

2

CAPÍTULO

CONTAMINANTES EMERGENTES – UM PROBLEMA A SER DISCUTIDO

Lilium Quelem Tavares

Priscila Afonso Rodrigues Sousa

Lícia Aparecida Silva

Luciana Melo Coelho

Resumo: A ocorrência de fármacos no meio ambiente tem se tornado um assunto de interesse nos últimos anos, uma vez que estes compostos têm sido detectados nos cursos d'água podendo ocasionar alterações no sistema endócrino de diferentes organismos. Neste contexto, a utilização de adsorventes naturais tem se mostrado uma opção adequada para remoção destes compostos. Neste trabalho, estudou-se a remoção do composto estrona (E1) utilizando o adsorvente *Typha angustifolia* L. tratado em meio ácido. Estudos de infravermelho indicam a presença de bandas características de grupos funcionais responsáveis pela interação adsorvente-adsorvato, além disso, a caracterização por MEV possibilita observar poros presentes no material adsorvente. Realizou-se estudos de adsorção com

variação do pH da solução (remoção superior a 90% em todas as soluções). Estudos de isotermas de adsorção indicam adequação ao modelo de Freundlich ($r^2 = 0,9909$), com adsorção em multicamadas e cinética de pseudossegunda ordem ($r^2 = 0,9992$). Nos estudos de difusão, intrapartícula observa-se que outros fatores, além da difusão, influenciam no processo de adsorção ($C = 0,0378$). Com base em todos os resultados, o adsorvente pode ser indicado para adsorção do composto E1 em soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção. Contaminante emergente. Bioadsorvente.

Abstract: The occurrence of drug in the environment has become a subject of interest in recent years because these compounds have been detected in waterways may result in changes in endocrine different bodies. In this context, the use of natural adsorbents have been shown to be an appropriate option for the removal of these compounds. In this work the removal of the compound estrone (E1) using the adsorbent *Typha angustifolia* L. treated in acid medium. IR studies indicate the presence of characteristic bands of functional groups responsible for the adsorbent-adsorbate interactions, in addition, enables characterization by SEM to observe pores present in the adsorbent material. Adsorption was carried out studies with varying the solution pH (greater than 90% removal of all solutions). Studies of adsorption isotherms indicate suitability for the Freundlich model ($r^2 = 0.9909$), with multilayer adsorption and kinetics of pseudo-second order ($r^2 = 0.9992$). In intraparticle diffusion studies it was observed that factors other than diffusion, influence the adsorption process ($c = 0.0378$). Based on all the results can be displayed adsorbent for adsorbing the E1 compound in aqueous solutions.

Keywords: Adsorption; Emerging contaminants; Bioadsorbent.

1 INTRODUÇÃO

A natureza tem sido modificada intensamente nas últimas décadas devido ao crescente desenvolvimento industrial e tecnológico. Sendo assim, os problemas ambientais advindos desse desenvolvimento têm despertado a atenção e alertado para a necessidade urgente da preservação dos recursos naturais. De fato, a degradação do meio ambiente, em especial dos recursos hídricos, recursos esses essenciais à vida, é cada vez maior. Surge, assim, a necessidade de um desenvolvimento mais sustentável, que se traduz na implementação de tecnologias alternativas mais limpas e de métodos mais eficazes para tratamento de efluentes produzidos, principalmente, pelas indústrias (SEIFFERT, 2010).

Neste contexto, torna-se essencial o desenvolvimento de técnicas que permitam a remoção de inúmeras substâncias químicas descartadas indiscriminadamente no meio ambiente. Os processos biológicos são os tratamentos de efluentes mais utilizados para a degradação de poluentes orgânicos, devido aos baixos cus-

tos associados e por permitirem o tratamento de grandes volumes de efluente. No entanto, muitos dos poluentes orgânicos tóxicos são biorrefratários, não sendo, por isso, eliminados eficientemente dos efluentes e necessitando de outras técnicas. Dentre as diferentes substâncias que podem ser incorporadas às bacias hidrográficas, tem-se os fármacos e os metais pesados (BRILLAS; CASADO, 2002).

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação. Entretanto, é dada maior atenção à poluição das águas pela sua importância, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as propriedades deste líquido e seu vapor controlam as condições climáticas que tornam possível a vida na Terra (O'NEILL, 1985).

Supõe-se que a cada vinte anos dobram os volumes de água consumida pela humanidade (FREITAS, 2000), portanto, é premente a necessidade de implantar nova mentalidade de gerenciamento deste recurso para que o valor de uso e o valor intrínseco (de existência) alcancem equilíbrio.

