

II-030 - REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES EM ESGOTO SANITÁRIO: ESTUDO CINÉTICO E REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Carla Bastos Vidal⁽¹⁾

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⁽¹⁾: 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

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 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. O estudo cinético indicou tempo de equilíbrio de 1 hora, sendo o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados. O mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa. Os testes de regeneração do adsorvente indicaram significativa redução da capacidade de adsorção da argila pilarizada no 2º ciclo de adsorção para os compostos TMP e BPA, com redução de 99,5 e 79,2 %, respectivamente. Para os compostos E2 e E1, a adsorção foi afetada após o 3º ciclo.

PALAVRAS-CHAVE: Desreguladores Endócrinos, Adsorção, Cinética 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 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 (17β - estradiol, estrona e estriol) e estrogênios sintéticos (17α -etinilestradiol). Os estrogênios, principalmente 17β -estradiol e 17α -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 estudar a cinética de adsorção de diferentes compostos orgânicos (DE): Trimetoprima, Sulfametoxazol, Estriol, Bisfenol A, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol, Estrona e Diclofenaco em esgoto sanitário utilizando argila pilarizada, assim como avaliar a eficiência da argila após ciclos de adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os seguintes padrões: hormônios (Estrona - E1 (99%), 17 β estradiol - E2 (98%), 17 α -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).

Cinética de adsorção

A fim de estudar a taxa de remoção dos DEs na solução a ser tratada em relação ao tempo de contato, assim como determinar os mecanismos de adsorção presentes no sistema estudado foi realizado estudo de cinética de adsorção. Frascos de 125 mL contendo 300 mg da argila pilarizada foram colocados em contato com 40 mL de efluente real dopado com os compostos em sistema multicomponente em pH 3 sob agitação de 300 rpm em incubadora rotatória a temperatura de 25 °C. Durante a agitação, 20 μ L do sobrenadante foram coletadas nos intervalos de tempo de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 horas. Logo depois de coletadas, as amostras foram imediatamente analisadas em HPLC-DAD.

Os dados experimentais obtidos do ensaio cinético foram ajustados aos modelos teóricos de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2) e difusão intrapartícula (Equação 3).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Equação 2})$$

$$q_t = K_d \cdot t^{0,5} + C \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

q_e : Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg adsorvato/ g adsorvente).

q_t : Quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg adsorvato/ g adsorvente).

K_1 : Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (min)

K_2 : Constante de velocidade da reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_d : Constante da velocidade para difusão dentro da partícula ($\text{g/mg min}^{0,5}$)

C: Constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1})

Regeneração do Adsorvente

Foi realizado estudo de regeneração do material a fim de verificar a eficiência do mesmo ao passar por ciclos de adsorção. Foram estudados 3 ciclos de adsorção em batelada e para cada ciclo, foram utilizados 40 mL de solução contendo os DEs (multicomponente) em concentração de 40 mg.L⁻¹ utilizando 250 mg da argila pilarizada. A argila depois de adsorvida era então regenerada com 10 mL de metanol sob agitação de 300 rpm em temperatura ambiente durante 6 horas, a fim de recuperar os compostos adsorvidos no material sólido. A solução de metanol contendo os DE recuperados a cada ciclo era analisada no HPLC/DAD e o percentual de recuperação era então calculado utilizando a Equação 1.

$$Rec (\%) = \left(\frac{c_1 - c_2}{c_2} \right) \times 100$$

(Equação 1)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de Adsorção

O estudo cinético de adsorção é importante para compreensão da interação adsorvente/adsorvato, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação e taxa de adsorção inicial. O estudo cinético também estabelece os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais. Tempos esses necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato. A Figura 1 ilustra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos DEs pela argila pilarizada e foi verificado tempo de equilíbrio de 1 hora para todos os compostos.

É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção, nos primeiros 30 minutos, para todos os compostos. Em 30 minutos, a remoção (%) passa a ser em torno de 91,2 (TMP), 17 (SMX), 16 (BPA), 30,8 (E2), 22,2 (EE2), 57,7 (E1) e 13,6 (DCF) correspondendo um aumento em torno de 70% em relação aos 15 minutos iniciais. O tempo necessário para se alcançar o equilíbrio foi de 60 minutos com aumento (%) de 8,45 (TMP), 8,20 (SMX), 36,40 (BPA), 39,16 (E2), 30,14 (EE2), 21,63 (E1) e 37,60 (DCF) em relação ao tempo de 30 minutos.

