresentadas na **Figura 35**. Os adsorventes produzidos a partir de bagaço de maçã apresentaram áreas específicas (BET) muito baixas, por consequência disso, não foi possível determinar os demais parâmetros. Entretanto, analisando as isotermas obtidas para as amostras CCS (**a**), CACS7 (**b**), CACS10 (**c**) e CACM (**d**) podemos classificá-las como isotermas do tipo II indicando que os materiais produzidos possuem características de adsorção em situações mistas de microporos e superfícies abertas, com a formação de múltiplas camadas. A presença da histerese está relacionada com a presença de mesoporos.

A partir das propriedades texturais dos adsorventes preparados a partir de café (**Tabela 10**) pode-se observar que as áreas específicas das amostras CCS e CACS7 são 16,6 e 209,9 m² g⁻¹, respectivamente. O aumento da área específica após a lixiviação com HCl também fica evidente a partir das imagens de MEV, onde o carvão CCS (**Figura 34d**) apresenta aglomerados de partículas primárias enquanto que o carvão ativado CACS7 (**Figura 34f**) apresenta aglomerados de partículas primárias mais compactos e observa-se o aparecimento de espaços vazios entre esses aglomerados.

Tabela 10. Propriedades texturais dos adsorventes preparados obtidas utilizando as curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Amostras	Área de Microporo (BET)	Área Externa (BET)	Área Específica (BET)	Diâmetro Médio de Poro (BJH)	Volume Total de Poro (BJH)
CBM	nd*	nd*	nd*	nd*	nd*
CABM7	nd*	nd*	3,5 m ² g ⁻¹	nd*	0,0007 cm ³ g ⁻¹
CCS	6,9 m ² g ⁻¹	9,7 m ² g ⁻¹	16,6 m ² g ⁻¹	13,9 nm	0,0368 cm ³ g ⁻¹
CACS7	48,2 m ² g ⁻¹	161,7 m ² g ⁻¹	209,9 m ² g ⁻¹	6,5 nm	0,2822 cm ³ g ⁻¹
CACS10	37,8 m ² g ⁻¹	138,6 m ² g ⁻¹	176,4 m ² g ⁻¹	6,9 nm	0,2571 cm ³ g ⁻¹
CACM	512 m ² g ⁻¹	501,7 m ² g ⁻¹	1013,7 m ² g ⁻¹	4,6 nm	0,4988 cm ³ g ⁻¹

*nd = não determinado, pois a área específica e o volume de poro são muito pequenos.

As amostras apresentam diferentes densidades observadas durante a sua pesagem, os materiais com maior área específica apresentam maior volume de amostra para a mesma quantidade de massa. Logo CCS é mais denso do que os seus respectivos carvões ativados CACS7 e CACS10 e do que o carvão ativado comercial (CACM). Também se pode observar que quanto maior o volume total de poro, menor será a densidade dos carvões.

A presença do joelho nas isotermas em pressões relativas baixas (P/P_0) (**Figura 35**) revela que os carvões ativados CACS7, CACS10 e CACM contém também microporos.²⁰⁶ Os valores de BET e BJH corroboram os resultados de MEV, onde o processo de lixiviação gera um aumento dos poros presentes nos materiais preparados devido ao desimpedimento dos grupos funcionais anteriormente comprometidos. A presença de histerese é típica de materiais mesoporosos.

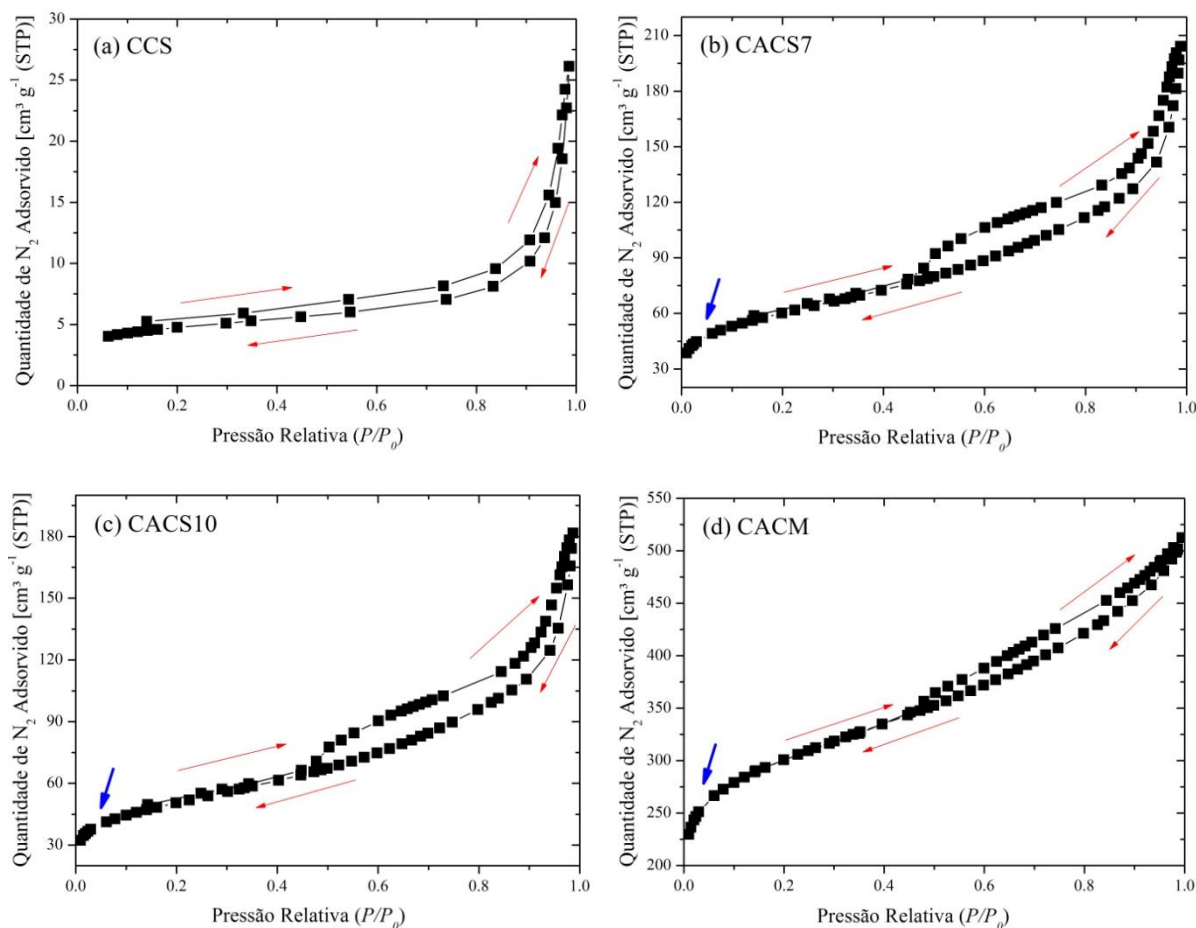


Figura 35. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras CCS (a), CACS7 (b), CACS10 (c) e CACM (d).

A **Figura 36** apresenta as curvas de distribuição de volume de poro, na forma $dv/d(\log(D))$ em relação ao diâmetro de poro, obtidas pela dessorção cumulativa de N_2 . A partir desta figura pode ser observado que todas as amostras apresentam a maioria dos pontos (poros) situados entre 20 e 500 Å (2 e 50 nm),²⁰⁶ confirmando a estrutura mesoporosa demonstrada pelas isothermas anteriores. Além disso, os carvões preparados CCS, CACS7 e CACS10 também apresentam macroporos, pois apresentam alguns pontos acima de 500 Å. Enquanto que o carvão ativado comercial CACM é composto somente por mesoporos, por outro lado, observando-se a distribuição dos pontos nos gráficos abaixo, o CACM não apresenta absorção predizendo que o material é microporoso. A partir da imagem de MEV do CACM (**Figura 34g-h**) foi observado que o material é compacto e a área específica (**Tabela 10**) desse carvão é $1013,7 m^2 g^{-1}$, conclui-se então que o material é microporoso corroborando o resultado da **Figura 36d**. Os carvões

CCS, CACS7 e CACS10 apresentam absorção acima de 200 Å como observado nos gráficos abaixo **Figura 36a-c**, portanto são materiais mesoporosos.

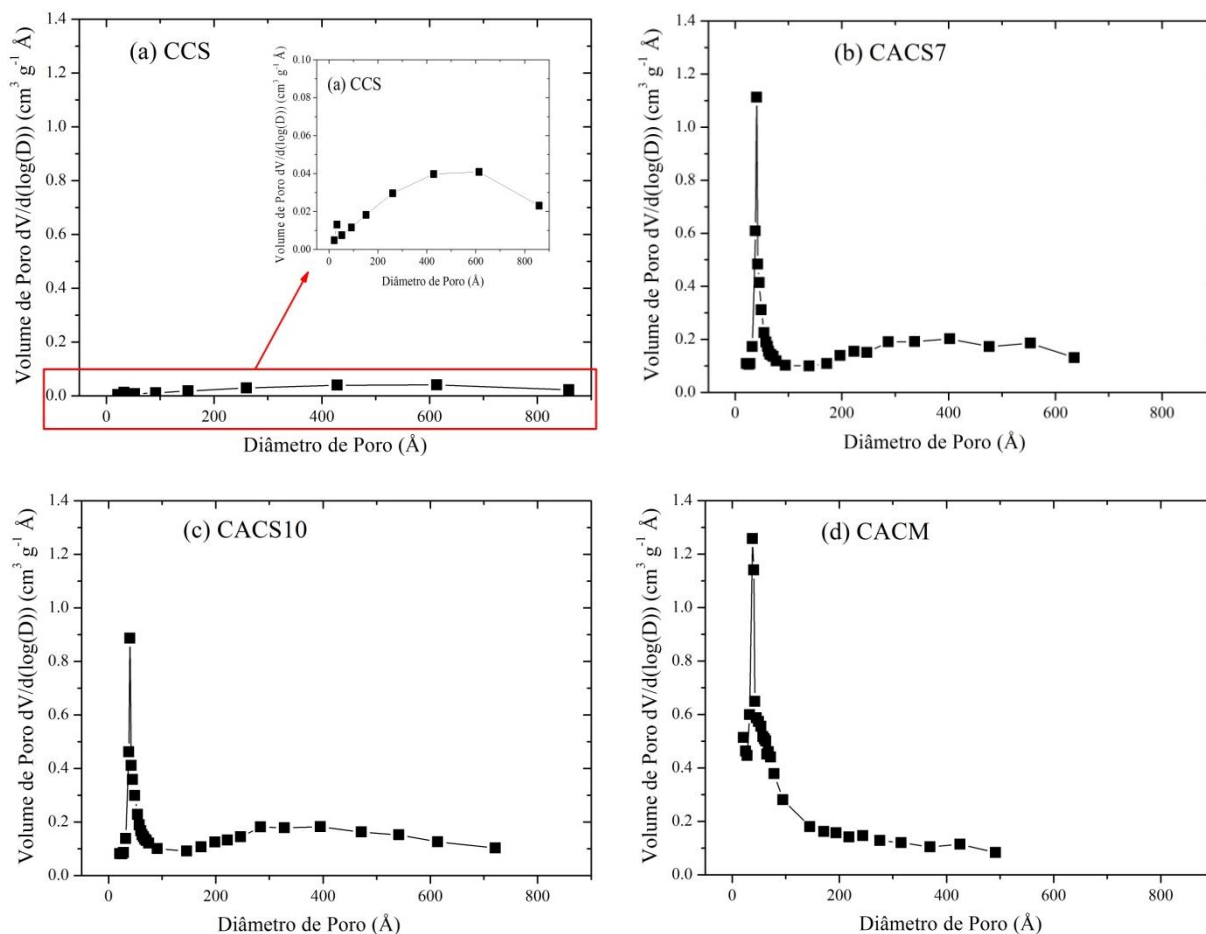


Figura 36. Distribuição de volume de poros para as amostras CCS (a), CACS7 (b), CACS10 (c) e CACM (d).

A **Figura 37** mostra a análise termogravimétrica (TG) e a derivada termogravimétrica (DTG) para as amostras antes da pirólise MBMA (a), após a pirólise CBM (b) e, após a lixiviação ácida CABM7 (c). As estruturas lignocelulósicas destas amostras podem ser qualitativamente identificadas a partir dessa análise. De acordo com Chen *et al.*²⁰⁷ e Abdullah *et al.*⁸⁰ as perdas de massa observadas nas curvas de TG e DTG são relativas as perdas de celulose, hemicelulose e lignina. Para as amostras obtidas a partir de café, serragem e inorgânicos, a perda de massa acima de 800°C além da decomposição da lignina também está relacionada à decomposição dos materiais inorgânicos.

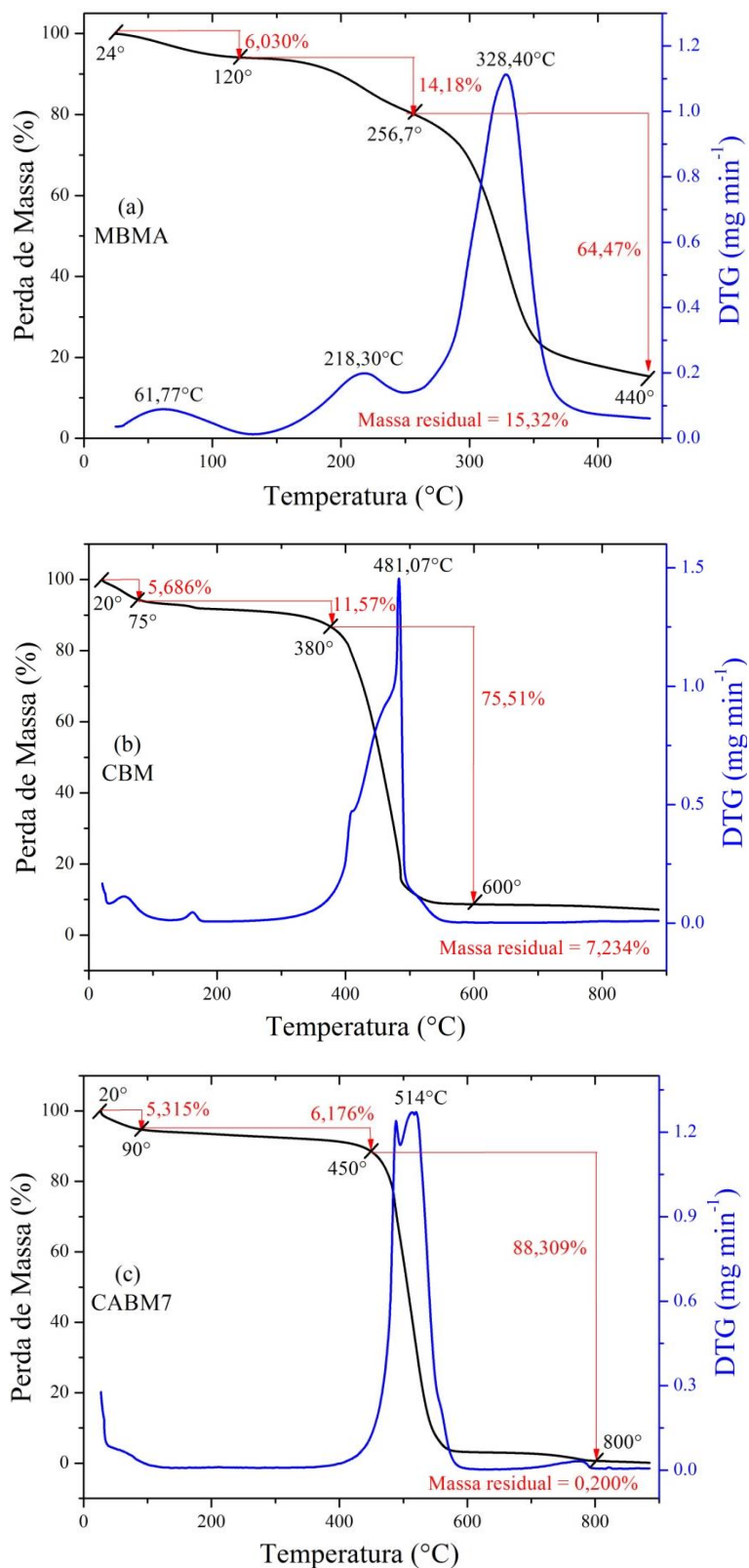


Figura 37. Curvas de TG (—) e DTG (—) da mistura de bagaço de maçã + amido (MBMA) antes da pirólise (a), CBM após a pirólise (b) e, CABM7 após a lixiviação ácida (c). A medida foi realizada sob atmosfera inerte de N₂ em (a) e sob ar sintético em (b-c).

A **Figura 38** apresenta as curvas de TG e DTG para as amostras MCS antes da pirólise (**a**), CCS após a pirólise (**b**) e CACS7 após a lixiviação (**c**). E a **Figura 39** apresenta as curvas TG e DTG para a amostra CACS10 após a lixiviação (**a**) e o CACM carvão ativado comercial (**b**). Primeiramente analisando as curvas de TG e DTG para as amostras MBMA e MCS, observa-se a primeira perda de massa entre 24 e 120°C para MBMA (**Figura 37a**) e entre 30 e 150°C para MCS (**Figura 38a**) corresponde à perda de umidade. O segundo estágio de decomposição ocorre entre 120 e 256,7°C para MBMA e entre 150 e 407°C para MCS e está relacionado à liberação de compostos voláteis de rápida decomposição térmica como a hemicelulose e a celulose. A terceira perda de massa ocorre entre 256,7 e 440°C para MBMA e para MCS entre 407-470°C e 470-665°C corresponde à decomposição de componentes pesados como a lignina. Para a amostra MCS entre 665-889°C além da decomposição da lignina acima de 800°C ocorre à decomposição dos componentes inorgânicos presentes no material. Por fim, acima de 440°C (**Figura 37a**) e acima de 889°C (**Figura 38a**) restam apenas cinzas.

Analisando as demais amostras das **Figuras 37, 38 e 39**, os perfis são diferentes para cada material, porém todas apresentam três estágios de decomposição térmica. A primeira perda de massa é atribuída à perda de umidade.^{8,203} A segunda perda de massa, corresponde a liberação dos componentes voláteis como a hemicelulose, celulose e uma parte da lignina.^{80,203} O terceiro estágio de decomposição é, principalmente, devido à decomposição de componentes pesados como lignina, e outras estruturas aromáticas. Também acima de 800°C ocorre a decomposição dos componentes inorgânicos presentes no material para as amostras CACS7 e CACS10.⁸⁰ A partir de 600°C para a amostra CBM (**37b**), a partir de 650°C para CACM (**39b**), a partir de 800°C para CABM7 (**37c**) e CCS (**38b**) e, a partir de 850°C para CACS7 (**38c**) e CACS10 (**39a**) restam apenas as cinzas (massa residual). De acordo com os resultados, os percentuais relacionados à segunda perda de massa dos carvões CBM e CCS (somente pirólise) foram maiores do que os seus respectivos carvões ativados. Por outro lado, os percentuais referentes à terceira perda de massa foram maiores para os materiais após o processo de lixiviação. Além disso, o CCS possui um teor de cinzas superior ao das outras amostras uma vez que durante a sua preparação foi utilizada uma maior quantidade de constituintes inorgânicos. Finalmente, o perfil de TG e DTG para CACM (**39b**) é semelhante aos carvões ativados CACS7 (**38c**) e CACS10 (**39a**).

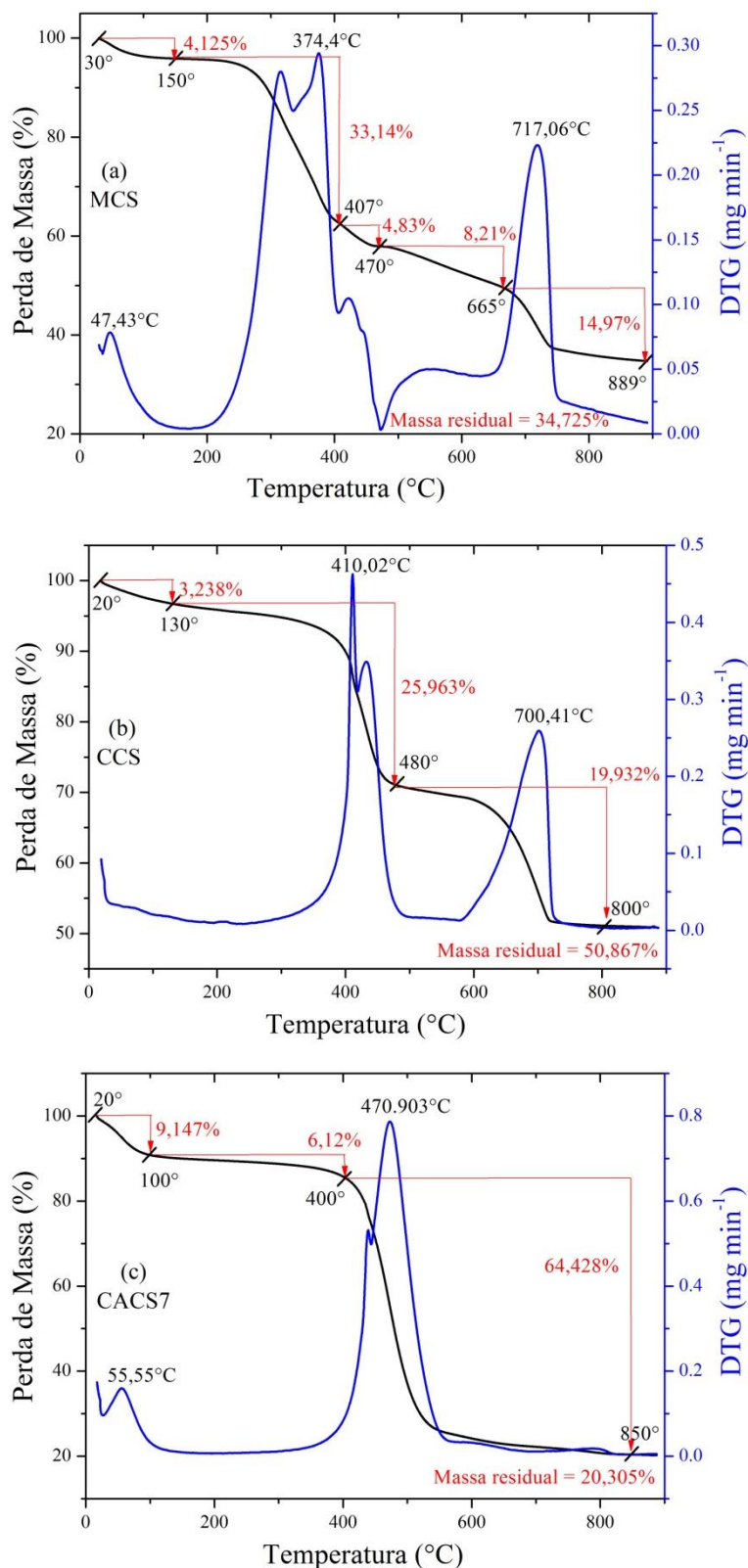


Figura 38. Curvas de TG (—) e DTG (—) da mistura de borra de café + serragem + cal virgem (MCS) antes da pirólise (a), CCS após a pirólise (b) e CACS7 após a lixiviação (c). A medida foi realizada sob atmosfera inerte de N₂ em (a) e sob ar sintético em (b-c).

