

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
BACHARELADO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS COM ÊNFASE EM BIOLOGIA
MARINHA E COSTEIRA**

THAYSE FREITAS SILVEIRA

**BIOMASSA DE MUSGO *Sphagnum perichaetiale* Hampe (SPHAGNACEAE,
BRYOPHYTA) APLICADA À REMOÇÃO DO HORMÔNIO SINTÉTICO
17 α -ETINILESTRADIOL**

**OSÓRIO
2021**

THAYSE FREITAS SILVEIRA

**BIOMASSA DE MUSGO *Sphagnum perichaetiale* Hampe (SPHAGNACEAE,
BRYOPHYTA) APLICADA À REMOÇÃO DO HORMÔNIO SINTÉTICO
17 α -ETINILESTRADIOL**

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas com ênfase em Biologia Marinha e Costeira na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, em convênio com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Dra. Juçara Bordin

Supervisora: Dra. Cacinele Mariana da Rocha

**OSÓRIO
2021**

Catálogo de publicação na fonte (CIP)

S587b Silveira, Thayse Freitas

Biomassa de musgo *Sphagnum perichaetiale* Hampe (*Sphagnaceae*, *Bryophyta*) aplicada à remoção do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol/
Thayse Freitas Silveira. – Osório, 2021.

37 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso de Ciências Biológicas: ênfase em Biologia Marinha e Costeira (Bacharelado), Unidade em Osório, 2021.

Orientadora: Prof.^a Dra. Juçara Bordin

Supervisora: Dra. Cacinele Mariana da Rocha

1. Biossorção. 2. Briófitas. 3. Poluentes Orgânicos. 4. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). I. Bordin, Juçara. II. Curso de Ciências Biológicas: ênfase em Biologia Marinha e Costeira (Bacharelado), Unidade em Osório, 2021. III. Título.

THAYSE FREITAS SILVEIRA

**BIOMASSA DE MUSGO *Sphagnum perichaetiale* HAMPE (SPHAGNACEAE,
BRYOPHYTA) APLICADA À REMOÇÃO DO HORMÔNIO SINTÉTICO
17 α -ETINILESTRADIOL**

Monografia apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas com ênfase em Biologia Marinha e Costeira na Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, em convênio com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Dra. Juçara Bordin

Supervisora: Dra. Cacinele Mariana da Rocha

Aprovada em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Daiana Maffessoni
Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr.^a Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr.^a Ester Wolff Loitzenbauer
Coordenadora da atividade
Trabalho de conclusão II

**OSÓRIO
2021**

AGRADECIMENTOS

A mudança repentina neste caminhar fez a rotina diária da *Biomar* ser guardada mais cedo no coração. Escrevo estes agradecimentos com a despedida já vivida, sem aviso prévio. A saudade é gigantesca, mas os motivos pra agradecer são ainda maiores.

Nessa travessia de tempos difíceis, agradeço pela saúde para chegar até aqui e a aura divina que protege e ilumina meu caminho.

Ao longo da minha trajetória acadêmica sempre tive a sorte de estar rodeada de mulheres inspiradoras. Durante a execução deste trabalho não foi diferente. Agradeço às minhas orientadoras, Juçara e Cacinele, pela confiança e por todas as oportunidades oferecidas a mim. Obrigada pelo carinho, apoio, incentivo, amizade e por todo conhecimento partilhado dentro e fora da academia. Vocês me ensinam muito, especialmente por serem quem são! Por compartilhar com amor e por sempre me motivar a ir além, agradeço à minha amiga e irmã-científica, Therrése. Obrigada pelo companheirismo e por se fazer presente em cada pedacinho da construção deste trabalho. Porém, muito além disso, agradeço por todas as linhas da vida que nos conectam e que fazem da nossa parceria múltipla e singular. Sem dúvida alguma, trilhar essa experiência com vocês três ao meu lado foi o que tornou tudo possível. Nosso grupo de pesquisa é um dos meus maiores orgulhos!

Os laboratórios desde sempre têm meu coração. Mas, o Laboratório de Águas Superficiais e Subterrâneas (LASS) é muito amor! Desde o primeiro semestre da faculdade o LASS foi minha casa. Lá a paixão pelo que se faz é combustível e o fazer ciência por mãos exclusivamente femininas, é sem dúvidas, o que proporciona uma atmosfera única e especial. Serei eternamente grata por todos os momentos vividos (das inúmeras análises até os momentos de terapia coletiva) e por toda evolução, pessoal e profissional, que foi agregada ao meu ser durante os anos de convívio diário.

A graduação nos permite viver momentos inesquecíveis. Cada pessoa que passa, marca essa fase deixando um pouco de si e levando um pouco de nós. Agradeço a todos os colegas e amigos com quem tive a oportunidade de dividir essa caminhada, especialmente a eles que tornaram

tudo mais fácil, divertido e memorável: Bárbara da Rosa, Diogo Moraes, Júlia Ribeiro, Juliana Stein e Thamara Moreira. Obrigada por tudo!

Agradeço à UERGS e à UFRGS, e principalmente ao convênio entre estas universidades, afinal foi devido a sua existência que pude viver experiências plurais e transformadoras. Ao privilégio de ter acesso a um ensino público, gratuito e de qualidade e a todos os docentes que fazem o Curso de Biologia Marinha acontecer: muito obrigada! Agradeço em especial à professora Daiana Maffessoni, por quem tive o prazer de ser orientada em outros projetos de pesquisa e extensão ao longo da graduação, os quais contribuíram muito para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional. Muito obrigada prof.^a, por todas as trocas, oportunidades e incentivos.

Aos meus amores e minha família: como eu agradeço por ter vocês comigo. Meu parceiro de vida, companheiro, amor e amigo, Alex, agradeço por tudo e por tanto. Obrigada por cuidar de mim, de nós e do nosso lar com tanto carinho e dedicação. Por ser suporte e por incansavelmente me apoiar e me mostrar que eu posso sim, tudo que eu quiser. Tu alegre e ilumina os meus dias. Aos meus filhos de quatro patas, Dora e Pepi, agradeço por todos os lambeijos e por me fazerem sentir, genuinamente, a pessoa mais amada do mundo. Aos meus pais, Marlene e Eloy, que são a base de tudo, que me ensinaram sobre comprometimento, determinação e humildade e que nunca mediram esforços para que eu alcançasse meus objetivos: vocês são tudo pra mim. À minha irmã, Raquel, agradeço por mudar minha forma de ver o mundo desde a sua chegada e por ser a pessoa com quem sei que posso sempre contar. À minha dinda, Itauana Morgenstern, agradeço por me inspirar desde que me conheço por gente, por ser fonte da minha admiração mais bonita e, com certeza, a pessoa responsável por despertar em mim sede de conhecimento.

Por fim, agradeço as instituições parceiras: Universidade Federal do Rio Grande na figura do professor Fábio Ferreira Gonçalves e da pesquisadora Marcia Helena Scherer Kurz e Universidade Federal do Pampa na figura da professora Gabriela Silveira da Rosa. Agradeço ainda, ao Conselho Nacional Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo fomento destinado a este projeto. Obrigada por tornarem possível a execução deste trabalho.

“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive”.

Fernando Pessoa, Odes de Ricardo Reis. Lisboa: Ática. 1946 (imp.1994). p. 148.

RESUMO

Responsáveis por crescente desequilíbrio ambiental, os contaminantes de preocupação emergente (CPE) são encontrados no ambiente em concentrações da ordem de nano e micrograma por litro, as quais, apesar de baixas, apresentam risco potencial para saúde humana e para os ecossistemas. Os CPE abrangem uma vasta gama de componentes como, fármacos, produtos de higiene e uso pessoal, hormônios, entre outros. Estes micropoluentes possuem ocorrência relatada em águas superficiais, residuais, águas subterrâneas e na água potável. Essa ocorrência generalizada se deve ao fato de que, além da persistência e introdução contínua, atualmente, as estações convencionais de tratamento de água e esgoto não são capazes de remover completamente os CPE. Dentre os inúmeros CPE, o 17α -etinilestradiol tem sido apontado como o principal composto responsável por provocar alterações endócrinas em organismos aquáticos e está entre os principais CPE encontrados em corpos hídricos e no esgoto bruto ou tratado. Neste sentido, fica evidente a necessidade de tratamento dos CPE por tecnologias alternativas. A bioissorção representa uma alternativa promissora aos métodos convencionais, sendo uma técnica ecológica, econômica e eficiente para o tratamento de água. Considerando isso, o presente estudo se propôs a avaliar o potencial do musgo *Sphagnum perichaetiale* Hampe, sob as formas de biomassas úmida e seca, na remoção do hormônio sintético 17α -etinilestradiol em amostras aquosas sintéticas visando à aplicabilidade da técnica no tratamento de águas residuais e naturais. Os espécimes foram coletados, cultivados e mantidos em temperatura ambiente com luz natural. Os experimentos foram conduzidos com a biomassa úmida em diferentes quantidades (10 g e 20 g) e a biomassa seca (1 g) em diferentes granulometrias (granulometria 1 = $0,124 \text{ mm} < \text{diâmetro de poro} < 0,053 \text{ mm}$; granulometria 2 = $0,248 \text{ mm} < \text{diâmetro de poro} < 0,053 \text{ mm}$). Foram confeccionados três tratamentos de exposição ao 17α -etinilestradiol: tratamento 1 = $250 \mu\text{g L}^{-1}$; tratamento 2 = $500 \mu\text{g L}^{-1}$; tratamento 3 = $2500 \mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente, a concentração residual de 17α -etinilestradiol nas soluções foi mensurada através de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). O musgo *S. perichaetiale* demonstrou-se eficiente na remoção de 17α -etinilestradiol nas formas de biomassas úmida e seca com percentual médio de remoção de 63 % ($495 \mu\text{g L}^{-1}$) e 65 % ($676 \mu\text{g L}^{-1}$), respectivamente. A biomassa úmida apresentou maior remoção percentual e em concentração do hormônio 17α -etinilestradiol nos tratamentos 1 e 2, sendo a maior remoção de 78 % ($200 \mu\text{g L}^{-1}$) com 20 g de massa. A biomassa seca demonstrou maior constância nos percentuais de remoção entre os tratamentos testados, sendo a granulometria 1 ($0,124 \text{ mm} < \text{dp} < 0,053 \text{ mm}$) a que demonstrou maior capacidade de bioissorção entre os três tratamentos e também entre todos os experimentos conduzidos, com 66 % ($1416 \mu\text{g L}^{-1}$) de remoção. Com isso, a utilização da espécie de briófitas *S. perichaetiale* como bioissorvente é bastante promissora, considerando a baixa quantidade de biomassa necessária e os níveis de remoção atingidos, tornando viável sua aplicabilidade para descontaminação de águas residuais e naturais como agente remediador.

