

## II-029 - ESTUDO DA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ARGILA PILARIZADA

**Carla Bastos Vidal<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)  
Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

**Giselle Santiago Cabral Raulino**

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre e Doutoranda em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

**Diego de Quadros Melo**

Químico pela Universidade Estadual do Piauí (UFPI)

Mestre e Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professor efetivo do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI)

**André Bezerra dos Santos**

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University, Holanda. Professor Adjunto da Universidade Federal do Ceará (UFC).

**Ronaldo Ferreira do Nascimento**

Químico pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

Doutor em química pela Universidade de São Paulo (USP). Professor Titular da Universidade Federal do Ceará (UFC)

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Campus do Pici, Bloco 940 Pici, CEP 604519-70 - Fortaleza, CE - Brasil - 9518 - e-mail: [carlab.vidal@gmail.com](mailto:carlab.vidal@gmail.com)

### RESUMO

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos (DE) são uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino, sendo encontradas no meio ambiente em concentrações na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Os efluentes de ETEs são importantes fontes de lançamento desses compostos no ambiente aquático uma vez que os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não removem totalmente esses micropoluentes. Neste trabalho avaliou-se a eficiência da argila pilarizada utilizando o dióxido de estanho como agente pilarizante para remoção de DE (de diferentes classes) em matrizes ambientais. A argila pilarizada mostrou maior capacidade de adsorção quando comparada à argila natural, devido ao alargamento do espaço interlamelar da argila e aumento no volume de mesoporos como comprovado pelas técnicas de caracterização. Após análise dos resultados do planejamento fatorial foi fixado os valores ótimos encontrados das variáveis no processo para compor os estudos de cinética e isoterma de adsorção, os quais foram Temperatura – 25 °C; Agitação – 300 rpm; Massa do adsorvente: 300 mg e pH – 3. A maioria dos compostos DE estudados obteve maior remoção em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes. Os dados experimentais de isoterma de adsorção melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich com exceção aos referentes aos compostos TMP e BPA.

**PALAVRAS-CHAVE:** Desreguladores Endócrinos, Adsorção, Isotermas de adsorção.

### INTRODUÇÃO

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos (DE) são uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino. Essas substâncias são encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  e são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal. Alguns efeitos citados na literatura, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à

exposição de espécies de animais aos desreguladores endócrinos. Em alguns casos, esses efeitos podem conduzir ao declínio da população. Em seres humanos, esses efeitos incluem a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e, a endometriose (BILA E DEZOTTI, 2007). Os DE abrangem uma grande faixa de classe de substâncias com estruturas distintas, incluindo hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma grande quantidade de substâncias sintéticas (BILA E DEZOTTI, 2007).

Várias são as substâncias classificadas como desreguladores endócrinos. Dentre elas, substâncias naturais (fitoestrogênios), substâncias químicas sintéticas (alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas e bisfenol A), estrogênios naturais ( $17\beta$ - estradiol, estrona e estriol) e estrogênios sintéticos ( $17\alpha$ -etinilestradiol). Os estrogênios, principalmente  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol, por possuírem alto potencial estrogênico, têm sido classificados como os maiores responsáveis em provocar alterações endócrinas em organismos presentes em águas superficiais (FERREIRA, 2008).

O monitoramento da presença de DE no meio ambiente tem sido realizado em uma grande variedade de estudos em todo mundo. No ambiente aquático, essas substâncias são encontradas nas águas superficiais e subterrâneas, sedimentos marinhos, solo, efluentes e lodo biológico das ETEs e mesmo em água potável. São continuamente introduzidos no meio ambiente em concentrações detectáveis e podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento de água potável. Os efluentes de ETEs são importantes fontes de lançamento de substâncias estrogênicas no ambiente aquático (PESSOA et al. 2014).

Os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não removem totalmente esses micropoluentes (LEITE et al. 2010), representando um risco constante aos humanos e às espécies animais. Os estrogênios naturais são excretados na urina por mulheres, animais fêmeas e, em menor quantidade, por homens na forma de conjugados polares inativos, predominantemente como glucuronídeos e sulfatos. Porém, estudos demonstram que esses estrogênios são encontrados nas ETEs na forma livre, sugerindo que ocorrem reações de transformação dessas substâncias durante o processo de tratamento de esgotos (SUMPTER E JOHNSON, 2008).

Dentre os processos físicos, a adsorção é uma das técnicas mais promissoras de remoção dos micropoluentes (FUKAHOLI, et al. 2011), sendo que o carbono ativado é comumente usado na remoção de DE (KIM et al. 2010).

Apesar de seu uso extensivo, alguns autores questionam que o carbono ativado de alta qualidade tem custo dispendioso (BABEL E KURNIAWAN, 2003) relativo principalmente ao processo de regeneração. Devido ao alto custo dos adsorventes comerciais, há um crescente interesse na produção de materiais de baixo custo, com elevada capacidade de remoção dos poluentes. Estes adsorventes devem estar disponíveis em grandes quantidades e apresentar custo reduzido. Diversas vantagens como disponibilidade abundante, baixa toxicidade, alto potencial de troca iônica, além de baixo custo, proporcionam que argilas naturais sejam utilizadas como adsorvente alternativo no tratamento de águas residuárias. As argilas comerciais possuem uma capacidade de remoção eficiente, porém limitada, devido a sua característica hidrofílica. Logo, a pilarização das argilas tem recebido bastante atenção, uma vez que permite ampliar a aplicabilidade das argilas (SANTOS, 1989).

