

Utilização de adsorvente natural para remoção do hormônio etnilestradiol

Priscila Afonso Rodrigues de Sousa¹

Fabiano Mendonça de Oliveira²

Lilium Quelem Tavares³

Luciana Melo Coelho⁴

Resumo: Os contaminantes emergentes tem sido uma classe de compostos que merecem grande atenção devido a poluição que vem ocasionando mesmo em concentração mínima. Neste contexto, o uso de materiais alternativos torna-se uma fonte viável para despoluição do meio ambiente. Sendo assim, neste trabalho realizou-se o estudo da remoção do etnilestradiol (EE2) utilizando o adsorvente Typha tratado em meio ácido (Typha HCl). Através dos resultados é possível inferir que o material alcança uma eficiência de remoção de até 80%, devido as inúmeras interações possíveis entre adsorvente e adsorvato, tornando este material economicamente viável, além de ser uma fonte renovável e de fácil identificação e localização para uma possível utilização.

Palavras-chave: Adsorvente Natural. Typha tratada. Contaminante emergente.

1 Introdução

A preocupação com a poluição do meio ambiente tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente no que se refere a poluição da água. Tal preocu-

1 Universidade Federal de Uberlândia – UFU. Uberlândia, Instituto de Química. Contato: rodriguessousa41@hotmail.com

2 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: mendonca_fabiano@hotmail.com

3 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: liliamaytavares@hotmail.com

4 Universidade Federal de Goiás – UFG. Regional Catalão, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química. Contato: lucianacatalao@hotmail.com

pação se deve ao fato de que a água destinada ao consumo humano, mesmo após tratamento nas estações de tratamento de água, tem apresentado a presença de micro poluentes que variam na ordem de ng^{-1} a ug^{-1} , e que mesmo em concentrações baixas podem afetar o organismo dos diferentes seres vivos, fato que exige estudos sobre possíveis métodos para remoção destes compostos dos sistemas hídricos (NAPOLEÃO, 2011).

Estes contaminantes são retratados na literatura como contaminantes emergentes, ou seja, são poluentes advindos de produtos consumidos pelo homem em seu cotidiano e que foram e são descartados no meio ambiente de forma indiscriminada ocasionando poluição há décadas e se acumulando no organismo dos diferentes seres.

Segundo S. Rodriguez-Mozaz *et al.* (2004), Reis Filho *et al.* (2007) e Correia (2008), diferentes produtos contem em sua composição substâncias que são classificadas como contaminantes emergentes, destacando-se : produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), repelentes, produtos de origem veterinário, disruptores endócrinos (EDCs), drogas, surfactantes, produtos para desinfecção de água (DBPs), aditivos, antibióticos, pesticidas, cafeína, produtos industriais, produtos de beleza e limpeza, hormônios e esteroides, entre outros.

Entre os diferentes contaminantes destaca-se os fármacos que ou são descartados de forma indiscriminada nos esgotos domésticos ou não são totalmente absorvidos pelo organismo sendo excretados nas urinas e fezes seja na forma de subprodutos ou em sua forma ativa natural, interagindo com compostos no meio ambiente tornando-se fonte fácil de contaminação e de difícil degradação (GHISELLI; JARDIM, 2007). Salienta-se que a principal poluição ocasionada pelos contaminantes emergentes deve-se ao descarte de esgoto diretamente no meio ambiente, sendo este o principal meio de poluição.

Inúmeros são os fármacos descartados no meio ambiente, destacando-se o 17α -etinilestradiol (EE2), que é um estrógeno esteroide sintético ou semissintético, é ativo por via oral e empregado em anticoncepcionais combinados. É um derivado do estrogênio 17β -estradiol, sendo encontrado em pílulas anticoncepcionais e pílulas do dia seguinte, é utilizado por via oral e liberado para o meio ambiente a partir da urina e fezes. O grupo etinila no carbono 17 o torna inativa pelo fígado (KASSAB, 2001).

