

# **Preparação e Caracterização de Adsorventes obtidos de Carço de Azeitona para Remoção de Estrogênios**

**Eduardo Candido Milani**

Dissertação submetida à

**Escola Superior de Tecnologia e Gestão  
do Instituto Politécnico de Bragança**

Para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**  
no âmbito do programa de dupla diplomação com a  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil**

Orientadores

**Professora Doutora Ana Maria Queiroz da Silva**  
**Professor Doutor António Manuel Esteves Ribeiro**  
**Professor Doutor Paulo Miguel Pereira de Brito**

Co-orientadora

**Professora Doutora Maraísa Lopes de Menezes**

**BRAGANÇA**

**Mai de 2023**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha família, pelo apoio e por acreditar no meu potencial, e me ensinar a sempre correr atrás de meus sonhos e realizações independente das dificuldades.

Agradeço aos meus orientadores no Instituto Politécnico de Bragança: Prof<sup>a</sup>. Doutora Ana Queiroz, Prof. Doutor António Ribeiro e Prof. Doutor Paulo Brito e na Universidade Tecnológica Federal do Paraná a Prof<sup>a</sup>. Doutora Maraísa Lopes de Menezes pela orientação e incentivo ao longo do meu percurso acadêmico. Agradeço também às técnicas dos laboratórios LQA e LPQ pelo apoio técnico durante este período.

Agradeço ao Engenheiro Francisco Ataíde Pavão e a Prof<sup>a</sup> Doutora Maria Filomena Barreiro por fornecer o caroço de azeitona da Casa de S. Amaro (Mirandela), ao Doutor José Luis de Tuesta através da Universidad Rey Juan Carlos pela colaboração em algumas análises, ao Prof. Doutor Hélder Teixeira Gomes e investigadora Ana Paula Ferreira através do Instituto Politécnico de Bragança por disponibilizar alguns métodos analíticos.

Agradeço os meus amigos pelo suporte e encorajamento nos momentos difíceis, especialmente, para meus colegas de laboratório Gabriel Lamino e Maria Isabella que me aguentaram tantos dias no laboratório. Agradeço, também, aos meus amigos do Brasil que, mesmo a distância, me apoiaram.

## RESUMO

Os estrogênios  $17\beta$ -estradiol e estrona são hormônios que podem ser encontrados naturalmente em peixes, répteis, aves e mamíferos. E, na sua forma sintética ( $17\alpha$ -etinilestradiol) é, normalmente, utilizado em contraceptivos. Os estrogênios presentes em corpos d'água podem representar um problema ambiental e de saúde, uma vez que as estações de tratamento de esgoto e água potável tradicionais não são capazes de remover ou degradar esses compostos farmacêuticos completamente. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar adsorventes obtidos a partir do caroço de azeitona para realizar a remoção dos componentes estrona (E1),  $17\beta$ -estradiol (E2) e  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) de soluções aquosas.

A parte experimental deste estudo se divide em duas etapas. A primeira está relacionada à preparação e caracterização dos carvões ativados. Para tanto, foram produzidos 4 carvões ativados: carbonizado a  $500^{\circ}\text{C}$  (CC), pirolisado a  $800^{\circ}\text{C}$  (CF), ativado com NaOH (CB) e ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CA). Os carvões ativados e o caroço de azeitona (OS) foram caracterizados em relação ao rendimento de carbonização,  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , quantificação de grupos funcionais, FTIR, análise termogravimétrica e elementar, e determinação de propriedades texturais. A segunda etapa apresenta os estudos de adsorção, sendo realizada a seleção do melhor adsorvente para seguir com a otimização dos parâmetros de adsorção, estudos da cinética de adsorção, isotermas de equilíbrio, determinação da energia de ativação e estudo termodinâmico, estudo de competitividade de adsorção, regeneração e reutilização do carvão ativado e adsorção em condições ambientais simuladas. Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que o método de ativação afetou diretamente no rendimento de carbonização, no  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  e na quantidade de grupos funcionais dos materiais. O carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CA) apresentou a maior área superficial ( $590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e permitiu a maior remoção (98,0%) simultânea do E2, EE2 e E1, sendo este, então, o carvão ativado selecionado para os demais estudos de adsorção.

