

IV-051 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE 17 β -ESTRADIOL EM ÁGUA POR ADSORÇÃO COM CINZA DE CASCA DE ARROZ

Graziela Taís Schmitt⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Vale do Rio dos Sinos. Mestranda do Programas de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS

Amanda Gonçalves Kieling⁽²⁾

Dr.^a em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Professora nos cursos de graduação de Engenharia Ambiental e Gestão Ambiental da UNISINOS.

Marcelo Oliveira Caetano⁽³⁾

Dr. em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Professor nos cursos de graduação de Engenharia Civil, Engenharia Ambiental e Gestão Ambiental e Professor do Programas de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS

Endereço⁽¹⁾: Av. Unisinos, 950, Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 3591-1122- e-mail: grazi_gts@hotmail.com

Endereço⁽²⁾: Av. Unisinos, 950, Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 3591-1122- e-mail: amandag@unisinos.br

Endereço⁽³⁾: Av. Unisinos, 950, Cristo Rei – São Leopoldo - RS - CEP: 93022-000 - Brasil - Tel: (51) 3591-1122- e-mail: mocaetano@unisinos.br

RESUMO

Dentre as substâncias químicas denominadas desreguladores endócrinos (DE) chama-se atenção para os estrogênios, os quais se encontram no meio ambiente em concentrações muito pequenas, na ordem de nanogramas e microgramas. Estrogênios são substâncias que interferem na atividade hormonal feminina e por serem excretados pela urina, fezes e menstruação, chegam ao esgoto sanitário, corpos hídricos e consequentemente em um sistema cíclico e de constante acumulação. Isso acontece, pois não há nenhum processo nas estações de tratamento que os eliminem. Esse fato é de extrema preocupação, uma vez que os mesmos podem aumentar as chances de câncer de mama, próstata e testículo, além de causar alterações no sistema endócrino e no meio ambiente. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de remoção de estrogênios em soluções aquosas através do processo de adsorção, sendo enfatizado o estrogênio natural 17 β -estradiol (E2). A quantificação do E2 em todas as amostras foi realizada através da técnica de extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas. Nos ensaios de adsorção, utilizou-se amostras de água fortificada e como adsorventes do processo, foram utilizados carvão ativado (CA) e cinza de casca de arroz (CCA), na dosagem de 10 g/L. Nos ensaios de adsorção observou-se, que após 240 minutos de contato, a CCA removeu 94% de E2, enquanto que o CA, removeu 96% em 300 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: 17 β -estradiol, adsorção, CCA, CA.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para a sobrevivência do ser humano e equilíbrio de todos os ecossistemas do nosso planeta e, atualmente, representa uma preocupação diante das ameaças de poluição, uso irracional, mudanças climáticas, das pressões associadas ao uso do solo e do risco de escassez. (FERNANDES, et al., 2011). A Lei nº 9.433/1997 institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e argumenta sobre o reconhecimento da água como um bem finito e vulnerável, alertando para a necessidade de uma utilização racional desse bem natural. (BRASIL, 1997).

No Brasil, a fragilidade das políticas públicas e a precariedade dos serviços de saneamento, acrescentado ao crescimento populacional desordenado nas grandes cidades têm sido considerados os principais responsáveis pela diminuição da qualidade dos recursos hídricos. (RAIMUNDO, 2011).

Muitos problemas de saúde pública são ocasionados pelo consumo de água contaminada. A preocupação com a presença de contaminantes emergentes tem aumentado significativamente nos últimos anos. Segundo Deblonde, Cossu-leguille e Hartemann (2011) os contaminantes emergentes são novos produtos, incluindo os químicos, sem regulamentação, cujo efeito ao ambiente e à saúde humana são, na maioria das vezes, desconhecidos. São compostos normalmente utilizados no cotidiano das pessoas e não apresentam dados ecotoxicológicos.