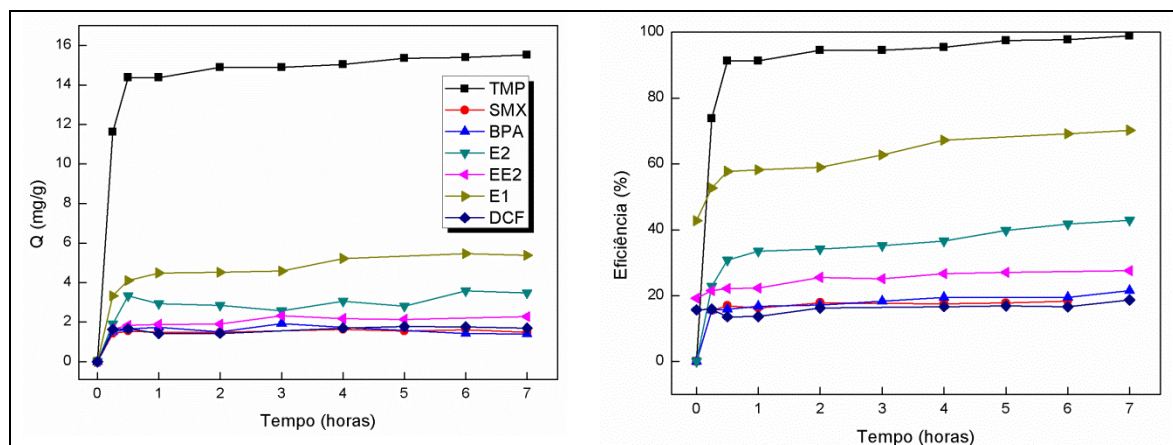


Figura 1 - Cinética de adsorção dos Des na argila pilarizada. Condições: C_0 : 10 mg L⁻¹; massa do adsorvente: 300 mg; pH: 3; volume utilizado: 40 mL; Temperatura: 25 °C.

Segundo Fernandes (2005), a cinética de adsorção é rápida inicialmente em virtude do processo de adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem alta microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais lenta quando comparada com adsorvente preferencialmente meso e macroporosos. No presente trabalho, houve aumento do volume de poros, principalmente relacionados aos mesoporos, após a pilarização, favorecendo a rápida cinética de adsorção dos DEs na argila.

Segundo Melo et al. (2014), um tempo de equilíbrio rápido, além de ser interessante para o processo de adsorção de maneira geral, pode indicar que as interações químicas entre adsorvente e adsorvato controlam o processo de adsorção e não a difusão intrapartícula.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados com objetivo de determinar o comportamento cinético do processo, bem como o mecanismo que controla a adsorção.

As constantes K_1 e K_2 (Tabela 1) foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares, respectivamente, das equações lineares das retas obtidas. Os resultados mostraram que os valores da capacidade de adsorção experimental (Q_e) apresentaram concordância com os valores da capacidade de adsorção teórica (Q_c) calculados para o modelo pseudo-segunda ordem. Fato corroborado pelos valores de R^2 e função do erro (SQE) que justificam a representação dos dados pelo modelo de segunda ordem. Foi observado que para o modelo de pseudo-primeira ordem, apesar dos valores Q_e e Q_c concordarem não houve ajuste do modelo na faixa de tempo estudada (Figura 2) fato corroborado pelos valores de R^2 . Segundo Moreira (2008), na maioria dos casos, a equação de primeira ordem não se ajusta bem para toda faixa de tempo, e geralmente é aplicável para os minutos iniciais do processo de adsorção.

Tabela 1- Parâmetros obtidos pelos modelos teóricos de cinética de adsorção.

DEs	Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem				Difusão Intrapartícula		
	Q_e (mg/g)	Q_c (mg/g)	K_1 (min)	R^2	SQE	Q_c (mg/g)	K_2 (L/mg.min)	R^2	SQE	K_d	R^2	C
TMP	15,59	15,56	0,55	0,826	0,000	15,51	0,683	1,000	0,012	0,66	0,947	13,8
SMX	1,64	1,64	2,12	0,484	0,000	1,55	43,31	0,995	0,004	0,04	0,839	1,46
BPA	1,94	0,87	2,08	0,775	1,131	1,42	2,87	0,982	0,000	0,19	0,470	1,50
E2	3,58	3,12	0,13	0,091	0,210	3,45	0,79	0,964	0,001	0,46	0,390	2,31
EE2	2,71	2,38	1,85	0,572	0,104	3,06	2,33	0,996	0,000	0,27	0,920	1,59
E1	5,46	5,42	0,55	0,775	0,002	5,59	0,59	0,996	0,044	0,85	0,860	3,31
DCF	1,97	1,81	0,31	0,381	0,023	1,76	4,46	0,996	0,0035	0,2	0,560	1,25