Na otimização dos parâmetros de adsorção se verificou que o pH não é um fator que influencie significativamente o processo de adsorção, diferentemente da temperatura, cujo aumento favoreceu a remoção do E2, EE2 e E1. O equilíbrio da adsorção variou entre 480 a 1800 min dependendo da massa de adsorvente (15 e 30

mg) e temperatura (25, 35 e 45°C). A cinética de adsorção atingiu uma remoção máxima de 100% dos estrogênios. As cinéticas se ajustaram melhor aos modelos de Elovich com erro entre de 0,14 a 0,53%. As isotermas de equilíbrio do EE2 se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, já a isoterma do E2 e E1 se ajustou melhor ao modelo Freundlich.

O estudo termodinâmico e o valor da energia de ativação (57,36, 54,10 e 57,78 para o E2, EE2 e E1) determinado mostraram que o mecanismo de adsorção predominante é a quimissorção, sendo um processo endotérmico e espontâneo. O estudo de competitividade evidenciou que a presença simultânea do E2, EE2 e E1 promove a competição para os sítios ativos do carvão ativado. Foi possível realizar a reutilização do carvão por 5 ciclos. E, o CA foi capaz de remover o E2 em condições ambientais simuladas.

Desse modo, conclui-se que o caroço de azeitona é um precursor adequado para a produção de diferentes tipos de carvão ativado que podem ser usados para a remoção de estrogênios. O carvão ativado CA tem potencial para a remoção do E2, EE2 e E1.

**Palavras chaves:** Carvão ativado, Caroço de azeitona, Adsorção, Micropoluentes, Tratamento de água residuais.

## ABSTRACT

Estrogens, such as 17 $\beta$ -estradiol and estrone, are hormones that occur naturally in fish, reptiles, birds, and mammals. Synthetic forms of estrogens, such as 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol, are commonly used in contraceptives. When estrogens enter water bodies, they can pose both environmental and health problems, as traditional sewage and drinking water treatment plants are not always able to remove or degrade these pharmaceutical compounds. This work presents the preparation and characterization of adsorbents obtained from olive stone to perform the removal of estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) from aqueous solutions.

The experimental phase of this study is divided into two stages. The first stage involves the preparation and characterization of activated carbons. Four activated carbons were produced: carbonized at 500°C (CC), pyrolyzed at 800°C (CF), activated with NaOH (CB), and activated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CA). The activated carbons and olive stone (OS) were characterized in terms of carbonization yield, pH<sub>PZC</sub>, quantification of functional groups, FTIR, thermogravimetric and elemental analysis, and determination of textural properties. The second stage encompasses adsorption studies, including the selection of the most suitable adsorbent for further optimization of adsorption parameters, investigations of adsorption kinetics, equilibrium isotherms, activation energy determination, thermodynamic study, competitiveness of adsorption, regeneration and reusability of activated carbon, and adsorption under simulated environmental conditions. Based on the obtained results, it was observed that the activation method directly influenced the carbonization yield, pH<sub>PZC</sub>, and the quantity of functional groups in the materials. Among the activated carbons, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated carbon (CA) exhibited the highest surface area (590 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) and achieved the most significant simultaneous removal (98.0%) of E2, EE2, and E1, making it the selected adsorbent for subsequent adsorption studies.

Regarding the optimization of adsorption parameters, pH was found to have no significant influence on the adsorption process, whereas temperature favored the removal of E2, EE2, and E1. The adsorption equilibrium time ranged from 480 to 1800 minutes depending on the mass of the adsorbent (15 and 30 mg) and temperature (25, 35, and 45°C). The adsorption kinetics reached a maximum removal of 100% of the

estrogens, and the Elovich models exhibited the best fit with errors ranging from 0.14 to 0.53%. The equilibrium isotherms for EE2 conformed better to the Langmuir model, while the isotherm for E2 and E1 showed a better fit with the Freundlich model.