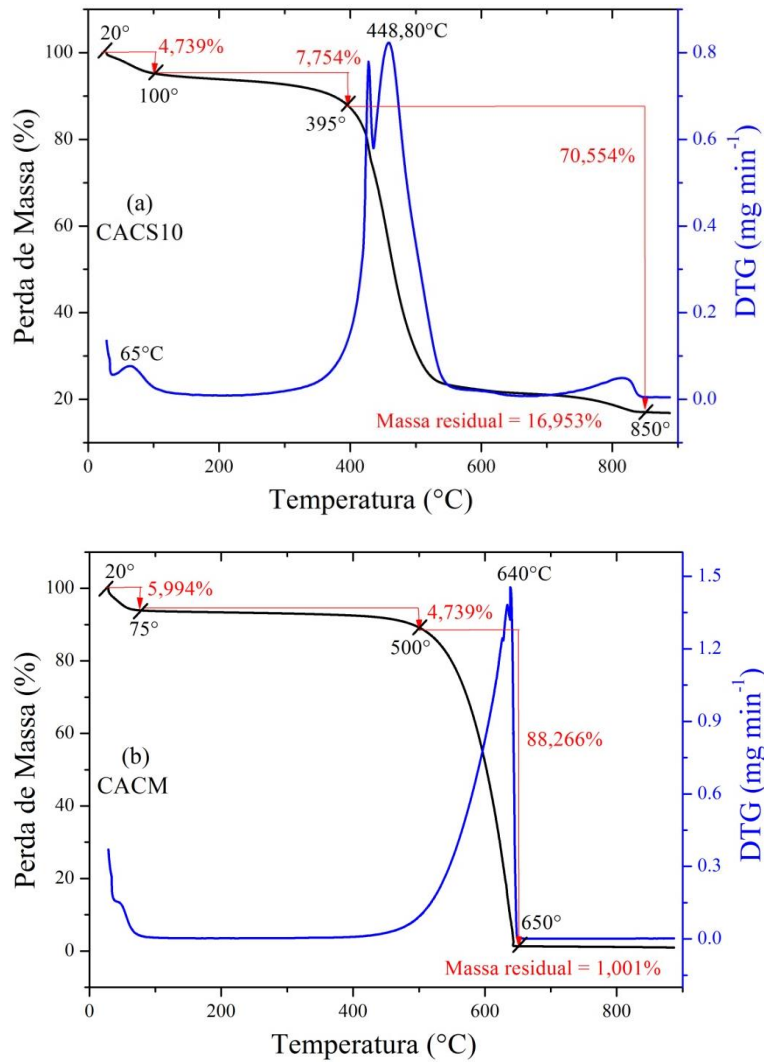


Figura 39. Curvas de TG (—) e DTG (—) dos carvões ativados CACS10 (a) e CACM (b). Medida realizada sob ar sintético.

Todas estas características mostram que a lixiviação com HCl, dos carvões preparados, solubiliza os componentes inorgânicos e após a lavagem com carbonato de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e água deionizada, estes são removidos da estrutura do carvão. Os percentuais de cinzas menores que 20% para as amostras após a lixiviação indicam que a acidificação removeu grande parte dos constituintes inorgânicos. Esses aspectos foram também observados em trabalhos anteriores.⁴⁵

A composição dos materiais preparados, obtida por meio da análise elementar, está apresentada na **Tabela 11**. Pode-se observar um aumento no teor de carbono nas amostras após a pirólise e lixiviação. Isto indica a eficiência desses processos, uma vez que os materiais

produzidos contêm alta quantidade de carbonos fixos e unidades aromáticas, conforme resultados da literatura.⁴²

Para as amostras obtidas a partir de bagaço de maçã observa-se uma redução do teor de hidrogênio e aumento do teor de oxigênio com a pirólise e lixiviação com HCl, e para as amostras obtidas a partir de café observa-se um aumento do teor de hidrogênio e uma redução do teor de oxigênio. Provavelmente os materiais de café apresentam maior quantidade de lignina, pois a estrutura da lignina tem menos oxigênio do que as estruturas da celulose e da hemicelulose. O aumento dos valores de razão atômica C/O, para as amostras de café, confirma isso.

De acordo com Pacula e colaboradores,²⁰⁶ os baixos valores de razão atômica C/H confirmam o baixo grau de grafitação dos adsorventes preparados. O carvão ativado comercial CACM, apresenta valor de razão molar C/H intermediário, o qual também é considerado de baixo grau de grafitação.

Tabela 11. Análise elementar e razões atômicas molares dos adsorventes preparados.

Origem Amostras	Amostras	%C	%H	%N	%O*	%Cinzas [#]	C/H**	C/O**
Maçã	AMG	42,27	6,65	1,60	-	-	0,53	-
	CBM	77,74	2,29	1,54	11,20	7,23	2,83	9,25
	CABM7	78,61	2,21	1,66	17,32	0,20	2,96	6,05
Café	CCS	26,97	0,80	0,73	20,63	50,87	2,81	1,74
	CACS7	59,16	2,17	1,17	17,20	20,30	2,27	4,59
	CACS10	62,05	2,16	1,18	17,66	16,95	2,39	4,68
Comercial	CACM	91,36	1,33	0,73	5,58	1,00	5,72	21,83

*% O = [100% - (%C + %H + %N + %Cinzas)]; [#]%Cinzas = Massa residual obtida por TGA sob ar sintético;

**Razão atômica = [(%C/12,01)/(%H/1,00)] e [(%C/12,01)/(%O/16,00)].

A técnica de FT-IR foi utilizada para avaliar a composição química dos materiais adsorventes preparados. A **Figura 40** apresenta os espectros de infravermelho para as amostras

preparadas e para o carvão ativado comercial. Em geral, os espectros obtidos foram similares. As atribuições das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos carvões preparados estão apresentadas na **Tabela 12**. Para todos os materiais foi observada uma banda na região de $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ e uma banda a cerca de $1650\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$, a primeira banda é atribuída à presença de OH e a segunda é atribuída ao estiramento $\text{C}=\text{C}$ de estruturas aromáticas. A região em torno de $3000\text{-}2805\text{ cm}^{-1}$ observada somente para as amostras MBMA e MCS pode estar associada ao estiramento de C-H de grupos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos, sendo que, esta banda desaparece após o processo de pirólise. A região entre 1480 e 1300 cm^{-1} observada somente para MBMA e MCS é atribuída à deformação angular C-H e O-H , e também desaparece após a pirólise.

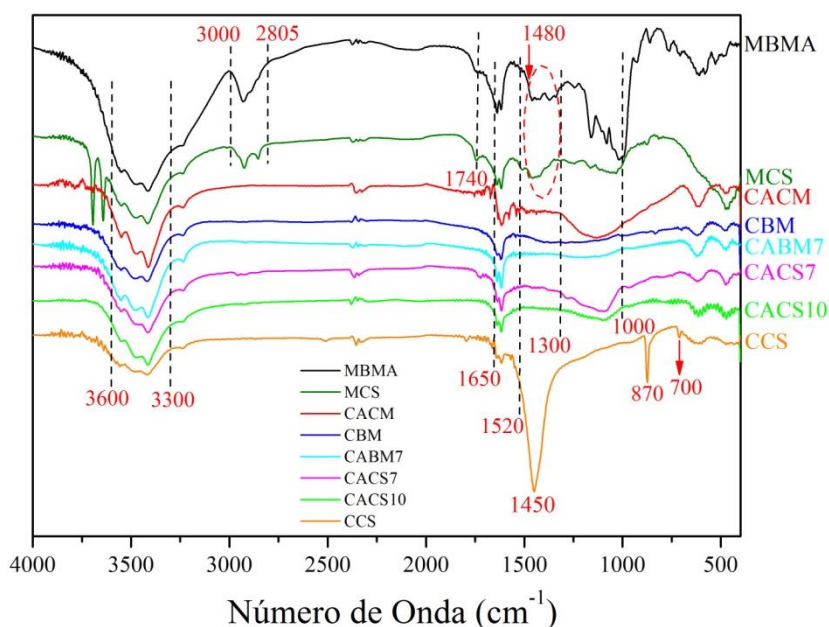


Figura 40. Espectro vibracional FT-IR para as amostras antes da pirólise (MBMA e MCS), carvão ativado comercial (CACM), após a pirólise (CBM e CCS) e após a lixiviação (CABM7, CACS7 e CACS10). Os números indicados para as bandas correspondem aos seus respectivos números de onda cm^{-1} .

A banda intensa em 1450 cm^{-1} observada somente para o espectro de CCS corresponde à deformação angular C-H de estruturas alifáticas. A banda entre 1300 e 1000 cm^{-1} , está relacionada ao estiramento C-O de éteres com grupos insaturados, hidroxila terciária, secundária e primária, esta foi observada para as amostras MBMA, MCS, CACM, CACS7 e

CACS10. A banda em 1740 cm^{-1} para as amostras antes da pirólise MBMA e MCS é relativa ao estiramento C=O de carbonilas, esta banda desaparece após a pirólise. Finalmente, as bandas em 870 cm^{-1} e em 700 cm^{-1} estão presentes somente no espectro do CCS e podem ser atribuídas a deformação angular fora do plano de C-H de estruturas aromáticas.⁷⁸ A região de $690\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ é a região de impressão digital do espectro de infravermelho das amostras estudadas. A amostra MCS apresenta duas bandas de absorção finas e intensas na região de $3650\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ que são relativas a vibração de estiramento OH de hidroxilas provenientes de hidróxidos presentes na composição do material MCS.

Um aspecto importante a ser mencionado é que o adsorvente CCS apresenta grupos superficiais diferentes das outras amostras. Comparando este adsorvente com o CBM, os precursores de CBM são 100% orgânicos, enquanto que os do CCS são 50% orgânicos e 50% inorgânicos. Após lixiviação dos compostos inorgânicos com HCl do carvão obtido a partir de borra de café, as bandas atribuídas à deformação angular C-H de estruturas alifáticas (1450 cm^{-1}) e as bandas atribuídas a deformação angular fora do plano C-H de estruturas aromáticas (870 cm^{-1} e 700 cm^{-1}) desapareceram. Além disso, as bandas de absorção atribuídas ao estiramento O-H de hidroxilas e ácidos carboxílicos ($3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) e para o estiramento C=C de estruturas aromáticas ($1650\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$) são mais bem definidas nas amostras depois da pirólise e lixiviação, o que sugere uma maior aromaticidade aos carvões ativados produzidos CABM7, CACS7 e CACS10. A mesma tendência foi anteriormente evidenciada na análise termogravimétrica.

Tabela 12. Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de infravermelho dos carvões preparados.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Estruturas	Espectros das Amostras
3600-3300	Estiramento O-H e água	Hidroxilas e ácidos carboxílicos	Todas as amostras
3000-2805	Estiramento C-H	Alifáticos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos	Desaparece após a pirólise
1740	Estiramento C=O	Carbonilas	Desaparece após a pirólise
1650-1520	Estiramento C=C	Estruturas aromáticas	Todas as amostras
1450	Deformação angular C-H	Estruturas alifáticas	Somente para CCS
1480-1300	Deformação angular C-H e O-H	Estruturas alifáticas, Hidroxilas, ácidos carboxílicos, olefinas e metilas	Desaparece após a pirólise
1300-1000	Estiramento C-O	Éteres com grupos insaturados, Hidroxilas terciárias, secundárias e primárias	Desaparece após a pirólise Reaparece para CACS7 e CACS10 após a lixiviação
900-700	Deformação angular fora do plano C-H	Estruturas aromáticas	Somente para CCS

A **Figura 41** apresenta o pH_{PCZ} do adsorvente de carvão CCS e dos carvões ativados CACS7 e CABM7. Nesse estudo o pH inicial foi ajustado de 2,0 a 13,5. Este parâmetro é importante para qualquer carvão, uma vez que determina a carga superficial do adsorvente em

solução. Como pode ser visto na **Tabela 13**, o pH_{PCZ} de CCS, CACS7 e CABM7 são 12,5, 5,3 e 5,0, respectivamente. Para os materiais CACS10, CBM e CACM não foi possível determinar o pH_{PCZ} . Contudo os valores de pH das amostras em solução aquosa ($pH_{solução}$) foram muito semelhantes aos valores de pH_{PCZ} . Estes dados de pH da solução foram obtidos pela agitação de 50 mg de amostra com 20,0 mL de água deionizada por 24 h, ou o pH foi medido antes da agitação e após 24 h e não apresentou alteração significativa. Os valores de pH_{PCZ} das amostras CACS10, CBM e CACM estavam em torno de 5,0 (**Tabela 13**).²⁰⁸ Assim, abaixo destes valores de pH, os materiais possuem carga superficial positiva e acima desse valor de pH apresenta carga superficial negativa. Considerando a neutralidade da solução de E2 e EE2 ($pH = 7,0$ e $pK_a = 10,4$ a $10,7$), com a exceção da amostra CCS, todos os carvões estão carregados negativamente nos ensaios de adsorção. Provavelmente, o carvão CCS é carregado positivamente em processos de adsorção dos estrogênios, devido à adição de óxido de cálcio na sua preparação.

O ângulo de contato com a água foi medido para avaliar a hidrofobicidade da superfície dos carvões preparados. De acordo com os dados apresentados na **Tabela 13** e considerando os desvios padrão para os valores de ângulo de contato das amostras é possível afirmar que, com exceção dos carvões CBM e CABM7, todos os adsorventes apresentam superfície hidrofóbica. O ângulo de contato do CBM foi de $65,1^\circ$ e após a lixiviação CABM7 aumenta 20° , o que demonstra diretamente a eficácia da modificação hidrofóbica depois da lixiviação. Essas características corroboram os resultados anteriores e pode contribuir para uma maior afinidade com as moléculas de E2 e EE2.

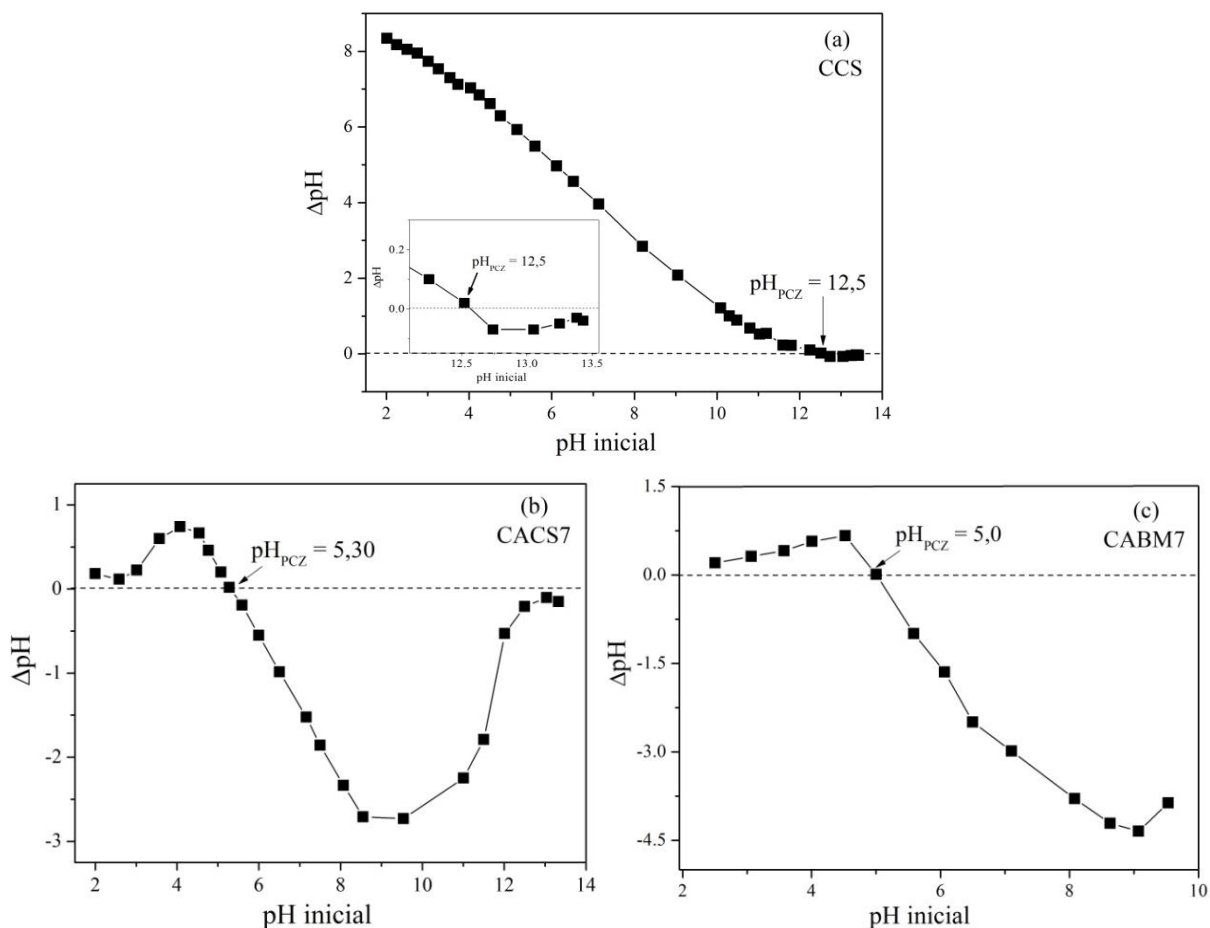


Figura 41. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão (CCS (a)) e dos carvões ativados CACS7 (b) e CABM7 (c). Condições: temperatura 25°C; massa de adsorvente 50 mg; tempo de contato 24 h e volume de eletrólito 20,0 mL (NaNO_3 0,10 mol L⁻¹).

Tabela 13. pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) e ângulo de contato com água.

Amostras	$\text{pH}_{\text{solução}}$	pH_{PCZ}	Ângulo de Contato (°)	Hidrofilicidade
CBM	5,0	nd*	65,07 ± 5,6	hidrofílico
CABM7	5,0	5,0	82,97 ± 5,06	hidrofílico
CCS	11,0	12,5	107,78 ± 4,9	hidrofóbico
CACS7	5,0	5,3	86,37 ± 6,2	hidrofóbico
CACS10	5,0	nd*	91,09 ± 5,3	hidrofóbico
CACM	5,0	nd*	95,70 ± 5,0	hidrofóbico

*nd = não determinado.

2.2. ESTUDO DE ADSORÇÃO

2.2.1. Estudo de Adsorção de 17 β -Estradiol (E2)

Como mostrado na **Figura 42** e **Tabela 14**, com exceção da amostra CBM, o percentual de remoção de 17 β -estradiol (E2) de todas as amostras foram maiores do que 81%. Carvões ativados fabricados a partir de precursores 50% orgânicos e 50% inorgânico (CCS, CACS7 e CACS10) têm uma interação maior com E2, do que carvões produzidos a partir de precursores 100% orgânicos. Isso ocorre devido ao fato dos compostos inorgânicos serem extraídos da matriz carbonácea após o processo de lixiviação com HCl, gerando adsorventes com maior área específica, maior quantidade de poros e a presença de estruturas como éteres com grupos insaturados e hidroxilas primárias, secundárias e terciárias observados nos espectros FT-IR na banda em (1300-1000 cm^{-1}) relativa ao estiramento do C-O.

O baixo percentual de remoção de E2 pelo carvão produzido a partir de bagaço de maçã (39%) ocorre devido às suas características estruturais, que diferem dos outros carvões. Esse material apresenta área específica muito pequena e é hidrofílico em solução aquosa, resultando em uma menor afinidade com 17 β -estradiol, que é hidrofóbica.