Palavras chaves: Bioissorção. Briófitas. Poluentes Orgânicos.

ABSTRACT

Responsible for growing environmental imbalance, contaminants of emerging concern (CEC) are found in the environment at concentrations on the order of nano and micrograms per liter, which, although low, present potential risk to human health and ecosystems. CEC cover a vast range of components such as pharmaceuticals, hygiene, and personal use products, hormones, and others. These micropollutants have a reported occurrence in surface water, wastewater, groundwater, and drinking water. This widespread occurrence is due to the fact that, in addition to persistence and continuous introduction, conventional water and wastewater treatment plants are currently unable to completely remove CEC. Among the numerous CEC, 17α -ethinylestradiol has been pointed out as the main compound responsible for causing endocrine alterations in aquatic organisms and is one of the principal CEC found in water bodies and in raw or treated sewage. In this context, it is evident the need for treatment of CEC by alternative technologies. Biosorption represents a promising alternative to conventional methods, being an ecological, economical, and efficient technique for water treatment. Considering this, the present study proposed to evaluate the potential of the moss *Sphagnum perichaetiale* Hampe, in wet and dry biomass forms, in the removal of the synthetic hormone 17α -ethinylestradiol in synthetic aqueous samples aiming at the applicability of the technique in wastewater and natural water treatment. Specimens were collected, cultured, and kept at ambient temperature with natural light. The experiments were conducted with the wet biomass in different amounts (10 g and 20 g) and the dry biomass (1 g) in different grain sizes (grain size 1 = 0.124 mm < pore diameter < 0.053 mm; grain size 2 = 0.248 mm < pore diameter < 0.053 mm). Three exposure treatments to 17α -ethinylestradiol were prepared: treatment 1 = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; treatment 2 = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$; treatment 3 = 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Subsequently, the residual concentration of 17α -ethinylestradiol in the solutions was measured using high-performance liquid chromatography (HPLC). *S. perichaetiale* moss proved efficient in removing 17α -ethinylestradiol in wet and dry biomass forms with average removal percentages of 63 % (495 $\mu\text{g L}^{-1}$) and 65 % (676 $\mu\text{g L}^{-1}$), respectively. The wet biomass showed higher percentage and concentration removal of the hormone 17α -ethinylestradiol in treatments 1 and 2, with the highest removal being 78 % (200 $\mu\text{g L}^{-1}$) with 20 g mass. The dry biomass showed greater constancy in the removal percentages among the tested treatments, with grain size 1 (0.124 mm < dp < 0.053 mm) showing the highest biosorption capacity among the three treatments and also among all the conducted experiments, with 66 % (1416 $\mu\text{g L}^{-1}$) removal. Therefore, the use of the bryophyte species *S. perichaetiale* as a biosorbent is very promising, considering the low amount of biomass required and the levels of removal achieved, making its applicability for decontamination of wastewater and natural waters as a remediating agent viable.

Keywords: Biosorption. Bryophytes. Organic Pollutants.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2 MATERIAL E MÉTODOS	13
2.1 COLETA E CULTIVO DO MATERIAL BIOLÓGICO	13
2.2 EXPERIMENTOS E ANÁLISE LABORATORIAL	14
2.2.1 Preparo das biomassas	14
2.2.2 Meios de exposição	15
2.2.3 Amostras branco e controle	16
2.2.4 Exposição	17
2.2.5 Pós-exposição	18
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	18
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	20
3.1 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ENTRE TRATAMENTOS	21
3.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ENTRE BIOMASSAS	23
3.3 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ENTRE GRANULOMETRIAS	26
3.4 CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO	27
3.5 INOVAÇÃO TECNOLÓGICA	28
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	30
REFERÊNCIAS	32

1. INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos são receptores finais de contaminantes de origem diversa, oriundos de processos naturais e, em sua maioria, da atividade antrópica, principalmente devido à urbanização e ao avanço tecnológico e industrial (COSTA *et al.*, 2008). Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novas técnicas analíticas, capazes de detectar contaminantes em concentrações traço, tornou possível o conhecimento sobre a ocorrência de micropoluentes no ambiente aquático evidenciando um problema emergente em nível mundial (LUO *et al.*, 2014).

Responsáveis por crescente desequilíbrio ambiental, os contaminantes de preocupação emergente (CPE) são encontrados no ambiente em concentrações da ordem de nano e micrograma por litro, as quais, apesar de baixas, apresentam risco potencial para saúde humana e para os ecossistemas, especialmente quando avaliada a exposição crônica a estes compostos (EPA, 2015; USGS, 2015). Os CPE abrangem uma vasta gama de componentes como produtos químicos, fármacos, produtos de higiene e uso pessoal, hormônios, surfactantes, pesticidas, plasticizantes, entre outros (MMA, 2012). Na natureza, costumam apresentar baixa taxa de biodegradação e, por este motivo, podem sofrer processos de bioacumulação e biomagnificação na teia trófica, além de formarem subprodutos igualmente ou mais prejudiciais (VOLSCHEK *et al.*, 2019).

Arelada à característica de difícil degradação e conseqüente persistência, a introdução contínua dos CPE em matrizes ambientais supera a capacidade de autodepuração, caracterizando-os ainda como “pseudo-persistentes”. Tendo isto em vista, estes micropoluentes possuem ocorrência relatada em águas superficiais, residuais, águas subterrâneas e também na água potável (MACHADO *et al.*, 2016; STARLING *et al.*, 2018). Essa ocorrência generalizada se deve ao fato de que, além da persistência e introdução contínua, até o momento as estações convencionais de tratamento de água e esgoto não são capazes de remover completamente os CPE, especialmente porque não foram projetadas para este tipo de remoção (LUO *et al.*, 2014).

Dentre os inúmeros compostos classificados como CPE, alguns apresentam a capacidade de alterar as funções do sistema hormonal e causar efeitos adversos em organismos saudáveis e/ou em seus descendentes, sendo conhecidos como desreguladores endócrinos. Este é o caso do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol, principal componente empregado na formulação de medicamentos anticoncepcionais, um dos mais utilizados no mundo (STIPIC *et al.*, 2011). Ademais, a adição de um grupo etinil na estrutura do hormônio natural 17 β -estradiol confere ao hormônio sintético 17 α -etinilestradiol um maior potencial estrogênico e uma elevada

resistência à biodegradação, sendo este o mais persistente entre os estrogênios (COMBALBERT; HERNANDEZ-RAQUET, 2010).

O 17 α -etinilestradiol tem sido apontado como o principal composto responsável por provocar alterações endócrinas em organismos aquáticos, tais como alterações nas taxas de fecundidade, fertilização e eclosão; modificações comportamentais e histopatológicas; inibição do desenvolvimento dos órgãos sexuais e reversão sexual em peixes, anfíbios, crustáceos e em moluscos (DA CUNHA *et al.*, 2016). Sua introdução neste ambiente ocorre principalmente através de fontes difusas, como por exemplo produção (indústria farmacêutica), excreção (uso doméstico, veterinário e hospitalar) e descarte inadequado (ADEEL *et al.*, 2017; ELGARAHY *et al.*, 2021). Estas formas residuais são lançadas nos corpos d'água *in natura* ou na forma de efluente tratado (ESTEBAN *et al.*, 2014). Em humanos, os possíveis efeitos causados pela ingestão de estrogênios acima dos níveis considerados seguros, através da água, alimentos e medicamentos, estão relacionados à indução de doenças cardiovasculares e aumento do risco de câncer de mama, testículo e próstata, além de outras consequências como maturação sexual e menopausa prematuras, infertilidade, endometriose e redução no número de espermatozoides (ADEEL *et al.*, 2017; SIFAKIS *et al.*, 2017).

No Brasil, as águas superficiais são o manancial mais utilizado no abastecimento público e, simultaneamente, o recurso mais exposto às fontes de contaminação (MACHADO *et al.*, 2016; STARLING *et al.*, 2018), isso por que até o momento não existem diretrizes e padrões de descarga para a maioria dos CPE. No que tange a legislação brasileira, as resoluções CONAMA n° 357/2005, 396/2008 e 430/2011 e a Portaria do Ministério da Saúde n° 888/2021 que dispõem sobre classificação e enquadramento de água superficiais, enquadramento de águas subterrâneas, padrões de lançamento de efluentes e padrões de potabilidade para consumo humano, respectivamente, estabelecem valores limites para uma quantidade ínfima de CPE, englobando alguns pesticidas e/ou outras substâncias como metais e solventes orgânicos.