Dentre os diversos contaminantes dos recursos hídricos, destacam-se os contaminantes emergentes, que são substâncias presentes em produtos consumidos há décadas pelo homem e que são descartados no meio ambiente sem a devida preocupação e que até então nunca haviam sido alvo de estudos sobre o efeito que poderiam ocasionar em diferentes organismos vivos (PETROVIC; BARCELÓ, 2006).

Estas substâncias têm sido introduzidas no ambiente em larga escala e, devido às suas propriedades físico-químicas, como persistência, volatilidade, lipofili-idade etc. são amplamente distribuídas no ambiente e podem impactar a saúde ambiental por um período de tempo relativamente longo. Entende-se por “saúde ambiental” os aspectos da saúde humana, incluindo a qualidade de vida, que são determinados por fatores físicos, químicos, biológicos, sociais e psicossociais do ambiente, cujas ações podem afetar de forma negativa a saúde de várias gerações.

Dentre os contaminantes emergentes, destacam-se os desreguladores endócrinos (DE), que se inserem nesta nova classe, com implicações diretas na saúde humana e na sustentabilidade da biodiversidade (ERICKSON, 2002).

Os fármacos, como analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos etc. são um dos grupos que pertencem a esses compostos emergentes. Eles são lançados no ambiente a partir de várias rotas, e uma vez presentes nos corpos hídricos podem aparecer em pequenas concentrações de água tratada (potável). Isto acontece, porque as estações de tratamento de efluentes de água não conseguem remover de forma eficiente essas substâncias (SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006).

Uma significativa quantidade de medicamentos tem sido utilizada de maneira crescente no mundo, sendo cerca de 4 mil medicamentos empregados com 10 mil finalidades distintas (ARAUJO *et al.*, 2010). Estes compostos, uma vez no ambiente, podem comprometer a qualidade dos recursos hídricos, interferindo na biodiversidade e no equilíbrio de ecossistemas aquáticos (MASSARO, 2011).

Diferentes fontes podem ser indicadas para explicar o aparecimento de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. Atualmente é completamente aceito que a principal fonte é representada por efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETEs) (ANDREOZZI; MAROTTA; PAXEUS, 2003a; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). Grande número de fármacos tem sido detectado em efluentes de ETEs, águas superficiais e, menos frequentemente, em águas subterrâneas e em água potável no Brasil (FAVIER et al., 2007; STUMPF et al., 1999). Estudos relatam que, mesmo após o processamento do material de entrada em ETEs, esses compostos não são completamente eliminados dos efluentes, indicando que as tecnologias mais empregadas não suprem as necessidades de tratamento destes, que eram até, então, contaminantes “ignorados” (ERICKSON, 2002).

Alguns tipos de metodologias para tratamentos de efluentes contaminados por contaminantes emergentes vêm sendo estudadas. Um exemplo é o trabalho de Tambosi (2008) sobre remoção de poluentes orgânicos recalcitrantes como fármacos na água e em efluentes, utilizando tecnologias avançadas de tratamento.

De acordo com Nogueira (2003), os processos oxidativos, tais como ozonização, vêm ganhando atenção no tratamento de efluentes industriais e domésticos. Outros tratamentos também foram investigados na remoção de desreguladores endócrinos em sistemas aquosos, como filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), cloração, entre outros. Além disso, o estudo de bioadsorventes tem sido outra possibilidade de remoção destes compostos em meio aquoso. Sendo assim, este trabalho realiza o estudo da capacidade do adsorvente folha de *Typha angustifolia* L. na remoção do composto estrona presente em matrizes aquosas.

1.1 Desreguladores Endócrinos (DE)

“Desregulador ou interferente endócrino são agentes exógenos que interferem com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos” (Environmental Protection Agency) (EPA). Fazem parte de uma categoria recentemente considerada de poluentes ambientais, sendo que os mesmos podem atuar e interferir nas várias funções do sistema endócrino.

A necessidade de estudar tais substâncias deve-se ao fato de elas ocasionarem diversos efeitos sobre os organismos com os quais entram em contato. Dentre estes efeitos pode-se destacar: feminização de peixes machos, alterações no sistema imunológico de mamíferos, alterações irreversíveis no sistema reprodutivo de peixes, répteis e da fauna em geral. Em seres humanos, cita-se a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama e da incidência de endometriose (FAWELL, et al., 2001; GIMENO, et al., 1998).