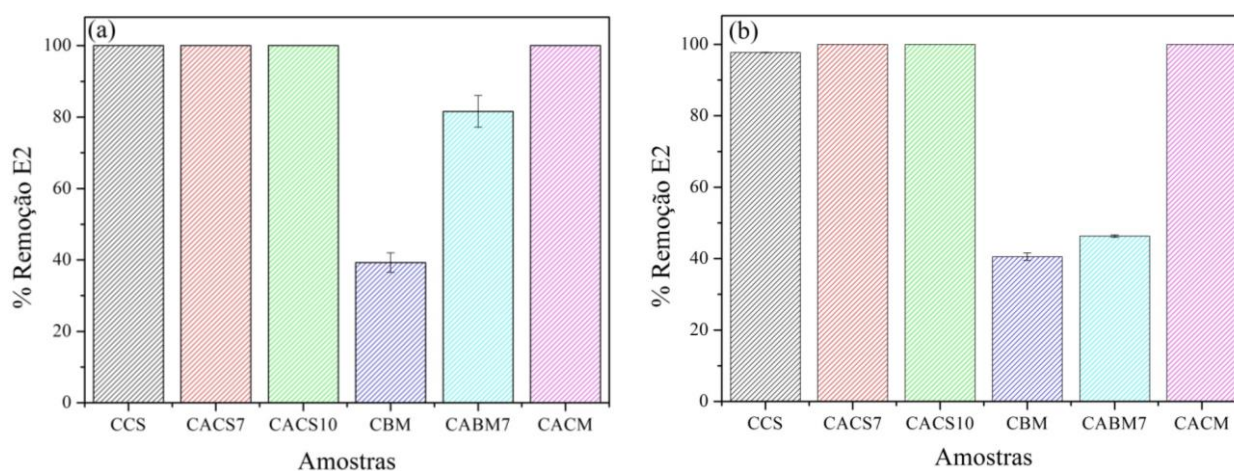


Figura 42. Percentual de remoção de 17 β -estradiol a partir da solução aquosa por carvões ativados. Condições: temperatura 25°C; massa adsorvente 30 mg e tempo de contato 24 h. Concentração inicial de E2 0,5 mg L⁻¹ (a) e concentração inicial de E2 7,6 mg L⁻¹ (b).

O processo de lixiviação causa modificações estruturais que contribuem para uma maior remoção de E2, principalmente para o carvão ativado CABM7. Esses aspectos podem ser explicados pelas diferenças de grupos funcionais de superfície nas amostras estudadas. Como

observado anteriormente, os materiais após o processo de lixiviação com HCl tem um teor mais elevado de grupos fenólicos e estruturas aromáticas. Ao aumentar a concentração de E2 (**Figura 42b**), o percentual de remoção para as amostras CCS e CABM7 diminui, porém a quantidade adsorvida no equilíbrio aumenta de 0,33 para 4,95 mg g⁻¹ para CCS e para CABM7 aumenta de 0,27 para 2,35 mg g⁻¹. De acordo com a literatura,^{104,142,209} as possíveis interações que podem ocorrer entre os carvões ativados e as moléculas de 17β-estradiol são: formação de ligações de hidrogênio entre adsorventes e E2, devido a presença de OH no espectro de infravermelho (3650-3310 cm⁻¹) dos adsorventes e formação de ligação π-π entre E2 e os carvões e/ou formação de complexo doador-receptor devido a presença de estruturas aromáticas em 1650-1520 cm⁻¹. Também, outros mecanismos como forças de *Van der Waals* ou dipolo instantâneo-dipolo induzido, e interação hidrofóbico-hidrofóbico devem ser levados em conta para explicar alguns dos dados experimentais de adsorção.

Tabela 14. Percentual de remoção de 17β-estradiol pelos adsorventes preparados.

Amostras	% Remoção (0,50 mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	% Remoção (7,6 mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
CBM	39 ± 2,7	0,13	40 ± 1,02	2,05
CABM7	81 ± 4,4	0,27	46 ± 0,34	2,35
CCS	100 ± 0	0,33	97 ± 0,07	4,95
CACS7	100 ± 0	0,33	100 ± 0	5,07
CACS10	100 ± 0	0,33	100 ± 0	5,07
CACM	100 ± 0	0,33	100 ± 0	5,07

Outro aspecto a ser considerado é sobre as diferenças entre a área específica dos adsorventes e as áreas superficiais de *Van der Waals*, polares e apolares das moléculas de E2, a **Tabela 15** apresenta as dimensões das moléculas de E2 e EE2. Estas dimensões foram calculadas usando o software MarvinSketch versão 15.7.13.0.

Tabela 15. Dimensões das moléculas de 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2).

Dimensões das Moléculas	E2	EE2
Comprimento da Molécula	1,224 x 10 ⁻⁹ m	1,289 x 10 ⁻⁹ m
Área Superficial de <i>Van der Waals</i>	4,369 x 10 ⁻¹⁸ m ²	4,597 x 10 ⁻¹⁸ m ²
Área Superficial Polar	4,046 x 10 ⁻¹⁹ m ²	4,040 x 10 ⁻¹⁹ m ²
Área Superficial Apolar	3,964 x 10 ⁻¹⁸ m ²	4,193 x 10 ⁻¹⁸ m ²
Momento Dipolo	3,08 Debye*	3,08 Debye*

*1 Debye = 3,33 x 10⁻³⁰ C.m; Debye: momento de dipolo originado pela separação de duas cargas de sinais opostos e mesma magnitude separadas por 1 angstrom; Estas dimensões foram calculadas usando o software MarvinSketch versão 15.7.13.0.

A partir dos dados obtidos na **Tabela 15**, foram calculadas a quantidade de moléculas de E2 presentes em 20,0 mL de solução de E2 (0,50 mg L⁻¹ e 7,6 mg L⁻¹) e as áreas superficiais de *Van der Waals*, polares e apolares para a solução de 20,0 mL de E2. Essas informações estão presentes na **Figura 43**. Outros dados apresentados nessa figura são as áreas específica, de microporo e externa obtidas por BET para 30 mg de cada adsorvente.

A solução de 0,50 mg L⁻¹ tem 2,21 x 10¹⁶ moléculas de E2 com uma área superficial de *Van der Waals* de 0,096 m² e área de superfície polar 8,9 x 10⁻³ m². Por outro lado, a solução de 7,6 mg L⁻¹ tem 3,36 x 10¹⁷ moléculas de E2 com uma área superficial de *Van der Waals* de 1,46 m² e uma área superficial polar de 0,13 m² (**Figura 43** e **Tabela 16**). De acordo com os resultados obtidos (**Figura 42** e **Tabela 16**), quando as áreas específicas dos adsorventes de resíduos de café (CCS, CACS7 e CACS10) foram mais elevadas do que as áreas superficiais da solução de 2,21 x 10¹⁶ moléculas E2, os percentuais de remoção foram significativos. O menor percentual de remoção de 17 β -estradiol foi do carvão CBM que está relacionado com a sua área específica pequena. Neste caso, a lixiviação proporcionou um aumento significativo na área específica dos materiais, sendo possível remover cerca de 81% de E2 a partir da solução aquosa para a amostra CABM7.

Ao aumentar o número de moléculas E2 para 3,36 x 10¹⁷ e, conseqüentemente, a suas áreas superficiais de *Van der Waals*, polares e apolares, o percentual de remoção de E2 permaneceu o mesmo para as amostras CACS7, CACS10, CBM e CACM. Por outro lado, os valores de capacidade de adsorção diminuíram para as amostras CCS de 100% para 97% e

CABM7 de 81% para 46%, devido a área de superfície total da E2 ser menor do que as áreas específicas destes materiais. Todas estas características indicam que o processo de lixiviação modifica a estrutura dos carvões ativados deixando os materiais mais ativos para interagir com o 17 β -estradiol.

Tabela 16. Área específica de 30 mg de cada um dos adsorventes e percentual de remoção de 17 β -estradiol pelos adsorventes preparados.

Adsorventes (30 mg)	Área específica (BET)	Área de microporo (BET)	Área externa (BET)	% Remoção (0,50 mg L ⁻¹)	% Remoção (7,6 mg L ⁻¹)
CCS	0,495 m ²	0,207 m ²	0,291 m ²	100 \pm 0	97 \pm 0,07
CACS7	6,297 m ²	1,446 m ²	4,851 m ²	100 \pm 0	100 \pm 0
CACS10	5,292 m ²	1,134 m ²	4,158 m ²	100 \pm 0	100 \pm 0
CBM	nd*	nd*	nd*	39 \pm 2,7	40 \pm 1,02
CABM7	0,105 m ²	nd*	nd*	81 \pm 4,4	46 \pm 0,34
CACM	30,41 m ²	15,36 m ²	15,05 m ²	100 \pm 0	100 \pm 0

*nd = não determinado.

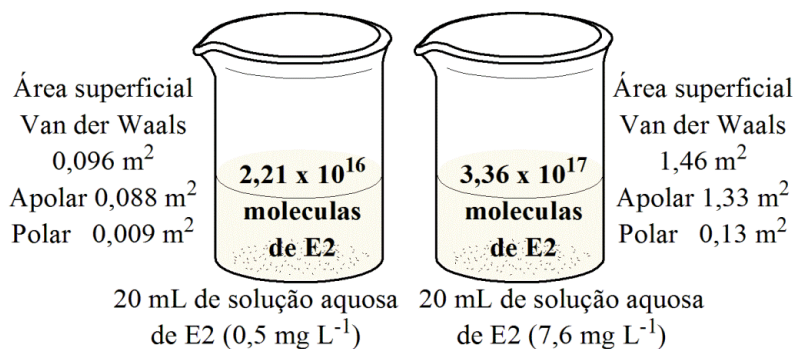


Figura 43. Área superficial de *Van der Waals*, área superficial polar e apolar da molécula de 17 β -estradiol.

2.2.2. Estudo de Dessorção de 17 β -Estradiol (E2)

A **Figura 44** apresenta os resultados do percentual de dessorção de E2 (0,5 mg L⁻¹). De acordo com estes resultados pode-se concluir que a melhor proporção de solvente de eluição é

(90:10) acetonitrila: água v/v. Onde o maior percentual de dessorção foi de cerca de 54% para a amostra CCS, enquanto que para o carvão ativado comercial CACM o percentual de dessorção foi menor do que 2%. Conforme dados da **Figura 43**, uma das hipóteses é que a adsorção do E2 pelos adsorventes preparados, possivelmente, esteja ocorrendo em maior parte na área externa, enquanto que para o carvão ativado comercial a adsorção de E2 possa estar ocorrendo mais na área de microporo da amostra. Isto pode explicar o porquê de a dessorção de E2 ser melhor para os carvões preparados neste trabalho, devido ao fato da maior facilidade de remover moléculas de E2 que estão na superfície, do que as que estão dentro dos microporos. Outra explicação para estes resultados é que as possíveis interações que ocorrem entre o E2 e os adsorventes são interações fracas como as interações de *Van der Waals*. Por serem interações fracas as moléculas de E2 são facilmente extraídas do adsorvente utilizando um solvente apolar como acetonitrila ou metanol.¹⁰¹ Entretanto, não foi possível recuperar 100% de E2, o máximo de recuperação foi de 54% para a amostra CCS, possivelmente por que também tenha outra interação envolvida como a formação de ligação π - π entre E2 e os carvões e/ou formação de complexo doador-receptor.

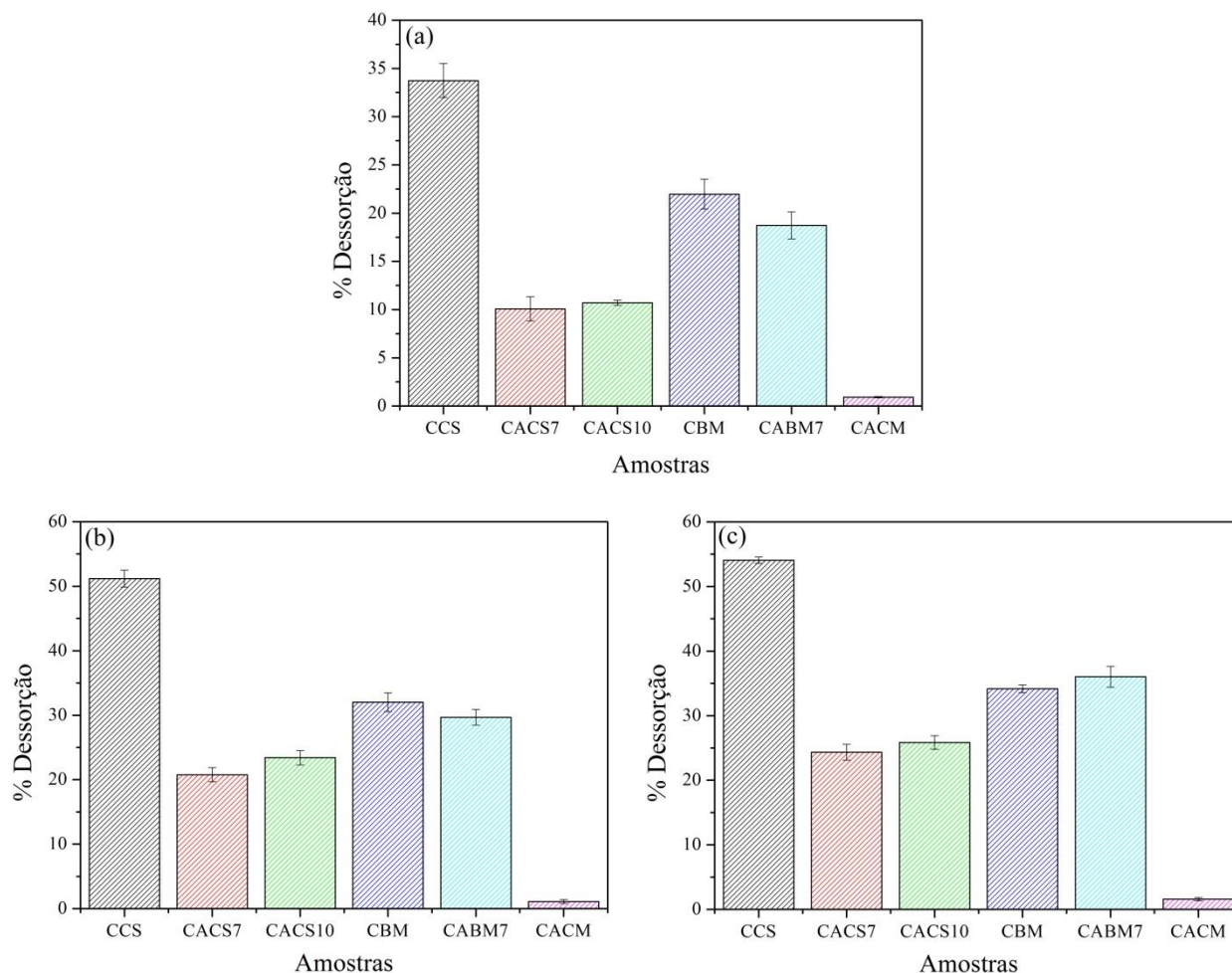


Figura 44. Percentual de dessorção de E2. Condições: temperatura 25°C; concentração inicial de E2 0,50 mg L⁻¹, massa de adsorvente 30 mg, tempo de contato de 30 min e, volume de solvente de eluição 20,0 mL ((50:50) de acetonitrila: água v/v) (a), ((80:20) de acetonitrila: água v/v) (b) e ((90:10) acetonitrila: água v/v) (c).

2.3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados de caracterização indicaram que os carvões ativados obtidos após o processo de lixiviação CABM7, CACS7 e CACS10 apresentaram maior rugosidade aparente e área específica do que os seus respectivos carvões CBM e CCS, devido ao processo de lixiviação que levou a geração de espaços vazios entre as partículas do adsorvente, aumentando consecutivamente a quantidade de poros e área específica.

Os carvões produzidos a partir de borra de café + serragem + material inorgânico (CCS, CACS7 e CACS10) apresentaram maior rugosidade aparente e área específica do que os carvões obtidos a partir de bagaço de maçã (CBM e CABM7), devido aos diferentes precursores

utilizados na sua produção. Com isso, pode-se concluir que por este método de preparo de carvão ativado precursores com maior teor de componentes inorgânicos geram materiais com maior quantidade e volume de poros e maior área específica.

No que diz respeito à aplicabilidade dos carvões ativados fabricados, o percentual de remoção de 17β -estradiol (E2) a partir da solução aquosa pelas amostras CACS7 e CACS10 foi de 100%. O elevado percentual de adsorção para estas amostras pode ser explicado pela maior área específica e pelas diferenças de grupos funcionais superficiais, os quais promovem uma maior afinidade entre os carvões ativados produzidos a partir de precursores (50% orgânico + 50% inorgânico) e E2, do que entre os carvões ativados fabricado a partir de precursores 100% orgânico e E2.

Comparando os carvões ativados CACS7 e CACS10 com o comercial CACM, apesar dos carvões preparados apresentarem área específica menor do que CACM, quando aplicados na remoção de E2, nas concentrações estudadas, CACS7 e CACS10 apresentam o mesmo percentual de remoção de E2 do CACM. E, quanto à dessorção de E2, os adsorventes preparados apresentaram percentuais de recuperação de E2 superiores ao do carvão ativado comercial.

Estes aspectos demonstram o potencial dos resíduos agroindustriais para a produção de adsorventes alternativos para a remoção de 17β -estradiol a partir de solução aquosa. Comparando o carvão CCS com os seus respectivos carvões ativados CACS7 e CACS10 os percentuais de remoção de E2 foram 100% para a menor concentração estudada e, para a maior concentração os percentuais de remoção de E2 foram muito semelhantes 97% para CCS e 100% para os dois carvões ativados. Embora o percentual de remoção de E2 seja ligeiramente maior para os carvões ativados, o carvão CCS gerou menos resíduos durante a sua fabricação. Desta forma, a continuação do trabalho deu-se por meio da utilização deste carvão como adsorvente para remoção de E2 e EE2 em soluções aquosas.

CAPÍTULO III-III

3. ESTUDO DE ADSORÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL (E2) E 17 α -ETINILESTRADIOL (EE2) PELO CARVÃO DE BORRA DE CAFÉ E SERRAGEM (CCS)

3.1. EFEITO DO pH

O pH da solução de adsorvato é um dos principais fatores que pode afetar o processo de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos.^{189,195,210} O efeito do pH inicial no percentual de remoção de 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) (2,0 mg L⁻¹) utilizando o carvão CCS foi investigado dentro da faixa de pH de 2,0 à 12,5 e esse resultado está apresentado na **Figura 45**. Em geral, o percentual de remoção manteve-se praticamente constante entre pH 2,0 e 11,0 para ambos os estrogênios, apresentando um percentual médio de remoção de 95,7% para o E2 e de 96,3% para o EE2. De pH 11,0 à 12,5 ocorre uma diminuição de 95,7% para 75,3% para o E2 e de 96,3% para 72,8% para o EE2. O pHP_{CZ} do CCS é cerca de 12,5. Sendo assim, valores de pH abaixo de 12,5 o carvão apresenta carga superficial positiva e acima carga negativa.

Os melhores resultados de adsorção de E2 e EE2 foram observados quando a superfície do CCS está carregada positivamente (pH 2,0-11,0 < pHP_{CZ}). Além disso, neste intervalo de pH os estrogênios são neutros (E2 pK_a = 10,5-10,7 e EE2 pK_a = 10,4).¹⁷⁷ Diante destes aspectos, a adsorção de E2 e EE2 provavelmente envolve interação hidrofóbica/hidrofóbica, ligações de hidrogênio devido a presença do grupo OH em (3600-3300 cm⁻¹) no espectro de FT-IR e formação de ligação π - π entre os estrogênios e o CCS e/ou formação de complexo doador-receptor devido a presença de estruturas aromáticas em 1650-1520 cm⁻¹.¹⁴² Considerando-se o intervalo de pH em que a adsorção de E2 e EE2 é favorecida, não foi necessário fazer nenhum ajuste especial de pH da solução de estrogênio, sendo utilizada água deionizada para a preparação das soluções de E2 ou EE2 (pH ~ 7,0).

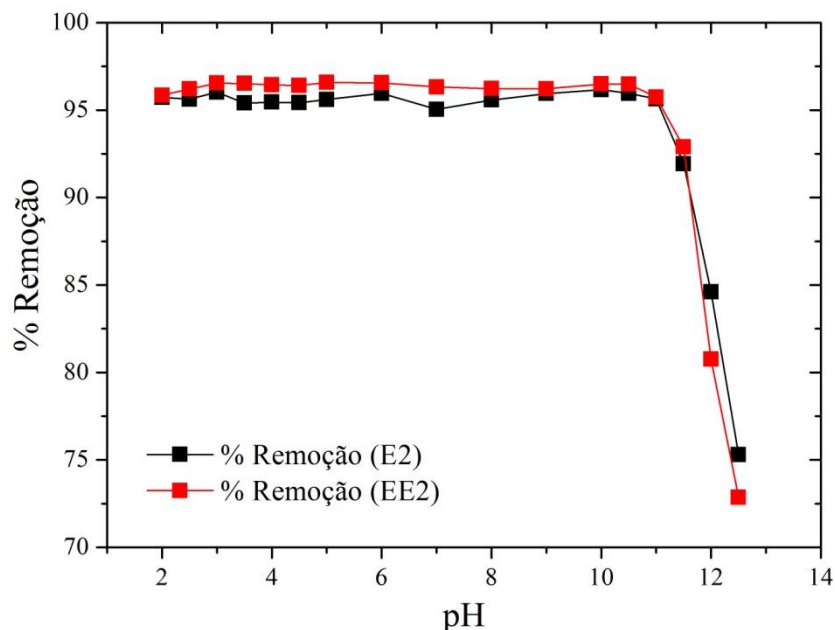


Figura 45. Efeito do pH inicial na capacidade de adsorção de E2 e EE2. Condições: temperatura 25°C; massa de adsorvente 30 mg; tempo de contato 24 h e concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L⁻¹.

3.2. EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

O estudo de variação de massa de adsorvente para a remoção de E2 e EE2 a partir de solução aquosa foi realizado usando massas de adsorvente (CCS) de 1,0 a 80 mg e concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L⁻¹. A **Figura 46** apresenta o efeito da massa de adsorvente em função do percentual de remoção dos estrogênios e efeito da massa em função de quantidade de estrogênio adsorvido por grama de adsorvente (q).