Neste contexto, nos últimos anos, nanoestruturas de óxido de estanho como nanotubos, nanopartículas, nanofios e nanotubos têm sido reportados na literatura devido as suas diversas aplicações e funcionalidades (GYFTOPOULOU et al. 2005). A escolha do dióxido de estanho para o processo de pilarização da argila no presente trabalho foi motivado pela sua importância tecnológica. O dióxido de estanho tem sido utilizado em diferentes estudos devido a sua capacidade de adsorver moléculas orgânicas em fase gasosa (MENDOZA et al. 2014). Embora o estanho já tenha sido utilizado em estudos anteriores no processo de pilarização da argila (GYFTOPOULOU et al. 2005), pouco se sabe a respeito da contribuição de seus sítios ativos no processo adsorptivo de poluentes orgânicos, tais como os DE.

Tendo em conta as preocupações mencionadas anteriormente, um dos desafios deste trabalho foi o desenvolvimento de uma abordagem viável na síntese da argila pilarizada utilizando o dióxido de estanho como agente pilarizante para remoção de DE (de diferentes classes) em matrizes ambientais, assim como o estudo da termodinâmica desses desreguladores endócrinos na adsorção das argilas pilarizadas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os seguintes padrões: hormônios (Estrona - E1 (99%), 17  $\beta$  estradiol - E2 (98%), 17  $\alpha$ -etinilestradiol - EE2 (99,4%), Estriol - E3 (97%)); Fármacos (Sulfametoxazol - SMX (98%), Trimetoprima - TMP (98%), Diclofenaco - DCF (98%)) e Bisfenol A - BPA (97%) obtidos da Sigma-Aldrich. Os solventes utilizados foram: acetona, metanol e acetonitrila grau HPLC da VETEC. A argila utilizada neste trabalho foi do tipo Montmorilonita e foi fornecida pela empresa Bentonisa do Brasil localizada em Campina Grande (PB). A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila foi de 0,108 mol/100 g a qual foi estimada utilizando o método do acetato de amônio (VIDAL et al. 2012).

### Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, as quais mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase líquida e nas partículas dos adsorventes em uma determinada temperatura. Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionadas à concentração do soluto na fase sólida  $Q$  (mg g<sup>-1</sup>) em função da concentração do soluto na fase líquida  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) foram descritas utilizando os modelos monocomponentes de Langmuir (Equação 1), Freundlich (Equação 2) e o modelo multicomponente de Langmuir (Equação 3).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:  $q_e$  quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);  $q_{\max}$  capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);  $C_e$  concentração no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);  $K_L$  constante de equilíbrio (L mg<sup>-1</sup>).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:  $q_e$  quantidade de soluto adsorvido (mg g<sup>-1</sup>);  $C_e$  concentração de equilíbrio em solução (mg L<sup>-1</sup>);  $1/n$  Constante de Freundlich relacionada à heterogeneidade da superfície;  $K_f$  constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L mg<sup>-1</sup>).

$$q_i = \frac{Q_{\max} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (\text{Equação 3})$$

onde: Para  $i = 1, 2, \dots, n$  onde  $i$  e  $j$  representam os compostos;  $Q_{\max}$ ,  $K_i$  e  $K_j$ : constante de capacidade de Langmuir em sistema monocomponente;  $C_i$ : concentração final do soluto no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>),

A soma dos quadrados dos erros (SQE) (Equação 4) é a função erro mais utilizada na literatura. SQE fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (GUNAY, 2007).