Entre os desreguladores endócrinos existentes destacam-se os estrogênios endógenos, os quais podem ser naturais ou sintéticos. Entre os estrogênios naturais destacam-se os produzidos naturalmente pelo corpo humano, como a estrona (Figura 1); em relação aos sintéticos que são utilizados em produtos farmacêuticos destaca-se o 17α -etinilestradiol, desenvolvido para uso médico em terapias de reposição e métodos contraceptivos, vem despertando maior preocupação, tanto pela potência quanto pela quantidade introduzida diariamente no ambiente de forma contínua (REIS FILHO; ARAUJO; VIEIRA, 2006). A definição destes compostos não considera sua natureza química, e sim seu efeito biológico, por serem compostos extremamente ativos biologicamente e estarem relacionados à etiologia de vários tipos de câncer e mesmo em baixas concentrações causarem distúrbios no sistema endócrino (IBAÑEZ et al., 2005).

Na literatura, diversos trabalhos relacionados ao estudo de diferentes classes de contaminantes atribuem a poluição causada por esses contaminantes à carência de tratamento de esgoto, que principal meio de poluição e apontam ainda os diversos e possíveis caminhos de descarte dessas substâncias no meio ambiente. Erickson (2002), em seus estudos, relata que os hormônios excretados na urina e fezes são levados para a rede coletora e posteriormente levados ao ambiente. O lançamento de efluentes processados ou não constitui uma das principais vias de contaminação do ambiente aquático, quer pelo déficit de infraestrutura em saneamento quer pela ineficiência (operacional e/ou tecnológica) das estações de tratamento.

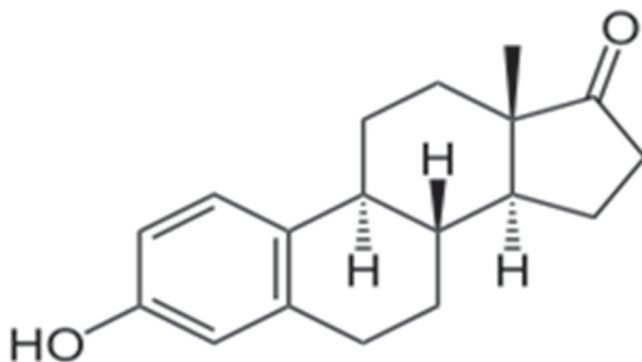


Figura 1. Estrutura da estrona (E1).

1.2 Principais características do hormônio estrona (E1)

O hormônio estrona (E1) (Tabela 1) é um derivado do 17β -estradiol que é sintetizado e secretado pelo ovário, predominante nas mulheres após a menopausa. Este hormônio é secretado pelas células de gordura e durante a gravidez, pela placenta (HALBE, 1965). Todos vertebrados do sexo feminino, e em menor

quantidade o sexo masculino produzem certa quantidade de estrona, sendo que esta substância se encontra presente no meio ambiente por meio da excreção diária (Tabela 2). De acordo com Kassab (2001), a estrona tem potente ocorrência e é considerada um dos estrógenos mais abundantes.

Tabela 1. Principais características físico-químicas do hormônio estrona

Substância	Estrona
Sigla	E1
Massa Molecular (g/mol)	270
Solubilidade em água (mg/L)	13
pKa (20°C)	10,4
log Kow	3,13
Pressão de Vapor (mmHg)	$2,3 \times 10^{-10}$

Fonte: Ghiselli e Jardim (2007).

Tabela 2. Excreção diária do hormônio estrona

	Homens	Mulheres	Mulheres em menstruação	Mulheres em menopausa	Mulheres em gestação
Excreção ($\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$)	3,9	-	8,0	4,0	600

Fonte: Johnson, Belfroid e Di Corcia (2000).

1.3 Característica do bioadsorvente

A *Typha angustifolia* L. é uma planta originária da América do Sul. Recebe nomes diversos no Brasil como “Taboa”, erva-de-esteira, pau-de-lagoa, dentre outros. São três as espécies do gênero *Typha*: *T. lalifolia*, *T. angustifolia* e *T. domingensis*. Existem inúmeros estudos que comprovam a utilização de plantas desse gênero no tratamento de esgoto ou rejeitos industriais (MELO JÚNIOR, 2003). Sawaittayothin e Polprasert (2007) observaram que *Typha angustifolia* L. é capaz de promover 99,7% de remoção de cádmio de lixiviados de aterro sanitário.