Os resultados encontrados demonstram que o maior percentual de remoção de E2 e EE2 foi atingido para massa de adsorvente acima de 30 mg. Para massas superiores a este valor, o percentual de remoção de estrogênio permaneceu praticamente constante. O aumento no percentual de remoção de E2 e EE2 com quantidade de adsorvente até 30 mg, pode ser atribuído ao aumento do número de sítios de adsorção disponíveis para adsorção, como já relatado em outros trabalhos.^{195,196}

Quantidades de adsorvente superiores a 30 mg, com concentração e volume fixos de E2 e EE2, podem ter conduzido à redução da capacidade adsorvente (q) devido a agregação de partículas, resultante da elevada massa de adsorvente. Tal agregação pode ter levado a uma diminuição da área superficial total do adsorvente e um aumento no comprimento do caminho de difusão nos poros.^{195,196} Também deve ser ressaltado que para massas de adsorvente

superiores a 30 mg, o percentual de remoção ficou praticamente constante ($E2 = 95,9\%$; $EE2 = 96,5\%$), e não atingiu 100%, indicação de que a agregação das partículas do adsorvente deve prejudicar a remoção completa dos estrogênios. Por conseguinte, a massa de adsorvente foi fixada a 30 mg ($1,5 \text{ g L}^{-1}$), a qual é à massa que corresponde a uma quantidade mínima de adsorvente que leva a remoção constante de estrogênio.

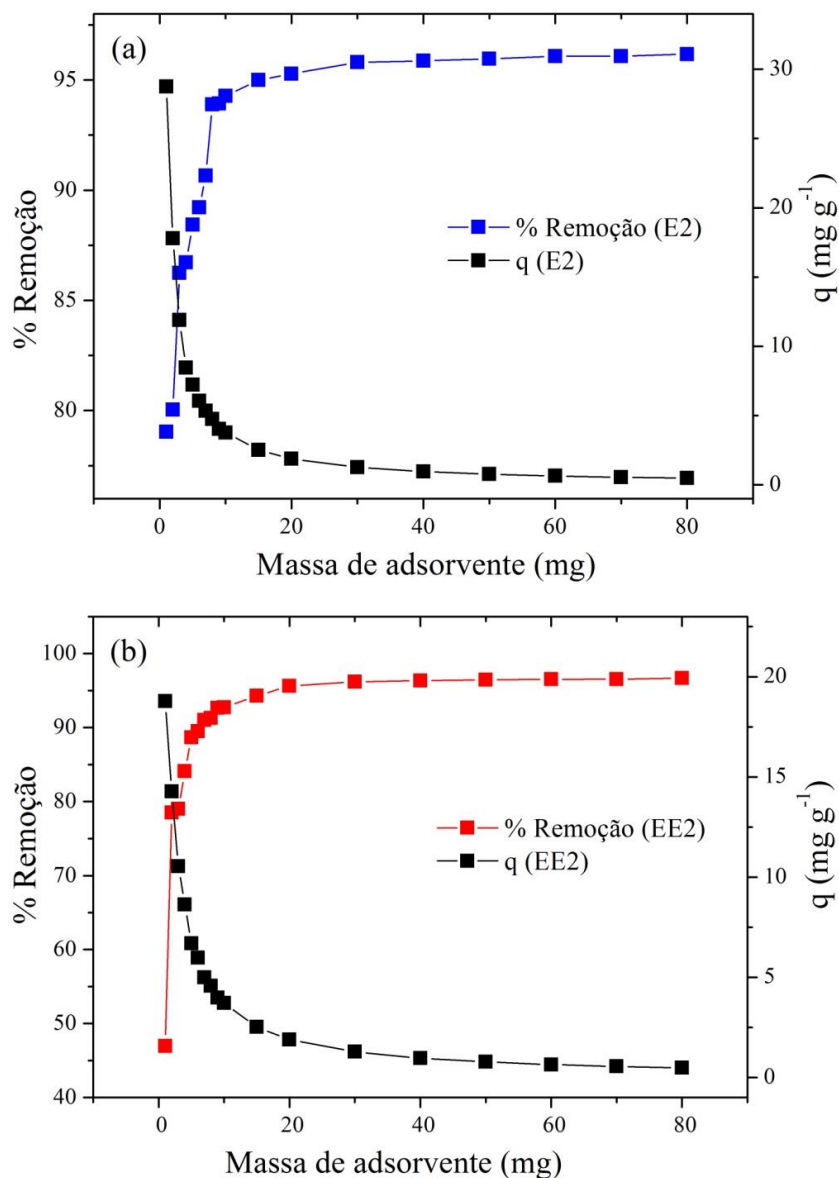


Figura 46. Efeito da massa de adsorvente em função do percentual de remoção de EDC e efeito da massa em função de quantidade de estrogênio adsorvido por grama de adsorvente (q); E2 em (a) e EE2 em (b). Condições: temperatura 25°C ; tempo de contato 24 h e concentração inicial de estrogênio $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.

3.3. ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorvato (E2 e EE2) são adsorvidas pelo adsorvente. Essa velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (massa molar, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura).¹⁹⁵

Como a velocidade de adsorção depende de diversos fatores, como os citados acima, foram realizados experimentos para otimizar essas variáveis. Primeiramente, foi realizado um experimento de solubilidade, onde foi observado que soluções de estrogênio com até 10% de acetonitrila:água (v:v) não interferem no percentual de adsorção. Assim nos testes de verificação cinética de adsorção foi utilizado 1% acetonitrila:água (v:v). Em seguida foi avaliado o efeito do pH conforme descrito na *Seção 3.1* e observado que, em pH entre 2,0 e 11,0, o percentual de remoção se mantém constante. Com isso não houve a necessidade de ajustar o pH da solução de estrogênio, pois ele se encontra entre este valor. A temperatura também foi avaliada na faixa de 25 a 50°C, por 24 h. Foi observada uma diminuição no percentual de adsorção com o aumento da temperatura, de 96,1% (25°C) para 84,3% (50°C) para o E2 e de 96,6% (25°C) para 85,1% (50°C) para o EE2. Provavelmente o processo de adsorção é exotérmico, que é favorecido com a diminuição da temperatura. Assim os experimentos foram realizados a 25°C. Ajustados os parâmetros que afetam a velocidade de adsorção, foi realizado o estudo para avaliar o tempo mínimo necessário para que o percentual de remoção de 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol se torne constante. A **Figura 47** apresenta o efeito do tempo de adsorção de E2 e EE2 em função do percentual de remoção dos estrogênios.

Foi observado que em 45 min o percentual de remoção foi de 94,4% para o E2 e 95,7% para o EE2, porém a capacidade de adsorção é constante somente a partir de 3 a 3,5 h. Isso ocorre provavelmente porque até 45 min a difusão do estrogênio ocorre somente na superfície do adsorvente, de 45 min até 3 h ocorre a difusão intrapartícula e difusão através de poros menores, seguido pelo estabelecimento do equilíbrio de adsorção em torno de 3,5 h.¹⁸⁰ Porém, para garantir o equilíbrio de adsorção, nos experimentos a seguir, o tempo de contato foi mantido em 6 h, onde, neste tempo o percentual de remoção foi de 96,1% para o E2 e 96,6% para o EE2.

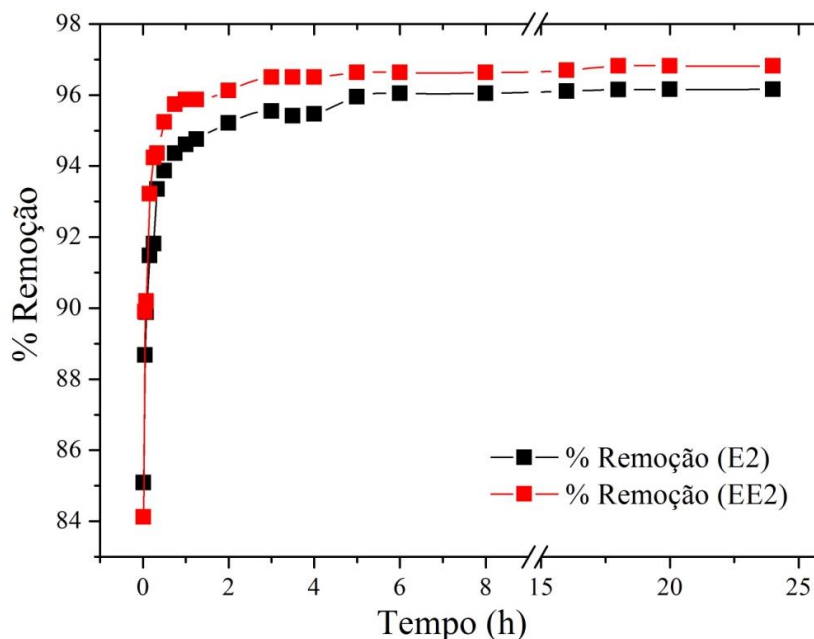


Figura 47. Efeito do tempo de adsorção de 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol. Condições: temperatura 25°C ; massa de adsorvente 30 mg e concentração inicial de EDC $2,0\text{ mg L}^{-1}$.

De acordo com a **Figura 48** o percentual de remoção de EE2 pode ter sido levemente maior, pois as áreas superficiais de *Van der Waals*, apolar e polar da molécula de EE2 são ligeiramente menores do que as áreas do E2. A área apolar das moléculas de estrogênio é a que possivelmente apresenta maior interação com o adsorvente CCS que também é apolar.

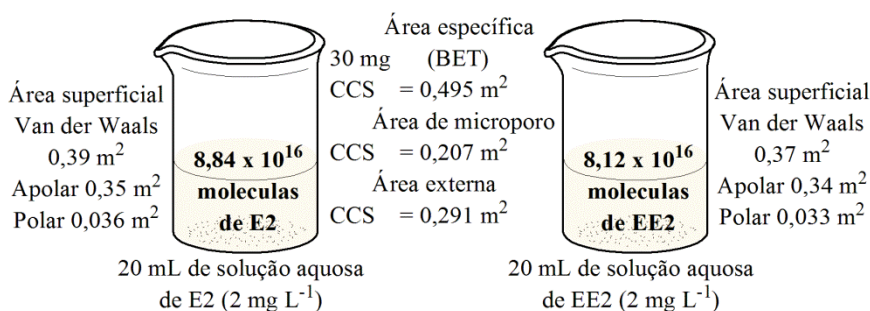


Figura 48. Área superficial de *Van der Waals*, área superficial polar e apolar das moléculas de E2 e EE2 e, área específica de 30 mg do adsorvente.

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 E2 e EE2 pelo adsorvente CCS estes resultados estão apresentados na **Figura 49a e b** e na **Tabela 17**. De

acordo com a literatura,¹⁸⁶ para a escolha do modelo cinético que mais se adequou ao comportamento experimental utilizou-se os seguintes critérios de análise: os menores valores da função erro (F_{erro}) e os valores mais próximos da unidade do fator de determinação (R^2). A função erro avalia as diferenças associadas entre cada ponto experimental e os pontos ajustados pela equação que rege o modelo.¹⁴⁴ Assim pequenos valores da função erro sugerem um bom ajuste do modelo. No mesmo sentido, o valor de R^2 também mede as diferenças associadas entre cada ponto experimental e o valor médio obtido de todos os pontos da curva. A **Tabela 17** mostra que o modelo cinético de ordem geral, devido aos bons valores dos parâmetros R^2 : 0,99895 (E2) e 0,99893 (EE2), R^2_{ajd} : 0,99884 (E2) e 0,99882 (EE2) e F_{erro} : 0,00927 mg g⁻¹ (E2) e 0,00927 mg g⁻¹ (EE2), é o modelo que melhor se ajustou aos pontos experimentais da cinética de adsorção dos estrogênios em carvão CCS. Essa constatação pode ser comprovada pela análise visual da **Figura 49a e b**. Esse resultado reforça a necessidade da utilização da F_{erro} na escolha do melhor modelo cinético.¹⁴⁴ Segundo Cardoso *et al.*^{189,195} o modelo cinético de ordem geral expressa que a ordem de um processo de adsorção deve seguir a mesma lógica que uma reação química, em que a ordem da reação é medida experimentalmente, em vez de ficar limitado por um determinado modelo.

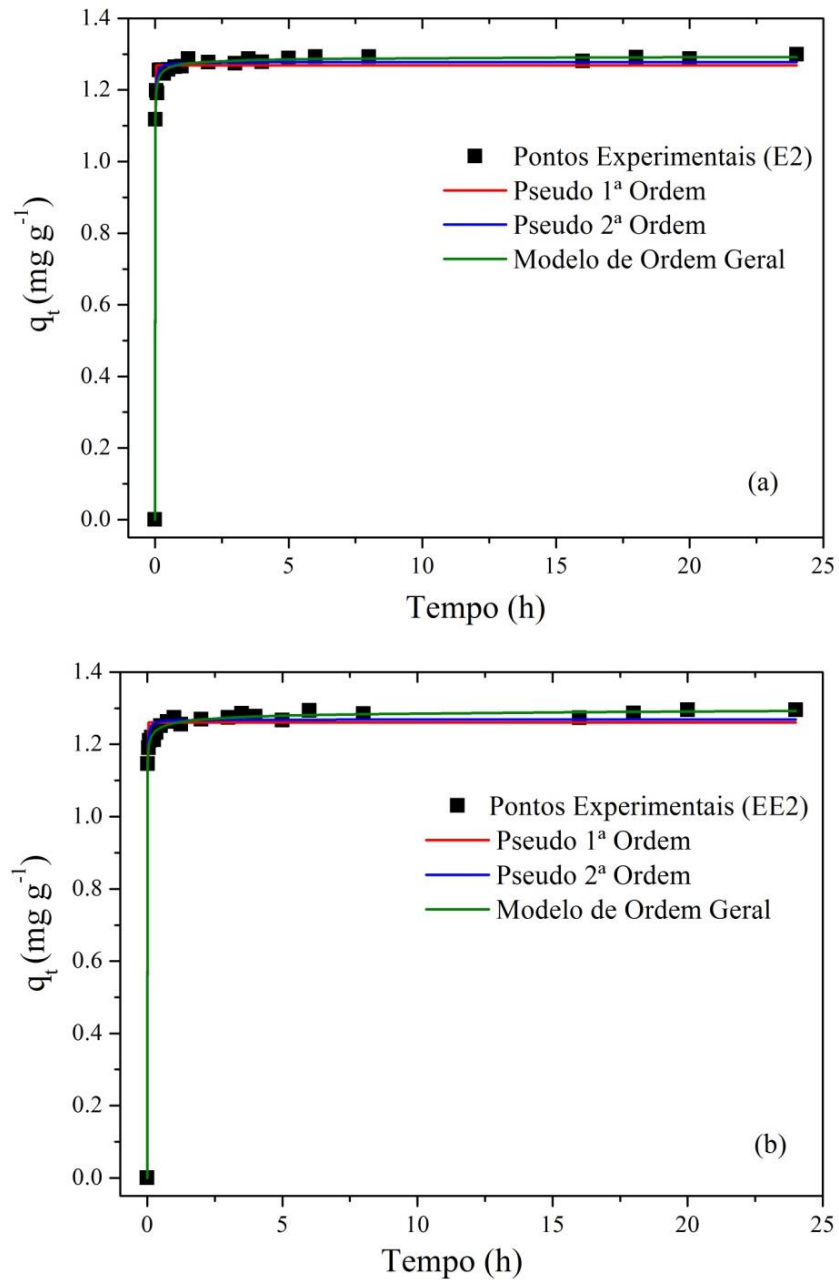


Figura 49. Estudo cinético de adsorção de E2 (a) e EE2 (b). Condições: temperatura 25°C; massa de adsorvente 30 mg e concentração inicial de estrogênio 2,0 mg L⁻¹.

Tabela 17. Parâmetros cinéticos de adsorção de E2 e EE2 pelo CCS.

Parâmetros Cinéticos	(E2)	(EE2)
Pseudo 1ª Ordem		
k_f (h ⁻¹)	132,1	149,2
q_e (mg g ⁻¹)	1,269	1,260
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	167,6	188,0
R^2	0,98968	0,98795
$R^2_{ajustado}$	0,98916	0,98735
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,02833	0,03041
Pseudo 2ª Ordem		
k_s (h ⁻¹)	296,2	371,5
q_e (mg g ⁻¹)	1,278	1,269
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	483,974	597,994
R^2	0,99659	0,99388
$R^2_{ajustado}$	0,99642	0,99357
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,01628	0,02167
Modelo de Ordem Geral		
k_N (h ⁻¹)	1109,5	1503,2
q_e (mg g ⁻¹)	1,297	1,319
h_0 (mg g ⁻¹ h ⁻¹)	2503,9	5855,3
N	3,1	4,9
R^2	0,99895	0,99893
$R^2_{ajustado}$	0,99884	0,99882
F_{erro} (mg g ⁻¹)	0,00927	0,00927

3.4. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Isotermas de adsorção descrevem a relação existente entre a quantidade de adsorvato adsorvido pelo adsorvente (q_e) e a concentração de adsorvato que permanece na solução após o sistema atingir o equilíbrio (C_e) a uma temperatura constante. Neste trabalho foram avaliados os modelos de isoterma de Langmuir,¹⁸³ Freundlich¹⁸⁴ e Sips¹⁸⁵ que estão apresentados na **Figura 50**. Baseado nos parâmetros de isoterma da **Tabela 18**, o modelo de Sips apresentou os

menores valores de F_{erro} : 1,8277 mg g⁻¹ (E2) e 1, 2381 (EE2), indicando que o q teórico do modelo de isoterma foi próximo do q medido experimentalmente, confirmando que este é o melhor modelo para explicar o equilíbrio de adsorção de E2 e EE2 pelo adsorvente CCS (**Figura 50a e b**). A capacidade máxima de adsorção encontrada pelo modelo de isoterma de Sips foi 7,4 e 7,9 mg g⁻¹ para E2 e EE2, respectivamente, a 25°C. Diante desses aspectos, o modelo de Sips é válido para adsorção localizada sem interações adsorvato-adsorvato. Quando a concentração no equilíbrio (C_e) se aproxima de um valor baixo a isoterma de Sips efetivamente se reduz a Freundlich. Enquanto que, a alta C_e prevê a adsorção em monocamada característica de Langmuir.^{185,186,187} Assim, de acordo com os gráficos de isoterma obtidos, a alta C_e de Sips se aproxima da isoterma de Langmuir predizendo que a adsorção ocorre em monocamada.

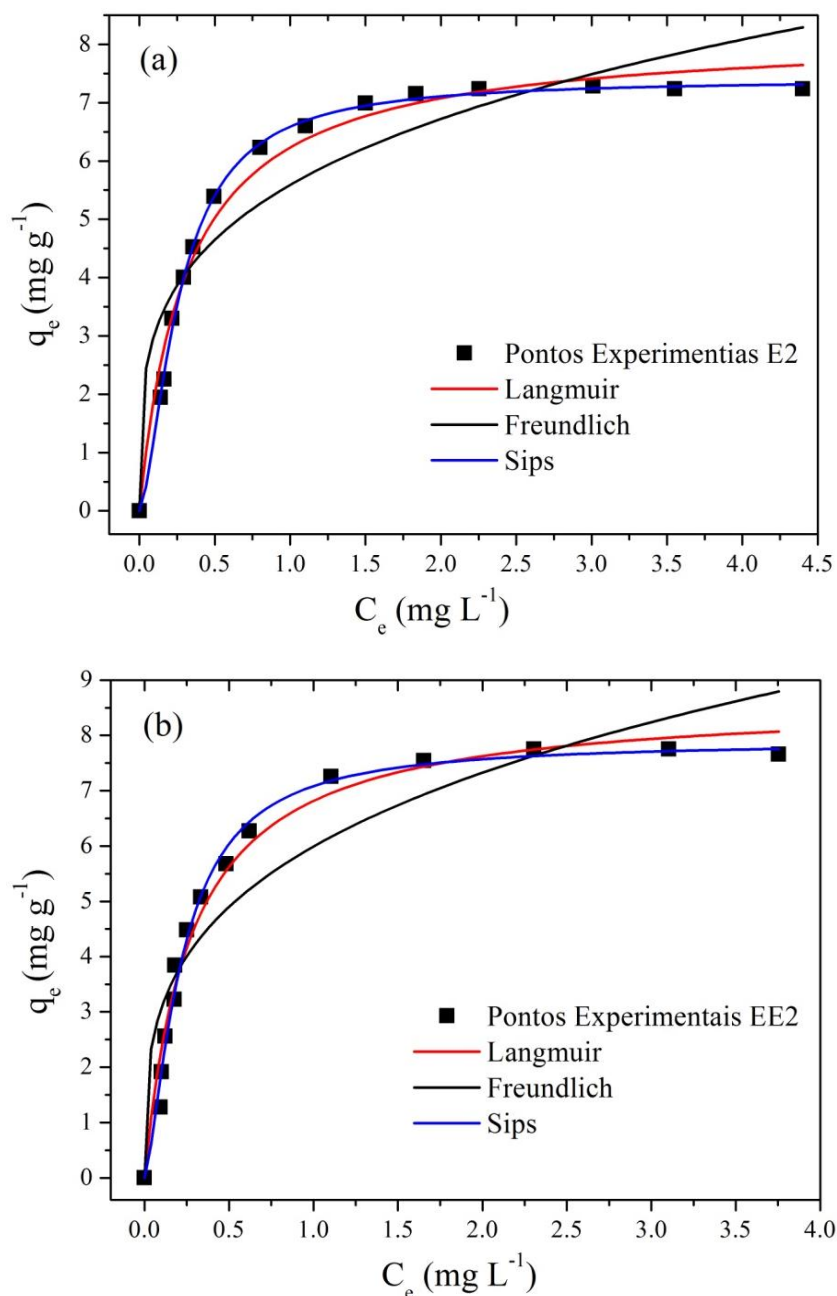


Figura 50. Isothermas de adsorção para E2 (a) e EE2 (b). Condições: temperatura 25° C; massa adsorvente 30 mg; tempo de contato de 6 h.

Tabela 18. Parâmetros de equilíbrio para remoção de E2 e EE2 usando o CCS.