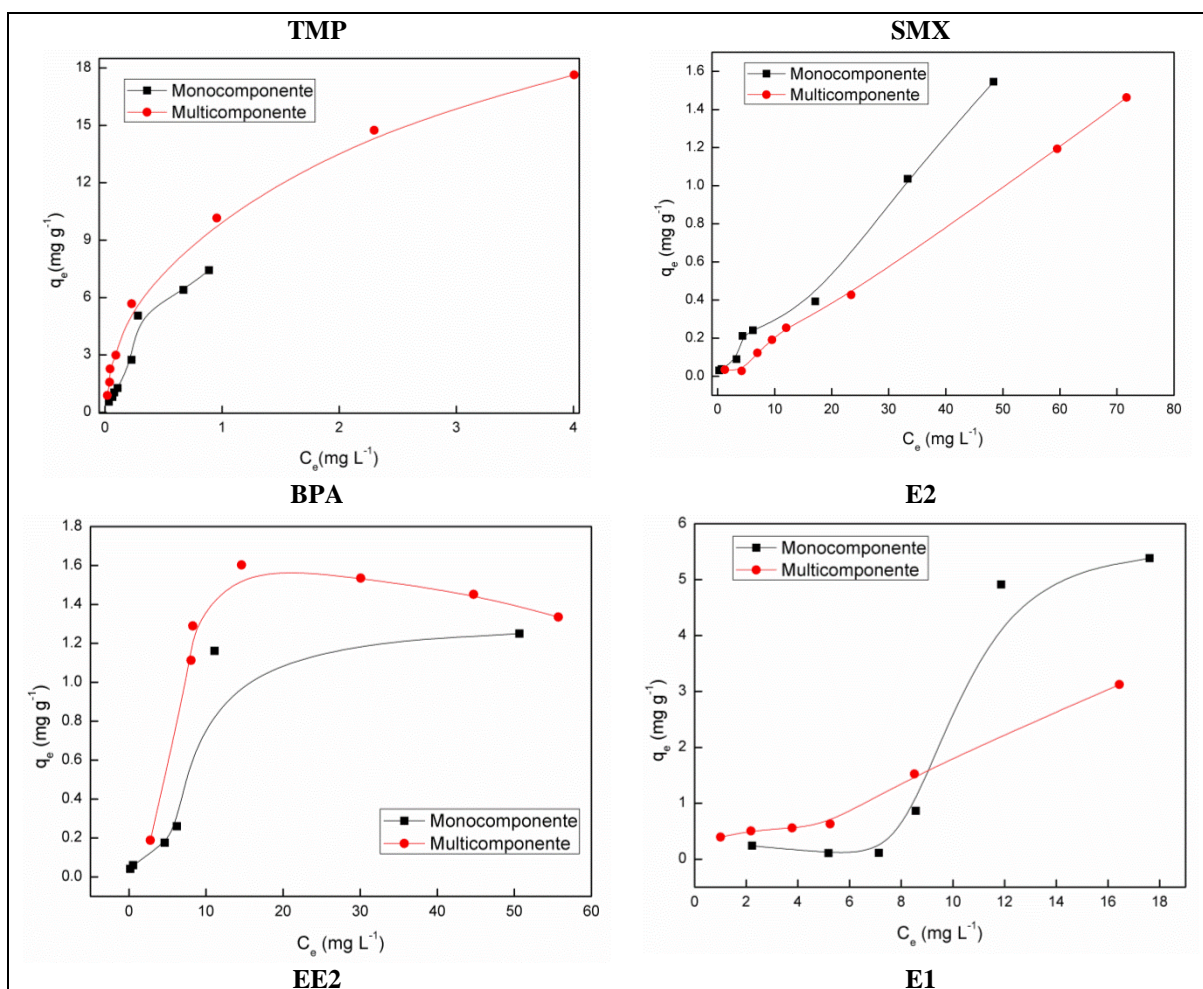
$$\sum (q_e - q_{\text{cal}})^2 \quad (\text{Equação 4})$$

onde:  $q_e$  é a capacidade de adsorção experimental obtida pelos estudos em batelada;  $q_{\text{cal}}$  é a capacidade de adsorção estimada pelo modelo teórico.

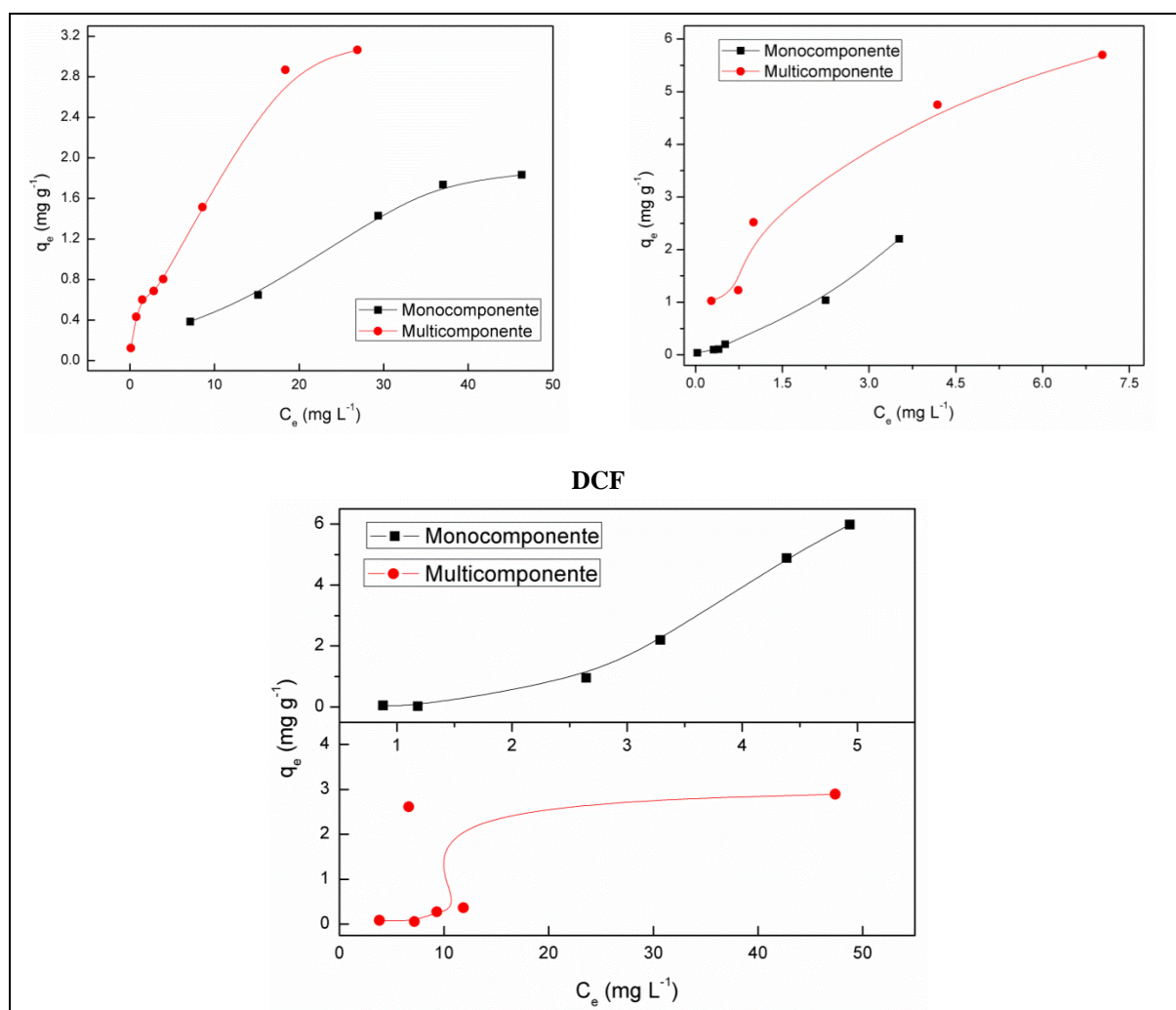
As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 300 mg de adsorvente em frascos de vidro de 125 mL contendo 40 mL da solução multicomponente dos DEs e monocomponente numa faixa de concentração de 0,5-60 mg L<sup>-1</sup>, em pH 3,0 sob agitação de 300 rpm. Os frascos foram mantidos sob agitação durante 7 horas até atingirem o equilíbrio em temperatura 25 °C e em seguida, as concentrações residuais (em equilíbrio) foram analisadas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a Figura 1, pode-se observar que os compostos TMP, BPA, E1, EE2 e DCF obtiveram capacidades de adsorção maiores em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes, o que pode indicar que esses compostos não sofrem efeito de competição quando em presença dos outros DE em solução.. Já para os compostos SMX e E2, os valores de capacidades de adsorção mostraram-se levemente menores em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes, o que pode indicar que esses compostos têm mais afinidade pelos sítios de adsorção do que os outros compostos.