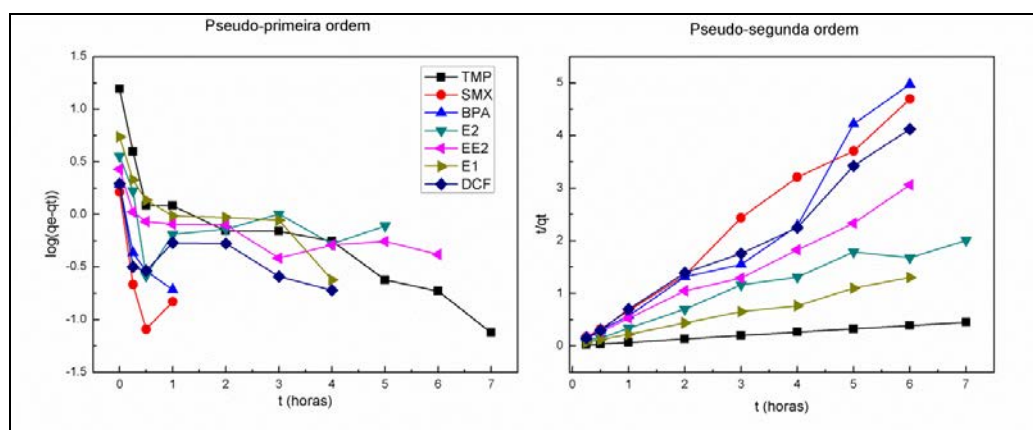
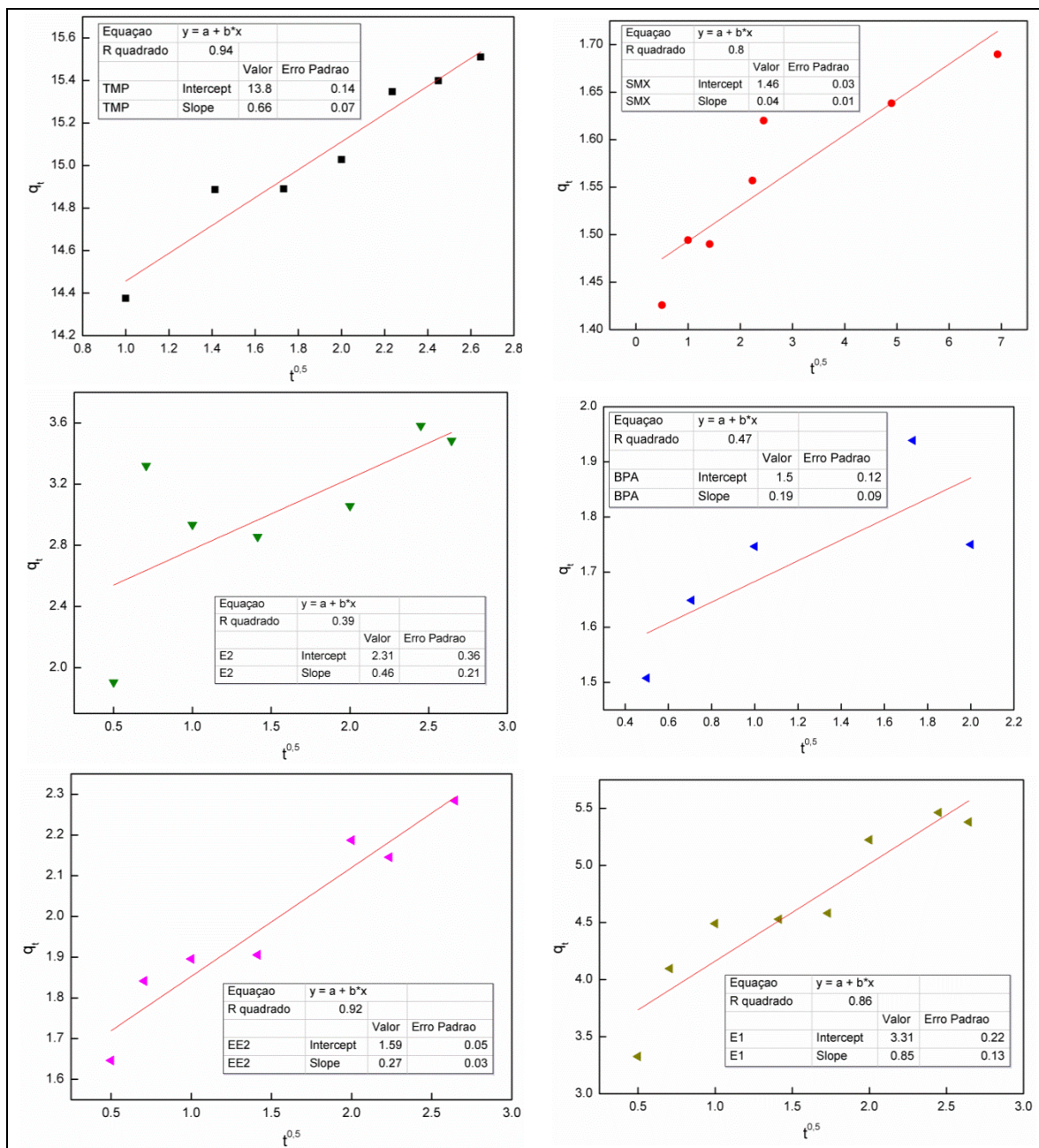