2 METODOLOGIA

2.1 Condições cromatográficas

As condições cromatográficas utilizadas para detecção e quantificação do composto E1 em sistema HPLC modelo Shimadzu acoplado a um detector de absorção na região do UV-Vis, após os processos de adsorção foram:

Tabela 3. Condições cromatográficas utilizadas

Característica	Descrição das condições
Coluna	ODS (250 x 4,60 mm d.i., 5 µm)
Fluxo da fase móvel	1,0 mL min ⁻¹
Volume de injeção	20,0 µL
Comprimento de onda para detecção	212 nm
Fase móvel	ACN/H ₂ O (1:1)
Tipo de eluição	Isocrática

2.2 Caracterização

Registrou-se os espectros do adsorvente na região do infravermelho médio utilizando um Espectrofotômetro de Infravermelho Modelo IR. Prestige-21. Para isso, as amostras foram secas e prensadas na forma de pastilhas de KBr na proporção 100:1 KBr/amostra. A análise foi realizada na faixa de número de ondas entre 4000 e 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM-6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Epectral Imaging. Para a obtenção das micrografias foi necessário que se fizesse uma cobertura com uma fina camada de ouro em pequenas amostras do adsorvente (*Typha angustifolia* L. tratada com HCl), para em seguida serem analisadas.

2.3 Estudo da influência do pH na adsorção

Os contaminantes emergentes podem ser encontrados em estruturas diferenciadas dependendo do pH da solução. Sendo assim, optou-se por estudar qual a influência do pH das soluções no processo de adsorção.

Os ensaios de adsorção com variação de pH foram realizados com 1,0 g do adsorvente e 25,00 mL de amostra de água deionizada fortificada com solução contendo 1 mg L⁻¹ do composto E1 em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e em pH natural da mistura dos compostos, pH= 5,25). Cada solução após agitação por 60 minutos em mesa agitadora a 150 rpm foi filtrada e submetida à extração em fase sólida (SPE) e sua concentração determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Todos os ensaios foram realizados em triplicata (n = 3).

2.4 Isotermas de adsorção

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram estudados por meio das isotermas de adsorção.

Foram preparados 25,00 mL da solução de E1 ($1,5 - 12,0 \text{ mg L}^{-1}$) em ordem crescente de concentração, com a massa de 750,0 mg e tempo de 60 min, colocou-se as soluções para agitar em mesa agitadora a 150 rpm. A seguir cada solução foi filtrada e submetida à extração em fase sólida (SPE) e sua concentração determinada por HPLC.

Com a obtenção dos resultados, construíram-se as isotermas de adsorção, lançando-se no eixo da abcissa a concentração do composto em equilíbrio (C_e) e no eixo da ordenada a quantidade de substância adsorvida por grama de adsorvente (Q_e).

2.5 Estudo cinético

No estudo cinético, utilizou-se 750,0 mg do adsorvente tratado com HCl em 10 erlenmeyers contendo 25,0 mL do composto E1 na concentração de 1 mg L^{-1} , mantidos sob agitação (150 rpm) em tempo variando de 5 a 240 min. As amostras foram recolhidas, filtradas e submetidas a SPE.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

Os espectros de Infravermelho Médio da folha da *Typha angustifolia* L. (Figura 2) mostram a presença de bandas típicas de alguns grupos funcionais, tais como hidroxila, metilcelulose, carbonila, amidas primárias presentes na porção proteica, álcool primário e secundário, éster (ALBERS et al., 2002).