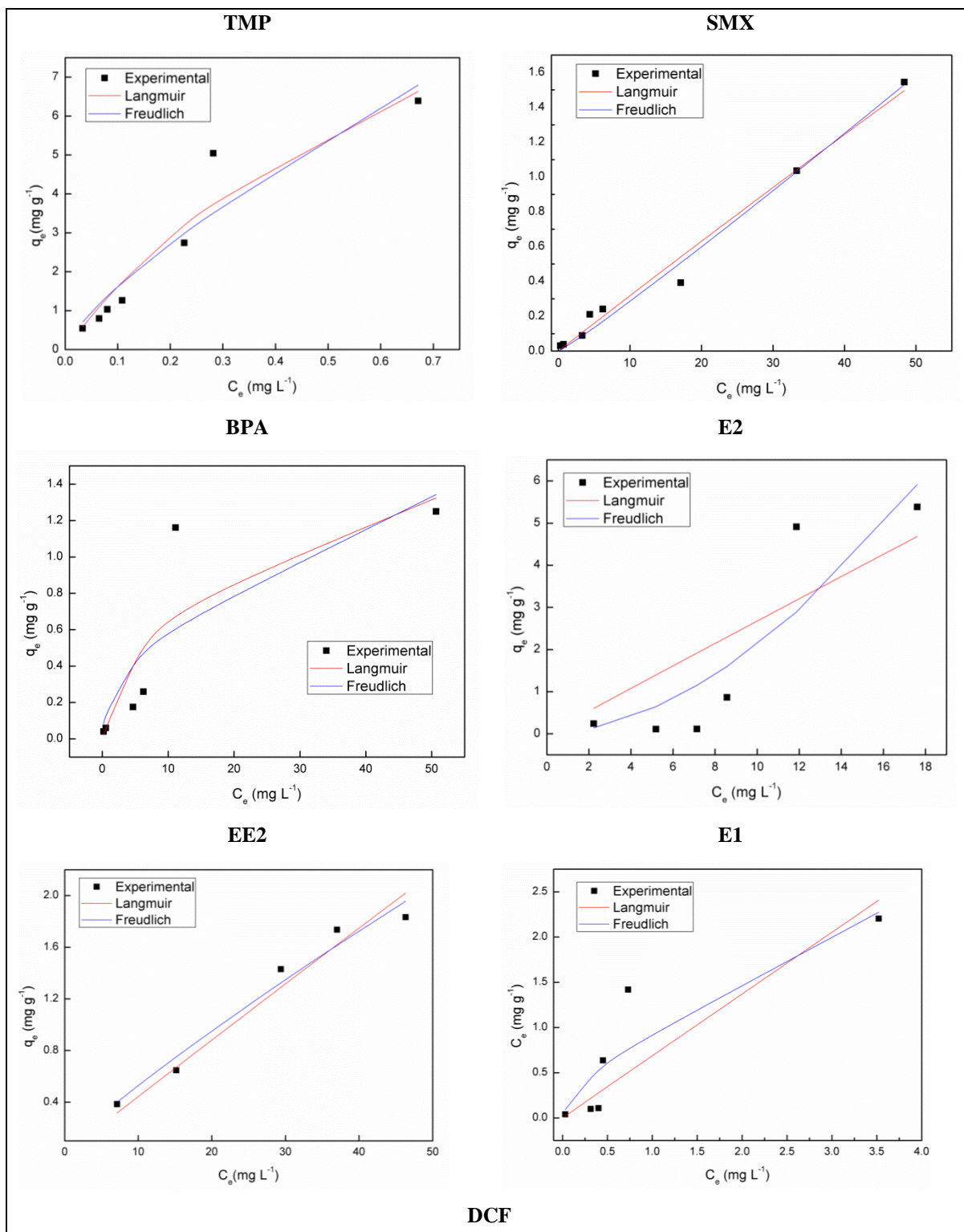




**Figura 1 - Isotermas de adsorção monocomponente e multicomponente para os DE na argila.**

Aplicando uma modelagem com equações de isotermas, a relação  $q_e$  versus  $C_e$  pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada (COONEY, 1998; NASCIMENTO et al. 2014). Neste trabalho, foram utilizados os modelos teóricos de isoterma de adsorção de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2) para descrever os dados experimentais dos sistemas monocomponente bem como o modelo de Langmuir estendido (Equação 3) para descrever os dados experimentais em sistema multicomponente.

As isotermas experimentais são comparadas aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich referentes à adsorção dos DE em sistema monocomponente na Figura 2 e os parâmetros obtidos pelos modelos teóricos podem ser visualizados na Tabela 1.



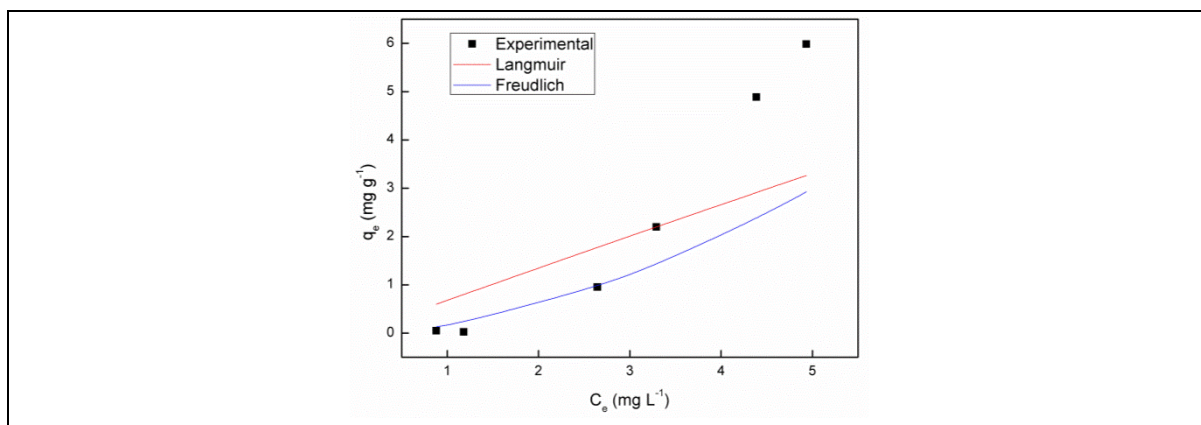


Figura 2 - Isotermas de adsorção experimentais e teóricas em sistema monocomponente.

**Tabela 1** – Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de isotermas de adsorção em sistemas monocomponente e multicomponente.

		TMP	SMX	BPA	E1	E2	EE2	DCF
Langmuir	$Q_{exp(mono)}$	6,39	1,55	1,25	2,20	5,38	1,83	5,95
	$Q_{máx}$	14,4	40,00	1,72	200	300	100	100
	$K_L$	1,27	$8 \times 10^{-4}$	0,07	$3,5 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	0,01
	$R^2$	0,965	0,988	0,890	0,834	0,699	0,993	0,653
	SQE	2,26	0,03	0,30	1,03	10,60	0,07	$2 \times 10^{-31}$
Freundlich	$K_f$	9,18	0,02	0,19	0,97	0,03	0,08	0,17
	$n$	1,33	0,93	2	1,47	0,55	1,19	0,55
	$R^2$	0,953	0,990	0,857	0,874	0,821	0,995	0,993
	SQE	3,00	0,03	0,40	0,704	6,29	0,05	$1,3 \times 10^{-29}$
Langmuir Estendido	$Q_{exp(multi)}$	17,64	1,46	1,60	5,70	3,12	3,06	4,40
	$R^2$	0,992	0,999	0,893	0,789	0,953	0,989	0,851
	SQE	0,30	$3 \times 10^{-5}$	0,06	0,86	0,03	0,02	0,09
	$Q_{multi}/Q_{mono}$	2,76	0,94	1,28	2,59	0,58	1,67	0,74

De acordo com os dados da Tabela 1 pode-se concluir que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich em sistema monocomponente, com exceção dos compostos TMP e BPA. O modelo de Freundlich pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FEBRIANTO, 2009). Já o modelo de Langmuir apresenta alguns pressupostos: (a) Existe um número definido de sítios; (b) Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (c) A adsorção ocorre em uma monocamada; (d) Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al. 2014).