Parâmetros de Equilíbrio	(E2)	(EE2)
Langmuir		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	8,20	8,64
K_L (L mg ⁻¹)	3,20	3,72
$R^2_{ajustado}$	0,9816	0,9789
F_{erro} (mg g ⁻¹)	1,8521	1,4324
Freundlich		
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	5,59	5,99
n_F	3,76	3,45
$R^2_{ajustado}$	0,8857	0,8776
F_{erro} (mg g ⁻¹)	2,0015	1,9127
Sips		
Q_{max} (mg g ⁻¹)	7,40	7,90
K_S (L mg ⁻¹)	8,12	8,80
n_S	0,6337	0,6983
$R^2_{ajustado}$	0,9988	0,9914
F_{erro} (mg g ⁻¹)	1,8277	1,2381

3.5. ESTUDO DE DESSORÇÃO

O estudo de dessorção de E2 e EE2 foi realizado conforme procedimento descrito anteriormente na *Seção 4*. A massa de adsorvente utilizada foi de 30 mg, concentração de estrogênio 1,0 mg L⁻¹ e tempo de contato de adsorção de 6 h. Após a adsorção, foi deixado o adsorvente decantar e retirado todo sobrenadante. Em seguida, adicionou-se 20,0 mL de uma mistura acetonitrila:água em diferentes proporções (10 a 70% v/v) e um tempo de contato de 30 min. Os dados experimentais (**Figura 51**) obtidos mostram que a proporção de eluente mais eficaz para eluir ambos os compostos foi aquela com 70% de acetonitrila.

O percentual de dessorção para ambos os estrogênios foi semelhante em todos os testes. Com 60% de acetonitrila o percentual de dessorção do E2 foi de 60,85% e do EE2 foi de 63,25%, para 70% de acetonitrila o percentual de dessorção do E2 foi de 62,85% e do EE2 foi de 65,26%. O valor de percentual de dessorção ligeiramente menor para o EE2 ocorre

provavelmente devido a presença do grupo etinil em sua estrutura, contribuindo para um aumento da força de interação com o CCS e dificultando um pouco a dessorção do mesmo.

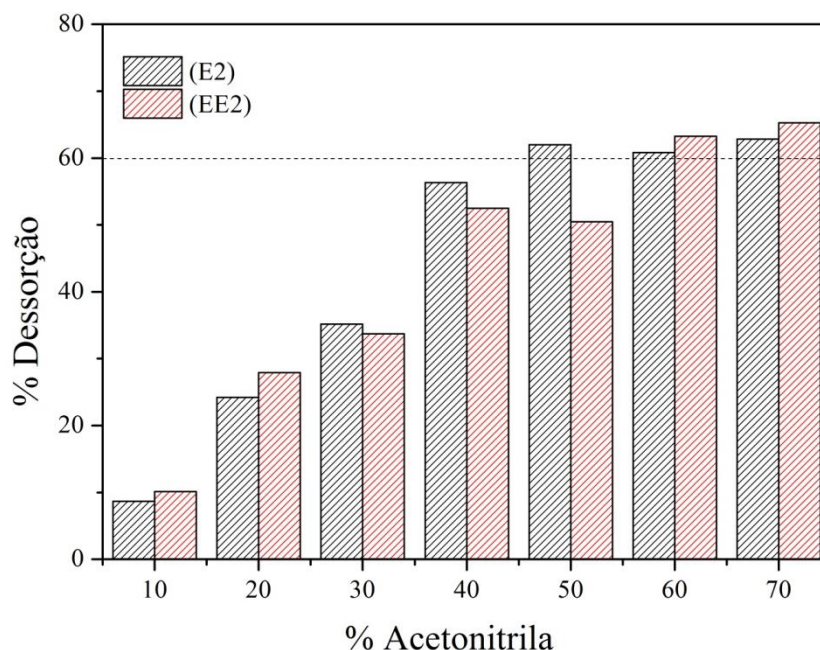


Figura 51. Percentual de dessorção em função do percentual de acetonitrila. Condições: temperatura 25° C; massa adsorvente 30 mg; concentração inicial de estrogênio 1,0 mg L⁻¹.

3.6. CONCLUSÕES PARCIAIS

As melhores condições experimentais para saturação dos sítios disponíveis na superfície do adsorvente com relação ao pH, massa de adsorvente e tempo de contato foram estabelecidas. A faixa ótima de pH inicial para a remoção de E2 e EE2 foi de 2,0 a 11,0, e a quantidade de massa de adsorvente mais adequada para a remoção dos estrogênios foi 30 mg (1,5 g L⁻¹). Ambos os estrogênios em contato com o adsorvente atingiram o equilíbrio após 3,5 h de tempo de contato.

O comportamento de adsorção de E2 e EE2 foi muito semelhante em praticamente todas as condições de adsorção (pH, massa de adsorvente, tempo de contato, capacidade máxima de adsorção e percentual de dessorção), pelo fato dos estrogênios apresentarem estruturas similares.

Entre os modelos cinéticos aplicados para investigar o processo de adsorção, o modelo cinético de ordem geral foi o que apresentou o melhor ajuste devido aos bons valores dos parâmetros R^2 , R^2_{ajd} e F_{erro} para ambos os estrogênios. Quanto às isotermas, o modelo de Sips

foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. A alta C_e de Sips se aproximou da isoterma de Langmuir predizendo que a adsorção ocorreu em monocamada.

Todos os experimentos demonstraram percentuais de remoção dos estrogênios superiores a 96%. As possíveis interações envolvidas na adsorção dos estrogênios pelo CCS são: formação de ligações de hidrogênio entre adsorventes e EDC, interação hidrofóbico-hidrofóbico, formação de ligação π - π entre estrogênios e o CCS e/ou formação de complexo doador-receptor, entre outras.

Diante destes aspectos, a continuação do trabalho deu-se pela preparação de cartuchos de extração em fase sólida (SPE) a partir deste carvão como adsorvente para remoção e recuperação de E2 em solução aquosa. Optou-se pelo E2, pois ele é um metabólito primário e apresenta o maior potencial estrogênico quando comparado aos outros estrogênios naturais e sintéticos.

CAPÍTULO III-IV

4. REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL POR EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) EMPREGANDO O CARVÃO DE CAFÉ/SERRAGEM (CCS)

4.1. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SPE

A extração em fase sólida (SPE) é uma técnica de extração simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solvente. Os materiais adsorventes mais usados como fase sólida em cartuchos de SPE comerciais são octadecilsilano (C18), octasilano (C8), alumina, silicato de magnésio (Florisil), polímeros (estireno-divinilbenzeno como XAD-2 e PRP-1), fenilsilano, cicloexilsilano, entre outras.^{167,168} No entanto, na literatura encontram-se diversos trabalhos referentes a utilização de novos materiais como adsorventes em dispositivos SPE. Alguns destes materiais utilizados como adsorventes em cartuchos de SPE são: polímeros molecularmente impressos fabricados a partir de quitosana,²¹¹ polímero imobilizado em metal;²¹² compósito polimérico dopado com líquido iônico;²¹³ nanotubos de carbono^{214,169,215} e nanotubos de carbono de paredes múltiplas,^{170,171,216} carvão ativado comercial,¹⁷² entre outros.

Diante destes aspectos, como já existem alguns trabalhos de preparação de cartuchos de SPE com nanotubos de carbono e carvão ativado comercial, sugere-se aplicar o carvão CCS como um adsorvente alternativo em cartucho de extração em fase sólida, pois conforme os resultados de adsorção, este adsorvente apresentou percentuais de remoção de E2 acima de 96%. Com isso foram preparados dispositivos de SPE (**Figura 52**) e foram realizados testes preliminares de remoção de E2.

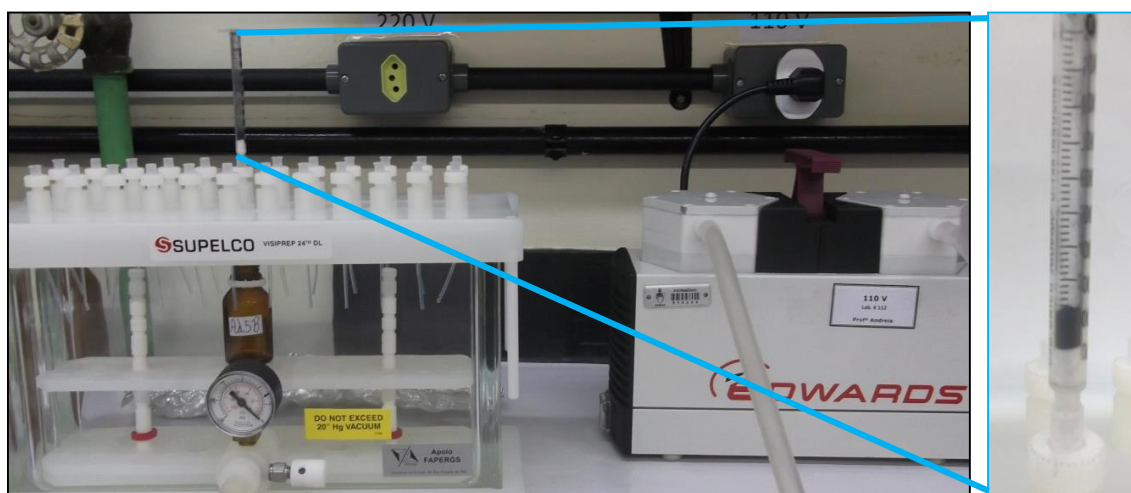


Figura 52. Aparato experimental e imagem ampliada do dispositivo de SPE preparado.

Primeiramente, foram realizados os testes de extração em fase sólida de E2 empregando diferentes massas de CCS e esse resultado está apresentado na **Figura 53a**. De acordo com os dados apresentados, 50 mg de adsorvente já são suficientes para remover eficientemente o E2, com percentual de remoção próximo a 100%. Além disso, observou-se que aumentando a quantidade de massa de carvão o percentual de remoção se mantém praticamente constante. Sendo assim, 50 mg de adsorvente foram satisfatórios para remover/concentrar eficientemente o estrogênio.

De acordo com a literatura,^{217,104,209} alguns autores relatam que as interações entre carvões e compostos aromáticos podem ocorrer por diferentes formas: por meio da formação de um complexo doador-receptor, ligações de hidrogênio, forças de *Van der Waals* e interação hidrofóbico-hidrofóbico. Todas estas interações devem ser levadas em conta para explicar os dados experimentais de adsorção.

A escolha de um solvente orgânico como eluente na técnica SPE desempenha um papel importante na eluição dos analitos do adsorvente.^{218,219} Como algumas interações envolvidas na adsorção de E2 são forças fracas as moléculas orgânicas são facilmente eluídas a partir da fase sólida por um solvente como metanol ou acetonitrila.¹⁰¹ Dentro deste contexto, foram realizados testes de recuperação de E2 com metanol e acetonitrila, onde foi observado que o solvente de eluição acetonitrila apresentou maior recuperação de estrogênio, assim os experimentos foram realizados com acetonitrila.

O efeito do solvente de eluição foi avaliado para a melhor massa de adsorvente (50 mg), com diferentes proporções de acetonitrila:água (20:80; 30:70; 40:60; 50:50; 60:40; 70:30; 80:20; 90:10 e 100:100 (v:v)). Como pode ser observado na **Figura 53b**, os melhores resultados foram obtidos com uma mistura de acetonitrila:água 90:10 (v:v), onde o percentual de recuperação de E2 foi em torno de 65%. Por razões de solubilidade preferenciais do E2 em acetonitrila 90%, os efeitos de forças de *Van der Waals*, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas foram diminuídos com o aumento do solvente de eluição.²⁰⁵ Certamente, esta pode ser a razão pela qual a mistura acetonitrila:água 90:10 foi um solvente de eluição eficaz.

A **Figura 54** apresenta o efeito da força iônica, o qual foi modificado pela adição de NaCl (0,003; 0,005; 0,01 e 0,02 mol L⁻¹), na remoção de E2 por SPE. Como pode ser visto nesta figura, para todas as concentrações de sal estudadas a remoção de E2 foi eficiente. Em geral, a presença de NaCl reduz a solubilidade dos analitos em água,²⁰⁵ fazendo com que a interação hidrofóbica entre E2 e CCS ocorra mais facilmente.

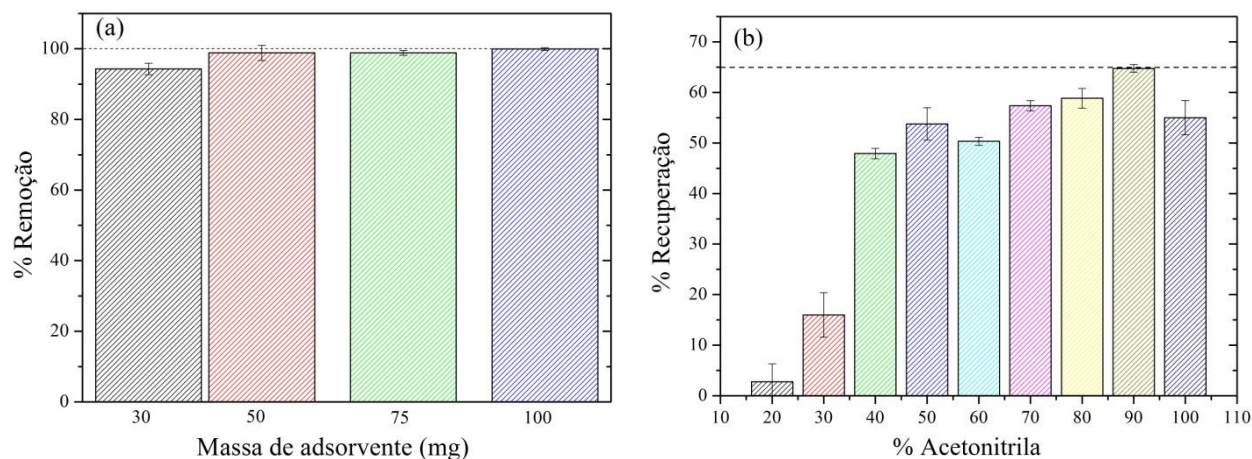


Figura 53. Efeito da massa de adsorvente em função do percentual de remoção de E2 (a) e efeito do solvente de eluição no percentual de recuperação de E2 para a massa de adsorvente 50 mg (b). Condições: fluxo 1 mL min^{-1} ; concentração inicial de E2 $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução de estrogênio 5,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água v:v).

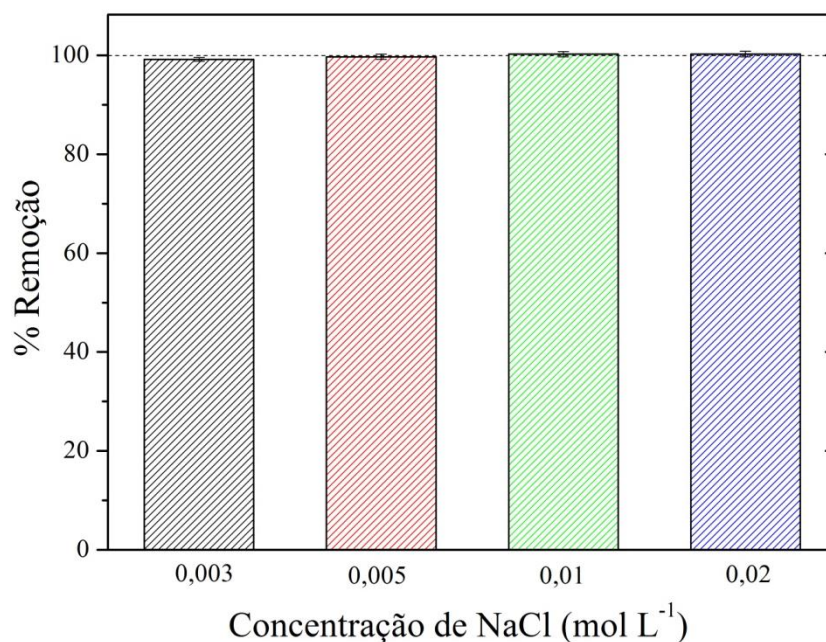


Figura 54. Efeito da concentração de sal (NaCl) em função do percentual de remoção de E2 por SPE. Condições de extração: adsorvente 50 mg; fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração inicial de E2 $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e volume de amostra 5,0 mL.

A **Figura 55a** apresenta o efeito da força iônica (concentração de NaCl) na extração de E2 por SPE. De acordo com os resultados foi possível observar que, acima de 30% de

acetonitrila, os maiores percentuais de recuperação/eluição de E2 foram para a concentração de sal 0,003 mol L⁻¹ de NaCl. Com o aumento da quantidade de NaCl observou-se uma diminuição no percentual de recuperação de 17β-estradiol. De acordo a literatura,²⁰⁵ quando uma maior quantidade de sal é adicionada à solução, a complexação de subunidades de elétrons π do carvão com cátions pode ser formada através de cátion-interação π e centros ativos parciais podem ser ocupados, levando a uma menor extração do analito. Assim, como a concentração de NaCl 0,003 mol L⁻¹ apresentou os maiores percentuais de eluição de E2, foi avaliado o efeito do solvente de eluição com maior quantidade de acetonitrila para essa concentração de sal. A **Figura 55b** apresenta este efeito.

De acordo com a **Figura 55b**, o melhor resultado foi para a mistura acetonitrila:água 90:10, onde o percentual de eluição de E2 foi em torno de 67%, corroborando com o resultado encontrado na **Figura 53b**. Contudo, com a presença de NaCl 0,003 mol L⁻¹ teve-se um leve aumento no percentual de eluição de E2. Diante destes aspectos, os demais experimentos foram realizados com a concentração de sal 0,003 mol L⁻¹.

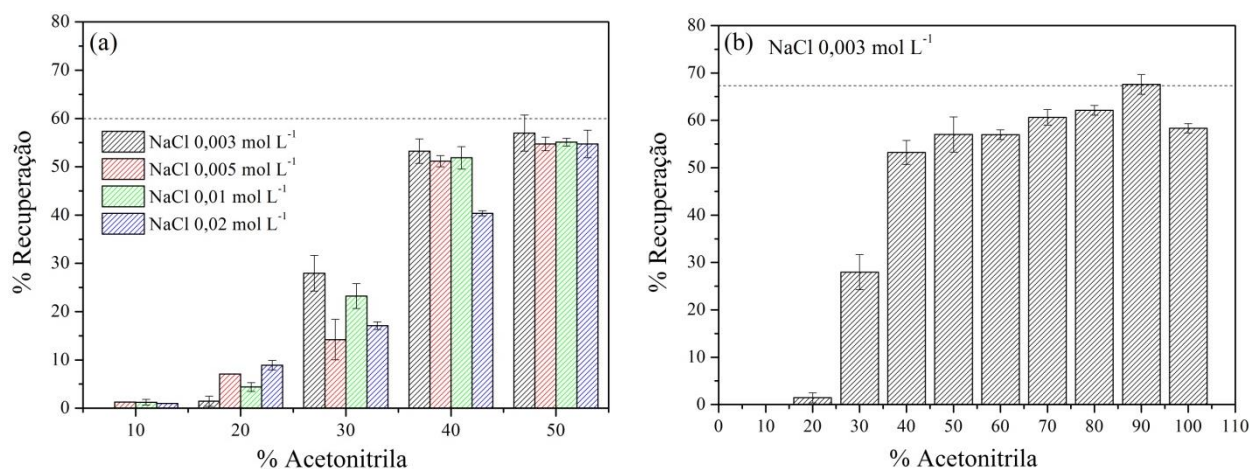


Figura 55. Efeito da concentração de sal (NaCl) na extração de E2 (a) e efeito do solvente de eluição no percentual de recuperação de E2 para a concentração de NaCl 0,003 mol L⁻¹ (b). Condições de extração: adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 1,0 mg L⁻¹; volume de amostra 5,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água v:v).

A **Figura 56** apresenta o efeito do volume de eluente (acetonitrila:água 90:10 (v:v)) em função do percentual de recuperação de E2. A partir do resultado obtido, pode-se concluir que

5,0 mL de acetonitrila:água 90:10 (v:v) foi o volume de eluente que apresentou o maior percentual de recuperação de E2 (~ 66%), o qual está de acordo com os resultados anteriores. Desta forma, continuou-se utilizando um volume de solvente de eluição de 5,0 mL.

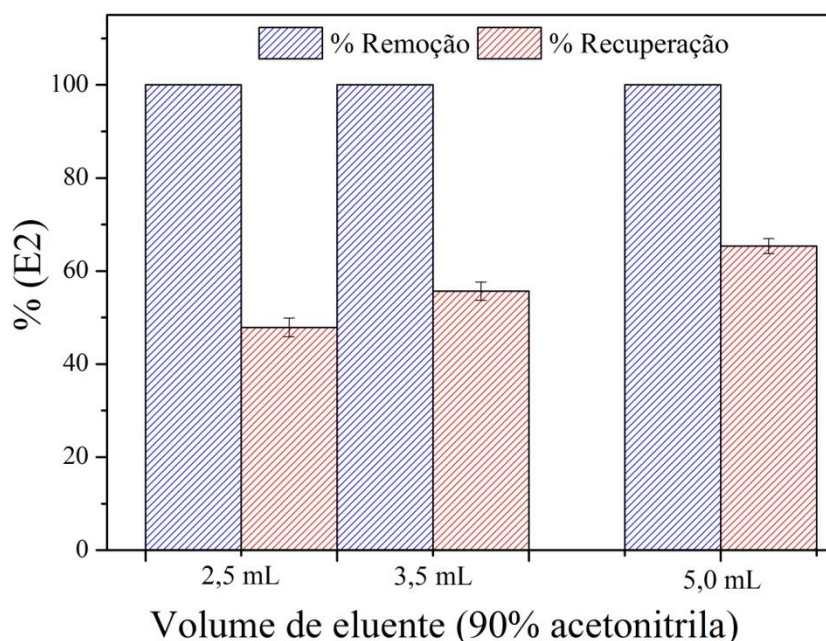


Figura 56. Efeito do volume de eluente (acetonitrila:água 90:10 (v:v)) em função do percentual de recuperação de E2 (vermelho). Percentual de remoção de E2 (azul). Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,5 mg L⁻¹ e de NaCl 0,003 mol L⁻¹ e volume de amostra 5,0 mL.