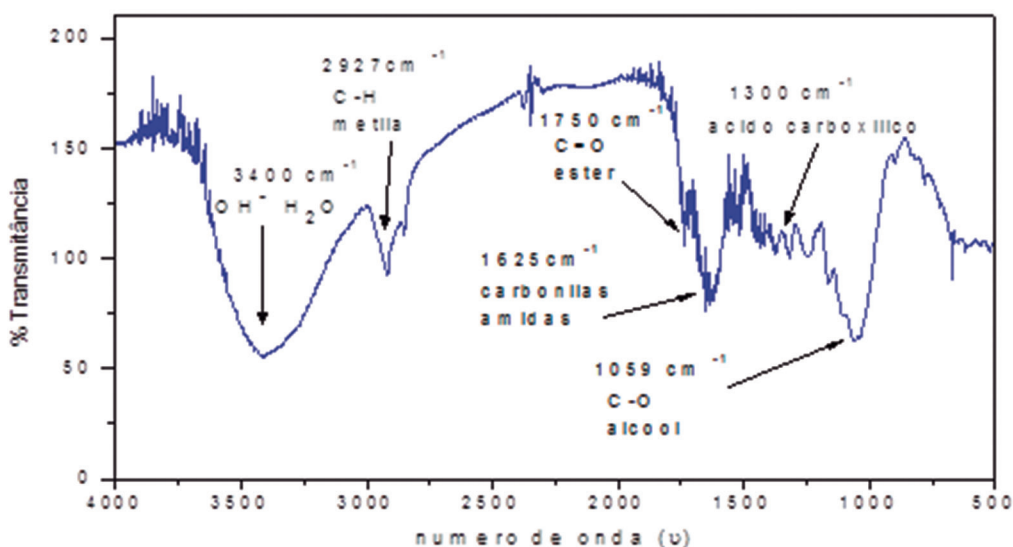


Figura 2. Espectros de Infravermelho Médio da folha da *Typha angustifolia* L.

A caracterização morfológica da superfície do material adsorvente foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varrimento (Jeol, JSM-6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Epectral Imaging) que permitiu visualizar a presença de poros e fendas características própria do material (Figura 3), sendo sua estrutura porosa densa semelhante a uma esponja (DEMIREZEN; AKSOY, 2004).

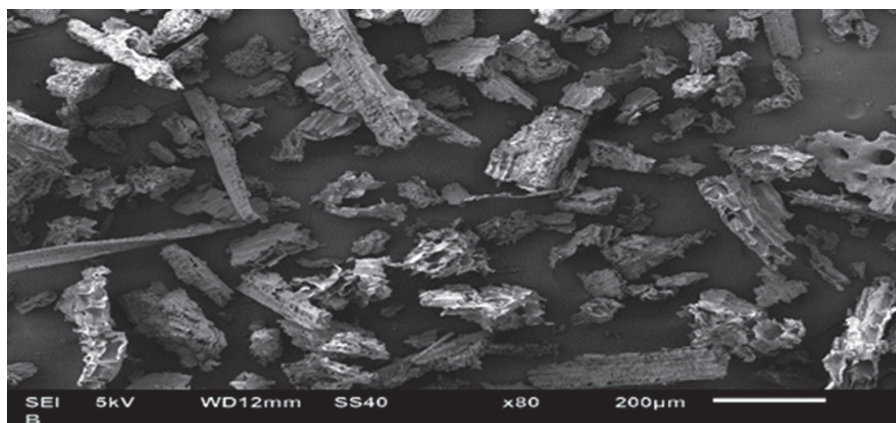


Figura 3. Imagem da microscopia eletrônica de varredura da folha da *Typha angustifolia* L. tratada com HCl.

3.2 Estudo da influência do pH na adsorção

O pH exerce influência considerável nos processos de adsorção, uma vez que promove modificações nos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, influencia a solubilidade, assim como modifica a estrutura de muitos compostos em solução e permite as diferentes interações (FREITAS, 2007).

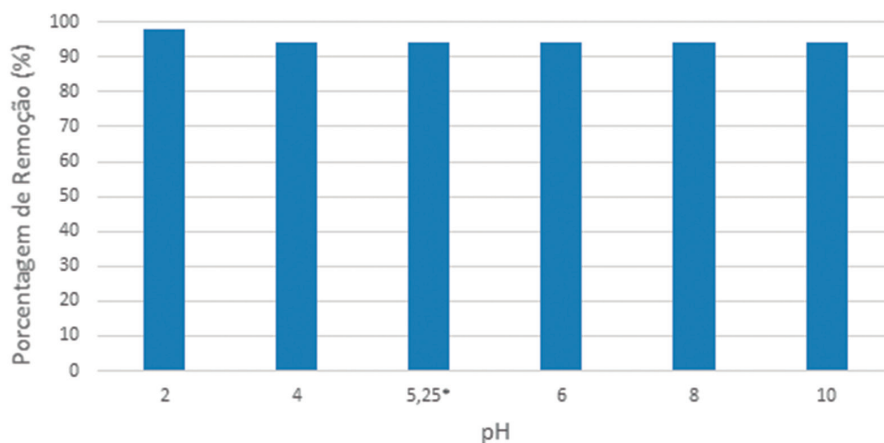


Figura 4. Gráfico da porcentagem de remoção da E1 com o adsorvente *Typha angustifolia* L. tratada com HCl.

Os estudos referentes à influência do pH na porcentagem de remoção do composto E1 (Figura 4) foram feitos utilizando o bioadsorvente tratado com HCl.