Considerando as políticas ambientais internacionais, a União Europeia e os Estados Unidos, através dos seus respectivos órgãos ambientais, destacam-se em ações de monitoramento contínuo e na regulamentação de limites máximos permitidos em matrizes ambientais envolvendo diversos CPE. O 17 α -etinilestradiol, encontra-se enquadrado em listas de vigilância e prioritárias, tanto nas resoluções da União Europeia, quanto dos Estados Unidos (Diretiva 2013/39/EU, Decisão 2015/495/UE e *Contaminant Candidate List 5*), entretanto, sem estabelecimento das concentrações limite para a ocorrência nos recursos hídricos. Em análises prévias, visando à priorização de contaminantes a serem monitorados pela União Europeia, o

limite a ser estabelecido para este estrogênio sintético considerando a máxima concentração de ocorrência em água sem causar danos a longo prazo, ou seja, o valor de PNEC (do inglês, *Predicted No-Effect Concentration*), foi de 0,35 ng L⁻¹ em águas superficiais. Porém, além desta ser uma detecção difícil de atingir, representa um alto custo inerente ao alcance deste padrão. Desta forma, a implementação de possíveis regulamentações acerca deste contaminante é prejudicada e inviabilizada (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Atualmente, o 17 α -etinilestradiol está entre os principais CPE encontrados em corpos hídricos e no esgoto bruto ou tratado (MONTAGNER *et al.*, 2017). Com base em estudos de 11 países da América Latina, entre os anos de 1999 e 2018, Peña-Guzmán *et al.* (2019) corroboram a ocorrência do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol nas mais diversas matrizes aquáticas (Tabela 1).

Tabela 1 - Ocorrência de 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas da América Latina.

Matriz	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Mínima	Máxima	Média
Afluente	0,0600	5,140	1,302
Efluente	0,0007	0,100	0,015
Água potável	1,0000	1,600	1,300
Águas residuais	0,0080	0,300	0,132
Águas superficiais	0,0002	5,900	0,876
Estações de tratamento de água potável	0,2750	0,798	0,497

Fonte: Adaptado de (PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019).

Assim, fica evidente a necessidade de tratamento dos CPE por tecnologias alternativas considerando que os métodos tradicionais são ineficientes na remoção completa e/ou na redução dos teores destes contaminantes (MACHADO *et al.*, 2016), inclusive de 17 α -etinilestradiol.

Neste sentido, a biossorção pode ser considerada uma tecnologia alternativa, uma vez que ela é um processo físico-químico que consiste na aplicação de materiais biológicos na remoção de contaminantes através dos diferentes mecanismos de absorção e adsorção (ELGARAHY *et al.*, 2021), tendo como objetivo a remoção ou recuperação de substâncias orgânicas e inorgânicas em soluções aplicando organismos vivos ou mortos (FOMINA & GADD, 2014). Representando uma alternativa promissora aos métodos convencionais, é uma técnica considerada ecológica, econômica e eficiente para o tratamento de água (GUPTA *et al.*, 2018), sendo capaz de reduzir a concentração de diversos poluentes a níveis seguros, aceitáveis e compatíveis com a saúde humana e dos ecossistemas (KRSTIC *et al.*, 2018; RIZZUTI *et al.*,

2017). Além disso, o uso de biossorventes, quando comparado com métodos tradicionais de remoção, como adsorção com carvão ativado, troca iônica e precipitação química, apresenta baixo custo operacional e de fabricação (RIZZUTI *et al.*, 2017).

Dentre os organismos vegetais que podem ser empregados na biossorção, estão as briófitas, o segundo maior grupo de plantas terrestres, criptógamas avasculares, poiquilohídricas e distribuídas geograficamente de maneira ampla devido a sua capacidade de tolerar condições ambientais extremas (BRASILE *et al.*, 2013; FRAHM, 2003). Este grupo apresenta um grande potencial de uso em laboratório, especialmente devido à simplicidade estrutural e rápida taxa de multiplicação dos espécimes (GLIME, 2006).

Os musgos (filo Bryophyta) apresentam potencial biossorvente na remoção de contaminantes presentes em amostras aquosas devido à presença de uma fina camada de cutícula e sua alta relação superfície/volume, características que facilitam o potencial de acumulação destes organismos (MARTINS *et al.*, 2004; BRASILE *et al.*, 2013). As espécies do gênero *Sphagnum* são utilizadas mundialmente pelo seu conhecido potencial de absorção (GUTBERLET, 1989; SAXENA *et al.*, 2003). Diferentes estudos aplicaram o método de biossorção utilizando espécies do gênero *Sphagnum* na remoção de corantes (PIPISKA *et al.*, 2018), metais (TESSER, 2018) e nutrientes (ZHANG *et al.*, 2018). No entanto, pouco se conhece sobre a aplicação de briófitas na remoção de CPE, além de não haver documentos científicos que relatem a aplicação de musgos do gênero *Sphagnum* na biossorção de 17 α -etinilestradiol.

Sphagnum perichaetiale Hampe é uma espécie de musgo nativa do Rio Grande do Sul, com ocorrência típica em ambientes úmidos e alagados, tolerante à dessecação. Possui aspecto compacto e rígido e, em geral, cresce formando tapetes. É caracterizada pela estatura pequena e pelas células hialinas dos ramos com pseudoporos elípticos (CRUM; BUCK, 1988) e, segundo Tesser (2018), apresentou potencial de biossorção na remoção dos metais ferro e cromo em amostras aquosas sintéticas contaminadas.

Considerando isso, o presente estudo se propôs a avaliar o potencial do musgo *Sphagnum perichaetiale* Hampe, sob as formas de biomassas úmida e seca, na remoção do hormônio sintético 17 α -etinilestradiol em amostras aquosas sintéticas visando à aplicabilidade da técnica no tratamento de águas residuais e naturais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O método aplicado aos experimentos foi baseado em Martins (2004) e Tesser (2018), com modificações, sendo constituído das seguintes etapas: coleta e cultivo do material biológico, experimentos em laboratório, procedimentos analíticos para a determinação do contaminante e análises estatísticas para avaliação da eficiência da técnica. Todos os procedimentos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico desenvolvidos neste trabalho, em vista do acesso ao Patrimônio Genético, estão devidamente cadastrados junto ao Conselho de Gestão do Patrimônio Genético, sob o nº AE2535B, em atendimento as exigências da Lei nº 13.123/2015.

2.1 COLETA E CULTIVO DO MATERIAL BIOLÓGICO

Os exemplares de *S. perichaetiale* foram coletados no município de Cidreira, Rio Grande do Sul, próximos à Lagoa Fortaleza (30°07'06" S e 50°15'41" W). Posterior à identificação da espécie, os espécimes foram cultivados em aquário (Figura 1) e mantidos em temperatura ambiente, sob regime de luz natural. Uma amostra foi incorporada ao acervo do Herbário Dr. Ronaldo Wasum da Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – Litoral Norte (HERW).

Figura 1 - *Sphagnum perichaetiale* Hampe (Sphagnaceae, Bryophyta) em cultivo.



Fonte: Autora (2021)

2.2 EXPERIMENTOS E ANÁLISE LABORATORIAL

Os testes de remoção de 17α -etinilestradiol em água foram realizados empregando a espécie *S. perichaetiale* sob as formas de biomassa úmida (*in natura*) e seca em duas diferentes granulometrias, expostas em três tratamentos distintos conforme descrito a seguir.