The thermodynamic study and activation energy (57,36, 54,10 e 57,78 for E2, EE2 and E1) analysis revealed that chemisorption is the predominant adsorption mechanism, which is an endothermic and spontaneous process. The competitiveness study demonstrated that the simultaneous presence of E2, EE2, and E1 leads to competition for the active sites of the activated carbon. The activated carbon could be reused for up to 5 cycles, and CA effectively removed E2 under simulated environmental conditions.

In conclusion, olive stones serve as suitable precursors for producing various types of activated carbon that can be used for estrogens removal. The CA activated carbon exhibits potential for the efficient removal of E2, EE2, and E1.

**Keywords:** Activated carbon; Olive stone; Adsorption; Micropollutants; Wastewater treatment plants.

# ÍNDICE

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos .....	2
<b>2. ESTROGÊNIOS COMO MICROPOLUENTES EMERGENTES</b> .....	<b>3</b>
2.1. Estrogênios .....	3
2.1.1. O 17 $\beta$ -estradiol (E2).....	3
2.1.2. Estrona (E1).....	4
2.1.3. Estriol (E3) .....	4
2.1.4. O 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2).....	5
2.2. Estrogênios no meio ambiente.....	6
2.3. Métodos de quantificação dos estrogênios .....	9
2.4. Remoção dos estrogênios.....	11
2.5. Carvões.....	12
<b>3. MATERIAIS</b> .....	<b>14</b>
3.1. Reagentes.....	14
3.2. Materiais e equipamentos .....	14
<b>4. MÉTODOS</b> .....	<b>15</b>
4.1. Caracterização do resíduo de caroço de azeitona .....	15
4.1.1. Umidade e cinzas .....	15
4.1.2. Moagem e análise granulométrica .....	15
4.2. Produção dos carvões ativados .....	16
4.3. Caracterização dos adsorventes .....	18

4.3.1.	Rendimento de carbonização .....	18
4.3.2.	Ponto de carga zero.....	19
4.3.3.	Quantificação dos grupos funcionais ácidos e básicos da superfície .....	19
4.3.4.	Espetroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	20
4.3.5.	Propriedades texturais .....	20
4.3.6.	Análise termogravimétrica.....	20
4.3.7.	Análise elementar .....	21
4.3.8.	Análise estatística .....	21
4.4.	Quantificação dos estrogênios .....	21
4.5.	Estudos de adsorção.....	22
4.5.1.	Seleção do adsorvente .....	22
4.5.2.	Otimização dos parâmetros de adsorção.....	23
4.5.3.	Ensaio cinéticos .....	24
4.5.4.	Energia de ativação .....	24
4.5.5.	Equilíbrio de adsorção .....	25
4.5.6.	Estudo termodinâmico .....	26
4.5.7.	Estudo da competição de adsorção .....	26
4.5.8.	Reutilização do carvão ativado .....	27
4.5.9.	Adsorção em concentrações reais simuladas.....	28
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>29</b>
5.1.	Caracterização do resíduo de caroço de azeitona .....	29
5.1.1.	Umidade e cinzas .....	29
5.1.2.	Análise granulométrica.....	30
5.2.	Caracterização dos adsorventes produzidos .....	31
5.2.1.	Rendimento de carbonização .....	31
5.2.2.	pH do ponto de carga zero (pH <sub>PZC</sub> ) e análise de grupos funcionais.....	32
5.2.3.	Propriedades texturais .....	35