Alguns produtos químicos podem interferir no sistema endócrino de várias maneiras e produzir efeitos prejudiciais ao organismo ou interromper a função de hormônios. Assim, podem ocorrer prejuízos à saúde, ao crescimento e à reprodução dos animais e do homem. Essas substâncias são conhecidas como desreguladores endócrinos. (CALIJURI; CUNHA, 2013). Segundo a United States Environmental Protection Agency (USEPA), desregulador endócrino é definido como um “[...]agente exógeno que interfere na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos”. (USEPA, 1997, p. 1). Dentre estes compostos, estão os hormônios naturais e sintéticos, produtos farmacêuticos e de higiene pessoal. (CALIJURI; CUNHA, 2013).

Nos últimos anos, essas substâncias se dispersaram no meio aquático, gerando um ambiente com potencial de interferir no sistema endócrino dos organismos expostos. Dentre os diversos compostos capazes de provocar desregulação endócrina se destacam os estrogênios, que são hormônios importantes para o desenvolvimento sexual e reprodutivo, principalmente para mulheres. O termo estrogênio refere-se a todos os hormônios quimicamente similares, tais como: estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), estriol (E3), que são naturais, além do sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), presente na maioria dos contraceptivos. Eles são excretados através das fezes e urina. (DALLEGRAVE, 2012).

O 17 β -estradiol é um estrogênio natural, sofre metabolização à estrona e estriol, reduzindo assim, o seu efeito estrogênico. É largamente utilizado nos tratamentos de reposição hormonal. Por ser natural é constantemente eliminado através da urina, alcançando facilmente o meio ambiente. As principais fontes de entrada do 17 β -estradiol aos corpos hídricos são devido à utilização do hormônio como aditivos em alimentos para criações industriais de animais (bovinos e suínos), lançamento de efluentes das estações de tratamento de esgotos sanitário, lançamento de esgoto sem tratamento prévio, lançamento de efluentes industriais. (GHISELLI, 2006; DALLEGRAVE, 2012).

Os dados sobre as concentrações de 17 β -estradiol nas águas superficiais da Europa indicam que os níveis típicos são geralmente inferiores a 5 ng/L. Dados globais indicam que o nível mínimo sobre o qual são observados efeitos em peixes está na faixa 5 - 25 ng/L baseado em respostas de diferentes ensaios. Sendo assim, o 17 β -estradiol pode representar um risco para os animais aquáticos. Os dados de toxicidade crônica para peixe (e outros vertebrados aquáticos) indicam que os níveis de 17 β -estradiol, que causam efeitos gerais, ocorrem em níveis > 100 ng/L (WRC-NSF, 2002).

Segundo Veras (2006), vários estudos relatam que em relação aos seres humanos, há evidências de que o 17 β -estradiol é um importante fator no surgimento de doenças como: osteoporose, câncer de mama e doenças cardiovasculares entre mulheres pós-menopausa.

Há uma variedade de produtos e compostos químicos que são consumidos continuamente, podendo ter seu fim nos corpos hídricos que são fontes de abastecimento público de água. A tendência é do aumento da concentração dessas substâncias devido à aglomeração de pessoas em áreas urbanas e ao lançamento de efluentes ou esgoto sanitário nos corpos de água por essa população. A variabilidade desses poluentes é grande e os efeitos de longa duração em pequenas concentrações não são completamente conhecidos.

Portanto, há diversos estudos que demonstram a ineficiência dos processos de tratamento convencional de água e esgoto para remoção deste tipo de substância. Inúmeros são os processos que têm sido reportados na literatura cuja tentativa visa a remoção dos desreguladores endócrinos. Bila e Dezotti (2007) destacam os processos oxidativos (O₃/H₂O₂, fotocatalise com TiO₂, H₂O₂/UV) e a ozonização para a oxidação dessas substâncias no tratamento de água e esgoto, já Costa et al., (2012) destaca a adsorção.