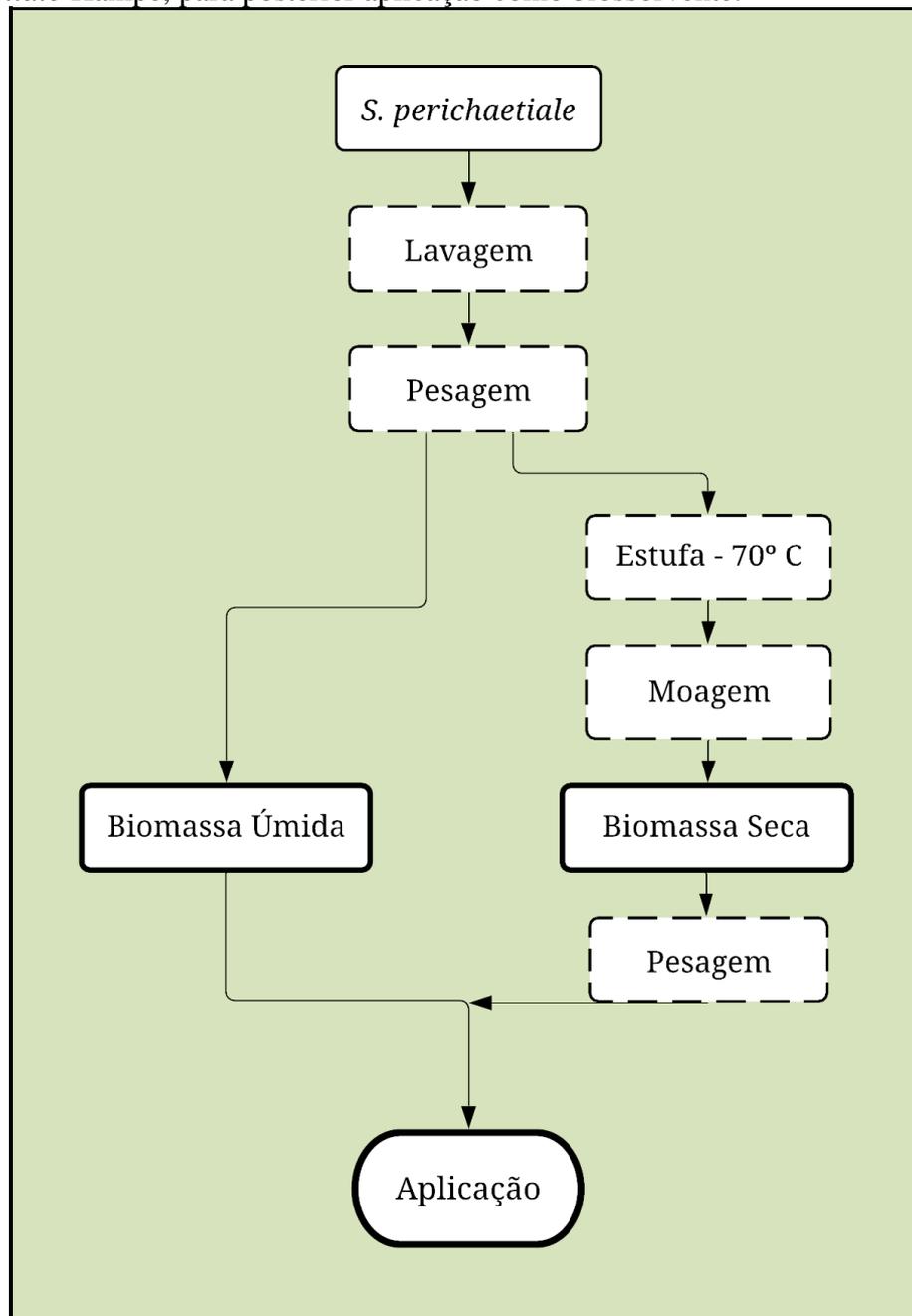
2.2.1 Preparo das biomassas

Antes dos experimentos, os espécimes foram lavados com água destilada para remover possíveis partículas agregadas e deixados em repouso em papel absorvente durante 30 minutos.

A biomassa úmida, aplicada *in natura*, após a lavagem supracitada, foi pesada e encaminhada para os testes.

Para o preparo da biomassa seca, a biomassa úmida foi seca em estufa a 70°C durante 24 horas, triturada em moinho analítico IKA® A11 Germany, por aproximadamente 30 segundos, pesada novamente, seguindo para exposição. A moagem foi realizada em duas faixas granulométricas, aqui identificadas como diâmetro de poro (dp): granulometria 1 ($G1 = 0,124\text{ mm} < dp < 0,053\text{ mm}$) e granulometria 2 ($G2 = 0,248\text{ mm} < dp < 0,053\text{ mm}$), no Laboratório de Engenharia de Processos em Sistemas Particulados da Universidade Federal do Pampa – Campus Bagé (UNIPAMPA – Bagé). A Figura 2 apresenta, esquematicamente, o processo de obtenção de ambas as biomassas.

Figura 2 – Esquema do processo de obtenção das biomassas úmida e seca da espécie de musgo *S. perichaetiale* Hampe, para posterior aplicação como bioissorvente.



Fonte: Autora (2021)

2.2.2 Meios de exposição

Após a preparação das biomassas, a espécie *S. perichaetiale* foi exposta, separadamente, às soluções contendo 17α -etinilestradiol sob a forma de biomassa úmida (10 g e 20 g de massa) e biomassa seca (1 g de massa). A biomassa úmida foi testada em diferentes quantidades, bem como a biomassa seca em diferentes granulometrias para que fosse possível avaliar a eficiência de bioissorção de ambas sob condições distintas.

Desta forma, foram confeccionados três tratamentos, ambos com 200 mL de água destilada enriquecida com diferentes concentrações de 17α -etinilestradiol ($\geq 98\%$, Sigma – Aldrich ®) (Tabela 2). Tais concentrações foram definidas com base no limite de detecção (LD) e no limite de quantificação (LQ) do método de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), utilizado para determinar a concentração residual do contaminante, visto que não há legislação nacional vigente.

Tabela 2 – Concentrações de enriquecimento de 17α -etinilestradiol para cada tratamento.

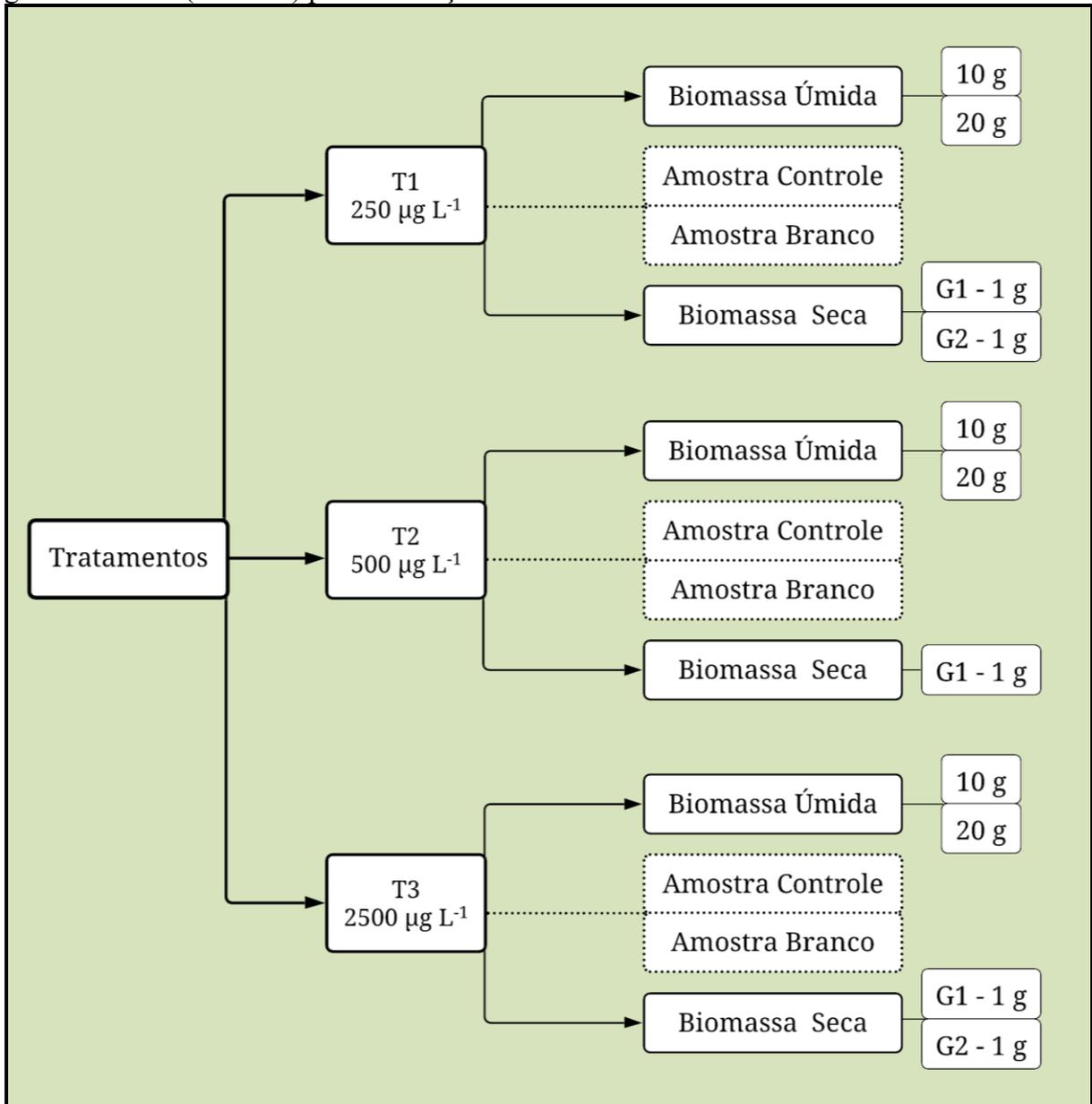
Tratamentos	Concentração de 17α-etinilestradiol
Tratamento 1	250 $\mu\text{g L}^{-1}$
Tratamento 2	500 $\mu\text{g L}^{-1}$
Tratamento 3	2500 $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: Autora (2021)

2.2.3 Amostras branco e controle

Amostras branco e controle foram submetidas ao experimento. As amostras em branco foram compostas apenas por água destilada, sem adição do contaminante e sem os espécimes de briófitas. As amostras controles foram confeccionadas em replicatas para cada um dos tratamentos, em suas respectivas concentrações, porém sem os espécimes de briófitas (Figura 3).

Figura 3 - Esquema dos testes dos tratamentos 1, 2 e 3 (T1, T2 e T3) em suas respectivas concentrações, considerando os experimentos de biomassa úmida (*in natura*), em suas diferentes quantidades de massa (10 g e 20 g) e biomassa seca em suas diferentes granulometrias (G1 e G2) para a remoção do contaminante 17 α -etinilestradiol.



Fonte: Autora (2021)

Legenda: tratamento 1 (T1) = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 2 (T2) = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 3 (T3) = 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; granulometria 1 (G1) = 0,124 mm < dp < 0,053 mm; granulometria 2 (G2) = 0,248 mm < dp < 0,053 mm.

2.2.4 Exposição

As amostras foram mantidas em agitação mecânica, a 100 rpm, durante 24 horas com refrigeração a $25 \pm 1^\circ \text{C}$. O pH das amostras foi ajustado, previamente, para valores próximos de 7,00, considerando que este é um fator determinante no processo de adsorção (TOLEDO *et al.*, 2005), e sua definição foi estabelecida neste valor com base nos dados de monitoramento

de pH dos corpos hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí (CASTRO & ROCHA, 2016).