Através do gráfico (Figura 4) observa-se pouca variação na remoção com adsorção superior a 90%, independente do pH da solução. Logo, optou-se por trabalhar com as soluções de E1 sem variação do pH (pH=5,25), evitando situações desagradáveis devido ao uso de soluções fortemente ácidas ou básicas.

De acordo com Han et al. (2013), interações do tipo ligação de hidrogênio podem ocorrer entre a hidroxila fenólica do E1 e os grupos amidas presentes nos sítios ativos dos adsorventes. Essas interações são estáveis entre os pH 4,8 e 9,1, não ocorrendo alterações de adsorção nessa faixa. Além disso, devido à capacidade de bioacumulação destes compostos, eles apresentam forte afinidade com sólidos insolúveis em soluções aquosas contribuindo dessa forma para a adsorção (HAN et al., 2013; RIBEIRO, 2003).

Segundo Marques et al. (2013), diferentes mecanismos de interação podem ocorrer através de ligação de hidrogênio com moléculas de aminas primárias e secundárias, assim como podem ocorrer interações hidrofóbicas, por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, propiciando boa porcentagem de remoção.

3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem observar a quantidade máxima de adsorvato (mg) que é adsorvida em determinada massa de adsorvente (g) em condições específicas.

As equações referentes a linearização de cada modelo, é representada pela Equação (1) e pela Equação (2) e as isotermas linearizadas são apresentadas na Figura 5.

$$1/Q_e = 1/Q_0 + 1/Q_0 K_L C_e \text{ (Langmuir) (1)}$$

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \text{ (Freundlich) (2)}$$

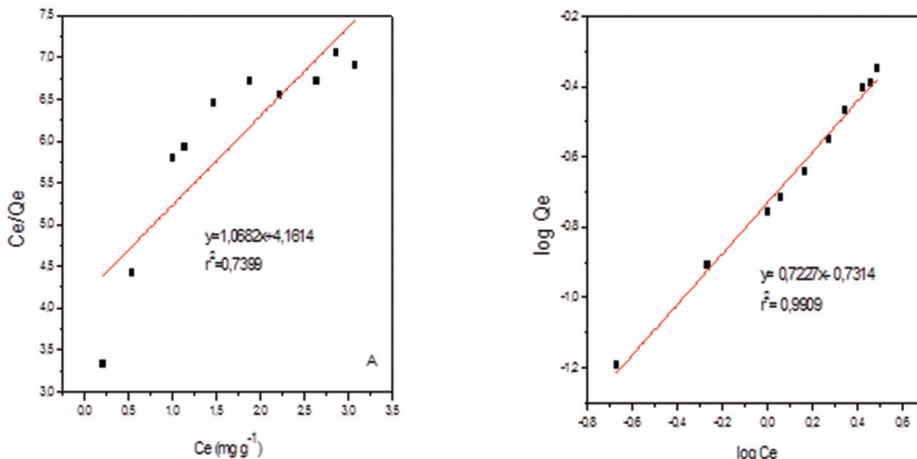


Figura 5. Linearização da isoterma de E1 utilizando *Typha angustifolia* L. tratada com HCl aplicada aos modelos de Langmuir (5A) e aplicada ao modelo de Freundlich (5B).

Após linearização das isotermas, determinou-se os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich. Comparando os valores dos coeficientes de correlação (r^2), o modelo que melhor se ajusta às condições estudadas é o de Freundlich ($r^2=0,9909$). Este modelo propõe a existência de uma estrutura em multicamadas, não ocorrendo saturação da superfície (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006), além disso este modelo assume que o aumento da concentração do adsorvato em solução promove o aumento da concentração de adsorvato na superfície do material adsorvente (HAMDAOUI et al., 2008), podendo ocorrer uma adsorção em multicamadas. A saturação das moléculas na superfície do material adsorvente faz com que o adsorvato migre através dos poros para o interior do material sendo adsorvidas na superfície interna.

Os parâmetros (Tabela 4) referentes aos modelos em estudos permitem observar que a *Typha angustifolia* L. tratada em meio ácido apresenta superfície heterogênea ($1/n$ menor que 1); a adsorção do E1 é favorável nas condições estudadas, pois apresenta o valor do parâmetro “n” de 1,3837 ($1 \leq n \leq 10$) (ANNADURAI; LING; LEE, 2008), fato comprovado pelo valor de R_L (0,5758) que indica adsorção favorável quando $0 < R_L < 1$ (MALKOC; NUHOGLU, 2007). Os parâmetros Q_{max} e K_f apesar de apresentarem valores pequenos, mostram que o adsorvente é capaz de remover o composto em estudo na principal concentração estudada que é de 1 mg L^{-1} .