Considerando que estes poluentes estão presentes no ambiente em baixas concentrações, o processo de adsorção apresenta-se eficiente. Muitas pesquisas utilizam o carvão ativado (CA) como adsorvente no processo. Contudo, devido ao impacto ambiental negativo gerado pela sua produção industrial, observam-se estudos sobre adsorventes alternativos como alguns resíduos industriais e agrícolas. A cinza de casca de arroz (CCA) possui como características a insolubilidade em água, estabilidade química, alta resistência e uma estrutura granular e porosa, apresentando-se como um material adsorvente. (NGAH; HANAFIAH, 2008).

A partir do exposto, este trabalho justifica-se por alinhar três temáticas atuais da área ambiental. A primeira refere-se aos potenciais impactos ambientais ocasionados pela presença de estrogênios nos recursos hídricos. Já a segunda corresponde à possibilidade de valorização de resíduos industriais como matéria-prima em outros processos aplicando-se a cinza de casca de arroz, resíduo da cadeia de beneficiamento do arroz, para desenvolvimento de processo para obtenção do adsorvente de baixo custo. A terceira temática visa avaliar a capacidade de do processo de adsorção dessas substâncias.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia para análise do 17 β -estradiol foi desenvolvida nas seguintes etapas: procedimentos de coleta de água potável, ensaios de adsorção utilizando CCA e CA, extração em fase sólida e análise cromatográfica. Na Figura 1 é apresentado um fluxograma dessas etapas.

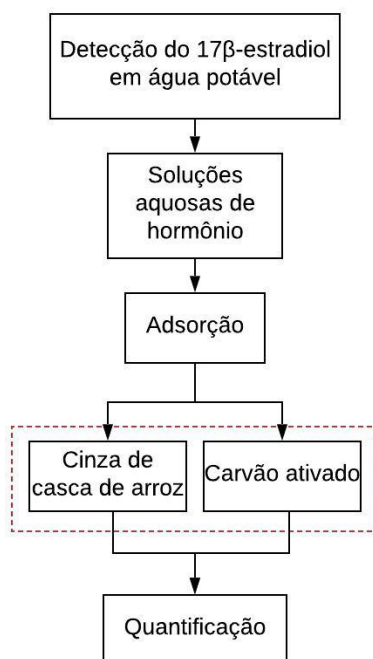


Figura 1: Fluxograma da sequência metodológica

Amostragem

A amostragem de água potável foi realizada no município de São Leopoldo/RS e o ponto para amostragem foi em uma torneira. Para a realização dos procedimentos de coleta, transporte e armazenamento, adotaram-se técnicas limpas durante todas as etapas envolvidas, visando a não contaminação das amostras. Além disso, todos os materiais e vidrarias utilizados para realizar as coletas foram devidamente limpos.

Quantificação do 17 β -estradiol - Extração em fase sólida (SPE)

A metodologia utilizada para a SPE foi baseada na descrita por Figueiredo (2014) e Vogt (2016). Utilizou-se cartuchos de extração “CARTUCHO SPE CERTIFY 130 mg, 3 ml BOND ELUT, marca AGILENT; sistema manifold (SUPELCO), com bomba a vácuo acoplada; solventes e padrões.

Durante a etapa de ativação dos cartuchos e passagem da amostra, tomou-se cuidado com a velocidade de passagem tanto dos solventes, como das amostras, para evitar a secagem do cartucho. Ressaltasse que se

passou 1 litro de amostra para todas as amostras. Após a eluição e ressuspensão dos cartuchos, as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência.

Quantificação do 17 β -estradiol - Cromatográfica Líquida com Espectrometria de Massa

A quantificação do 17 β -estradiol presente nas amostras foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência, no modo fase reversa (fase móvel polar e fase estacionária, apolar). Foi utilizado o equipamento Cromatógrafo Líquido, modelo 1260, marca Agilent com detector de espectro de massas (MS) single quadrupolo, modelo 6120, também da marca Agilent. A coluna (fase estacionária) utilizada para a separação dos analitos foi a Zorbax XDB-C18 (2,1 x 150 mm x 5 μ m). A fase móvel foi composta de uma solução de formiato de amônio 5 mM marca VETEC, ácido acético glacial 0,1 %, marca Synth, ambos com grau analítico e acetonitrila grau HPLC.