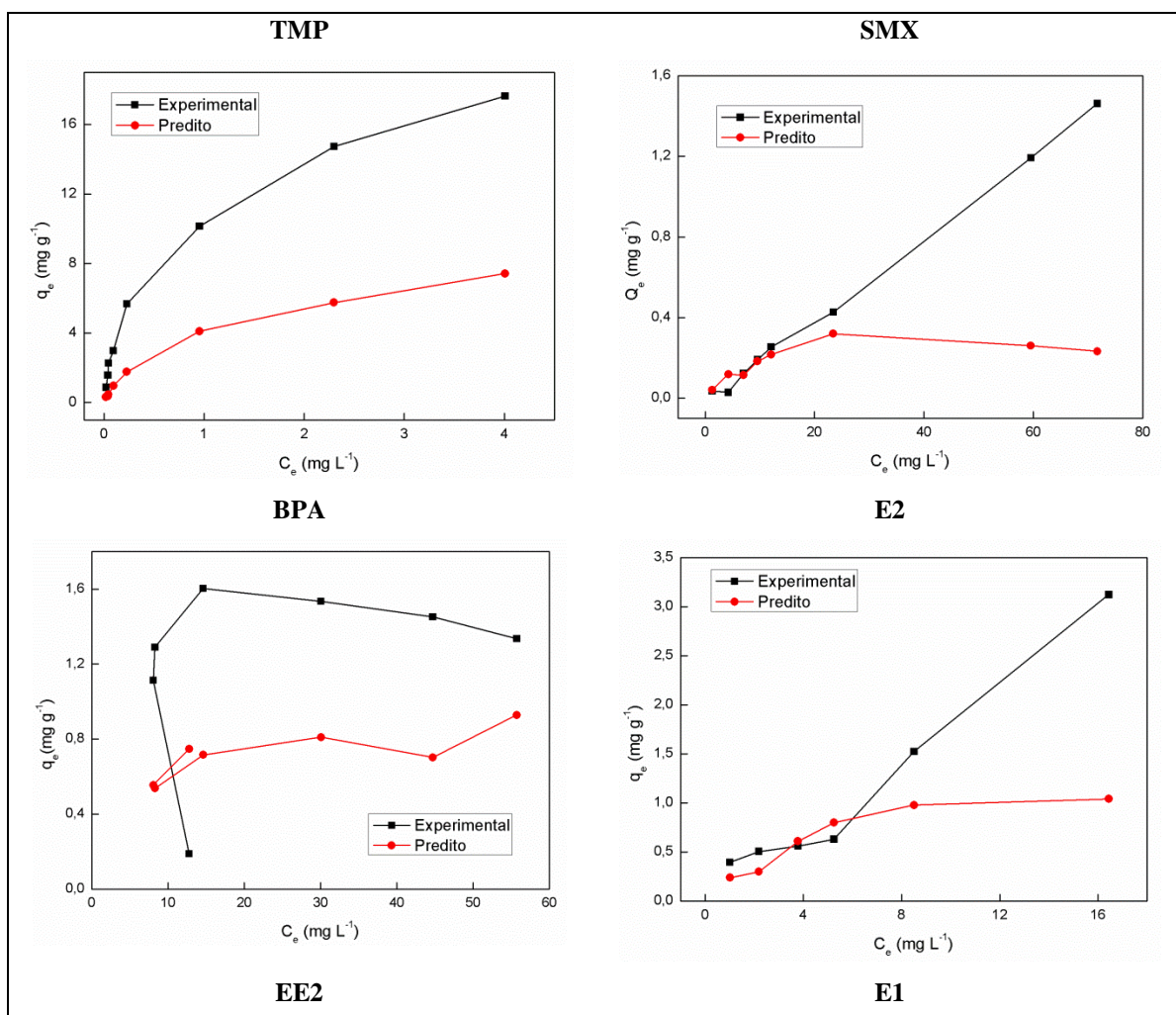
A equação de Freundlich implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada na equação de Langmuir. De acordo com Cooney (1998), há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto



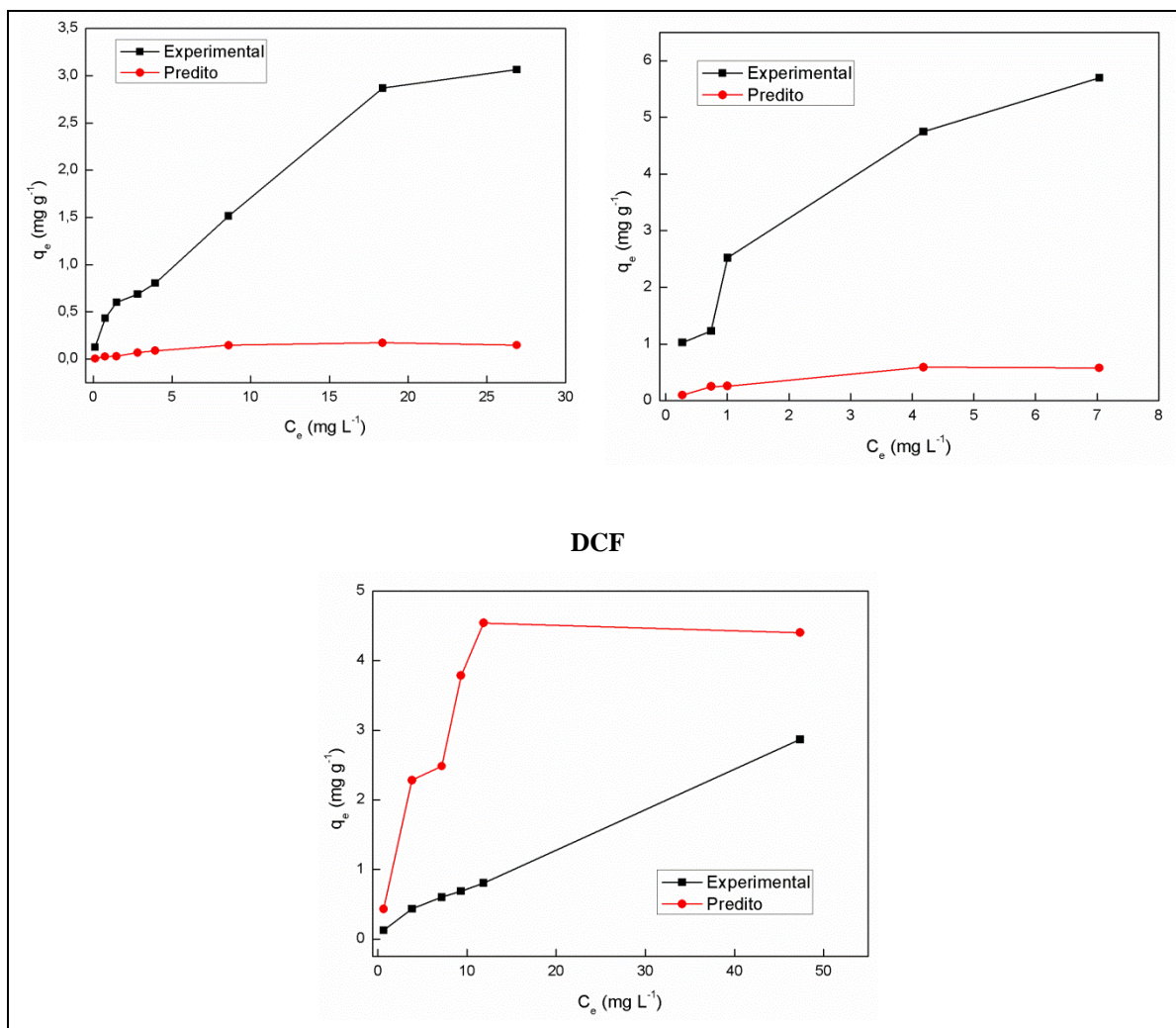
adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos enérgicos e, consequentemente, a ligação se dá mais fracamente.

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de  $n$  (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de  $n$  (menor valor de  $1/n$ ), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente (DELLE-SITE, 2001). No presente trabalho, os valores de  $n$  para os DE estudados foram maiores que 1, sugerindo uma interação forte entre adsorvente e adsorvato, com exceção do observado para os compostos SMX, DCF e E2, os quais apresentaram valores abaixo de 1, o que pode indicar interação não tão forte entre adsorvente-adsorvato para esses compostos quando comparada com os outros DE.

A Figura 3 ilustra os ajustes das isotermas experimentais multicomponentes com o modelo de Langmuir estendido, de acordo com os parâmetros obtidos pelo os ajustes (Tabela 1). Pode-se observar que para os compostos TMP, SMX e EE2, os ajustes ao modelo se mostraram melhores com maiores valores de  $R^2$  e menores valores de SQE.







**Figura 3 - Ajuste do modelo teórico Langmuir estendido aos dados experimentais em sistema multicomponente.**

Segundo Teixeira (2015) uma das formas de avaliar o comportamento de um composto químico quando em presença de outros compostos no processo adsorptivo é calculando a razão  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$ , sendo  $Q_{\text{multi}}$  a capacidade experimental de adsorção do composto em sistema multicomponente e  $Q_{\text{mono}}$  a capacidade experimental em sistemas monocomponentes. De acordo com o autor, quando  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  for maior que 1, a sorção é promovida pela presença de outros compostos. Já quando  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  for igual a 1 não existe interação observável. No entanto, quando  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  é menor que 1, a sorção é suprimida pela presença de outros compostos.

No presente trabalho, foi possível observar que os valores  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  da argila para os compostos SMX, E2 e DCF mantiveram-se menores que 1, sendo provável que para esses compostos o efeito competição foi mais pronunciado, ou seja a presença de outros compostos desfavorece a adsorção do SMX, E2 e DCF. Já para os outros DE estudados a razão  $Q_{\text{multi}}/Q_{\text{mono}}$  manteve-se maior que 1, indicando que a presença de outros compostos no meio favorece a adsorção dos mesmos, como discutido no começo dessa seção.

Li et al. (2014) encontraram resultados diferentes do presente trabalho ao estudarem o efeito competição dos compostos BPA e EE2 quando na presença dos compostos E1, E2 e E3 no processo adsorptivo em sedimentos. Os autores observaram efeito antagônico na adsorção quando os cinco compostos estavam presentes no sistema, indicando efeito competição dos compostos BPA e EE2 quando na presença dos outros DE.

Existem vários trabalhos na literatura que estudam a capacidade de adsorção de diferentes materiais para adsorção dos DE em meio líquido. A Tabela 2 traz um comparativo das capacidades de adsorção experimentais em diferentes adsorventes. É importante ressaltar que apesar de muitos trabalhos reportados na literatura apresentarem adsorventes com capacidade de adsorção superior à encontrada no presente trabalho, os mesmos trabalham com concentrações iniciais dos DE mais elevadas, o que favorece um aumento na capacidade de adsorção.