5.2.4.	Análise termogravimétrica e análise elementar .....	37
5.3.	Identificação e quantificação de estrogênios.....	40
5.4.	Estudos de remoção de estrogênios por adsorção .....	41
5.4.1.	Seleção do adsorvente .....	41
5.4.2.	Otimização dos parâmetros de adsorção.....	44
5.4.3.	Estudo cinético de adsorção e energia de ativação .....	47
5.4.4.	Equilíbrio de adsorção e estudo termodinâmico .....	52
5.4.5.	Estudo de competição .....	56
5.4.6.	Reutilização do carvão ativado CA .....	58
5.4.1.	Adsorção em condições ambientais simuladas .....	60
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>61</b>
6.1.	Conclusão .....	61
6.2.	Sugestão de trabalhos futuros .....	63
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>64</b>
	<b>Apêndice A – Conferências científicas .....</b>	<b>70</b>

## Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura do 17 $\beta$ -estradiol.....	4
Figura 2. Estrutura da estrona.....	4
Figura 3. Estrutura do estriol.....	5
Figura 4. Reação de formação do 17 $\alpha$ -etinilestradiol.....	5
Figura 5. Processo de moagem do caroço de azeitona.....	16
Figura 6. Processo de produção dos carvões ativados.....	17
Figura 7. Distribuição granulométrica de partícula de OS.....	30
Figura 8. Distribuição da fração de acumulados dos grossos e finos das partículas de caroço de azeitona.....	31
Figura 9. Análise por FTIR dos cinco adsorventes produzidos de caroço de azeitona.....	35
Figura 10. Análise termogravimétrica (—) e DTG (- - -) em atmosfera de ar sintético, (a) TGA de todos os materiais, (b) OS, (c) CC, (d) CF, (e) CB e (f) CA.....	38
Figura 11. Cromatograma obtido por HPLC-DAD de uma amostra de E2, EE2 e E1 com concentração de 2 mg L <sup>-1</sup> .....	40
Figura 12. Curvas de calibração para a faixa de linearidade entre 0,025 e 2 mg L <sup>-1</sup> .....	41
Figura 13. Análise da adsorção simultânea do E2, EE2 e E1 a 25°C por 24h, 150 rpm, 25mg de adsorvente em 25mL de solução com concentração inicial de 2 mg L <sup>-1</sup> dos adsorventes em pH 7 a 11 (a) remoção dos estrogênios totais para os adsorventes, remoção dos estrogênios no (b) OS, (c) CF, (d) CB, (e) CC e (f) CA.....	43
Figura 14. Superfície de resposta com os parâmetros temperatura e massa de adsorvente para o (a) E2, (b) EE2 e (c) E1.....	46
Figura 15. Efeito do tempo de contato na remoção simultânea do E2, EE2 e E1 para o carvão ativado CA de 5 a 2880 min, com agitação de 150 rpm, com 30 e 15 mg de adsorvente em 50mL de solução com concentração inicial de 2 mg L <sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 nas temperaturas de (a) 25°C (b) 35°C e (c) 45°C.....	48
Figura 16. Cinética de adsorção dos estrogênios totais para o carvão ativado CA de 5 a 2880 min, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L <sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0. As cinéticas (a), (b) e (c) e com a massa de 15 mg e as (d), (e) e (f) com 30 mg de adsorvente nas temperaturas de 25, 35°C e 45°C respectivamente para cada massa.....	50

Figura 17. Isotermas de adsorção dos estrogênios totais para o carvão ativado CA com tempo de equilíbrio de 2880 min, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 nas temperaturas de (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C. .... 53

Figura 18. Isotermas de adsorção do (a) E2, (b) EE2 e (c) E1 para o carvão ativado CA com tempo de equilíbrio de 2880 min, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 na temperaturas de 35°C. .... 57

Figura 19. Ciclos de reutilização do CA para remoção do E2, EE2 e E1 no tempo de 48 horas, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 na temperatura de 25°C e massa de CA de 20 mg. .... 59