A determinação do volume de quebra é um parâmetro muito importante que deve ser avaliado. Este é definido como o volume de amostra que pode ser percolado por meio do cartucho de SPE sem a perda do analito.^{220,221} Os volumes de quebra avaliados para o estrogênio E2 estão apresentados na **Figura 57**, onde os volumes de solução de E2 foram 25,0; 50,0; e 75,0 mL. De acordo com os resultados, a capacidade de extração de E2 (**b**) diminui com o aumento do volume, corroborando com dados da literatura.^{205,220} Em geral, o percentual de recuperação de E2 (aproximadamente 60%) apresenta ligeira variação para volumes de solução de 17β-estradiol até 50,0 mL. O volume de amostra de 50,0 mL foi selecionado para os experimentos de reutilização do cartucho.

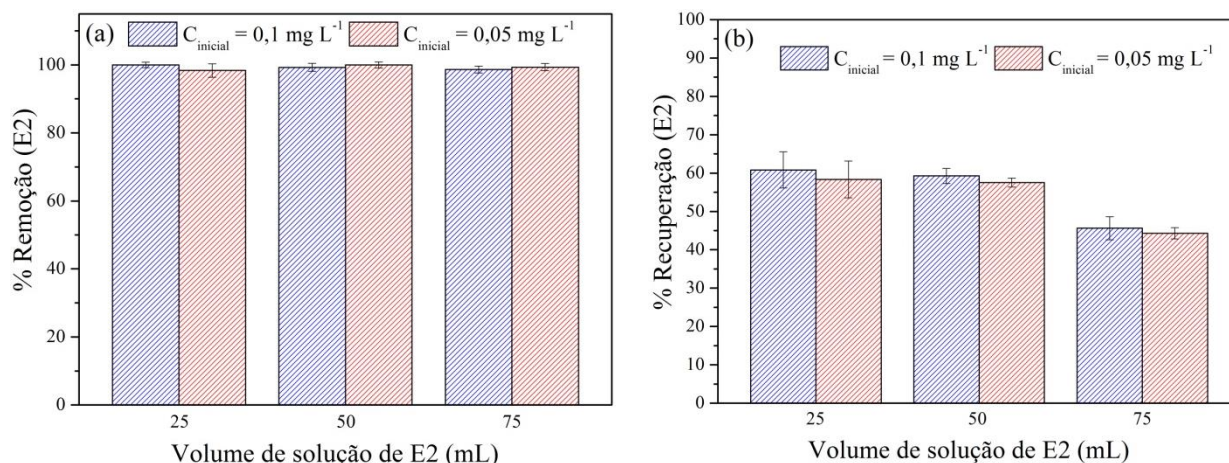


Figura 57. Efeito do volume de solução de E2 em função do percentual de remoção (a) e recuperação (b) de E2. Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração de NaCl 0,003 mol L⁻¹; concentração inicial de E2 0,10 mg L⁻¹ (azul) e 0,05 mg L⁻¹ (vermelho) e volume de solvente de eluição 5 mL (acetona:trila:água 90:10 (v:v)).

4.2. REUTILIZAÇÃO DO CARTUCHO PREPARADO

A reutilização dos cartuchos de SPE foi avaliada primeiramente para 3 dispositivos nas mesmas condições (**Figura 58**), onde foram realizados 4 ciclos de remoção e recuperação de E2 para cada dispositivo. Em seguida, foi avaliada a reutilização para mais 3 cartuchos sob as mesmas condições (**Figura 59**). Neste caso foram realizados 5 ciclos de remoção e recuperação de E2 para cada cartucho. Para as duas figuras o percentual de remoção de E2 foi 100% e para a recuperação de E2 os resultados estão expressos pela média e desvio padrão dos três dispositivos.

O condicionamento inicial dos cartuchos foi realizado com 1,0 mL de acetona e equilibrado com 5,0 mL de água deionizada. Posteriormente, 50,0 mL de uma solução de 17 β -estradiol na concentração de 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl foram adicionados a cada cartucho. Em seguida, a eluição do E2 foi realizada com 5,0 mL de acetona:trila:água 90:10 (v:v). Após cada eluição foi realizado um novo condicionamento com 1,0 mL de acetona e equilibrado com 5,0 mL de água deionizada.

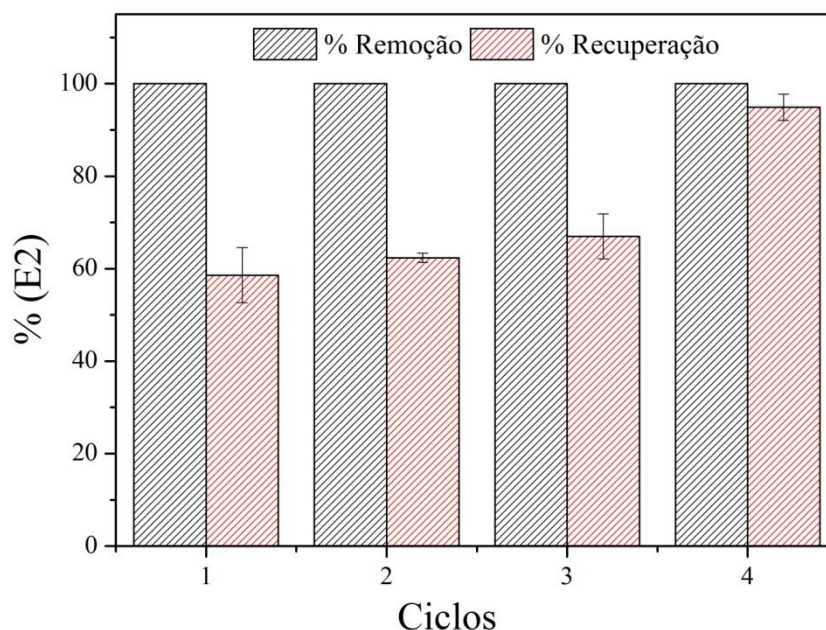


Figura 58. Efeito dos ciclos de reutilização para 3 cartuchos de SPE preparados. Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v)).

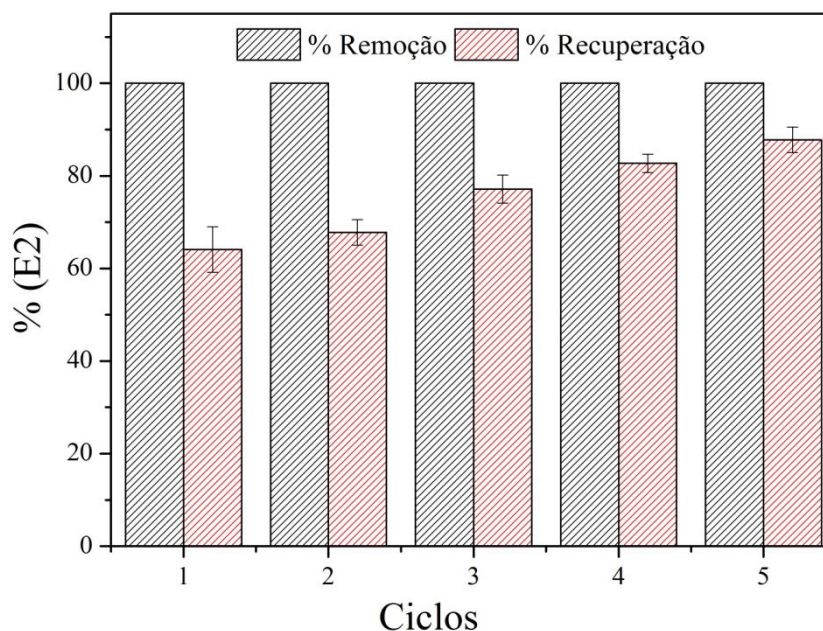


Figura 59. Efeito dos ciclos de reutilização para 3 cartuchos de SPE preparados. Condições: massa de adsorvente 50 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v)).

De acordo com as **Figuras 59 e 60**, foi observado que o percentual de recuperação de E2 se mantém praticamente constante nos 2 primeiros ciclos, logo a partir do terceiro ciclo é observado a ocorrência de um efeito de memória, com coeluição das moléculas de E2 adsorvidas na fase sólida nos primeiros ciclos da reutilização. Isto significa que os dispositivos podem ser utilizados até 2 ciclos. Embora a capacidade de recuperação de E2 seja somente em torno de 60%, o percentual de remoção de E2 (100%) é eficiente em todos os ciclos. Provavelmente devido a algumas interações de maior força envolvidas. Em geral, as moléculas de E2 eluídas são aquelas que apresentam interações mais fracas com o carvão, como interações de *Van der Waals*.

Para uma melhor comparação com os cartuchos comerciais, foram preparados novos cartuchos, a partir das condições otimizadas anteriormente, em seringas maiores (6 mL) com 200 mg de carvão CCS. Como a massa de adsorvente é maior, após diversos testes determinou-se que o melhor condicionamento inicial seria com 4,0 mL de acetonitrila e equilibrado com 20,0 mL de água deionizada. Posteriormente, 50,0 mL de uma solução de 17 β -estradiol na concentração de 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl foram adicionados a cada cartucho. Em seguida, a eluição do E2 foi realizada com 5,0 mL de acetonitrila:água 90:10 (v:v). Após cada eluição foi realizado um novo condicionamento com 1,0 mL de acetonitrila e equilibrado com 5,0 mL de água deionizada. A **Figura 60** apresenta o cartucho de 200 mg preparado.

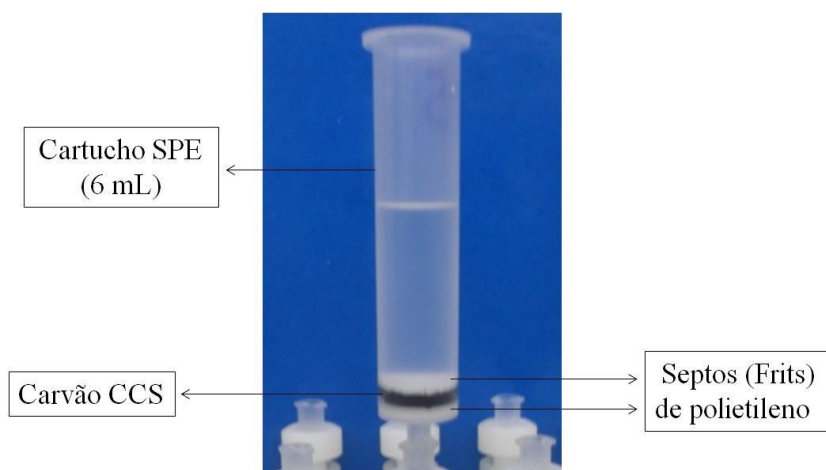


Figura 60. Imagem do cartucho de 200 mg preparado com o carvão de borra de café e serragem de eucalipto.

A **Figura 61** apresenta os ciclos de reutilização em função do percentual de remoção e recuperação de E2. Foi observado que o percentual de recuperação de E2 se mantém praticamente constante nos 3 primeiros ciclos, logo a partir do quarto ciclo é observado o efeito de memória com coeluição das moléculas de E2 adsorvidas na fase sólida nos primeiros ciclos da reutilização. Corroborando com o resultado da reutilização de cartuchos de 50 mg, porém com o aumento do volume do cartucho e da massa de CCS foi possível ter 1 ciclo a mais com percentual e recuperação de E2 constante. É importante ressaltar que nos 8 ciclos o percentual de remoção de E2 foi eficiente.

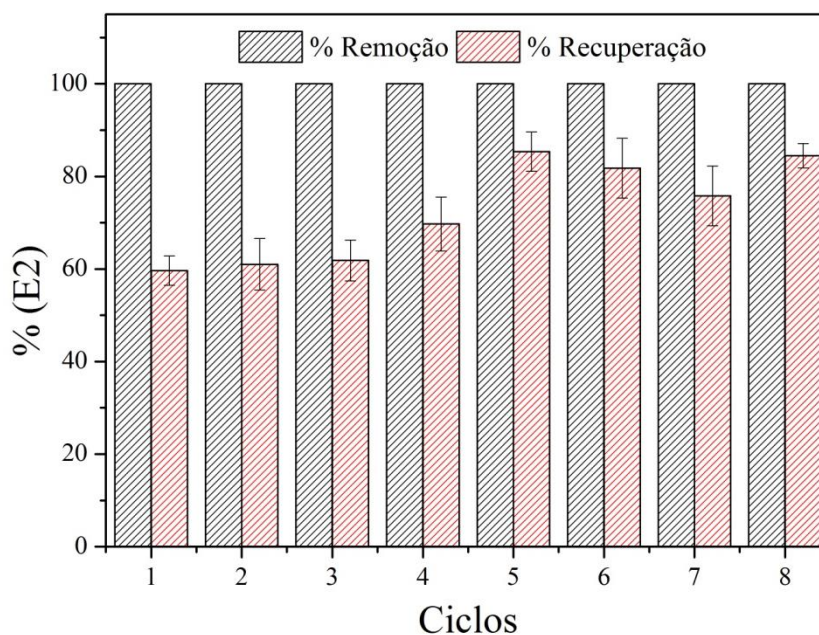


Figura 61. Efeito dos ciclos de reutilização para 3 cartuchos de SPE preparados. Condições: massa de adsorvente 200 mg; fluxo 1,0 mL min⁻¹; concentração inicial de E2 0,05 mg L⁻¹ e 0,003 mol L⁻¹ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetoneitrila:água 90:10 (v:v)).

4.3. COMPARAÇÃO DO CARTUCHO PREPARADO COM O CARTUCHO COMERCIAL

O cartucho comercial utilizado foi o OASIS[®] (HLB 60 µm) com 500 mg de fase sólida, obtido a partir da Waters (Milford, EUA). As características deste cartucho de acordo com o certificado de análise da empresa são: área específica 801 m² g⁻¹; diâmetro médio de poro 8,7 nm; volume total de poro 1,36 cm³ g⁻¹ e diâmetro médio de partículas 52,6 µm. A fase sólida é

de equilíbrio hidrofílico-lipofílico e de fase reversa, a qual pode ser usada para todos os componentes (por exemplo: drogas e seus metabólitos polares).²²²

O condicionamento inicial do cartucho foi realizado com quantidades proporcionais ao aumento da massa da fase sólida, 10,0 mL de acetonitrila e equilibrado com 50,0 mL de água deionizada. Posteriormente 50,0 mL de uma solução de 17β -estradiol na concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl foram adicionados ao cartucho. Em seguida a eluição do E2 foi realizada com 5,0 mL de acetonitrila:água 90:10 (v:v). Após cada eluição foi realizado um novo condicionamento com 1,0 mL de acetonitrila e equilibrado com 5,0 mL de água deionizada. A **Figura 62** apresenta o efeito dos ciclos de reutilização para o cartucho comercial de 500 mg, onde foram realizados 10 ciclos. De acordo com os resultados, observa-se que nos dois primeiros ciclos o cartucho foi eficiente tanto para a concentração de E2 como para a recuperação de E2. A partir do terceiro até o sexto ciclo observa-se um percentual de recuperação de E2 em torno de 90% e, no sétimo ciclo houve a coeluição das moléculas de E2 adsorvidas na fase sólida entre o terceiro e sexto ciclos de reutilização. Como esperado para um cartucho comercial a recuperação/eluição de 17β -estradiol foi efetiva por dois ciclos.

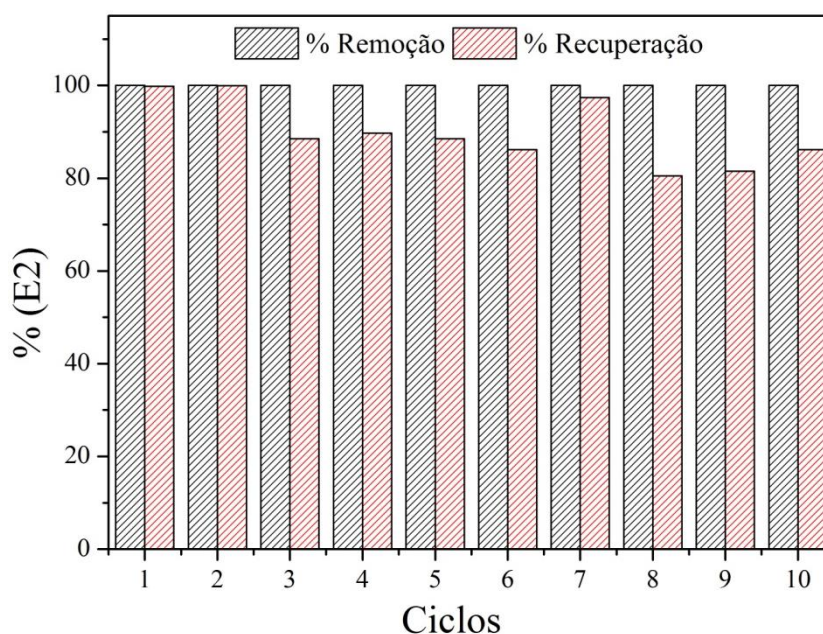


Figura 62. Efeito dos ciclos de reutilização para o cartucho de SPE comercial. Condições: massa de adsorvente 500 mg; fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração inicial de E2 $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl; volume de amostra 50,0 mL e volume de solvente de eluição 5,0 mL (acetonitrila:água 90:10 (v:v)).

O mesmo cartucho da **Figura 62** foi utilizado mais 5 ciclos, mas para uma concentração inicial de E2 $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Como foi utilizado o mesmo cartucho pode ter ocorrido efeito de memória, com coeluição das moléculas de E2 que ficaram adsorvidas na fase sólida, por isso os percentuais de recuperação 100%.

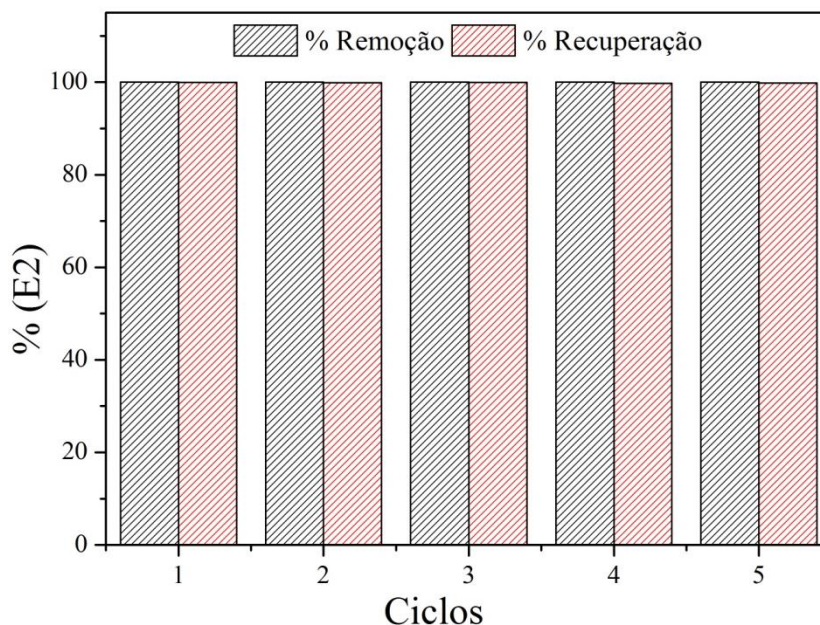


Figura 63. Efeito dos ciclos de reutilização para o cartucho de SPE comercial. Condições: massa de adsorvente 500 mg ; fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$; concentração inicial de E2 $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl; volume de amostra $50,0 \text{ mL}$ e volume de solvente de eluição $5,0 \text{ mL}$ (acetonitrila:água 90:10 (v:v)).

4.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

As melhores condições experimentais para extração em fase sólida com relação à massa de adsorvente, solvente de eluição, volume de eluente, força iônica, volume de quebra e reutilização dos cartuchos foram estabelecidas. As condições mais adequadas para remover eficientemente o 17β -estradiol e recuperar um percentual constante deste estrogênio em cartucho de 1 mL são: massa de CCS 50 mg , solvente de eluição $5,0 \text{ mL}$ de acetonitrila:água 90:10 (v:v), concentração de NaCl $0,003 \text{ mol L}^{-1}$, volume de solução de E2 $50,0 \text{ mL}$ e reutilização 2 ciclos. Aumentando o volume do cartucho para 6 mL e massa de adsorvente para 200 mg , a recuperação de E2 foi constante por 3 ciclos.

Todos estes experimentos demonstraram que, embora o percentual de recuperação de E2 tenha sido somente em torno de 60%, os percentuais de remoção de E2 foram eficientes em todos os experimentos e todos os ciclos de reutilização dos cartuchos.

Quando estes testes foram realizados com cartucho comercial de 500 mg, este apresentou percentual de recuperação de E2 totalmente efetivo por até 2 ciclos. Como geralmente os cartuchos comerciais são utilizados somente uma vez e descartados, o cartucho preparado também pode ser utilizado, desde que sejam feitas novas otimizações para aumentar a eluição de E2. Como perspectivas futuras para outros trabalhos, testar outros métodos de eluição do analito, como por exemplo: realizar a eluição por centrifugação, por ultrassom ou em maiores temperaturas. Por outro lado, as características do material preparado apresentam-se adequadas para utilização deste material como um filtro em estações de tratamento de água.

CAPÍTULO IV. CONCLUSÕES FINAIS

Nesta tese de doutorado, prepararam-se novos materiais adsorventes para a remoção de estrogênios como o 17 β -estradiol (E2) e o 17 α -etinilestradiol (EE2). A preparação de carvão ativado (CABM7) a partir do carvão de bagaço de maçã (CBM) proporcionou um aumento na sua capacidade adsorvente para a remoção de estrogênios quando comparado ao adsorvente de bagaço de maçã gala *in natura* (AMG). Apesar disso, a remoção não foi completa, sendo ainda necessário alterar seu método de preparo para a sua utilização como adsorvente. Já o carvão (CCS) e carvões ativados (CACS7 e CACS10) de borra de café e serragem de eucalipto, apresentaram remoção totalmente efetiva dos estrogênios. Estes últimos apresentaram grande aplicabilidade para adsorção dos estrogênios.