Além dos modelos que descrevem as isotermas de adsorção, realizou-se também estudos das cinéticas de adsorção de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudossegunda ordem (HO; WASE; FORSTER, 1996), além de estudos referentes ao modelo de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963). As equações referentes aos modelos cinéticos estudados são representados pela Equação (3) e pela Equação (4) e o modelos linearizados de pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula apresentados na Figura 6.

$$t/qt = (1/K_2 \cdot q_e^2) + 1 \cdot q_e \cdot t \quad (3)$$

$$qt = R_{id} \cdot \sqrt{t} \quad (4)$$

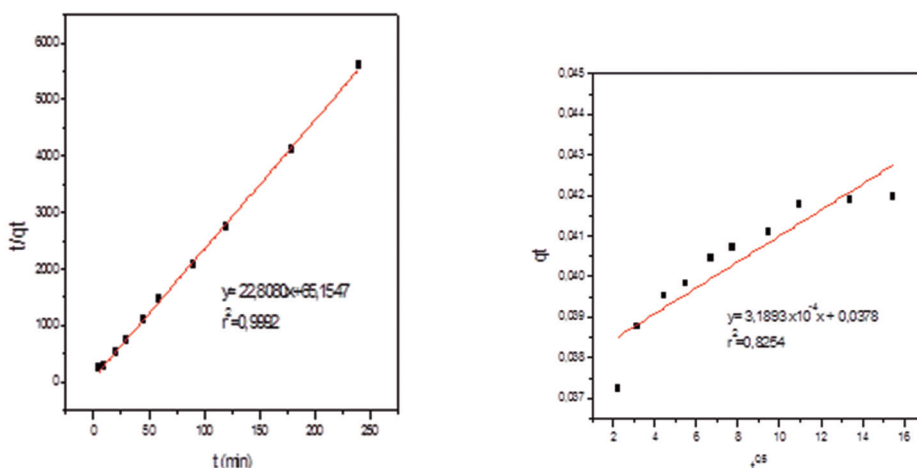


Figura 6. Linearização de Pseudo-segunda ordem (6A) e difusão intrapartícula (6B).

O modelo cinético que melhor se adequa ao sistema em estudo é o de pseudo-segunda ordem (Tabela 4), com valor de r^2 igual a 0,9992, além de aproximação entre o valor de q_e exp (0,04377) e do q_e calc (0,04384). Como os resultados referentes ao modelo de pseudo-primeira ordem, não se adequaram, os mesmos não foram apresentados.

Tabela 4. Constantes de adsorção do E1 utilizando *Typha angustifolia* L. tratada com HCl como adsorvente e valores dos parâmetros cinéticos para adsorção do E1

Isotermas de adsorção							
Langmuir				Freundlich			
Q _{max}	b	R _L	r ²	n	1/n	K _f	r ²
0,9361	0,2567	0,5758	0,7399	1,3837	0,7227	0,1856	0,9909

Cinética de adsorção							
Parâmetros pseudo- segunda ordem					Parâmetros Difusão Cinética		
K ₂ (g/mgmin)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (calc) (mg/g)	h (mg/gmin)	r ²	C	K _{dif}	r ²
7,9857	0,04377	0,04384	0,01535	0,9992	0,0378	0,000319	0,8254

Nos estudos referentes à difusão intrapartícula observa-se que o valor do parâmetro C (Tabela 4) é diferente de zero, indicando que o mecanismo intrapartícula não é a etapa dominante da velocidade de adsorção; outros fatores como transferência de massa externa e saturação com menor disponibilidade dos sítios ativos devem atuar simultaneamente no controle dos processos de adsorção (FEBRIANTO et al., 2009; WEBER; MORRIS, 1963).

4 CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que o adsorvente *Typha angustifolia* L. tratado em meio ácido é adequado para o uso em processos de adsorção, uma vez que a remoção do composto E1 foi superior a 90%, sendo indicado como recurso de baixo custo para retirada de contaminantes emergentes de sistemas hídricos contaminados com o composto em estudo ou outros contaminantes que possuam as mesmas características.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG).