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Características físico-químicas dos estrogênios. ....	6
Tabela 2. Estudo dos efeitos dos estrogênios em espécies de peixes. ....	7
Tabela 3. Médias anuais da concentração de estrogênios em estudos selecionados.	8
Tabela 4. Diferentes métodos de quantificação de estrogênios. ....	9
Tabela 5. Condições de operação de GC-MS para quantificar estrogênios.....	10
Tabela 6. Condições de operação usuais em HPLC para quantificação de estrogênios. .....	10
Tabela 7. Formas de tratamento dos estrogênios e respectiva percentagem de remoção. ....	11
Tabela 8. Diferentes matérias-primas e condições de ativação para a produção de carvão ativado. ....	12
Tabela 9. Matriz experimental do planejamento fatorial. ....	23
Tabela 10. Condições operacionais utilizadas em extração por fase sólida (SPE). .	28
Tabela 11. Umidade (w%) e cinzas (A%) para resíduos de azeitona da espécie <i>Olea europea</i> . ....	29
Tabela 12. Rendimento de carbonização dos carvões ativados de caroço de azeitona .....	32
Tabela 13. Valores de $pH_{PZC}$ e quantidade de grupos funcionais da superfície dos adsorventes produzidos a partir de caroço de azeitona. ....	32
Tabela 14. Valores de $pH_{PZC}$ para diferentes métodos de ativação para a produção de carvões ativado. ....	34
Tabela 15. Descrição das bandas da análise na região do infravermelho dos adsorventes.....	35
Tabela 16. Propriedades texturais dos adsorventes produzidos. ....	36
Tabela 17. Área superficial para diferentes tipos de carvão ativado. ....	36
Tabela 18. Análise elementar e dados dos materiais, obtidos por análise termogravimétrica.....	39
Tabela 19. Parâmetros métricos das curvas de calibração para os estrogênios E2, EE2 e E1 para a faixa de linearidade entre 0,025 e 2 mg L <sup>-1</sup> obtida pelo HPLC-DAD .....	41

Tabela 20. Análise estatística (ANOVA) do modelo de otimização da remoção de E2, EE2 e E1 pelo CA levando em conta os parâmetros pH, temperatura de adsorção e massa de adsorvente .....	45
Tabela 21. Equações quadráticas obtidas para a remoção do E2, EE2 e E1 .....	45
Tabela 22. Constantes cinéticas de adsorção do E2, EE2 e E1 com o carvão ativado CA. ....	51
Tabela 23. Estudo da energia de ativação da adsorção do CA para o E2, EE2 e E1 .....	52
Tabela 24. Parâmetros dos ajustes das isotermas de adsorção do E2, EE2 e E1 em diferentes temperaturas. ....	54
Tabela 25. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do E2, EE2 e E1.....	55
Tabela 26. Parâmetros dos ajustes das isotermas de adsorção do E2, EE2 e E1 individualmente na temperatura de 35°C. ....	56
Tabela 27. Parâmetros isotérmicos multicomponentes para a adsorção do E2, EE2 e E1 com o carvão ativado CA. ....	58

## Lista de Abreviaturas

DAD	Detetor de arranjo de díodos
E1	Estrona
E2	17 $\beta$ -estradiol
E3	Estriol
Ea	Energia de ativação
EE2	17 $\alpha$ -etinilestradiol
FLD	Detetor de fluorescência
GD	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
IF	Efeito de interação
MLMI	Isoterma multicomponente modificada de Langmuir
MS	Espectrometria de massa
NLMI	Isoterma multicomponente não modificada de Langmuir
pH <sub>PZC</sub>	pH no ponto de carga zero
SPE	Extração em fase sólida
SRS	Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch
UE	União Europeia
UV	Ultravioleta visível
$\Delta G^\circ$	Energia livre de Gibbs
$\Delta H^\circ$	Variação de entalpia
$\Delta S^\circ$	Variação de entropia

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento

Desde a Revolução Industrial, as indústrias vêm crescendo no meio urbano e provocando inúmeras alterações socioambientais. Nessa época, grande parte dos efluentes industriais eram lançados em corpos hídricos sem nenhum tratamento prévio. Todavia, com o avanço da consciência ambiental, foi criada legislação que regulamenta a quantidade e tratamento para cada poluente (Leal; Farias; Araujo, 2008; Oliveira, 2004). Apesar da legislação, apenas no final do século 20 (pela dificuldade de detecção e quantificação), com o avanço tecnológico, começou-se a estudar os micropoluentes e como podem afetar a biosfera (Vettorello *et al.*, 2017).