Após a identificação do analito e seu respectivo tempo de retenção no modo SCAN, foi realizada a corrida no modo SIM (Single Ion Monitoring), para tornar o método mais seletivo, buscando somente os íons de referência do analito.

O detector espectrômetro de massa possui fonte de ionização eletro Spray (Electro Spray Ionization – ESI) e opera nos modos: positivo (ESI +) e no negativo (ESI -). Neste trabalho, para a identificação do 17 β -estradiol foi utilizado o modo ESI + (positivo).

As amostras foram injetadas automaticamente através de amostrador Headspace. A Figura 2, apresenta um cromatograma de amostra de água fortificada na concentração de 100 ppb de 17 β -estradiol, demonstrando a eficiência e resolução do método cromatográfico.

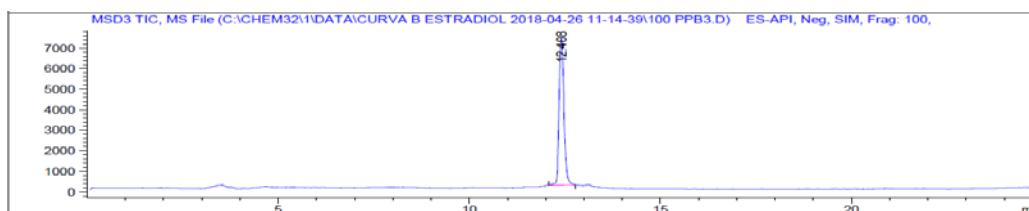


Figura 2: Cromatograma do 17 β -estradiol fortificado a 100 ppb

Adsorção

Após a determinação e quantificação de 17 β -estradiol em água potável, uma amostra de água sem nenhum tipo de interferente e alto teor de pureza, foi fortificada com uma concentração conhecida de 17 β -estradiol, a fim de entender o comportamento dessa substância em relação à adsorção. Foram preparadas soluções padrão (fortificada) com concentração de 0,1 mg/L de 17 β -estradiol em água Milli-Q ultrapura.

Adsorventes

Foram empregados os adsorventes carvão ativado e cinza de casca de arroz, já avaliados e caracterizados no estudo de Kielling (2016), demonstrados na Figura 3. O carvão ativado utilizado é proveniente da empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda., derivado da casca de coco. A CCA é resultante do processo de combustão em caldeira de uma empresa gaúcha que utiliza casca de arroz como combustível. O material atravessa por meio de uma grelha deslizante a fôrnia que está a 900 °C durante 9 minutos. Salienta-se que a CCA não passou por nenhum tratamento químico nem térmico, sendo utilizada in natura diretamente nos testes.



Figura 3: Adsorventes CCA e CA

Ensaio de remoção do 17 β -estradiol por adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados com a solução fortificada preparada com 17 β -estradiol. Pesou-se 0,2 g de cada adsorvente em balança analítica e foi adicionado 200 mL da solução fortificada. Para cada ensaio, se utilizou 5 erlenmeyer de 250 mL. A solução fortificada foi deixada em contato com os adsorventes por 15, 120, 240 e 300 minutos. Para agitação, utilizou-se uma mesa agitadora, com agitação constante (170 rpm). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (20 ± 2 °C).