2.2.5 Pós-exposição

Após os experimentos, as amostras aquosas foram separadas das biomassas, por peneiramento no caso da biomassa úmida, e por centrifugação no caso da biomassa seca. O pH foi mensurado novamente para verificar se durante o tempo de experimentos houve alguma alteração. Sequencialmente, as amostras foram armazenadas em frasco de vidro âmbar previamente tratados com solução de limpeza Extran 5 %. A concentração residual de 17 α -etinilestradiol presente nas amostras de água, além das amostras branco e controle, foram determinadas através de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), no Laboratório de Análise de Resíduos e Contaminantes da Universidade Federal do Rio Grande - Campus Santo Antônio da Patrulha (FURG-SAP).

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram tratados estatisticamente através do *software* Microsoft Excel 2013[®], os percentuais de bioissorção foram definidos conforme Equação 1 e a capacidade de bioissorção foi definida pela Equação 2.

Equação 1: Cálculo percentual bioissorção

$$\% \text{ Bioissorção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100$$

Onde:

C_i = concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)

C_f = concentração final ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Equação 2: Cálculo da capacidade de bioissorção das biomassas (MENK *et al.*, 2019)

$$Q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V$$

Onde:

Q = capacidade de bioadsorção ($\mu\text{g g}^{-1}$)

C_i = concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)

C_f = concentração final ($\mu\text{g L}^{-1}$)

V = volume total de solução (L)

m = massa de bioadsorvente (g)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O musgo *S. perichaetiale* apresentou percentuais médios de remoção de 63 % para biomassa úmida e 65 % para biomassa seca. A remoção média correspondente em concentração foi de 495 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2 para a biomassa úmida e de 676 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2 para a biomassa seca (Tabela 3). Desta forma, o musgo *S. perichaetiale* demonstra-se eficiente na remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2) em amostras aquosas sintéticas sob a forma de ambas as biomassas.

Tabela 3 – Eficiência de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2), em percentual e $\mu\text{g L}^{-1}$, obtida para as biomassas testadas, entre os tratamentos e as diferentes granulometrias utilizadas.

Biomassa Úmida										
Remoção	Tratamento 1			Tratamento 2			Tratamento 3			Média
%	10 g	74		10 g	71		10 g	30		63 %
	20 g	78		20 g	77		20 g	50		
$\mu\text{g L}^{-1}$	10 g	190		10 g	421		10 g	635		495 $\mu\text{g L}^{-1}$
	20 g	200		20 g	453		20 g	1072		
Biomassa Seca										
Remoção	Tratamento 1			Tratamento 2			Tratamento 3			Média
%	1 g	G1	69	1 g	G1	68	1 g	G1	66	65 %
	1 g	G2	62				1 g	G2	59	
$\mu\text{g L}^{-1}$	1 g	G1	178	1 g	G1	360	1 g	G1	1416	676 $\mu\text{g L}^{-1}$
	1 g	G2	159				1 g	G2	1267	

Fonte: Autora (2021)

Legenda: tratamento 1 (T1) = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 2 (T2) = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 3 (T3) = 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; granulometria 1 (G1) = 0,124 mm < dp < 0,053 mm; granulometria 2 (G2) = 0,248 mm < dp < 0,053 mm.

Com relação aos diferentes tratamentos testados, verificou-se que no tratamento 1 (enriquecido com 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2) ambas as biomassas se mostraram mais eficientes, considerando a remoção em percentual, sendo que para a biomassa úmida a maior remoção foi de 78 % (200 $\mu\text{g L}^{-1}$) com 20 g de massa e para a biomassa seca o maior percentual de remoção foi de 69 % (178 $\mu\text{g L}^{-1}$) empregando 1 g de massa (Tabela 3).

A remoção de EE2 pela biomassa seca registrou percentuais bem próximos para as três concentrações testadas, com destaque para a granulometria 1 (0,124 mm < dp < 0,053 mm),

que apresentou remoção de 69 %, 68 % e 66 % nos tratamentos 1, 2 e 3, respectivamente. Cabe salientar que as concentrações dos tratamentos 2 (enriquecido com 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2) e 3 (enriquecido com 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2) são, nesta ordem, duas e dez vezes mais elevadas que a concentração do tratamento 1.

Para biomassa úmida, o mesmo não é observado. Embora nos tratamentos 1 e 2 as remoções tenham sido maiores do que aquelas obtidas para biomassa seca, no tratamento 3 a remoção foi de 30 % e 50 % para as quantidades de 10 g e 20 g de biomassa, respectivamente, as mais baixas considerando todos os testes realizados.

Deste modo, a remoção em $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2 torna ainda mais evidente a alta eficiência de remoção utilizando a biomassa seca, sobretudo na granulometria 1 ($0,124 \text{ mm} < dp < 0,053 \text{ mm}$) que apresenta uma remoção de 1416 $\mu\text{g L}^{-1}$ no tratamento 3 (Tabela 3).

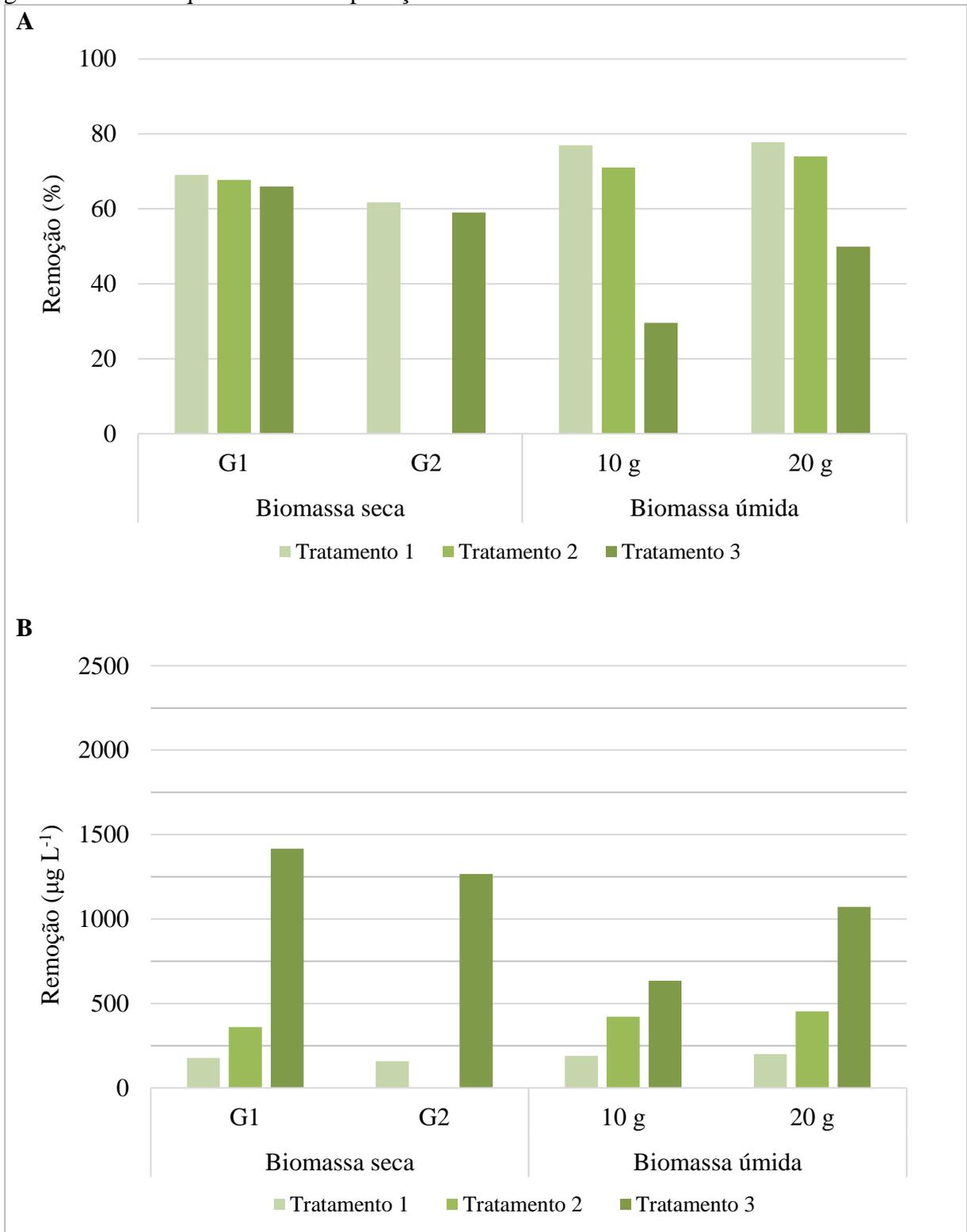
3.1 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ENTRE TRATAMENTOS

Ambas biomassas aplicadas nos experimentos apresentaram os maiores percentuais de remoção nas soluções com o tratamento 1, com máximo de 69 % para biomassa seca e 78 % para biomassa úmida (Figura 4, A). No entanto, quando se observa a remoção em $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4, B), nota-se que, mesmo apresentando percentuais menores de remoção, a maior quantidade de EE2 biorremovida foi identificada no tratamento 3, o mais concentrado.

Xu *et al.* (2012) também verificaram maior eficiência de remoção com o aumento da concentração em experimentos utilizando duas espécies de briófitas terrestres, *Hypnum hamulosum* Schimp. e *Brachythecium brotheri* Paris, testadas para acumulação de cádmio e cromo. Martins (2004), em estudo sobre a acumulação de zinco, cádmio, chumbo e cromo, por *Fontinalis antipyretica* Hedw., também observou que o potencial de acumulação do musgo aumentou com o aumento da concentração de metal em solução. Além disso, Tesser (2018) que avaliou o potencial fitorremediador de ferro e cromo por três espécies de briófitas de ambientes úmidos e alagados, incluindo *S. perichaetiale*, corrobora este estudo e os supracitados, destacando que no tratamento de maior concentração foram apresentados os maiores níveis de remoção para os metais analisados.