Diante de tal situação torna-se necessário o desenvolvimento de métodos ou estudo de materiais que sejam capazes de remover estes contaminantes do meio ambiente, destacando-se os adsorventes naturais advindos de rejeitos industriais, os quais são reportados na literatura como uma alternativa viável para o tratamento de sistemas aquosos contaminados com metais ou compostos orgânicos.

2 Desenvolvimento

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração dos inúmeros contaminantes naturais e sintéticos, denominados de contaminantes emergentes, nas águas subterrâneas ou superficiais se dá na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e, apesar de serem encontrados em concentração relativamente baixa, tais compostos representam um risco à saúde uma vez que ocasionam modificações no organismo dos seres através de processos de bioacumulação.

Diversos são os pesquisadores que nas últimas décadas tem realizado o estudo de diferentes classes de contaminantes emergentes. Dentre eles destacam-se: Andresen *et al.*, 2004; Meyer e Bester, 2004; Poiger *et al.*, 2004; Balmer *et al.*, 2005; Andresen e Bester, 2006; Petrovic e Barceló, 2007; Giokas *et al.*, 2007; Quintana *et al.*, 2008; Mompelat *et al.*, 2009; Yu e Chu, 2009; Loos *et al.*, 2009; Kosma *et al.*, 2010; Gros *et al.*, 2010; Fernández *et al.*, 2010; dentre outros.

Diante de tal situação inúmeras pesquisas tem sido realizadas na tentativa de propor materiais que tenham capacidade de remover esses compostos em concentração considerável. Entre os materiais que vem ganhando destaque na literatura estão os adsorventes naturais, tais como palha de arroz, casca de banana, serragem, entre outros.

A *Typha Angustifolia L.* é uma planta originária da América do Sul, sendo utilizada por agricultores e ribeirinhos na confecção de peças artesanais (DEMIREZEN; AKSOY, 2004).

Vários trabalhos, tais como os de Demirezen e Aksoy (2004), Oliveira e Paccini (2009) e Almeida *et al.* (2007), tem sido desenvolvidos com a utilização da *Typha Angustifolia L.* como adsorvente de metais pesados e compostos orgânicos presentes em água. Isto se deve ao fato da mesma possuir uma estrutura porosa e espessa, similar a uma esponja (DEMIREZEN; AKSOY, 2004). Estudos demonstram que a taboa tem se mostrado um excelente adsorvente na purificação de esgoto doméstico (ALMEIDA *et al.*, 2007).

O processo de remoção dos contaminantes emergentes pelo uso de adsorventes naturais é denominado de adsorção, que é um processo em que moléculas no estado gasoso ou líquido são colocadas em contato com um composto sólido na tentativa de promover interações e reter uma ou mais espécies (XU *et al.*, 2002).

Para comprovar que a adsorção é eficiente inúmeros estudos tem sido realizados para garantir a capacidade de remoção do material.

Um dos estudos se refere as cinéticas de adsorção que podem ser descritas pelos modelos de pseudoprimeira-ordem (equação 1) (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda-ordem (equação 2) (HO *et al.*, 1996), e de difusão intrapartícula (equação 3) (WEBER *et al.*, 1963).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

$$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (3)$$

Em que: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidade adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}); k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); t o tempo de agitação (min); C (mg.g^{-1}) uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$), que representa o coeficiente intrapartícula pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$.

Um outro estudo refere-se ao estudo do equilíbrio através das isotermas de adsorção, destacando-se os modelos de Langmuir (equação 4) e Freundlich (equação 5) (FUNGARO; IZIDORO; BRUNO, 2009).

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (5)$$

onde, q_e é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}); q_{max} é a quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); K_L é a constante de equilíbrio de adsorção; C_{eq} é a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}); K_F (mg.g^{-1}) e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção.