Uma vez concluído cada ensaio, as amostras foram filtradas em filtro de papel UNIFIL (0,7-12 μ m), para remoção do CA e da CCA. Além disso, todas as amostras foram filtradas à vácuo, sendo utilizado filtro de fibra de vidro GF/F (0,45 μ m), para a retirada de qualquer material suspenso que pudesse interferir ou até mesmo dificultar o processo de extração, e então as amostras foram submetidas à etapa de concentração, extração e quantificação. É importante salientar que a variável pH não foi ajustada.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Presença de 17 β -Estradiol na água tratada

O resultado da quantificação por cromatografia líquida de E2 em água potável foi de 4,96 μ g/L. Tal concentração é expressa como a média aritmética das concentrações obtidas para os dois extratos analisados da mesma amostra, uma vez que todo o procedimento de quantificação foi realizado em duplicata.

O valor encontrado para a concentração do 17 β -estradiol (E2) em água potável do município de São Leopoldo está acima dos relatados por alguns autores, como Kuch e Ballschmiter (2001), que encontraram cerca de 0,0002-0,002 μ g/L de E2 em água potável na Alemanha. Ghiselli (2006) estudou a ETA Sousas do município de Campinas em São Paulo, e evidenciou a presença deste composto em concentração média de $2,2 \pm 0,4$ μ g/L em água potável. Bodzek e Dudziak (2006) relatam que em amostras de água potável foram encontradas concentrações de até 0,0021 μ g/L de 17 β -estradiol. Tal fato ser associado, as etapas de tratamento empregado em cada estação de tratamento de água, bem como a qualidade do corpo hídrico que abastece cada estação. Salienta-se que estas pesquisas são mais antigas, o que demonstra que esta substância pode estar se acumulando no meio ambiente em concentrações maiores.

Machado (2010), relata que a detecção de hormônios em águas superficiais é um forte indício de contaminação por aporte de esgoto doméstico. Entre os hormônios pesquisados em seu estudo, o E2 foi o que se apresentou em maior concentração e frequência nas amostragens de água superficial do Rio Iguaçu (Curitiba/PR), variando de <0,10 a 13,45 μ g/L. O autor destaca que esse estrogênio é comumente utilizado na formulação de anticoncepcionais, sendo, portanto, de origem natural e sintética. Dallegrave (2012), menciona que concentrações da ordem de 0,001 μ g/L a 0,01 μ g/L de E2 pode provocar a feminização de algumas espécies de peixes. Logo, esse fato torna-se preocupante, pois a captação de água do município de São Leopoldo é proveniente de manancial superficial (Rio dos Sinos).

Embora o resultado encontrado neste trabalho em amostra de água potável seja superior aos resultados encontrados por Kuch e Ballschmiter (2001), Ghiselli (2006) e ao relatado por Bodzek e Dudziak (2006),

salienta-se que estas pesquisas são mais antigas, o que demonstra que esta substância pode estar se acumulando no meio ambiente em concentrações maiores. Este fato pode ser associado a presença de hormônios em esgoto sanitário bruto, efluentes de estações de tratamento de esgoto e águas superficiais. Diversos autores têm pesquisado o E2 em diferentes matrizes ambientais, e se tem encontrado concentrações da ordem de $\mu\text{g/L}$ em todas essas matrizes, o qual se evidenciou nesse trabalho para água potável.

Portanto, obter uma água potável livre de estrogênios requer processos que removam esses compostos. Dessa forma, há uma necessidade de se desenvolver e aplicar métodos para remoção dessa substância em estações de tratamento de água e esgoto, com o intuito de reduzir o risco de exposição ao ambiente e ao ser humano.

Adsorção

A Tabela 1 apresenta as eficiências de remoção do E2 para os dois adsorventes analisados, na dosagem de 10 g/L e concentração inicial do adsorbato de 0,1 mg/L. Os resultados são apresentados em função do tempo de contato com tipo de adsorvente.

Tabela 1: Concentração final e porcentagem de remoção do 17 β -estradiol

Adsorvente	% Remoção			
	Tempo (minutos)			
	15	120	240	300
CCA	80%	84%	94%	90%
CA	39%	22%	58%	96%

Os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que remoções elevadas (próximas a 100%) foram obtidas para o composto E2 a partir de 240 minutos para a CCA e de 300 minutos para o CA.