Os micropoluentes emergentes são substâncias orgânicas resistentes ou de alimentação contínua no meio ambiente. Estes compostos estão presentes em fármacos, hormônios, cosméticos, desinfetantes, detergentes e pesticidas, sendo encontrados em concentrações de  $\text{mg L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$  nos corpos hídricos; mesmo assim, ainda podem provocar efeitos nocivos aos seres vivos, como a formação de características femininas em aves, répteis e peixes (Bhatt, Bhandari, Bilal, 2022). Os seres humanos também não estão isentos de efeitos dos micropoluentes, já que os tratamentos tradicionais de efluentes e água potável não são capazes de removê-los (Gavrilescu *et al.*, 2015).

Dentre os micropoluentes hormonais tem-se os estrogênios, que possuem alto potencial de desregular o sistema endócrino, uma vez que já possuem função ativa em seres humanos e animais. Estas substâncias estão presentes em corpos hídricos e em sistemas de abastecimento de água de regiões metropolitanas devido, principalmente, ao descarte contínuo dos estrogênios pelas redes de esgoto domésticas após os tratamentos tradicionais (Nascimento, Araújo, Alvarez, 2015; Cais, 2016; Dias, 2014). Neste contexto existe uma necessidade de estudo da degradação ou remoção destes compostos dos corpos hídricos.

Na União Europeia, a preocupação com os estrogênios como poluentes das matrizes aquosas traduziu-se, pela primeira vez, em legislação em 2013 com a Diretiva 2013/39/eu. Os compostos  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol foram inseridos

na lista de vigilância a fim de reunir dados de monitoramento e seus efeitos no meio ambiente. Recentemente, foi lançada a Diretiva (UE) 2020/1161 que estabelece a lista de vigilância de substâncias com necessidade de monitoramento; todavia, o 17 $\beta$ -estradiol não aparece na nova lista. Com a Diretiva (UE) 2020/2184, o 17 $\beta$ -estradiol foi considerado um desregulador endócrino para os seres humanos. No entanto, não foi estabelecido um valor máximo para a sua concentração em água, de modo que a água seja considerada própria para o consumo humano.

No Brasil, o órgão regulador da qualidade da água de corpos hídricos e de consumo é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que, até o momento, não fez nenhuma citação dos estrogênios como parâmetros para avaliar a qualidade da água. Todavia, em 2012, foi publicado o Guia de Potabilidade para Substâncias Químicas pela Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental do Estado de São Paulo (ABES/SP) que cita o 17 $\alpha$ -etinilestradiol na lista de poluentes prioritários que ainda não possuem regulamentação (Cunha *et al.*, 2016).

## 1.2. Objetivos

Desta maneira, a presença dos desreguladores endócrinos estrona, 17 $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol nos corpos hídricos e águas de consumo gera a necessidade de remoção destes do meio aquático. Assim, o presente trabalho tem por objetivo principal preparar e caracterizar adsorventes obtidos a partir de caroço de azeitona para realizar a remoção dos componentes estrona (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) de soluções aquosas pelo processo de adsorção.



## 2. ESTROGÊNIOS COMO MICROPOLUENTES EMERGENTES

### 2.1. Estrogênios

Os hormônios são moléculas produzidas e secretadas por glândulas, com o objetivo de regular uma ou mais ações no corpo humano. Os hormônios são classificados em proteínas (hormônio luteinizante), derivados de aminoácidos (dopamina) e esteroides (estradiol, testosterona, cortisol e progesterona) (Fernandes; Pompei, 2016; Sales; Halpern; Cercato, 2018).