3 Metodologia

As soluções utilizadas em todos os experimentos foram preparadas com reagentes de grau analítico, grau HPLC e água ultrapura. As soluções de trabalho utilizadas foram preparadas a partir de diluições de solução estoque de 100 mg L^{-1} do EE2.

As folhas de *Typha angustifolia L.* foram retiradas nas margens de um ribeirão que se encontra no perímetro urbano da cidade de Catalão – GO.

O material adsorvente foi coletado, lavado com água destilada e seco em estufa 65°C até massa constante, sendo posteriormente triturado na granulometria de 100 mesh e lavado com água deionizada. Após a etapa inicial realizou-se o tratamento de 10g do adsorvente com cerca de 50 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ submetido a agitação por 1 hora, realizou-se a filtração e lavagem com água deionizada, eliminando o excesso de HCl, até que o filtrado apresentasse pH 7. Esse material foi denominado de Typha HCl.

Nos ensaios de adsorção o material tratado, em quantidade específica, foi colocado em contato com 25 mL de solução de EE2 na concentração de 1 mg L^{-1} , mantido sob agitação por um período de 60 minutos à temperatura ambiente. A quantificação foi feita por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, HPLC), nas seguintes condições otimizadas: Coluna ODS ($4,6 \times 250\text{ mm}$, $5\ \mu\text{m}$), fluxo na fase móvel de $1,0\text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20,0\ \mu\text{L}$, comprimento de onda para detecção de 212 nm , fase móvel de ACN/H₂O (50:50 v/v), eluição isocrática.

A quantidade de composto adsorvido por grama de adsorvente foi calculada utilizando a equação (6):

onde q_e é quantidade de corante adsorvida, dada em mg de adsorvato g^{-1} de adsorvente; C_0 é concentração inicial de corante (mg.L^{-1}); C_e é concentração de corante no equilíbrio (mg.L^{-1}); V_L = volume da solução (L) e m_{ads} é massa de adsorvente (g).

Para os ensaios cinéticos $200,0\text{ mg}$ de material adsorvente tratado e 25 mL de solução de EE2 na concentração de 1 mg.L^{-1} , foram colocados em contato em diferentes tempos de agitação (5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180 e 240 minutos).

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados com soluções de EE2 em concentrações que variaram de $1,5$ a $4,0\text{ mg.L}^{-1}$. O tempo de agitação foi de 60 min. , posteriormente as amostras foram filtradas e quantificadas. Foram calculados os valores de C_e e q_e , aplicando-os aos modelos de Langmuir e Freundlich.

4 Discussão e resultados

Para determinação da concentração do EE2 após as análises construiu-se uma curva de calibração (Figura 1) com concentrações que variaram de $0,03$ a 4 mg L^{-1} . A curva obtida apresenta um valor do coeficiente de correlação de $0,9973$ o que indica baixa dispersão dos pontos da curva analítica, atestando a sua qualidade em relação ao método utilizado nas etapas, podendo ser utilizada para determinação da concentração após os estudos de adsorção.

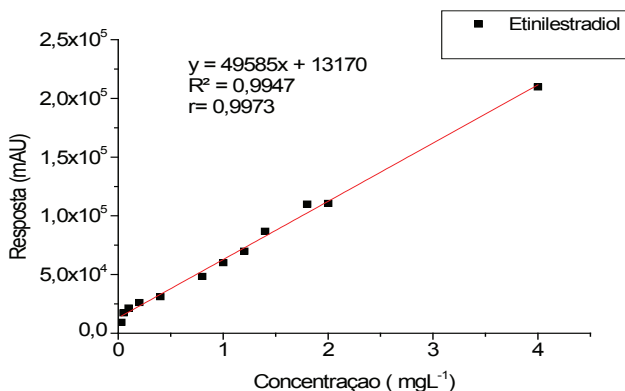


Figura 1 Curva analítica do EE2 (R^2 = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação).