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v. 48, p. 34-37, 2002.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. Pharmaceutical in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, v.50, p.1319-1330, 2003a.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.*, 152, p. 337-346, 2008.
- ARAUJO, K. et al. Fármacos residuais: um problema de caráter ambiental. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 5., 2010, Maceió. *Anais...* Maceió: Instituto Federal de Alagoas, 2010.
- BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by electro-Fenton and peroxicoagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, v. 47, p. 241–248, 2002.
- DEMIREZEN, D.; AKSOY, A. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). *Chemosphere*, v. 56, p. 685- 696, 2004.
- ERICKSON, B. E. Analyzing the ignored environmental contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 140A-145A, 2002.
- FAVIER, M. et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the screening of pharmaceuticals and metabolites in various water bodies in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. *International Conference on Sustainable Sanitation*, “Food and Water Security for Latin America”, Fortaleza, Brazil, 2007.
- FAWELL, J. K. et al. *Water Res.*, v. 35, p. 1240, 2001.
- FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recente studies. *J. Hazard. Mater.*, v. 162 (2-3), p. 616-645, 2009.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, Amsterdam, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.
- FREITAS, P. A. M. Estudo da adsorção de Di-2-Piridil Cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite XAD-2 e XAD-7: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XDA- 7 modificada com DPKSH. 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.
- FREITAS, A. J. Gestão de recursos hídricos. In: DA SILVA, D. D.; PRUSKI, F. F. (Ed.). *Gestão de recursos hídricos: aspectos legais, econômicos, administrativos e sociais*. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos; Viçosa: Universidade Federal de Viçosa; Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, p. 1-120, 2000.

GIMENO, S. et al. **Aquat. Toxicol.**, v. 43, p. 93, 1998.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, Instituto de Química, Unicamp, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

HALBE, H. W. Biossíntese dos estrogênios. **Revista de Medicina**, v. 69, n. 4, p. 226-234, 1965. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/revistadc/article/view/57903/60959>>. Acesso em: 25 set. 2015.

HAMDAOUI, O. et al. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: equilibrium and kinetic modeling. **Chem. Eng. J.**, v. 143, p. 73-84, 2008.

HAN, J. et al. Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: molecular modeling and effects of water chemistry. **Water Research**, v. 47, n. 7, p. 2273-2284, 2013.

HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environ. Technol.**, v. 17, p. 71-77, 1996.

IBAÑEZ, M. et al. Use of quadrupole time- of-flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, v. 19, n. 2, p. 169-178, 2005.

INGLEZAKIS V. J.; POULOPOULOS S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. Amsterdam: Elsevier, 2006.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid estrogen input into activated sludge treatment works and observation on their removal from the effluent. **Science Total Environmental**, v. 256, p. 163-173, 2000.

KASSAB, N. M. **Determinação de hormônios esteroides em contraceptivos orais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**. São Paulo, 2001. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Faculdades de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. **Handlingar Band**, v. 24, p. 1-39, 1898.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. **Chem. Eng. Proces.**, v. 46, p. 1020-1029, 2007.

MARQUES, N. J. O. et al. Preparation and evaluation of chitosan beads mobilized with Iron (III) for the removal of As (III) and As(V) from water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 1, 2013.

MASSARO, F. C. **Estudos ecológicos e ecotoxicológicos de espécies nativas de Hydra (Cnidaria: Hydrozoa)**. 2011. 502 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

MELO JR., A. S. **Dinâmica da remoção de nutrientes em alagados construídos com *Typha* sp.** 2003. 312 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2003.

- NOGUEIRA, J. M. F. Desreguladores endócrinos: efeitos adversos e estratégias para monitoração dos sistemas aquáticos. *Quím. Nova*, v. 88, p. 65, 2003.
- O'NEILL, P. *Environmental Chemistry*. Londres: George Allen & Unwin Ltd, 1985. 232 p.
- PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of the emerging environmental contaminants; *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 385, p. 422, 2006.
- REIS FILHO, R.W.; ARAÚJO, J.C. E.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Química Nova*, v. 29, p. 817-822, 2006.
- RIBEIRO, T. M. H. *Sorção de petróleo na biomassa seca do macrófito aquático salvinia herzogii de la Sota*. 2003. 155 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2003.
- SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, p. 725-759, 2006.
- SAWAITTAYOTHIN, V. E.; POLPRASERT, C. Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 565-570, 2007.
- SEIFFERT, M. E. B. *Gestão ambiental: instrumentos, esferas de ação e educação ambiental*. São Paulo: Atlas, 2010.
- STUMPF M. et al. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.*, v. 225, p. 135-141, 1999.
- TAMBOSI, J. L. 2008. *Remoção de fármaco e avaliação e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento*. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.
- WEBER, W. J., MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Engineer. Division ASCE*, v. 89, p. 31-60, 1963.