Entre os tratamentos, as amostras controle apresentaram variações nas concentrações abaixo de 5 %, percentual considerado dentro da normalidade para o método analítico empregado. Não foram observadas variações de pH ao longo dos experimentos.

Figura 4 – Resultados da remoção de 17α -etinilestradiol (EE2), em percentual (A) e em $\mu\text{g L}^{-1}$ (B), obtidos em cada tratamento considerando as biomassas testadas em suas diferentes granulometrias e quantidades de aplicação.



Fonte: Autora (2021)

Legenda: tratamento 1 (T1) = $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 2 (T2) = $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 3 (T3) = $2500 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; granulometria 1 (G1) = $0,124 \text{ mm} < dp < 0,053 \text{ mm}$; granulometria 2 (G2) = $0,248 \text{ mm} < dp < 0,053 \text{ mm}$.

3.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ENTRE BIOMASSAS

É necessário entender como a exposição aos contaminantes pode afetar os processos ecológicos das biomassas e a relação disso com a capacidade e eficiência de remoção. Neste sentido, embora a aplicação das biomassas úmida e seca tenha resultados médios de remoção semelhantes, 63 % e 65 %, respectivamente (Tabela 3), quando analisados os resultados vinculados ao tipo de biomassa empregado, nota-se que nos tratamentos 1 e 2, a biomassa úmida atingiu os maiores níveis de remoção, tanto em percentual, quanto em concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$). Porém, no tratamento 3, uma considerável diminuição na remoção é observada, ao passo que, para a biomassa seca, a variação percentual na faixa de remoção foi menor (entre 59 % e 69 %), mesmo com aumento da concentração de EE2 disponível no meio (Figura 4, A).

Com a finalidade de relacionar a quantidade de massa utilizada nos experimentos com a remoção de EE2, foi realizado um teste de eficiência das massas, tendo como base as quantidades de biomassa empregada nos testes (Figura 5). A variação na quantidade de massa, bem como da granulometria, foi experimentada justamente para avaliar a eficiência de remoção de EE2 pelo musgo *S. perichaetiale* em diferentes condições.

Para a biomassa úmida, entre os tratamentos 1 e 2, considerando as quantidades de 10 g e 20 g, a eficiência de remoção foi similar, variando entre 70 % e 80 %. Já no tratamento 3, é possível observar uma maior eficiência de remoção na quantidade de 20 g, embora neste tratamento tenha sido notada menor remoção para ambas quantidades de biomassa úmida aplicadas (Figura 5, A). Inclusive, a diminuição de remoção (percentual) pela biomassa úmida, registrada no tratamento 3 com a quantidade de 10 g, revela a remoção mais baixa (30 %) considerando todos os testes realizados para EE2 (Figura 5, A). Tal fato pode indicar um possível grau de saturação da planta *in natura* na remoção deste poluente, sendo que diante deste fato, é importante considerar que os processos de bio sorção na biomassa viva estão sujeitos aos efeitos resultantes das mudanças nas condições físico-químicas e metabólicas da planta, especialmente quando considerado o efeito tóxico causado pela acumulação do contaminante (ELGARAHY *et al.*, 2021; FOMINA; GADD, 2014).

Tesser (2018), avaliando o potencial fitorremediador de ferro e cromo utilizando o musgo *S. perichaetiale*, constatou que nos testes em que foram empregados, aproximadamente, 10 g de biomassa, a remoção foi inferior a 30 % para ambos metais, enquanto que com o emprego de, aproximadamente, 20 g de biomassa a remoção dos metais variou entre 60 % e 90 %. Com isso, ainda que se tratem de contaminantes completamente diferentes, EE2 e metais, a eficiência e o potencial bio sorvente do musgo *S. perichaetiale*, sob a forma de biomassa

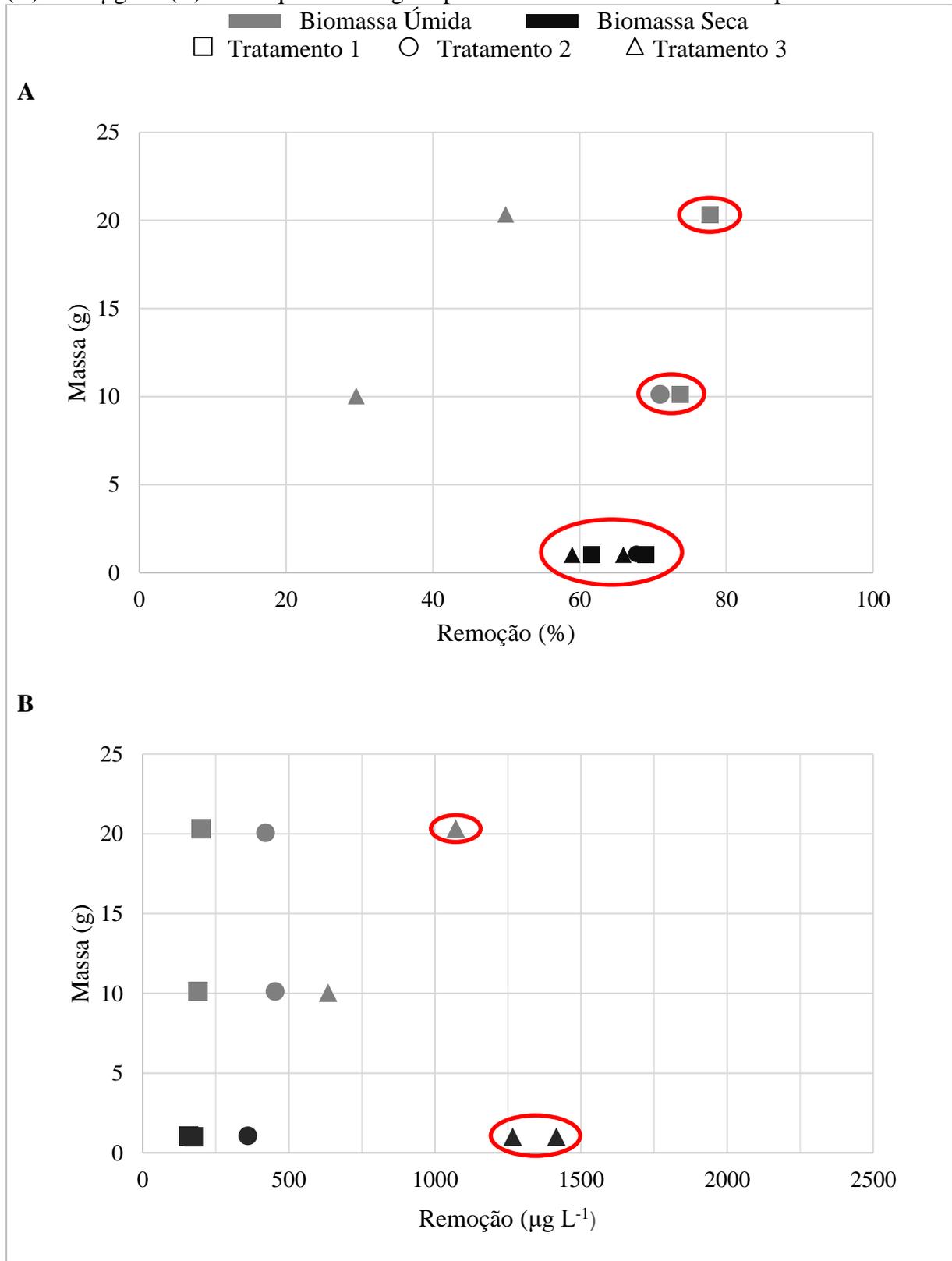
úmida, possivelmente está condicionado, entre outros fatores, à quantidade de massa empregada. Além disso, torna-se evidente que a natureza do contaminante a ser remediado deve ser considerada, afinal a mesma quantidade (10 g) de *S. perichaetiale* atingiu níveis maiores de remoção para EE2 do que quando comparado aos metais ferro e cromo.

Em relação à quantidade de biomassa seca empregada nos testes, Tesser (2018) constatou que 0,1 g de biomassa seca foi tão eficiente quanto a utilização de 0,5 g na remoção de metais. Em ensaio piloto, o presente estudo testou a quantidade de 0,5 g de biomassa seca, na granulometria 1, frente à concentração de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2 do tratamento 2, obtendo 60 % de remoção. No entanto, mesmo duplicando a quantidade de massa para 1 g nos experimentos, a remoção alcançada foi de 68 % (Tabela 3). ELGARAHY *et al.* (2021) evidenciam que a aplicação da biomassa seca é favorecida pela ausência de limitações de toxicidade, sendo este um provável fator que permite remoções com eficiências equivalentes entre diferentes quantidades de biomassas. Além disso, os autores supracitados salientam que, de modo geral, a eficiência de remoção atingida em processos de adsorção depende mais diretamente da disponibilidade de sítios ativos para ligação e da superfície de contato oferecida pela granulometria empregada.

Assim como Martins (2004), Tesser (2018), avaliando a eficiência do emprego de diferentes briófitas sob a forma de biomassas seca e úmida na remoção de metais em soluções aquosas, também elencou a biomassa seca como uma alternativa de tratamento mais eficiente quando comparada à aplicação da espécie *in natura*. Quando considerada a remoção em concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$), a biomassa seca, no tratamento 3, alcançou a maior eficiência de biossorção entre todos os testes realizados (Figura 5, B).

Assim, avaliando os resultados obtidos de forma geral para ambas biomassas neste estudo, é imprescindível ponderar a concentração dos tratamentos e a infinidade de CPE existentes no meio ambiente. Desta forma, as biomassas úmida e seca são potenciais formas biossorventes, considerando os resultados promissores revelados por ambas.