Comparando os carvões ativados CACS7 e CACS10 com o comercial CACM, apesar dos carvões preparados apresentarem área específica menor do que CACM, quando aplicados na remoção de E2, nas concentrações estudadas, CACS7 e CACS10 apresentam o mesmo percentual de remoção de 17 β -estradiol do CACM. E quanto à dessorção de E2 os adsorventes preparados, apresentam percentuais de recuperação de E2 superiores ao do carvão ativado comercial.

Os resultados de SPE, empregando o carvão (CCS) como adsorvente, demonstraram que, embora o percentual de recuperação de 17 β -estradiol tenha sido somente em torno de 60%, os percentuais de remoção de E2 foram 100% em todos os ciclos de reutilização do cartucho preparado.

Com os resultados obtidos nesta tese pode-se notar o grande potencial existente na reutilização de resíduos agroindustriais para a fabricação de adsorventes de carvão e carvão ativado. O valor negligenciável desses resíduos e a alta demanda de métodos capazes de remediar corpos d'água são fatos importantes que podem ser considerados, porém esses materiais podem ainda ser utilizados para a fabricação de cartuchos de extração em fase sólida ou filtros para tratamento de água.

CAPÍTULO V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Basco, C. A., Situação e Perspectivas da Agricultura Brasileira. Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura - IICA, 2008, disponível em <http://www.iica.org.br/docs/publicacoes/publicacoesiica/situacaoperspectivasagriculturabrasileira2008.pdf> (acesso em 29/06/2015).
2. Berenguer, M. O., Situação em 2010 e Perspectivas da Agricultura no Brasil para 2011 Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura - IICA, 2010, disponível em http://www.iicabr.iica.org.br/wp-content/uploads/2014/03/situa%C3%A7aoem2010_e_perspectivas2011BAIXA.pdf (acesso em 29/06/2015).
3. ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café: Indicadores da Indústria de Café no Brasil em 2014. disponível em <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#4178> (acesso em 19/03/2015).
4. Secretaria de Política Agrícola (Maçã), Informativo nº 54, Vol. 56, 2013. disponível em (pdf Maçã - Ministério da Agricultura www.agricultura.gov.br) (acesso em 03/06/2015).
5. Revers, I.; Malvezzi, R. As Perspectivas do Uso da Água e dos Solos no Brasil: O Futuro do Agro e Hidronegócio. disponível em <http://pdf.ecodebate.com.br/agroehidronegocio.pdf> (acesso em 29/06/2015).
6. Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M., Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. *Química Nova* **2008**, *31*, 1296-1300.
7. Pereira, A. F.; Carvalho, L. d. S. C.; Pinto, A. C. d. O. Resíduo de madeira: limites e possibilidades de seu uso como matéria-prima alternativa, 2010. disponível em <http://blogs.anhembibr.com/congressodesign/anais/artigos/69847.pdf> (acesso em 16/06/2015).
8. Anirudhan, T. S.; Sreekumari, S. S.; Bringle, C. D., Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society* **2009**, *15* (5-6), 439-451.
9. Kosmala, M.; Kolodziejczyk, K.; Zdunczyk, Z.; Juskiwicz, J.; Boros, D., Chemical composition of natural and polyphenol-free apple pomace and the effect of this dietary ingredient on intestinal fermentation and serum lipid parameters in rats. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 9177-9185.
10. Tijani, J. O.; Fatoba, O. O.; Petrik, L. F., A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. *Water Air and Soil Pollution* **2013**, *224* (11), 1-29.
11. Xi, Y.; Li, D.; San, W., Exposure to the endocrine disruptor nonylphenol alters structure and function of thyroid gland in rats. *Regulatory Peptides* **2013**, *185*, 52-56.

12. Mompelat, S.; Le Bot, B.; Thomas, O., Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International* **2009**, *35* (5), 803-814.
13. Oguz, A. R.; Kankaya, E., Determination of Selected Endocrine Disrupting Chemicals in Lake Van, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2013**, *91* (3), 283-286.
14. Aerni, H.-R.; Kobler, B.; Rutishauser, B.; Wettstein, F.; Fischer, R.; Giger, W.; Hungerbühler, A.; Marazuela, M. D.; Peter, A.; Schönenberger, R.; Vögeli, A. C.; Suter, M. F.; Eggen, R. L., Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *378* (3), 688-696.
15. Rocha, M. J.; Cruzeiro, C.; Reis, M.; Rocha, E.; Pardal, M., Determination of seventeen endocrine disruptor compounds and their spatial and seasonal distribution in Ria Formosa Lagoon (Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment* **2013**, *185* (10), 8215-8226.
16. Canela, M. C.; Jardim, W. F.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T., *Caf ina em águas de Abastecimento Público no Brasil*. São Carlos: Editora Cubo, 2014; Vol. 1.
17. Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) do Ministério do Meio Ambiente, Governo Federal, 2012. disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1529/PNRS_consultaspublicas.pdf (acesso em 26/07/2015).
18. Marsh, H.; Reinoso, F. R., Characterization of Activated Carbon. In *Hardbound, Activated Carbon*, ELSEVIER: 2006; p 554.
19. Peláez-Cid, A. A.; Teutli-León, M. M. M., Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon. In *Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, Montoya, V. H., Ed. InTech, Rijeka, Croatia, 2012; p 3.
20. Sepulcri, O.; Paula, N. d., A Evolu o da Agricultura e seus Reflexos na Emater. disponível em http://www.emater.pr.gov.br/arquivos/File/Biblioteca_Virtual/Premio_Extensao_Rural/2_Premio_ER/03_Evol_Agri_refl_Emater.pdf (acesso em 29/06/2015).
21. Embrapa, Visão 2014-2034: O Futuro do Desenvolvimento Tecnológico da Agricultura Brasileira: Síntese Embrapa, Brasília, DF, 2014; p 53.
22. Ministério da Agricultura - Mercado Interno. disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/mercado-interno> (acesso em 29/06/2015).
23. Records, G. W., *Guinness World Records* 2015.
24. Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) do Ministério do Meio Ambiente, Governo Federal, 2011. disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1529/PNRS_consultaspublicas.pdf (acesso em 20/05/2015).

25. Khenniche, L.; Aissani, F., Characterization and utilization of activated carbons prepared from coffee residue for adsorptive removal of salicylic acid and phenol: Kinetic and isotherm study. *Desalination and Water Treatment* **2009**, *11* (1-3), 192-203.
26. Hernández-Montoya, V.; García-Servín, J.; Bueno-López, J. I., Thermal Treatments and Activation Procedures Used in the Preparation of Activated Carbons, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon. In *Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, Montoya, V. H., Ed. InTech: Rijeka, Croatia, 2012; p 19.
27. Oliveira, E. C. A. d.; Sartori, R. H.; Garcez, T. B. Compostagem. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas - USP, 2008. disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Compostagem_000fhc8nfqz02wyiv80efhb2adn37yaw.pdf (acesso em 21/05/2015).
28. Tuoto, M. Levantamento sobre a geração de resíduos provenientes da atividade madeireira e proposição de diretrizes para políticas, normas e condutas técnicas para promover o seu uso adequado. Ministério do Meio Ambiente. disponível em http://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao10012011032535.pdf (acesso em 23/06/2015).
29. Riddiough, S. Wood Residues and Potential Contaminants. disponível em <http://www.trada.co.uk/images/onlinebooks/94F0DF17-F0B0-4386-875B-A15AA28ACD80/Tab1-1.jpg> (acesso em 16/06/2015).
30. Rieger, M. Apple Malus Domestica. disponível em <http://www.fruit-crops.com/apple-malus-domestica/> (acesso em 21/05/2015).
31. Martello, G.; Marafon, C.; Mazzoneto, V.; Rech, A.; Rodrigues, C.; Rocha, R. D. C. d.; Barbieri, G., Aproveitamento de maçãs impróprias para consumo humano para produção de bioetanol. *TECNO-LÓGICA* **2010**, *14* (1), 39-42.
32. Paganini, C.; Nogueira, A.; Silva, N. C.; Wosiacki, G., Aproveitamento de bagaço de maçã para a produção de álcool e obtenção de fibras alimentares. *Ciência e Agrotecnologia, Lavras* **2005**, *29* (6), 1231-1238.
33. Streit, F.; Koch, F.; Trossini, T. G.; Laranjeira, M.; Ninow, J. L., An alternative process for the production of an additive for the food industry: Chitosan. In *ICEF9 - International Conference Engineering and Food*, Montpellier, França, 2004.
34. Hyson, D. A., A Comprehensive Review of Apples and Apple Components and Their Relationship to Human Health. *Advances in Nutrition by American Society for Nutrition* **2011**, *2*, 408-420.
35. Cornélio, A. F.; Momm, A. N.; Filho, E. R.; Stadler, H.; Wosiaki, G. A Logística Reversa e o Resíduo de Maçã - perda de competitividade no agronegócio brasileiro. disponível em http://www.fernandozaidan.com.br/pitagoras/occl-og4/arquivos/7_Logistica%20reversa%20e%20a%20perda%20de%20competitividade.pdf (acesso em 21/05/2015).

36. Lima, É. C.; Royer, B.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuti, E. V.; Veses, R. C.; Airoidi, C., Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *155*, 536-550.
37. Antunes, M.; Esteves, V. I.; Guégan, R.; Crespo, J. S.; Fernandes, A. N.; Giovanela, M., Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *192* (0), 114-121.
38. Farinella, N. V.; Matos, G. D.; Arruda, M. A. Z., Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1940-1946.
39. Alencar, W. S.; Acayanka, E.; Lima, E. C.; Royer, B.; de Souza, F. E.; Lameira, J.; Alves, C. N., Application of *Mangifera indica* (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *209*, 577-588.
40. Jimenez-Cordero, D.; Heras, F.; Alonso-Morales, N.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., Development of porosity upon physical activation of grape seeds char by gas phase oxygen chemisorption–desorption cycles. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *231* (0), 172-181.
41. Ozdemir, I.; Şahin, M.; Orhan, R.; Erdem, M., Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology* **2014**, *125* (0), 200-206.
42. Couto, G. M.; Dessimoni, A. L. d. A.; Bianchi, M. L.; Perígolo, D. M.; Trugilho, P. F., Use of sawdust *Eucalyptus* sp. in the preparation of activated carbons. *Ciência e Agrotecnologia* **2012**, *36*, 69-77.
43. Borhan, A.; Taha, M. F.; Hamzah, A. A., Characterization of Activated Carbon from Wood Sawdust Prepared via Chemical Activation using Potassium Hydroxide. In *Nanoscience, Nanotechnology and Nanoengineering*, Mamat, M. H.; Khusaimi, Z.; Bakar, S. A.; Nor, A. M.; Soga, T.; Mahmood, M. R., Eds. Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich, 2014; Vol. 832, pp 132-137.
44. Foo, K. Y.; Lee, L. K.; Hameed, B. H., Preparation of activated carbon from sugarcane bagasse by microwave assisted activation for the remediation of semi-aerobic landfill leachate. *Bioresource Technology* **2013**, *134* (0), 166-172.
45. Saucier, C.; Adebayo, M. A.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Thue, P. S.; Prola, L. D. T.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Dotto, G. L., Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *289* (0), 18-27.
46. Kim, J.-W.; Sohn, M.-H.; Kim, D.-S.; Sohn, S.-M.; Kwon, Y.-S., Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *Journal of Hazardous Materials* **2001**, *85* (3), 301-315.

47. Zhang, X.; Li, Y.; Li, G.; Hu, C., Preparation of Fe/activated carbon directly from rice husk pyrolytic carbon and its application in catalytic hydroxylation of phenol. *RSC Advances* **2015**, *5* (7), 4984-4992.
48. Muniandy, L.; Adam, F.; Mohamed, A. R.; Ng, E.-P., The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *197* (0), 316-323.
49. Jieying, Z.; Zhao, Q.; Ye, Z., Preparation and characterization of activated carbon fiber (ACF) from cotton woven waste. *Applied Surface Science* **2014**, *299* (0), 86-91.
50. Ma, X.; Yang, H.; Yu, L.; Chen, Y.; Li, Y., Preparation, Surface and Pore Structure of High Surface Area Activated Carbon Fibers from Bamboo by Steam Activation. *Materials* **2014**, *7* (6), 4431-4441.
51. Hesas, R. H.; Arami-Niya, A.; Daud, W. M. A. W.; Sahu, J. N., *BioResources* **2013**, *8* (2), 2950.
52. Castro, C. S.; Abreu, A. L.; Silva, C. L. T.; Guerreiro, M. C., Phenol adsorption by activated carbon produced from spent coffee grounds. *Water Science & Technology* **2011**, *64* (10), 2059-2065.
53. Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A. d.; Castro, C. S. d., A friendly environmental material: iron oxide dispersed over activated carbon from coffee husk for organic pollutants removal. *Journal of Environmental Management* **2013**, *127*, 206-211.
54. Chen, H., Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. In *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*, Chemical Industry Press, Beijing and Springer Science Business Media Dordrecht 2014; p 75.
55. Shen, B. X.; Chen, J. H.; Yue, S. J.; Li, G. L., A comparative study of modified cotton biochar and activated carbon based catalysts in low temperature SCR. *Fuel* **2015**, *156*, 47-53.
56. El-Deen, S.; El-Deen, G. E. S., Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Agricultural Solid Waste. *Separation Science and Technology* **2015**, *50* (10), 1469-1479.
57. Lacerda, V. D.; Lopez-Sotelo, J. B.; Correa-Guimaraes, A.; Hernandez-Navarro, S.; Sanchez-Bascones, M.; Navas-Gracia, L. M.; Martin-Ramos, P.; Martin-Gil, J., Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management* **2015**, *155*, 67-76.
58. Li, J.; Ng, D. H. L.; Song, P.; Kong, C.; Song, Y.; Yang, P., Preparation and characterization of high-surface-area activated carbon fibers from silkworm cocoon waste for congo red adsorption. *Biomass Bioenerg.* **2015**, *75*, 189-200.
59. Srinivasan, K.; Hema, M., Nickel Removal from Wastewater by using Activated carbon prepared from Agro Industrial Wastes. *Res. J. Chem. Environ.* **2009**, *13* (3), 54-65.

60. Abdel-Ghani, N. T.; El-Chaghaby, G. A.; Zahran, E. M., Pentachlorophenol (PCP) adsorption from aqueous solution by activated carbons prepared from corn wastes. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12* (1), 211-222.
61. Foo, K. Y.; Hameed, B. H., Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating. *Bioresource Technology* **2012**, *111*, 425-432.
62. Hesas, R. H.; Arami-Niya, A.; Daud, W. M. A. W.; Sahu, J. N., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Apple Waste by Microwave-Assisted Phosphoric Acid Activation: Application in Methylene Blue Adsorption. *BioResources* **2013**, *8* (2), 2950-2966.
63. Brum, S. S.; Bianchi, M. L.; Silva, V. L. d.; Gonçalves, M.; Luiz, M. C. G. e.; Oliveira, C. A. d., Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café *Química Nova* **2008**, *31*, 1048-1052.
64. <http://apps.webofknowledge.com> (acesso em 22/05/2015).
65. Pereira, R. G.; Veloso, C. M.; Silva, N. M. d.; Sousa, L. F. d.; Bonomo, R. C. F.; Souza, A. O. d.; Souza, M. O. d. G.; Fontan, R. d. C. I., Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H₃PO₄ and ZnCl₂ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology* **2014**, *126*, 476-486.
66. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309-319.
67. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73* (1), 373-380.
68. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603-619.
69. Rouquerol, J.; Rouquerol, F., 4 - Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. In *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, Maurin, F. R. R. S. W. S. L., Ed. Academic Press: Oxford, 2014; pp 105-158.
70. Wang, Z.-M.; Kanoh, H.; Kaneko, K.; Lu, G. Q.; Do, D., Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. *Carbon* **2002**, *40* (8), 1231-1239.
71. Sing, K. S. W., IUPAC Technical Reports and Recommendations - Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). *Pure and Applied Chemistry* **1982**, *54* (11), 2201-2218.
72. Hidayat, A.; Wijaya, K.; Hinode, H.; Budiman, A., Comparison of Activated Carbons Prepared from Indonesian Forest and Agricultural Residues. *Asian Journal of Chemistry* **2013**, *25* (3), 1569-1575.

73. Herawan, S. G.; Hadi, M. S.; Ayob, M. R.; Putra, A., Characterization of Activated Carbons from Oil-Palm Shell by CO₂ Activation with No Holding Carbonization Temperature. *The Scientific World Journal* **2013**, 2013, 6.
74. Hsi, H. C.; Horng, R. S.; Pan, T. A.; Lee, S. K., Preparation of activated carbons from raw and biotreated agricultural residues for removal of volatile organic compounds. *Journal of the Air & Waste Management Association* **2011**, 61 (5), 543-51.
75. Marsh, H.; Reinoso, F. R., SEM and TEM Images of Structures in Activated Carbons. In *Handbound, Activated Carbon*, ELSEVIER: 2006; p 366.
76. Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda-Escribano, A., Porous Carbons in Adsorption and Catalysis. In *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Nalwa, H. S., Ed. Academic Press: Burlington, 2001; pp 309-355.
77. Daud, W. M. A. W.; Houshamnd, A. H., Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon Review. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2010**, 19, 267-279.
78. Durán-Valle, C. J., Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons. In *Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, Montoya, V. H., Ed. InTech: Rijeka, Croatia, 2012; p 37.
79. Mochida, I.; Yoon, S.-H.; Qiao, W., Catalysts in syntheses of carbon and carbon precursors. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, 1059-1073.
80. Abdullah, S. S.; Yusup, S.; Ahmad, M. M.; A. Ramli, L. I., Thermogravimetry Study on Pyrolysis of Various Lignocellulosic Biomass for Potential Hydrogen Production *International Journal of Chemical and Biological Engineer* **2010**, 3:3, 137.
81. Wang, B.; Zhang, Y.; Shi, L.; Li, J.; Guo, Z., Advances in the theory of superhydrophobic surfaces. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (38), 20112-20127.
82. Modin, H.; Persson, K. M.; Andersson, A.; van Praagh, M., Removal of metals from landfill leachate by sorption to activated carbon, bone meal and iron fines. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 189 (3), 749-754.
83. Patel, S.; Han, J.; Gao, W., Sorption of 17 β -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2015**, 3 (3), 1562-1569.
84. Puziy, A. M.; Poddubnaya, O. I.; Martínez-Alonso, A.; Suárez-García, F.; Tascón, J. M. D., Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon* **2002**, 40 (9), 1493-1505.
85. Oliver, T. M.; Jugoslav, K.; Aleksandar, P.; Nikola, D., Synthetic activated carbons for the removal of hydrogen cyanide from air. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2005**, 44 (11), 1181-1187.
86. Política Nacional de Resíduos Sólidos - Decreto nº 7.404 de dezembro de 2010. disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Decreto/D7404.htm (acesso em 25/06/2015).

87. Mohamed, A. R.; Mohammadi, M.; Darzi, G. N., Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, *14* (6), 1591-1599.
88. Ribas, M. C.; Adebayo, M. A.; Prola, L. D. T.; Lima, E. C.; Cataluña, R.; Feris, L. A.; Puchana-Rosero, M. J.; Machado, F. M.; Pavan, F. A.; Calvete, T., 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* (0), 315-326.
89. Alhamed, Y. A., Activated Carbon from Dates' Stone by ZnCl₂ Activation *JKAU: Eng. Sci.* **2006**, *17* (2), 75.
90. Foo, K. Y.; Hameed, B. H., Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35* (7), 3257-3261.
91. Tongpoothorn, W.; Sriuttha, M.; Homchan, P.; Chanthai, S.; Ruangviriyachai, C., Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design* **2011**, *89* (3), 335-340.
92. Vargas, A. M. M.; Cazetta, A. L.; Garcia, C. A.; Moraes, J. C. G.; Nogami, E. M.; Lenzi, E.; Costa, W. F.; Almeida, V. C., Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92* 178-184.
93. Marsh, H.; Reinoso, F. R., Activation Processes (Thermal or Physical). In *Hardbound, Activated Carbon*, ELSEVIER: 2006; p 243.
94. Khalili, N. R.; Campbell, M.; Sandi, G.; Golaś, J., Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon* **2000**, *38* (14), 1905-1915.
95. Marsh, H.; Reinoso, F. R., Activation Processes (Chemical). In *Hardbound, Activated Carbon*, ELSEVIER: 2006; p 322.
96. Guo, J.; Lua, A. C., Adsorption of sulfur dioxide onto activated carbons prepared from oil-palm shells impregnated with potassium hydroxide. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2000**, *75* (11), 971-976.
97. dos Santos, D.; Adebayo, M.; de Fátima Pinheiro Pereira, S.; Prola, L.; Cataluña, R.; Lima, E.; Saucier, C.; Gally, C.; Machado, F., New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Korean J. Chem. Eng.* **2014**, *31* (8), 1470-1479.
98. Atkins, P.; Paula, J. d., *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC: 2004; Vol. 3, p 279.
99. Bergmann, C. P.; Machado, F. M.; Lima, É. C., Introduction. In *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications: Carbon Nanostructures*, Bergmann, C. P.; Machado, F. M., Eds. Springer International Publishing Switzerland, 2015.