5 Estudo cinético do sistema Typha HCl-EE2

Os estudos cinéticos permitiram o entendimento de como ocorre a adsorção do EE2 em função do tempo tendo a Typha tratada em meio ácido como material adsorvente. Pela Figura 2 observa-se que a remoção do EE2 aumentou com o tempo de contato, alcançando o equilíbrio em 45 minutos, indicando uma eficiência de remoção de 80%, podendo ser considerado como eficiente para descontaminação de sistemas hídricos que contenham o composto em estudo.

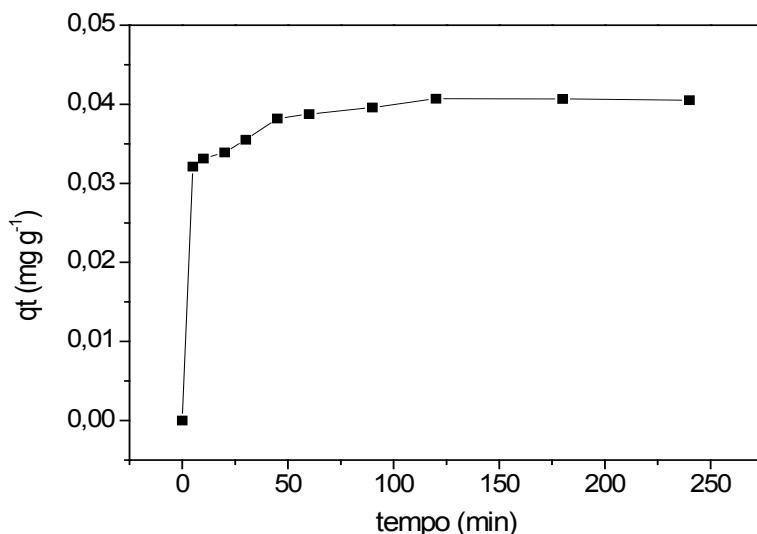


Figura 2 Efeito do tempo de agitação na remoção do EE2 pela Typha HCl.

Além da definição do tempo em que se alcançou o equilíbrio no processo de adsorção, outros estudos cinéticos foram realizados, tais como determinação do mecanismo do processo de adsorção através do estudo de difusão intrapartícula, assim como o estudo de modelagem cinética considerando os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem e seus respectivos parâmetros.

Os parâmetros cinéticos referentes a adsorção do EE2 foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 1).

Tabela 1 Parâmetros cinéticos para a remoção do EE2 sobre a Typha HCl.

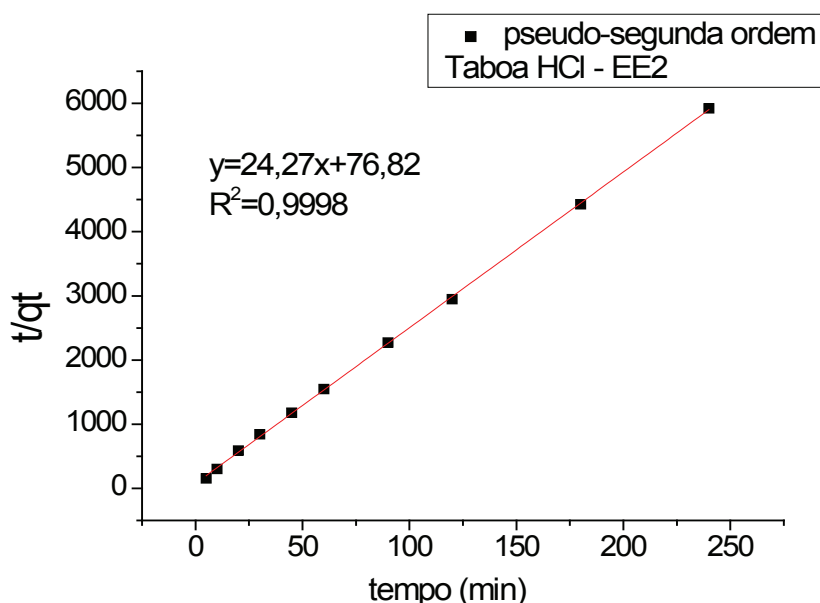
| Pseudo-primeira ordem | | | |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------|
| k_1 (min ⁻¹) | $q_{e\text{ calc}}$ (mg/g) | $q_{e\text{ exp}}$ (mg/g) | R^2 |
| 0,0583 | 0,011519 | 0,03877 | 0,8598 |