Outro ponto importante a ser mencionado, é o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), o qual é usado para determinar a adesão efetiva e a afinidade das substâncias. Segundo Ferreira (2008), o 17 β -estradiol apresenta natureza lipofílica, ou seja, alto valor de $\log K_{ow}$ (igual a 3,1). Além disso, a natureza hidrofóbica desse contaminante favorece a ocorrência de reações de adsorção em material particulado. O que fundamenta os altos teores de remoção de desse composto.

Diferentes adsorventes têm sido estudados como uma alternativa tecnológica para a remoção de hormônios em soluções aquosas. Em relação à CCA, percebe-se pela Tabela 1, que se atingiu um percentual de remoção de 94% em 240 minutos. Este percentual de remoção e tempo de contato mostram-se eficientes quando comparados com Fernandes et al. (2011), que também estudaram o uso de adsorvente alternativo. Os autores avaliaram o potencial de adsorção de uma amostra de turfa decomposta e verificaram que a partir de uma concentração inicial de hormônio de 0,1 mg/L e uma massa de turfa de 200 mg, durante um tempo de contato de sete horas, obteve-se um percentual de remoção de 76,2%. Mesma relação se tem quando analisado o estudo realizado por Honório, Veit e Tavares (2015), no qual estudaram a casca de arroz como adsorvente alternativo, obtendo uma remoção 81,6% de E2 em um tempo de contato de 120 minutos.

A Figura 4 ilustra a variação da concentração de E2 ao longo dos diferentes tempos de ensaios utilizados neste trabalho.

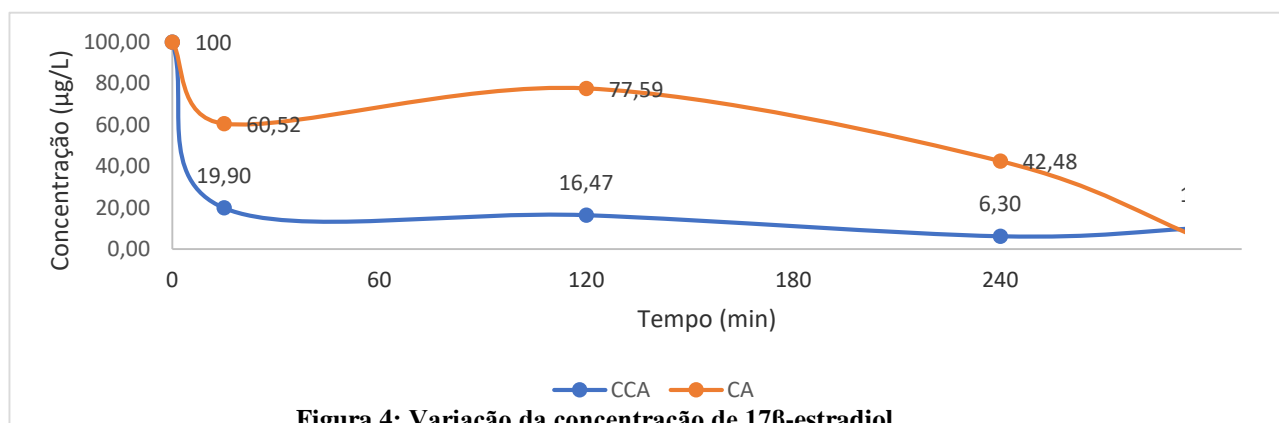


Figura 4: Variação da concentração de 17β-estradiol

Fuerhacker, Durauer e Jungbauer, (2001) revelaram que o equilíbrio da adsorção para a remoção do 17β-estradiol em CA foi alcançado em 180 minutos de tratamento. Tempo superior ao período de instabilidade verificado na Figura 2. Os mesmos autores relatam que o sistema pode se apresentar instável em pouco tempo de contato com material adsorvente, pois nos primeiros instantes há vários processos acontecendo simultaneamente.