Figura 5 – Gráfico de eficiência de remoção, consideradas as respectivas massas (g) utilizadas nos testes, em função dos resultados de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2), em percentual (A) e em $\mu\text{g L}^{-1}$ (B). Destaque nas imagens para os testes com melhor desempenho.



Fonte: Autora (2021)

Legenda: tratamento 1 = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 2 = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 3 = 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2.

3.3 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO ENTRE GRANULOMETRIAS

Quando consideradas as diferentes granulometrias testadas, a eficiência de remoção, em termos percentuais, apresentou maior constância entre os tratamentos, com os maiores valores de remoção obtidos pela granulometria 1 (Figura 4, A). Considerando a remoção por $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figura 4, B), em relação às faixas granulométricas de biomassa seca utilizadas nos experimentos, observou-se que para a granulometria 1 ($0,124 \text{ mm} < dp < 0,053 \text{ mm}$) a remoção foi mais expressiva com o aumento da concentração de EE2, sendo de $178 \mu\text{g L}^{-1}$, $360 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1416 \mu\text{g L}^{-1}$ para os tratamentos 1 (enriquecido com $250 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2), 2 (enriquecido com $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2) e 3 (enriquecido com $2500 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2), respectivamente. A granulometria 2 ($0,248 \text{ mm} < dp < 0,053 \text{ mm}$) aplicada nos tratamentos de menor e maior concentração (tratamentos 1 e 3, respectivamente) também apresentou uma relação semelhante entre remoção e concentração, no entanto com valores inferiores aos obtidos pela granulometria 1.

Desta forma, pode-se observar que a eficiência de remoção é inversamente proporcional ao diâmetro de poro das granulometrias testadas, ou seja, com a aplicação da biomassa seca do musgo *S. perichaetiale* em grânulos menores há um aumento na quantidade de EE2 adsorvida em ambos os tratamentos. Tais resultados podem ser explicados devido à diminuição no tamanho da partícula ser responsável por disponibilizar uma maior superfície de contato para que o contaminante se ligue ao adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

Inúmeros pesquisadores (ARAÚJO *et al.*, 2018; MAGHRI *et al.*, 2011; MENDONÇA *et al.*, 2016; RAVIKUMAR *et al.*, 2005), considerando a problemática ambiental causada pelos grandes volumes de água residuais lançados nos corpos hídricos sem tratamento adequado, devido a fixação incompleta de corantes e outros compostos nas etapas de produção pela indústria têxtil, avaliaram o potencial granulométrico de diferentes adsorventes, naturais e/ou químicos, no tratamento de efluentes industriais. Todos observaram que as granulometrias mais finas (de menor diâmetro), utilizadas em seus estudos, foram mais eficientes na adsorção de contaminantes.

Sousa (2015), que avaliou a remoção dos CPE sulfametoxazol, 17α -etinilestradiol e estrona presentes em amostras de água utilizando adsorventes naturais preparados com casca de banana marmelo e folhas de *Typha angustifolia* L., testou previamente granulometrias de 60 mesh (maior tamanho de partícula) e 100 mesh (menor tamanho de partícula) e optou por utilizar a granulometria de 100 mesh, uma vez que quanto menor o tamanho da partícula, maior será a área superficial e maior a interação. Da mesma forma, Menk *et al.* (2019) em estudo

piloto avaliando a eficiência de adsorção de hastes de shitake (*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler), hastes de champignon (*Agaricus bisporus* J.E. Lange) e substrato de shitake em água contaminada com paracetamol e 17 α -etinilestradiol (EE2), peneiraram e agruparam a biomassa seca conforme o tamanho das partículas, sendo a granulometria que apresentou os melhores resultados a menor, de 0,180 mm.

3.4 CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO

A capacidade de bioadsorção (Q) das biomassas seca e úmida de musgo *S. perichaetiale* obtida entre os tratamentos foi mais eficiente pela biomassa seca, especialmente na granulometria 1 (Tabela 3).

Tabela 3 – Capacidade de bioadsorção (Q) das biomassas seca e úmida de musgo *S. perichaetiale* obtida entre os tratamentos.

Biomassa		Tratamento 1	Tratamento 2	Tratamento 3
Seca	G1	35 $\mu\text{g g}^{-1}$	69 $\mu\text{g g}^{-1}$	282 $\mu\text{g g}^{-1}$
	G2	31 $\mu\text{g g}^{-1}$	-	252 $\mu\text{g g}^{-1}$
Úmida	10 g	4 $\mu\text{g g}^{-1}$	9 $\mu\text{g g}^{-1}$	13 $\mu\text{g g}^{-1}$
	20 g	2 $\mu\text{g g}^{-1}$	4 $\mu\text{g g}^{-1}$	11 $\mu\text{g g}^{-1}$

Fonte: Autora (2021)

Legenda: tratamento 1 = 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 2 = 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; tratamento 3 = 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2; granulometria 1 (G1) = 0,124 mm < dp < 0,053 mm; granulometria 2 (G2) = 0,248 mm < dp < 0,053 mm.

Em relação a outros estudos que avaliaram a bioadsorção de EE2 por produtos naturais, Menk *et al.* (2019) analisando a bioadsorção de produtos farmacêuticos por resíduos de caule de cogumelos obteve Q de 5,62 mg g^{-1} para hastes de shitake (*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler), 18,95 mg g^{-1} para hastes de champignon (*Agaricus bisporus* J.E. Lange) e 0,31 mg g^{-1} para substrato de shitake. Sousa (2015) testou a casca de banana marmelo e folhas de *Typha angustifolia* L. como adsorventes obtendo Q de 1,17 mg g^{-1} e 0,19 mg g^{-1} , respectivamente. Ainda, Honorio *et al.* (2015) realizaram experimentos empregando a casca de arroz para remoção de EE2 presente em efluentes de suínos alcançando Q de 0,675 mg g^{-1} .

Traçando um comparativo com os trabalhos supracitados, o valor $Q_{\text{máx}}$ obtido neste estudo empregando o musgo *S. perichaetiale* foi de 0,28 mg g^{-1} (biomassa seca, granulometria 1, Tratamento 3), o qual estabelece uma capacidade de bioadsorção intermediária quando relacionado com outros bioadsorventes naturais. No entanto, a capacidade de bioadsorção de um

biossorvente depende muito das condições experimentais. Ao comparar as capacidades de biossorção de biossorbentes para um poluente em questão, os dados experimentais de cada pesquisa devem ser cuidadosamente considerados com pertinência a estes fatores, sendo as comparações em condições diferentes não necessariamente válidas (ELGARAHY *et al.*, 2021).

Além disso, cabe salientar que as metodologias analíticas empregadas entre este estudo e aqueles em comparação apresentam algumas semelhanças, porém no que tange a caracterização dos adsorbentes utilizados, os autores supramencionados dispuseram do uso de parâmetros mais robustos de análises, como tomografia computadorizada e espectrometria de infravermelho, técnicas que permitem obter a composição química e avaliar a microestrutura do sorvente através de cálculos de superfície e área interna (MENK *et al.*, 2019; NASCIMENTO, 2014). Além disso, é necessário destacar que o uso do musgo *S. perichaetiale* como biossorvente de CPE e, especialmente de EE2, foi testado pela primeira vez neste estudo.

3.5 INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

A utilização da espécie de musgo *S. perichaetiale* como biossorvente caracteriza uma tecnologia natural, ecológica e sustentável para remediação de um contaminante que ainda não é removido pelas técnicas convencionais. Além disso, é considerada uma tecnologia inovadora, afinal não existem artigos científicos ou documentos patentários que tenham utilizado *S. perichaetiale*, ou qualquer outra espécie de briófitas, para a remoção de CPE, e especialmente de EE2.

Essencialmente, a utilização de *S. perichaetiale*, se mostrou capaz de remover o EE2, utilizando pouca quantidade de biomassa e curto período de tempo, mesmo consideradas as elevadas concentrações de exposição ao contaminante. Além disso, o processo de preparo é simples, a obtenção da matéria-prima é rápida e acessível, composta apenas pelas etapas de lavagem, secagem e moagem. O cultivo é facilitado, a aplicabilidade é flexível podendo ser feita através de filtros e/ou almofadas, e estendida a diferentes ramos, sejam industriais, comerciais, públicos ou privados.

Com base, principalmente, em todos estes aspectos e nos resultados obtidos no presente estudo foi possível realizar um depósito de patente intitulado “Uso da biomassa de musgo como agente fitorremediador em soluções contaminadas por poluentes orgânicos emergentes e método de obtenção das biomassas seca e úmida” junto ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) em outubro de 2021, oportunizando a aplicação da metodologia e do material estudado. O predito depósito refere-se ao uso da biomassa do musgo *Sphagnum perichaetiale*

Hampe e adicionado como parte do pedido BR 10 2018 071745-6, protocolado em 23 de outubro de 2018 pelo nosso grupo de estudos, e a presente adição de uso do biossorvente como agente remediador de poluentes orgânicos emergentes.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A utilização de bioSORVENTES naturais para a remoção de contaminantes de preocupação emergente abrange um ramo interdisciplinar da ciência e tecnologia e é, atualmente, uma alternativa inovadora, ecológica e sustentável, tanto no tratamento de efluentes, quanto na descontaminação de corpos hídricos naturais, devido à facilidade de manuseio, baixo custo operacional e alta eficiência.