Continuação

Tabela 1 Parâmetros cinéticos para a remoção do EE2 sobre a *Typha HCl*. (Continuação)

| Pseudo-segunda ordem | | | | |
|------------------------|-------------------------|---------------------|----------------|--------|
| K_2 (g/mg min) | q_e (exp) (mg/g) | q_e (calc) (mg/g) | h (mg/g min) | R^2 |
| 7,6689 | 0,03877 | 0,0412 | 0,0130 | 0,9998 |
| Difusão intrapartícula | | | | |
| C | K_{dif} | R_i | | |
| 0,0318 | $6,9590 \times 10^{-4}$ | 0,8164 | | |

Através da comparação dos coeficientes de correlação (R^2) de cada modelo, e da proximidade entre os valores de q_e experimental (q_e exp) e calculados (q_e calc) observa-se melhor adequação ao modelo de pseudo- segunda ordem (Tabela 1). A Figura 3 corrobora com o resultado observado na tabela, visto que o valor de R^2 é de 0,9998, indicando baixa dispersão dos pontos do gráfico. Uma adsorção de pseudo-segunda ordem indica que o processo é dependente tanto da quantidade de hormônio, quanto dos sítios ativos presentes na *Typha HCl*.

**Figura 3** Gráfico do modelo de pseudo-segunda ordem para remoção do EE2.

Em relação aos resultados referentes ao estudo de difusão intrapartícula é possível perceber (Tabela 1) que tal mecanismo não é determinante para o

estudo da velocidade de adsorção e para o processo de transferência de massa, uma vez que o valor do parâmetro C difere-se de zero. Tal fato é comprovado pela Figura 4 que demonstra que o gráfico qt vs $t^{1/2}$ não passa pela origem em relação ao sistema em estudo (WEBER et al., 1963). Sendo assim, conclui-se que além da difusão intrapartícula, a adsorção deve ocorrer por interações intermoleculares entre os grupos funcionais presentes na superfície do material e o adsorvato.

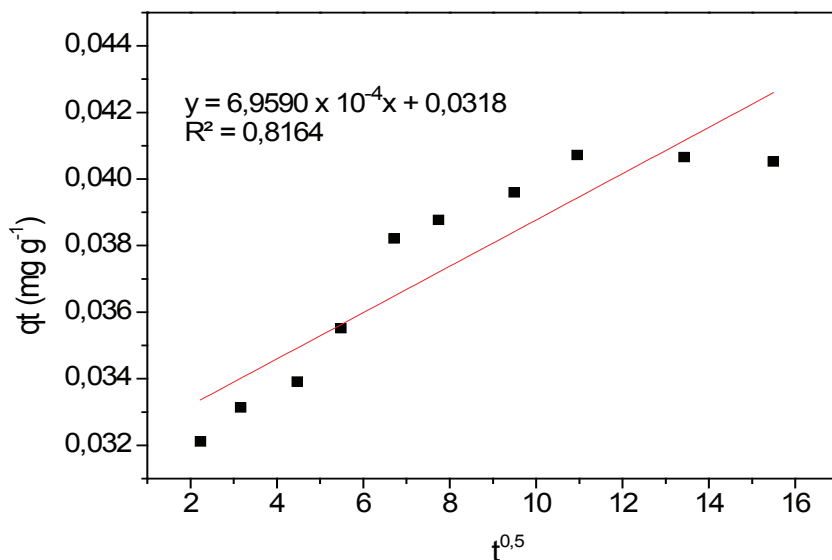


Figura 4 Modelo de difusão intrapartícula para o EE2 com o adsorvente Typha HCl.