Em relação a CCA, o processo se mostra estável a partir de 120 minutos. Entre 240 e 300 minutos, praticamente não houve diferença de concentração, pois a CCA já atingiu sua capacidade máxima de adsorção em 240 minutos, ou seja, atingido seu tempo máximo de equilíbrio, portanto a CCA não adsorve mais em tempos superiores a 240 minutos. A partir da estabilidade do sistema contendo a CCA, a concentração baixou de 16,47 µg/L para 6,30 µg/L em 240 minutos, subindo para 10,43 µg/L em 300 minutos, indicando que a CCA atinge sua capacidade máxima de adsorção em 240 minutos e que após esse período, passa a ocorrer o processo de dessorção.

O sistema contendo o CA, atinge sua estabilidade também em 120 minutos, mas apresenta diferenças de concentrações nos tempos de 240 e 300 minutos. A partir da estabilidade do processo em 120 minutos, com uma concentração final de 77,59 µg/L, essa concentração decai, em 300 minutos, para 3,77 µg/L. Percebe-se que quando o CA atinge o processo de estabilidade, ele remove muito mais que a CCA. É após essa estabilidade, que o adsorvato atinge a superfície do CA, conseguindo então migrar para os micro e mesoporos presentes dentro do CA, justificando essa maior remoção do CA ao final do processo. Fato também verificado por Kieling (2016), a qual relata que a medida que o tempo de contato aumentava, o processo de adsorção passava a incluir as etapas de difusão nos poros. Neste sentido, há uma equivalência de remoção entre a CCA e o CA uma vez que neste aspecto, a área superficial do carvão ativado é maior, favorecendo a adsorção nos mesos e microporos.

A importância do volume de microporos na remoção do E2 encontra fundamento no trabalho de Fukuhara et al. (2006), no qual constataram que a adsorção do E2, foi menor em carvões vegetais com diâmetro de poros maiores. Segundo Veras (2006), há tendência de que quanto maior o volume de microporos, ocorre um aumento na concentração adsorvida de E2. Quando comparados às características dos adsorventes utilizados neste trabalho, nota-se que o volume de microporos do carvão ativado (185,014 cm³/g) é muito superior ao da cinza de casca de arroz (12,378 cm³/g), tais resultados indicam a tendência de adsorção do E2 por parte dos microporos (KIELING, 2016). Mas é importante destacar que o CA passou por um processo de ativação para obtenção desta porosidade, já a CCA não sofreu nenhum processo que favorecesse o aumento de sua superfície.

O tamanho das moléculas do composto também influencia na adsorção. O E2 possui peso molecular de 272,39 g/mol, e segundo Veras (2006) tem um tamanho próximo de 1nm com tendência a ser adsorvido em microporos com diâmetros médios menores que 2nm. Portanto, a porosidade não é um fator limitante para a CCA nem para o CA.

Ao fim do processo, a CCA se apresenta um pouco menos eficiente se comparado ao CA. Contudo cabe salientar que as variações em termos de remoção são mínimas entre os dois adsorventes analisados, sendo os

dois adequados para remoção do composto em análise. O carvão ativado já tem seu desempenho reconhecido, contudo, devido ao impacto ambiental gerado pela sua produção industrial, o presente trabalho visa a utilização de resíduo industrial como adsorvente alternativo, o qual apresenta potencial para a remoção de E2.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, sugere-se que a substância analisada neste trabalho se encontra durante todo o ciclo do tratamento de água, persistindo aos tratamentos convencionais adotados, sendo distribuída para a população em forma de água potável. Esse processo cíclico favorece a bioacumulação e possível aumento de níveis de 17 β -estradiol no meio ambiente. Fato este que implica na deterioração das condições ideais para a sobrevivência dos organismos aquáticos e na saúde pública. Quanto ao método empregados para remoção de E2 em solução aquosa, a adsorção se apresentou eficiente para remoção deste contaminante.