Os estrogênios são hormônios esteroides produzidos a partir do colesterol com um grupamento fenólico, sendo encontrado em todos os vertebrados (peixes, répteis, aves e mamíferos), com função principalmente no sexo feminino na formação das características femininas e, também, possui atividade reguladora no ciclo menstrual e ovulação humana. As formas mais comuns de encontrar os estrogênios naturais são a estrona (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2) e o sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) presente em fármacos contraceptivos (Fernandes; Pompei, 2016; Sales; Halpern; Cercato; 2018).

#### 2.1.1. O 17 $\beta$ -estradiol (E2)

Nos seres humanos, o 17 $\beta$ -estradiol, composto apresentado na Figura 1, é produzido nas gônadas femininas, e é o estrogênio mais ativo, tendo sua principal função no útero, no ciclo menstrual e nas características femininas. Sua estrutura é composta por um grupamento fenólico e uma hidroxila, em que o grupo fenólico é o principal grupo de reconhecimento nos recetores celulares (Fernandes; Pompei, 2016; Sales; Halpern; Cercato, 2018; Oliveira *et al.*, 2016). Também é usado na zootecnia para manipular o sexo dos peixes, pois algumas espécies do sexo feminino têm características melhor apreciadas como tamanho e peso mais alto em relação ao macho (Almeida, 2013).

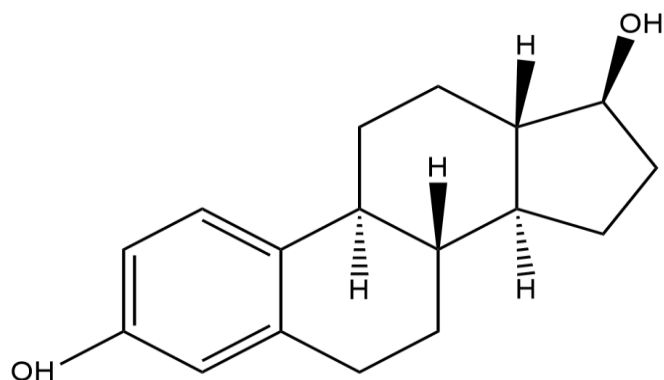


Figura 1. Estrutura do 17β-estradiol.

### 2.1.2. Estrona (E1)

Nas pessoas do sexo feminino, a estrona, composto apresentado na Figura 2, é um produto metabólico gerado no fígado a partir da E2 e, na menopausa, a estrona também é produzida nos ovários, e apresenta apenas um terço da ação do 17β-estradiol. É muito usado na reposição hormonal na menopausa, e no tratamento de câncer de mama e de próstata (Fernandes; Pompei, 2016; Sales; Halpern; Cercato, 2018; Oliveira *et al.*, 2016).

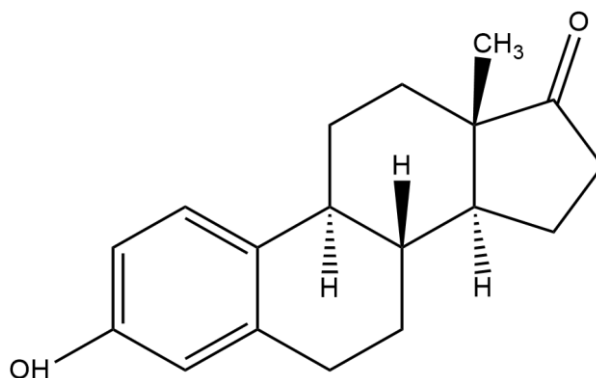


Figura 2. Estrutura da estrona.

### 2.1.3. Estriol (E3)

O estriol, composto apresentado na Figura 3, é o principal hormônio relacionado com a gravidez, sendo produzido e excretado na placenta, e é um hormônio menos ativo que os anteriores (Fernandes; Pompei, 2016; Sales; Halpern; Cercato, 2018; Oliveira *et al.*, 2016).