6 Estudo de equilíbrio: 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 certas condições, tais como temperatura, tamanho de partícula, concentração do analito, entre outros, assim como, através de parâmetros obtidos permite observar o equilíbrio do processo.

As figuras mostram as isotermas linearizadas para os modelos de Langmuir e Freundlich, construídas através dos valores obtidos experimentalmente.

Considerando-se a figura 5 e os parâmetros apresentados na Tabela 2, o modelo que melhor se adequa ao sistema Typha HCl- EE2, é o de Freundlich ($R^2 = 0,9922$), o qual considera que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas, não estando limitado à formação de uma monocamada (RODRIGUES e SILVA, 2009).

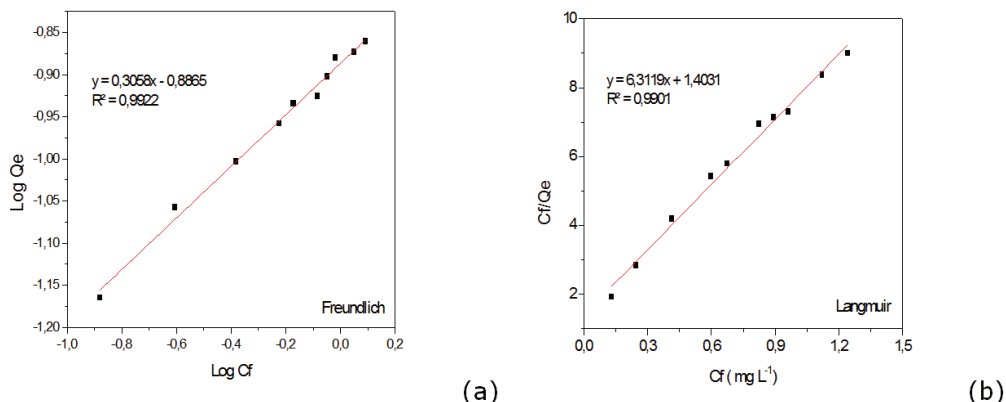


Figura 5 Isothermas linearizadas para os modelos de Freundlich (a) e Langmuir (b) em relação ao composto EE2.

Os valores de K_F e de n apresentados na Tabela 2, são de 0,1299 e 3,2938, respectivamente. O valor de K_F relaciona-se a capacidade de adsorção e o de n indica a intensidade da adsorção, ou seja, se a mesma é favorável ou não, assim como indica a distribuição dos sítios de adsorção quanto a sua energia. Ao analisar os dois fatores é possível verificar que o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas, assim como que a intensidade de adsorção é favorável para o adsorvente em estudo.

Tabela 2 Constantes de adsorção do EE2 utilizando Taboa HCl como adsorvente.

| Langmuir | | | | Freundlich | | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|
| Q_{max} ($mg\ g^{-1}$) | b ($L\ mg^{-1}$) | R_L | R^2 | n | $1/n$ | K_F | R^2 |
| 0,1585 | 4,4863 | 0,2003 | 0,9901 | 3,2938 | 0,3036 | 0,1299 | 0,9922 |

Além disso, o valor de $1/n$ indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente, que quanto mais próxima de zero, mais heterogênea será, fato observado no material em estudo (TAVARES *et al.*, 2003). Superfícies heterogêneas são características do modelo de Freundlich, que considera que a sorção se dá em superfícies heterogêneas e através de multicamadas.

7 Conclusões ou considerações finais

A remoção dos contaminantes emergentes é essencial para evitar danos permanentes ao meio ambiente. Neste sentido, através deste trabalho foi possível observar o potencial de aplicação da *Typha* tratada em meio ácido enquanto material adsorvente natural, uma vez que alcançou-se remoção de 80% em

relação ao EE2. O material em estudo apresenta-se como uma alternativa economicamente viável se comparado a adsorventes comerciais, demonstrando que é possível descontaminar o meio ambiente utilizando-se os próprios recursos presentes nele.