A CCA é um resíduo gerado em grandes quantidades. Utilizar este material como adsorvente, apresenta-se como alternativa de reciclagem para esse resíduo no Rio Grande do Sul. Ao mesmo tempo, esta aplicação visa a redução ao uso do carvão ativado, visto que o mesmo gera alto custo de produção e de impacto ambiental negativo durante seu processo de fabricação e ativação. A adsorção apresentou valores superiores a 90% para ambos adsorventes estudados. Portanto, indica-se o potencial uso da CCA como adsorvente alternativo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BILA, D.M., DEZOTTI, M., *Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências*. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
2. BODZEK, M., DUDZIAK, M. *Elimination of Steroidal Sex Hormones by Conventional Water Treatment and Membrane Processes*. Desalination, v. 198, p. 24-32, 2006.
3. BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui o Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.
4. CALIJURI, M.C., CUNHA, D.G.F. Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.
5. COSTA, F.O., et al. *Uso da casca da Banana como bioadsorvente em leito diferencial na adsorção de compostos orgânicos*. In: Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia (ENECT/ UEPB), 2012.
6. DALLEGRAVE, A. Determinação de hormônios estrogênicos e progestágenos em amostras ambientais por gc-ms. Porto Alegre, 2012. Dissertação de mestrado-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
7. DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. *Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, France, v. 214, n. 6, p. 442-448, 2011.
8. FERNANDES, et al. *Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente*. Química Nova, Porto Alegre, v. 34, n. 9, p.1526-1533, 2011.
9. FERREIRA, M. G. M. Maniero. Remoção da atividade estrogênica de 17 β -estradiol e de 17 α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂. 2008. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
10. FIGUEIREDO, N.G. Avaliação da remoção de interferentes endócrinos, ativos farmacêuticos e cafeína em água para abastecimento público do estado de São Paulo. São Paulo, 2014. Tese de doutorado-Universidade de São Paulo, 2014.
11. FUERHACKER, M., DURAUER, A., JUNGBAUER, A. *Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC)*. Chemosphere, v.44, p. 1573-1579, 2001.
12. FUKUHARA, T. et al. *Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon*. Water Research, v. 40, p. 241-248, 2006.
13. GHISELLI, G. Avaliação da Qualidade das Águas Destinadas ao Abastecimento Público na Região de Campinas: Ocorrência e Determinação dos Interferentes Endócrinos (IE) e Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHP). Campinas. 2006. Tese de doutorado-Universidade Estadual de Campinas, 2006.

14. 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 ENEMP, Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos – SP, 2015.
15. KIELING, A.G. *Adsorção de BTEX - benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - em cinza de casca de arroz e carvão ativado*. Porto Alegre, 2016. Tese de doutorado-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
16. KUCH, H.M., BALLSCHMITER, K. *Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range*. Environmental Science Technology, v. 35, p. 3201-3206, 2001.
17. MACHADO, K. S. *Determinação de hormônios sexuais femininos na bacia do alto Iguaçu, região metropolitana de Curitiba-PR*. 2010. 116 f. Dissertação (mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
18. NGAH, W.S.W., HANAFIAH, M.A.K.M. *Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review*. Bioresource Technology, v.99, p. 3935–3948, 2008.
19. RAIMUNDO, C. C. M. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. Campinas, 2011. Dissertação de mestrado-Universidade Estadual de Campinas, 2011.
20. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis*. Washington, DC, 1997.
21. VERAS, D.F. *Remoção dos perturbadores endócrinos 17β-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil – avaliação em escala de bancada*. Distrito Federal, 2006. Dissertação de mestrado-Universidade de Brasília, 2006.
22. VOGT, H.L. *Avaliação da remoção de cafeína e bisfenol A no tratamento de água*. São Leopoldo, 2016. Trabalho de Conclusão de Curso-Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2016.
23. WRc-NSF Ref: UC 6052. *Study on the Scientific Evaluation of 12 Substances in the Context of Endocrine Disrupter Priority List of Actions, European Commission*. 2002