Figura 2- Modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

De acordo com Weber e Morris (WEBER et al. 1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo e o valor do coeficiente de difusão intrapartícula (K_d) pode ser obtido da inclinação (*slope*) e o valor de C da intercepto da curva do gráfico q_t versus $t^{0.5}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior a camada limite, maior o valor de C e maior será a resistência a transferência de massa. O valor de C diferente de zero indicou que as retas dos gráficos q_t versus $t^{0.5}$ não passaram pela origem para os sistemas (Figura 3). Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, logo outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Segundo MacKay (1996), o mecanismo de adsorção de um adsorvato em sólidos porosos pode ser descrito como: (a) Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente; (b) Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção (difusão intrapartícula); (c) Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.



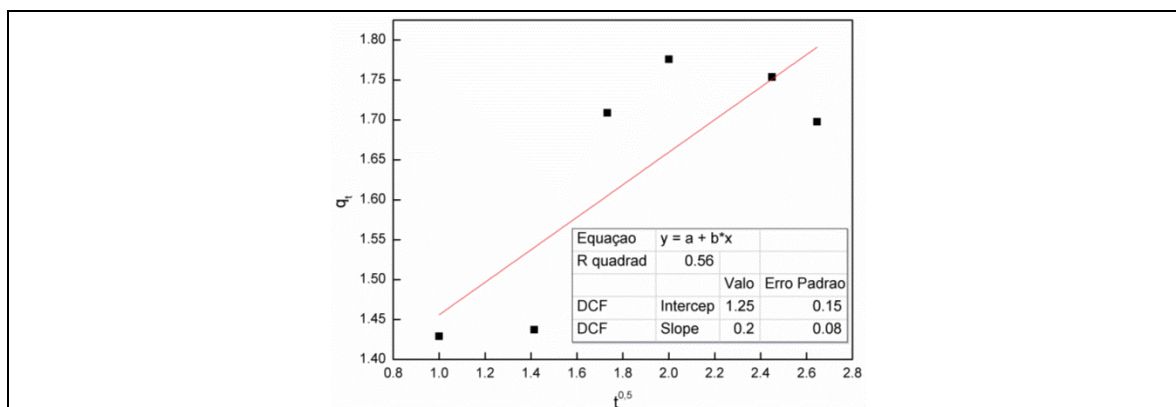


Figura 3 - Modelo de difusão intrapartícula com ajuste linear.

Estudos de Regeneração do Material

O estudo de regeneração e reutilização do adsorvente configura uma etapa importante no processo adsorptivo, uma vez que possibilita a redução de custos no tratamento a ser empregado, assim como minimiza a geração de resíduos sólidos. Foram realizados três ciclos de regeneração do material, e, em seguida, a recuperação dos DE adsorvidos. Pode-se observar pela Figura 4 uma significativa redução da capacidade de adsorção da argila pilarizada já no 2º ciclo de adsorção para os compostos TMP e BPA, com redução (%) de 99,5 e 79,2 %, respectivamente. Já para os outros compostos, a capacidade de adsorção se manteve próxima em termos de valores da encontrada no 1º ciclo, com redução (%) de 30,14 (BPA), 36,27 (E2), 5,97 (E1), 12,42 (EE2) e 28,47 (DCF). Para os compostos E2 e E1, mesmo após o 3º ciclo foi possível obter uma capacidade de adsorção da argila de 1,06 e 4,31 mg g⁻¹, respectivamente. Fato corroborado com altos valores obtidos de recuperação desses compostos (quando comparado aos outros) após cada ciclo (Tabela 2).