No presente estudo, o potencial de remoção do hormônio sintético 17α -etinilestradiol foi avaliado utilizando a espécie de musgo *Sphagnum perichaetiale* Hampe como bioSORVENTE, nas formas de biomassa seca e úmida, considerando sua aplicabilidade para descontaminação de águas residuais e naturais como agente remediador. No geral, pode-se auferir as principais conclusões:

(1) o musgo *S. perichaetiale* demonstrou-se eficiente na remoção 17α -etinilestradiol nas formas de biomassa seca e úmida;

(2) considerando os diferentes tratamentos empregados, com diferentes concentrações do contaminante 17α -etinilestradiol, as biomassa obtiveram maior eficiência de remoção no tratamento 1 ($250 \mu\text{g L}^{-1}$);

(3) no tratamento 3 ($2500 \mu\text{g L}^{-1}$) as biomassa removeram maiores concentrações de 17α -etinilestradiol, sendo este o tratamento com maior concentração do contaminante;

(4) em comparação com a biomassa seca, a biomassa úmida apresentou maior remoção percentual e em concentração, do hormônio 17α -etinilestradiol nos tratamentos 1 e 2;

(5) a biomassa seca demonstrou maior constância nos percentuais de remoção entre os tratamentos testados;

(6) foram realizados experimentos de biomassa seca com diferentes granulometrias, sendo a granulometria 1 ($0,124 \text{ mm} < dp < 0,053 \text{ mm}$) a que demonstrou maior capacidade de bioSORÇÃO entre os três tratamentos e também entre todos os experimentos conduzidos;

(7) observou-se ao longo dos experimentos que a maior remoção esteve diretamente relacionada à maior concentração dos contaminantes presentes nas amostras;

(8) conduziu-se experimentos com diferentes quantidades de massa para a biomassa úmida (10 g e 20 g) e se observou maior eficiência de remoção condicionada a maior quantidade de massa empregada;

(9) ambas as biomassa do musgo *S. perichaetiale* apresentaram excelente desempenho na remoção do hormônio sintético 17α -etinilestradiol, indicando que esta espécie pode ser efetivamente utilizada em projetos de remediação e bioSORÇÃO.

Contudo, ainda é necessário o desenvolvimento de estudos complementares e a continuidade dos experimentos, uma vez que novas possibilidades e novas questões surgiram através deste trabalho. Desta forma, considera-se, em pesquisas futuras, avançar no conhecimento respondendo, por exemplo, questões como: ponto de carga zero, parâmetro que pode potencializar o processo de adsorção de acordo com o pH da solução; cinética de adsorção, para determinar o tempo de contato ideal e identificar mecanismos de dessorção; análise estrutural através de tomografia computadorizada e caracterização química utilizando espectrometria de infravermelho.

Por fim, em virtude dos ótimos resultados obtidos, a utilização da espécie de briófitas *S. perichaetiale* como bioissorvente é bastante promissora, considerando a baixa quantidade de biomassa necessária, o tempo de exposição e os níveis de remoção atingidos. Além das suas características específicas de *habitat*, a espécie apresenta facilidade de cultivo, não necessitando da remoção de grandes quantidades de exemplares da natureza, e ainda, o uso de uma espécie nativa como uma tecnologia sustentável se relaciona diretamente com a conservação da biodiversidade.

REFERÊNCIAS

- ADEEL, M. *et al.* Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, v. 99, p. 107-119, 2017.
- ARAÚJO, R. C. S. *et al.* Influência da granulometria do talo do açaí na adsorção do corante têxtil rodamina 6g em leito fixo. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 542-545, 2018.
- BASILE, A. *et al.* Ultrastructural changes and Heat Shock Proteins 70 induced by atmospheric pollution are similar to the effects observed under in vitro heavy metals stress in *Conocephalum conicum* (Marchantiales e Bryophyta). **Environmental Pollution**, v. 182, p. 209-216, 2013.
- BRASIL. Ministério do meio ambiente. **Moção nº 61, de 10 de julho de 2012**. Brasília, 2012.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021**. Brasília, 2021.
- CASTRO, D.; ROCHA, C. M. **Qualidade das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Tramandaí**. 1. ed. Porto Alegre: Via Sapiens, 2016.
- COMBALBERT, S.; HERNANDEZ-RAQUET, G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [s. l.], v. 86, n. 6, p. 1671–1692, 2010.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. CONAMA, 2005
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. CONAMA, 2008.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. CONAMA, 2011.
- COSTA, C. R. *et al.* A toxicidade em ambientes aquáticos: Discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.
- CRUM, H.; BUCK, W. R. A contribution to the Sphagnum (Sphagnaceae) flora of Paraguay. **Brittonia**, v. 40, p. 188-194, 1988.
- DA CUNHA, D. *et al.* Regulation of the synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas. **Cad. Saúde Pública**, [s. l.], v. 32, n. 3, 2016.

ELGARAHY, A. M. *et al.* A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, 100209, 2021.

EPA. United States Environmental Protection Agency. **About the Office of Research and Development** (ORD) Disponível em: <<http://www.epa.gov/esd/bios/pdf/contaminants-biosolids2.pdf>>. Acesso em: ago. de 2021.

ESTEBAN, S. *et al.* Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. **Science of the Total Environment**, v. 466-467, p. 939-951, 2014.

FOMINA, M.; GADD, M. G. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**. v. 160, p. 3-14, 2014.

FRAHM, J. P. *et al.* **Manual of tropical bryology. Tropical Bryology.**, [s. l.], v. 23, p. 1–196, 2003.

GLIME, J.M. **Bryophyte Ecology**. Sponsored by Michigan Technological University. Botanical Society of America International. Association of Bryologists, 2006.

GUPTA, N. K. *et al.* Biosorption-an alternative method for nuclear waste management: A critical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 2159-2175, 2018.

GUTBERLET, J. Uso de *Sphagnum recurvum* P. Beauv. como biofiltro no monitoramento de poluição aérea industrial de metais pesados. **Acta botânica brasílica**, v. 2, n. 1, p. 103–114, 1989.

HONORIO, J. F.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Adsorção de hormônios em solução presentes nos efluentes da suinocultura utilizando casca de arroz como adsorvente. **XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, p 840-849, 2015.

KRSTIC, V.; UROSEVIC, T.; PESOVSKI, B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 273-287, 2018.

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MACHADO, K. C. *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 572, p. 138–146, 2016.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

MAGHRI, I. *et al.* Textile Dyes removal from industrial waste water by mytilus edulis shells. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, p. 121-136, 2012.

MARTINS, R. J. E. **Acumulação e liberação de metais pesados por briófitas aquáticas**. 2004. 588 f. Tese (Doutorado) – Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia. Departamento de Engenharia Química, Portugal, 2004.

MENDONÇA, V. G. B.; SOBRINHO, M. A. M.; FERREIRA, J. M. Descontaminação de efluentes industriais por bio sorção com algas verdes encontradas no Litoral Nordeste. *in*: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza, CE, 2016. **Anais eletrônicos**, 2016.

MENK, J. J. *et al.* Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. **Chemosphere**, v. 237, 124515, 2019.

MONTAGNER, C. C. *et al.* Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, Vol. 40, No. 9, p. 1094-1110, 2017.

PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO. **Diretiva 2013/39/UE, de 12 de agosto de 2013**. Que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. 2013.

PARLAMENTO EUROPEU E COMISSÃO. **Decisão de execução (UE) 2015/495, de 20 de março de 2015**. Que estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água nos termos da Diretiva 2008/105/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, 2015.

PENA-GUZMAN, C. *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, v. 237, p. 408-423, 2019.

PIPIKA, M. *et al.* Removal of Synthetic Dyes by Dried Biomass of Freshwater Moss *Vesicularia Dubyana*: A Batch Biosorption Study. **Environments**, v. 5, 2018.

RAVIKUMAR, R. *et al.* Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent. **Dyes and Pigments**, v. 72, p. 66-74, 2007.

RIZZUTI, A. M. *et al.* Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using highly characterised peats. **Mires and Peat**, v. 19, p. 1-10, 2017.

SAXENA, A., SAXENA, D. K.; SRIVASTAVA, H. S. The Influence of Glutathione on Physiological Effects of Lead and its Accumulation in Moss *Sphagnum squarrosum*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 143, p. 351-361, 2003.

SIFAKIS, S. *et al.* Human exposure to endocrine disrupting chemicals: effects on the male and female reproductive systems. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 51, p. 56-70, 2017.

SOUSA, P. A. R. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da *Typha angustifolia* L.** 2015, 97 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], n. abr., p. 17–36, 2019.

STIPIC, I. *et al.* Proposal for Deletion of Ethinylestradiol As a Therapy for Menopausal Symptoms and Osteoporosis Prophylaxis in Women From Who Model List of Essential Medicines. **18th Expert Committee on the Selection and Use of Essential Medicines**, [s. l.], n. mar., p. 1–17, 2011.

TESSER, T. T. **BRIÓFITAS APLICADAS À FITORREMEDIAÇÃO: avaliação na remoção de metais.** Imbé, 2018. 44 f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Curso de Ciências Biológicas com ênfase em Biologia Marinha e Costeira, Imbé, 2018.

TOLEDO, I. B. *et al.* Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 6246-6250, 2005.

U.S. Environmental Protection Agency. **Drinking water contaminant Candidate List 5 (CCL5) and regulatory determination.** Acesso em: 06 de set. 2021.

USGS. United States Geological Survey. **Contaminants of Emerging Concern in the Environment** Disponível em <<http://toxics.usgs.gov/regional/emc/index.html>>. Acesso em: ago. 2021.

VOLSCHEK, C. *et al.* Bioaccumulation of persistent organic pollutants and their trophic transfer through the food web: Human health risks to the rural communities reliant on fish from South Africa's largest floodplain. **Science of The Total Environment**, v. 685, p. 1116-1126, 2019.

XU, J. *et al.* Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. **Environment International**, v. 74, p. 42-53, 2015.

ZHANG, R. *et al.* Iron-loaded Sphagnum moss extract residue for phosphate removal. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 271-279, 2018.