100. Atkins, P.; Jones, L., *Princípios de Química: questionamento a vida moderna e o meio ambiente* 3^o edição ed.; Porto Alegre, Bookman: 2006; p 968.
101. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; West, D. M., *Fundamentos de Química Analítica*. Pioneira Thomson Learning: São Paulo, 2006.
102. Martinez, C. R.; Iverson, B. L., Rethinking the term "pi-stacking". *Chemical Science* **2012**, *3* (7), 2191-2201.
103. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., The nature of pi-pi interactions. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (14), 5525-5534.
104. Pan, B.; Lin, D.; Mashayekhi, H.; Xing, B., Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42* (15), 5480-5485.
105. Matthews, R. P.; Welton, T.; Hunt, P. A., Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (7), 3238-3253.
106. Tiekink, E. R. T.; Zukerman-Schpector, J., *The Importance of pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering* Wiley-Black Well: 2012.
107. Schwarzenbach, R. P.; Escher, B. I.; Fenner, K.; Hofstetter, T. B.; Johnson, C. A.; von Gunten, U.; Wehrli, B., The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* **2006**, *313* (5790), 1072-1077.
108. McConnell, L. L.; Sparling, D. W., *Emerging Contaminants and Their Potential Effects on Amphibians and Reptiles*. 2010; p 487-509.
109. Agueera, A.; Martinez Bueno, M. J.; Fernandez-Alba, A. R., New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20* (6), 3496-3515.
110. Bila, D. M.; Dezotti, M., Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Quimica Nova* **2007**, *30*, 651-666.
111. Grover, D. P.; Zhou, J. L.; Frickers, P. E.; Readman, J. W., Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185* (2-3), 1005-1011.
112. Zaib, Q.; Khan, I. A.; Saleh, N. B.; Flora, J. R. V.; Park, Y.-G.; Yoon, Y., Removal of Bisphenol A and 17 beta-Estradiol by Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution: Adsorption and Molecular Modeling. *Water Air and Soil Pollution* **2012**, *223* (6), 3281-3293.
113. Fatta-Kassinos, D.; Michael, C., Wastewater reuse applications and contaminants of emerging concern. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20* (6), 3493-3495.
114. Ghiselli, G.; Jardim, W. F., Endocrine disruptors in the environment. *Quimica Nova* **2007**, *30* (3), 695-706.

115. Perron, M. M.; Burgess, R. M.; Suuberg, E. M.; Cantwell, M. G.; Pennell, K. G., Performance of passive samplers for monitoring estuarine water column concentrations: 2. Emerging contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2013**, *32* (10), 2190-2196.
116. Ying, G.-G.; Kookana, R. S.; Ru, Y.-J., Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International* **2002**, *28* (6), 545-551.
117. Lai, K. M.; Johnson, K. L.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N., Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34* (18), 3890-3894.
118. Harrison, P. T. C.; Holmes, P.; Humfrey, C. D. N., Reproductive health in humans and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? *Science of the Total Environment* **1997**, *205* (2-3), 97-106.
119. Joseph, L.; Boateng, L. K.; Flora, J. R. V.; Park, Y. G.; Son, A.; Badawy, M.; Yoon, Y., Removal of bisphenol A and 17 alpha-ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. *Separation and Purification Technology* **2013**, *107*, 37-47.
120. Sodre, F. F.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F., Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. *Water Air and Soil Pollution* **2010**, *206* (1-4), 57-67.
121. Lintelmann, J.; Katayama, A.; Kurihara, N.; Shore, L.; Wenzel, A., Endocrine disruptors in the environment - (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2003**, *75* (5), 631-681.
122. Nghiem, L. D.; Schafer, A. I.; Elimelech, M., Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: Measurement, modeling, and mechanisms. *Environmental Science & Technology* **2004**, *38* (6), 1888-1896.
123. Solé, M.; Raldua, D.; Barceló, D.; Porte, C., Long-term exposure effects in vitellogenin, sex hormones, and biotransformation enzymes in female carp in relation to a sewage treatment works. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2003**, *56* (3), 373-380.
124. Allen, E.; Doisy, E. A., An ovarian hormone: Preliminary report on its localization, extraction and partial purification, and action in test animals. *Journal of the American Medical Association* **1923**, *81* (10), 819-821.
125. Dodds, E. C.; Goldberg, L.; Lawson, W.; Robinson, R., O Estrogenic activity of certain synthetic compounds. *Nature* **1938**, *141*, 247-248
126. Huggins, C., Endocrine-induced regression of cancers. *Science* **1967**, *156* (3778), 1050-1054.
127. Lacassagne, A., Endocrine factors concerned in the genesis of experimental mammary carcinoma. *J Endocrinol* **1955**, *13* (1), IX-XVIII.
128. Soto, A. M.; Sonnenschein, C., Environmental causes of cancer: endocrine disruptors as carcinogens. *Nature Reviews Endocrinology* **2010**, *6*, 363-370

129. Guillette, L. J.; Gross, T. S.; Masson, G. R.; Matter, J. M.; Percival, H. F.; Woodward, A. R., Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex-hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. *Environmental Health Perspectives* **1994**, *102* (8), 680-688.
130. Guillette, L. J.; Pickford, D. B.; Crain, D. A.; Rooney, A. A.; Percival, H. F., Reduction in penis size and plasma testosterone concentrations in juvenile alligators living in a contaminated environment. *General and Comparative Endocrinology* **1996**, *101* (1), 32-42.
131. Braga, F. G.; Pinto, S.; Antunes, M. C. G., Comparative study of 17 beta-estradiol removal from aqueous solutions using pine bark and almond shell as adsorbents. *Microchimica Acta* **2011**, *173* (1-2), 111-117.
132. Halden, R. U., Introduction to Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations. In *Contaminants of Emerging Concern in the Environment: Ecological and Human Health Considerations*, Halden, R. U., Ed. 2010; Vol. 1048, pp 1-6.
133. Rodrigues, P.; Reis-Henriques, M. A.; Campos, J.; Santos, M. M., Urogenital papilla feminization in male *Pomatoschistus minutus* from two estuaries in northwestern Iberian Peninsula. *Marine Environmental Research* **2006**, *62*, Supplement 1 (0), S258-S262.
134. Oehlmann, J.; Schulte-Oehlmann, U.; Tillmann, M.; Markert, B., Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. *Ecotoxicology* **2000**, *9*, 383-397.
135. Johnson, A. C.; Belfroid, A.; Di Corcia, A., Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of The Total Environment* **2000**, *256* (2-3), 163-173.
136. Jardim, W. F.; Montagner, C. C.; Pescara, I. C.; Umbuzeiro, G. A.; Di Dea Bergamasco, A. M.; Eldridge, M. L.; Sodr , F. F., An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Separation and Purification Technology* **2012**, *84*, 3-8.
137. Carlsen, E.; Giwercman, A.; Keiding, N.; Skakkebaek, N. E., Evidence for Decreasing Quality of Semen During Past 50 Years. *Br. Med. J.* **1992**, *305* (6854), 609-613.
138. Torres, J. P. M.; Malm, O.; Vieira, E. D. R.; Japenga, J.; Koopmans, G. F., *Cadernos de Saúde Pública* **2002**, *18*, 477.
139. Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R. D.; Servos, M., Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment* **1999**, *225* (1-2), 81-90.
140. Beausse, J., Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2004**, *23* (10-11), 753-761.
141. Peterson, E. W.; Davis, R. K.; Orndorff, H. A., 17 β -Estradiol as an Indicator of Animal Waste Contamination in Mantled Karst Aquifers. *J. Environ. Qual.* **2000**, *29* (3), 826-834.

142. Baccar, R.; Sarrà, M.; Bouzid, J.; Feki, M.; Blánquez, P., Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 211-212, 310-317.
143. Monsalvo, V.; Mohedano, A.; Rodriguez, J., Activated carbons from sewage sludge Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination* **2011**, 277 (1-3), 377-382.
144. 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.
145. Delgado, L. F.; Charles, P.; Glucina, K.; Morlay, C., The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review. *Science of the Total Environment* **2012**, 435, 509-525.
146. Li, Z. T.; Dvorak, B.; Li, X., Removing 17 beta-estradiol from drinking water in a biologically active carbon (BAC) reactor modified from a granular activated carbon (GAC) reactor. *Water Research* **2012**, 46 (9), 2828-2836.
147. Kumar, A. K.; Mohan, S. V., Removal of natural and synthetic endocrine disrupting estrogens by multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as adsorbent: Kinetic and mechanistic evaluation. *Separation and Purification Technology* **2012**, 87, 22-30.
148. Joseph, L.; Zaib, Q.; Khan, I. A.; Berge, N. D.; Park, Y.-G.; Saleh, N. B.; Yoon, Y., Removal of bisphenol A and 17 alpha-ethinyl estradiol from landfill leachate using single-walled carbon nanotubes. *Water Research* **2011**, 45 (13), 4056-4068.
149. Xu, Q.; Wu, S.-Y.; Wang, M.; Yin, X.-Y.; Wen, Z.-Y.; Ge, W.-N.; Gu, Z.-Z., Electrospun Nylon6 Nanofibrous Membrane as SPE Adsorbent for the Enrichment and Determination of Three Estrogens in Environmental Water Samples. *Chromatographia* **2010**, 71 (5-6), 487-492.
150. Li, J.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Wei, Q.; Sun, S.; Zhao, C., Polyethersulfone nanofibers for the removal of endocrine disruptors. *Desalination and Water Treatment* **2011**, 29 (1-3), 158-163.
151. Purceno, A. D.; Teixeira, A. P. C.; Souza, N. J. d.; Fernandez-Outon, L. E.; Ardisson, J. D.; Lago, R. M., Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynilestradiol. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 379 (1), 84-88.
152. Ioannidou, O. A.; Zabaniotou, A. A.; Stavropoulos, G. G.; Islam, M. A.; Albanis, T. A., Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption. *Chemosphere* **2010**, 80 (11), 1328-1336.
153. Gökçe, C. E.; Arayıcı, S., Adsorption of 17 β -estradiol and estrone by activated carbon derived from sewage sludge. *Desalination and Water Treatment* **2015**, 1-12.

154. Oliveira, A. A. S.; Teixeira, I. F.; Ribeiro, L. P.; Tristao, J. C.; Dias, A.; Lago, R. M., Magnetic Amphiphilic Composites Based on Carbon Nanotubes and Nanofibers Grown on an Inorganic Matrix: Effect on Water-Oil Interfaces. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21* (12), 2184-2188.
155. Heo, J.; Flora, J. R. V.; Her, N.; Park, Y.-G.; Cho, J.; Son, A.; Yoon, Y., Removal of bisphenol A and 17 beta-estradiol in single walled carbon nanotubes-ultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems. *Separation and Purification Technology* **2012**, *90*, 39-52.
156. Joseph, L.; Heo, J.; Park, Y.-G.; Flora, J. R. V.; Yoon, Y., Adsorption of bisphenol A and 17 alpha-ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water. *Desalination* **2011**, *281*, 68-74.
157. Choi, K. J.; Kim, S. G.; Kim, C. W.; Kim, S. H., Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere* **2005**, *58* (11), 1535-1545.
158. Yoon, Y. M.; Westerhoff, P.; Snyder, S. A.; Esparza, M., HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethinyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research* **2003**, *37* (14), 3530-3537.
159. Clara, M.; Strenn, B.; Saracevic, E.; Kreuzinger, N., Adsorption of bisphenol-A, 17 beta-estradiol and 17 alpha-ethinylestradiol to sewage sludge. *Chemosphere* **2004**, *56* (9), 843-851.
160. Zhou, Y.; Chen, L.; Lu, P.; Tang, X.; Lu, J., Removal of bisphenol A from aqueous solution using modified fibric peat as a novel biosorbent. *Separation and Purification Technology* **2011**, *81* (2), 184-190.
161. Kimura, Y.; Yamamoto, M.; Shimazaki, R.; Kashiwada, A.; Matsuda, K.; Yamada, K., Use of chitosan for removal of bisphenol a from aqueous solutions through quinone oxidation by polyphenol oxidase. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124* (1), 796-804.
162. Yu, C.; Gou, L.; Zhou, X.; Bao, N.; Gu, H., Chitosan-Fe₃O₄ nanocomposite based electrochemical sensors for the determination of bisphenol A. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (25), 9056-9063.
163. Zhang, Y. P.; Zhou, J. L., Removal of estrone and 17 beta-estradiol from water by adsorption. *Water Research* **2005**, *39* (16), 3991-4003.
164. Fukuhara, T.; Iwasaki, S.; Kawashima, M.; Shinohara, O.; Abe, I., Adsorbability of estrone and 17 beta-estradiol in water onto activated carbon. *Water Research* **2006**, *40* (2), 241-248.
165. Park, C.; Fang, Y.; Murthy, S. N.; Novak, J. T., Effects of flocc aluminum on activated sludge characteristics and removal of 17-alpha-ethinylestradiol in wastewater systems. *Water Research* **2010**, *44* (5), 1335-1340.
166. Kumar, A. K.; Mohan, S. V.; Sarma, P. N., Sorptive removal of endocrine-disruptive compound (estriol, E3) from aqueous phase by batch and column studies: Kinetic and mechanistic evaluation. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164* (2-3), 820-828.

167. Queiroz, S. C. N.; Collins, C. H.; Jardim, I. C. S. F., Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. *Química Nova* **2001**, *24*, 68-76.
168. Lanças, F. M., *Extração em Fase Sólida (SPE)*. São Carlos, SP, 2004.
169. Herrero Latorre, C.; Álvarez Méndez, J.; Barciela García, J.; García Martín, S.; Peña Crecente, R. M., Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review. *Analytica Chimica Acta* **2012**, *749*, 16-35.
170. Asensio-Ramos, M.; Hernández-Borges, J.; Borges-Miquel, T. M.; Rodríguez-Delgado, M. A., Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbents of pesticides from agricultural, ornamental and forestal soils. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *647* (2), 167-176.
171. Cai, Y.; Jiang, G.; Liu, J.; Zhou, Q., Multiwalled Carbon Nanotubes as a Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Determination of Bisphenol A, 4-n-Nonylphenol, and 4-tert-Octylphenol. *Analytical Chemistry* **2003**, *75* (10), 2517-2521.
172. Jiménez, J. J., Determination of aminopolycarboxylic acids in river water by solid-phase extraction on activated charcoal cartridges and gas chromatography with mass spectrometric detection. Method performance characteristics and estimation of the uncertainty. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *770*, 94-102.
173. Harris, D. C., *Qualitative chemical analysis*. 5^a ed.; W. H. Freeman and Company, New York: 1948.
174. Lakowicz, J. R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. Library of Congress Cataloging in Publication Data: Plenum Press, New York, 1983.
175. Lima, D. L. D.; Calisto, V.; Esteves, V. I., Adsorption behavior of 17 α -ethynylestradiol onto soils followed by fluorescence spectral deconvolution. *Chemosphere* **2011**, *84* (8), 1072-1078.
176. Brito, N. M.; Junior, O. P. D. A.; Polese, L.; Ribeiro, M. L., Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão. Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, 2003; Vol. 13.
177. Sodré, F. F.; Montagner, C. C.; Locatelli, M. A. F.; Jardim, W. F., Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em  guas Superficiais da Região de Campinas, SP, Brasil. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology* **2007**, *2*, 187-196.
178. Sodré, F. F.; Pescara, I. C.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F., Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal* **2010**, *96* (1), 92-98.
179. de Alda, M. J. L.; Barcelo, D., Determination of steroid sex hormones and related synthetic compounds considered as endocrine disrupters in water by liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **2000**, *892* (1-2), 391-406.

180. 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.
181. Weber, W. J.; Morris, J. C. J., Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers* **1963**, *89*, 31-59.
182. Liu, Y.; Liu, Y., Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology* **2008**, *61* (3), 229-242.
183. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces de Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
184. Freundlich, H., Uber die adsorption in losungen Adsorption in solution Zeitschrift für Physikalische Chemie, *57*. **1906**.
185. Sips, R., On the structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* **1948**, *16* (5), 490-495.
186. 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*, Bergmann, C. P.; Machado, F. M., Eds. Springer International Publishing Switzerland: 2015.
187. 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**, *2014*, 6.
188. 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.
189. 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.
190. Thompson, M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R., Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation oh Methods of Analysis (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74* (5), 835-855.
191. Carvalho, M. L.; Souza, J. R.; Zúñiga, U. F. R.; Suarez, C. A. G.; Rodrigues, D. S.; Giordano, R. C.; Giordano, R. L. C., Kinetic study of the enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2013**, *30*, 437-447.
192. Tarley, C. R. T.; Arruda, M. A. Z., Biosorption of heavy metals using rice milling by-products: Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere* **2004**, *54*, 987-995.

193. Gomes, B. L.; Martelli, F. H.; Silva, W. T. L. d., Caracterização Físico-Química e Morfológica de Biomassa de Capim elefante, Capim-Mombaça, Brachiaria, Sorgo-Embrapa e Bagaço de Cana-de-Açúcar. III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management. São Pedro, SP., 2013.
194. Guo, J.; Lua, A. C., Textural and chemical properties of adsorbent prepared from palm shell by phosphoric acid activation. *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *80*, 114-119.
195. Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Pinto, I. S.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Pinto, R. B.; Alencar, W. S.; Pereira, S. F. P., Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management* **2011**, *92* (4), 1237-1247.
196. Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Macedo, T. R.; Airoidi, C., A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *181* (1-3), 366-374.
197. Fernandes, A. N.; Giovanela, M.; Almeida, C. A. P.; Esteves, V. I.; Sierra, M. M. D.; Grassi, M. T., Remoção dos hormônios 17beta-estradiol e 17afla-etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Química Nova* **2011**, *34* (9), 1526-1533.
198. McKay, G.; Otterburn, M. S.; Sweeney, A. G., The removal of colour from effluent using various adsorbents - III. Silica: Rate processes. *Water Research* **1980**, *14* (1), 15-20.
199. Vaghetti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; Cardoso, N. F.; Martins, B.; Calvete, T., Pecan Nutshell as Biosorbent to Remove Toxic Metals from Aqueous Solution. *Separation Science and Technology* **2009**, *44* (3), 615-644.
200. Vaghetti, J. C. P.; Lima, E. C.; Royer, B.; da Cunha, B. M.; Cardoso, N. F.; Brasil, J. L.; Dias, S. L. P., Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *162* (1), 270-280.
201. Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; Calvete, T.; Veses, R. C., Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164* (2-3), 1213-1222.
202. Djilani, C.; Zaghoudi, R.; Modarressi, A.; Rogalski, M.; Djazi, F.; Lallam, A., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *189*, 203-212.
203. Nasri, N. S.; Zaini, M. A. A.; Mohsin, R.; Dadum, H. U.; Musa, A. M., Synthesis and Characterization of Bio-Based Porous Carbons by Two Step Physical Activation with CO₂. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)* **2014**, *68*:5, 5-9.
204. Anasthas, H. M.; Gaikar, V. G., Adsorption of acetic acid on ion-exchange resins in non-aqueous conditions. *Reactive & Functional Polymers* **2001**, *47* (1), 23-35.

205. Liu, X.; Li, H.; Xu, Z.; Peng, J.; Zhu, S.; Zhang, H., Development of hyperbranched polymers with non-covalent interactions for extraction and determination of aflatoxins in cereal samples. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *797*, 40-49.
206. Pacula, A.; Nowak, P.; Makowski, W.; Socha, R. P., The influence of layered double hydroxide composition on the morphology, porosity and capacitive properties of nitrogen-doped carbon materials prepared via chemical vapor deposition. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *201*, 1-9.
207. Chen, W.-H.; Kuo, P.-C., A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy* **2010**, *35* (6), 2580-2586.
208. Vega, E.; Sánchez-Polo, M.; Gonzalez-Olmos, R.; Martin, M. J., Adsorption of odorous sulfur compounds onto activated carbons modified by gamma irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *457*, 78-85.
209. Moreno-Castilla, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon* **2004**, *42* (1), 83-94.
210. Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Ruiz, V. S. O.; Macedo, T. R.; Airoidi, C., Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *336* (2), 398-405.
211. Wang, Y.; Wang, E.; Wu, Z.; Li, H.; Zhu, Z.; Zhu, X.; Dong, Y., Synthesis of chitosan molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of methandrostenolone. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *101* (0), 517-523.
212. Wei, Y.; Chen, X.; Yang, S.-C.; Lv, Q.-H.; Ye, F.-G.; Zhao, S.-L., Preparation and Characterization of Polymer Solid-phase Extraction Monolith Immobilized Metal Affinity Ligands. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2014**, *42* (4), 495-500.
213. Tian, M.; Qiao, J.; Row, K. H., Facile Preparation of an Ionic Liquid Composite Mesoporous Polymer as a Solid Phase Extraction Adsorbent for the Separation and Purification of Flavonoids from *Chamaecyparis obtusa*. *Analytical Letters* **2013**, *46* (9), 1331-1341.
214. Constantin, B., *Carbon Nanotubes as a New Solid Phase Extraction Sorbent for Analysis of Environmental Pollutants*. 2010.
215. Ravelo-Pérez, L. M.; Herrera-Herrera, A. V.; Hernández-Borges, J.; Rodríguez-Delgado, M. Á., Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217* (16), 2618-2641.
216. Liang, P.; Liu, Y.; Guo, L.; Zeng, J.; Lu, H., Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2004**, *19* (11), 1489-1492.
217. Guillarduci, V. V. d. S.; Mesquita, J. P. d.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. d. F., Adsorção de Fenol Sobre Carvão Ativado em Meio Alcalino. *Química Nova* **2006**, *29* (6), 1226-1232.

218. Dean, J. R.; Butler, O.; Fisher, A.; Garden, L. M.; Cresser, M. S.; Watkins, P.; Cave, M., Atomic spectrometry update - Environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1998**, *13* (2), 1R-56R.
219. Kueseng, P.; Thammakhet, C.; Thavarungkul, P.; Kanatharana, P., Multiwalled carbon nanotubes/cryogel composite, a new sorbent for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. *Microchemical Journal* **2010**, *96* (2), 317-323.
220. Pessoa, G. d. P.; Santos, A. B. d.; Souza, N. C. d.; Alves, J. A. C.; Nascimento, R. F. d., Desenvolvimento de metodologia para avaliar remoção de estrogênios em estações de tratamento de esgotos. *Quimica Nova* **2012**, *35*, 968-973.
221. Pessoa, G. P.; de Souza, N. C.; Vidal, C. B.; Alves, J. A. C.; Firmino, P. I. M.; Nascimento, R. F.; dos Santos, A. B., Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* **2014**, *490* (0), 288-295.
222. SPE Oasis. disponível em http://www.waters.com/waters/pt_BR/Oasis-Sample-Extraction-Products/nav.htm?locale=pt_BR&cid=513209 (acesso em 01/08/2015).