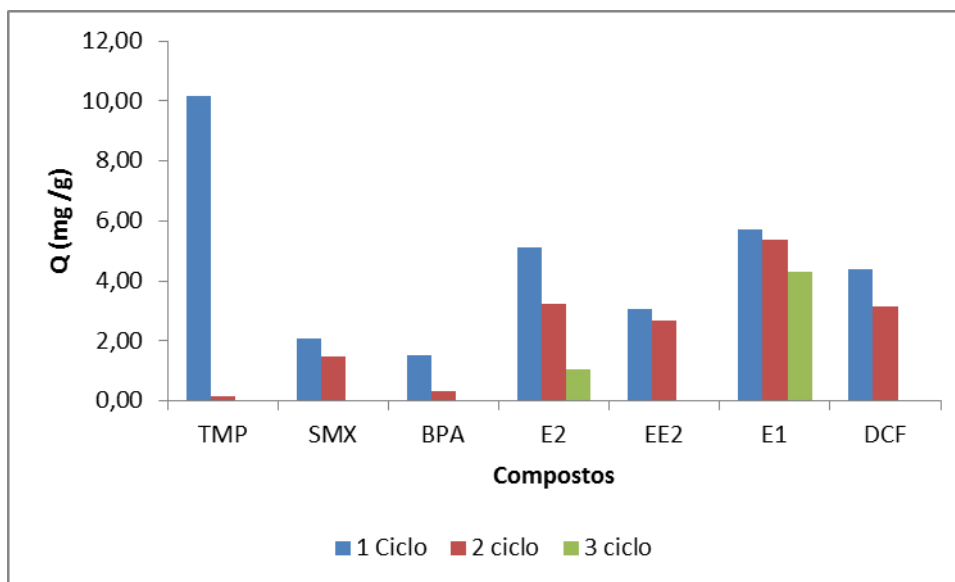


Figura 4- Capacidade de adsorção (mg g⁻¹) da argila pilarizada em função do número de ciclos de utilização. Condições: C₀ 40 mg L⁻¹, massa do adsorvente: 150 mg.

Tabela 2- Valores de capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e recuperação (%) obtidos nos testes de regeneração do adsorvente.

	1º Ciclo		2º ciclo		3º ciclo	
	Q (mg g^{-1})	Rec (%)	Q (mg g^{-1})	Rec (%)	Q (mg g^{-1})	Rec (%)
TMP	10,15	24,90	0,15	2,73	0,00	0,00
SMX	2,09	11,70	1,46	1,28	0,00	0,00
BPA	1,54	6,08	0,32	4,30	0,00	0,00
E2	5,10	86,85	3,25	50,40	1,06	0,00
EE2	3,06	18,50	2,68	14,60	0,00	0,00
E1	5,70	90,49	5,36	75,11	4,31	0,00
DCF	4,39	53,15	3,14	5,83	0,00	0,00

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no ensaio cinético para adsorção dos DEs pela argila pilarizada foi verificado tempo de equilíbrio de 1 hora para todos os compostos. Os resultados mostraram ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o mecanismo de difusão intrapartícula não foi a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa, logo outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Pelos testes de regeneração do adsorvente, foi possível observar significativa redução da capacidade de adsorção da argila pilarizada já no 2º ciclo de adsorção para os compostos TMP e BPA. Já para os outros compostos, a capacidade de adsorção se manteve próxima em termos de valores da encontrada no 1º ciclo. Para os compostos E2 e E1, mesmo após o 3º ciclo foi possível obter capacidade de adsorção da argila de 1,06 e 4,31 mg g^{-1} , respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. BILA, D.M. E DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v.30, n.3, p.651-666, 2007.
3. FERREIRA, M.G.M. Remoção da atividade estrogênica de 17β -estradiol e de 17α -etinilestradiol pelos processos de ozonização e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Rio de Janeiro, Tese (Doutorado em ciências em engenharia química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
4. FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.
5. 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.
6. GUNAY, A. Application of nonlinear regresion analysis for ammonium Exchange by natural (Bigadic), clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p.708-713, 2007.
7. 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.
8. KIM, S.H., SHON, H.K., NGO, H.H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powered and granular activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.16, p.344-349, 2010.
9. MELO, D.Q., VIDAL, C. B. ; DA SILVA, A. L., TEIXEIRA, R.N.P., RAULINO, G.S.C., MEDEIROS, T.C., FECHINE, P.B.A., MAZZETO, S. E., KEUKELEIRE, D., NASCIMENTO, R. F. Removal of Cd $2+$, Cu $2+$, Ni $2+$, and Pb $2+$ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science (Print)*, v.131, p. 1-2, 2014.



10. 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.
11. MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará, 2008.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.