**Tabela 2- Comparação das capacidades de adsorção em diferentes adsorventes.**

Adsorvente	DE	C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Resina Amberlite XAD-7	TMP	75	15,88	Dominguez-Vargas et al. (2013)
Argila montmorillonita	TMP	290,3	60,0	Bekçi et al. (2007)
Carbano ativado pulverizado	TMP	50	200,0	Kim et al. (2010)
Carbano ativado granular		50	50,0	
Poliamida 612	EE2	6	25,4	Han et al. (2013)
Carbano ativado granular	DCF	15	63,7	Sotelo et al. (2012)
Carbano ativado granular		50	233,9	Sotelo et al. (2014)
CNTs-C/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SMX	2	7,0	Wang et al. (2015)
CNTs-N/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			7,4	
CNTs-C/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	E2	2	19,3	
CNTs-N/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			20,0	
Carbano ativado	BPA	10	8,0	Haro (2013)

## CONCLUSÕES

Os compostos TMP, BPA, E1, EE2 e DCF obtiveram capacidades de adsorção maiores em sistema multicomponente quando comparados aos estudos monocomponentes, o que pode indicar que esses compostos não sofrem efeito competição quando em presença dos outros DE em solução. Os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich melhor em sistema monocomponente, com exceção dos compostos TMP e BPA.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 97, p.219-243, 2003.
- BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; YURDAKOC, M.K. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10, *Journal of Molecular Structure*, v. 827 67– 74, 2007. BILA, D.M. E DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v.30, n.3, p.651-666, 2007.
- COONEY, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1998.
- DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 30, p. 187-439, 2001.
- DOMINGUEZ-VARGAS, J.R.; GONZALEZ, T.; PALO, P.; CUERDA-CORREA, E.M. Removal of carbamazepine, naproxen, and trimethoprim from water by amberlite XAD-7: a kinetic study, *Clean Soil Air Water*, v.41 p.1052–1061, 2013.
- FERREIRA, M.G.M. Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Rio de Janeiro, Tese (Doutorado em ciências em engenharia química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- FUKAHORI, S.; FUJIWARA, T.; ITO, R.; FUNAMIZU, N. pH-Dependent adsorption of sulfa drugs on high silica zeolite: Modeling and kinetic study. *Desalination*, v.275, p.237–242, 2011.

8. GUNAY, A. Application of nonlinear regression analysis for ammonium Exchange by natural (Bigadic), clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p.708-713, 2007.
9. GYFTOPOULOU, M.E., MILLAN, M., BRIDGWATER, A.V., DUGWELL, D., KANDIYOTI, R., HRILJAC, J.A. Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels. *Appl. Catal. A-Gen.* v.282, p.205-214, 2005.
10. HAN J.; QIU W.; CAO Z.; HU J.; GAO W. Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: molecular modeling and effects of water chemistry. *Water Research*, v.47, p.2273-2284, 2013.
11. HARO, N.K. Remoção de Bisfenol por Adsorção. Porto Alegre, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
12. KIM, S.H., SHON, H.K., NGO, H.H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.16, p.344-349, 2010.
13. LEITE, G. D. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas de tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas tandem em alta resolução. *Química Nova*, v. 33, p. 734-738, 2010.
14. LI, Y.; ZHANG, C., LI, S.; ZHOU, C.; LI, X. Single and Competitive Adsorption of 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol and Bisphenol A with Estrone,  $\beta$ -Estradiol, and Estriol onto Sediment. *Marine drugs*, v.12, p.1349-1360, 2014.
15. PESSOA, G. P., SOUZA, N. C., VIDAL, C. B., ALVES, J. A. C., FIRMINO, I. M., NASCIMENTO, R. F., SANTOS, A. B. Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 490, p. 288-295, 2014.
16. TEIXEIRA, R.N.P. remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorçãoeletro-flotação-coagulação. Fortaleza, Tese (Doutorado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, 2015.
17. SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p.967-974, 2012.
18. SUMPTER, J.P., JOHNSON, A.C. 10th Anniversary Perspective: Reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between). *Journal of Environmental Monitoring*, v.10, p. 1476-1485, 2008.
19. MENDOZA, F., HERNÁNDEZ, D.M.; MAKAROV, V., FEBUS, E., WEINER, B.R., MORELL, G. Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films. *Sensor. Actuat. B-chem.* v.190, p. 227-233, 2014.
20. NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Imprensa Universitária, Fortaleza, 2014.
21. SANTOS, P.S., 1989, “Classificação, Nomenclatura e Identificação dos Argilominerais”, In: Edgard Blücher, *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2 ed, cap. 4, vol.I, São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda.
22. VIDAL, C.B., RAULINO, G.S.C., BARROS, A.L., LIMA, A.C.A., RIBEIRO, J.P., PIRES, J.M.R., NASCIMENTO, R.F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite, *Journal of Environmental Management*, v.112, p.178-185, 2012.
23. WANG, Z-M.; OOGA, H.; HIROTSU, T.; WANG, W-L.; WU, Q. Y.; HU, H-Y. Matrix-enhanced adsorption removal of trace BPA by controlling the interlayer hydrophobic environment of montmorillonite. *Applied Clay Science*, v.104, p. 81-87, 2015.