Referências

- ALMEIDA, R. A.; OLIVEIRA, L. F. C.; KLIEMANN, H. J. Deformação em inflorescência de taboa (*Typha angustifolia* L.) submetida a esgoto sanitário. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 37, n. 2, p. 125-129, 2007.
- ANDRESEN, J. A.; GRUNDMANN, A.; BESTER, K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. **Science Total Environmental**, v. 332, p. 155-166, 2004.
- ANDRESEN, J.; BESTER, K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification. **Water Research**, v. 40, p. 621-629, 2006.
- BALMER, M. E.; BUSER, H. R.; MÜLLER, M. D.; POIGER, T. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 953-962, 2005.
- CORREIA, J. IAREN, Referência Europeia na Análise de Poluentes Emergentes. **U. Porto Alumni**. 2008.
- 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.
- FERNANDÉZ, C.; GONZÁLEZ-DONCEL, M.; PRO, J.; CARBONELL, G.; TARAZONA, J.V. Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization. **Science Total Environmental**, v.408, p. 543-551, 2010.
- FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. **Química Nova**. v.34, n.1, p.45-50, 2009.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. **Quimica Nova**, vol. 30, n. 3, 695-706, 2007.

GIOKAS, D. L.; SALVADOR, A.; CHISVERT, A. UV filters: from sunscreens to human body and the environment. **Trends Analytical Chemistry**, v. 26, p. 360-374, 2007.

GROS, M.; PETROVIC', M.; GINEBREDA, A.; BARCELÓ, D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. **Environment International**. v. 36, p. 15-26, 2010.

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

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

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 804-817, 2010.

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

LOOS, R.; GAWLIK, B. M.; LOCORO, G.; RIMAVICIUTE, E., CONTINI, S.; BIODOGGIO, G. EU wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 561-568, 2009.

MEYER, J.; BESTER, K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, p. 599-605, 2004.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and byproducts, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803-814, 2009.

- NAPOLEÃO, D. C. **Avaliação e tratamento de contaminantes emergentes ácido acetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol em soluções aquosas utilizando processos oxidativos avançados.** 2011. Dissertação (Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- OLIVEIRA, C. S.; PETACCI, F. Cinética de decomposição da macrófita *Typha angustifolia* L. In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, VI., 2009, Goiânia. **Anais do VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão.** Goiás: CONPEEX, 2009. p. 2976-2988.
- PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. (Eds.), 2007. Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle. Elsevier, Amsterdam. Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry series (D. Barcelo, Ed.), v. 50, Elsevier Science, p. 564, 2007.
- POIGER, T.; BUSER, H. R.; BALMER, M. E., BERQVIST, P. A.; MÜLLER, M. D. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. **Chemosphere**, v. 55, p. 951-963, 2004.
- QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; REEMTSMA, T.; GARCÍA- LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air. Part II: analytical methodology. **Trends Analytical Chemistry**, v. 27, p. 904-915, 2008.
- REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, p. 283-288, 2007.
- RODRIGUEZ- MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Picogram per liter level determination of estrogens in natural waters and waterworks by a fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry method. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 23, p. 6998- 7006, 2004.
- RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; *Quim. Nova* 2009,32,1206.
- TAVARES, C. R. G.; VEIT, M, T.; COSSICH, E. S.; GOMES-DA-COSTA, S. M.; GONZALES, A. M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre Biomassa fúngica morta. **Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA**, Rio de Janeiro – RJ, p. 24-31, 2003.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminium-loaded shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous materials**, v. 92, n.3, p. 275-287, 2002.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering**, Division ASCE. 89, 31-60.

YU, C. P.; CHU, K. H. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. **Chemosphere**, v.75, p. 1281-1286, 2009.