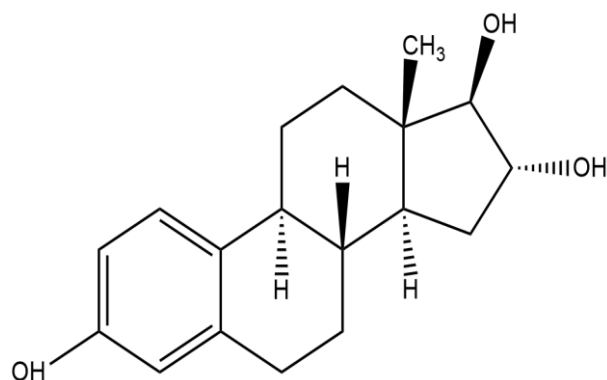


Figura 3. Estrutura do estriol.

#### 2.1.4. O 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2)

O 17 $\alpha$ -etinilestradiol é um tipo de estradiol sintético com potencial de ação muito próximo do 17 $\beta$ -estradiol, sendo muito utilizado em pílulas contraceptivas e para estimular a reprodução em peixes. Pode ser sintetizado a partir da estrona, introduzindo-se um substituinte etinil na posição 17, como mostra a reação apresentada na Figura 4. O EE2 tem sua absorção pelo intestino delgado e é metabolizado no fígado, sendo excretado nas fezes e urina (Fernandes; Pompei, 2016; Sales; Halpern; Cercato, 2018; Oliveira *et al.*, 2016)

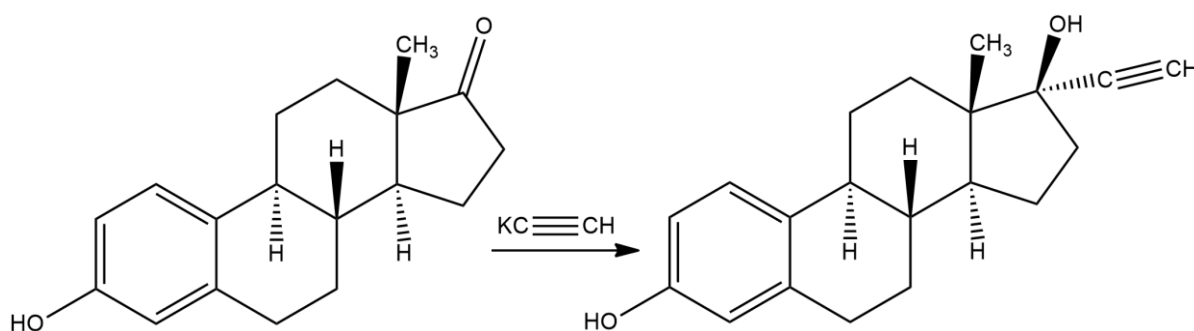


Figura 4. Reação de formação do 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

A Tabela 1 resume algumas características físico-químicas dos estrogênios listados acima, como massa molar, ponto de fusão e solubilidade em água a 20°C.

Tabela 1. Características físico-químicas dos estrogênios.

Composto	CAS	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> )	pKa
E1	53-16-7	270,4	255	5,0	10,77
E2	50-28-2	272,4	175	13,0	10,71
EE2	50-27-1	288,4	285	4,8	10,33
E3	57-63-6	296,4	183	13,0	10,4

Fonte: PubChem (2022).

## 2.2. Estrogênios no meio ambiente

Os estrogênios apesar de serem hormônios essenciais para várias espécies animais, quando identificados em lugares onde usualmente não são encontrados, acabam se tornando perturbadores exógenos. Os desreguladores endócrinos são substâncias exógenas que interferem de modo significativo no sistema endócrino dos seres vivos e, assim, alteram funções metabólicas de desenvolvimento e manutenção do indivíduo, podendo interferir, também, na reprodução e provocar alterações na prole (Lima *et al.*, 2017).

Na Tabela 2 são apresentados alguns dos efeitos da exposição de diversas espécies de peixes aos estrogênios naturais e sintéticos, entre os quais formação de peixes intersexuais, malformações e natação errática.

A exposição dos seres vivos aos estrogênios exógenos pode provocar diversos efeitos indesejáveis. Em 1980 foi reportado o surgimento de características femininas em peixes, répteis e aves que viviam nas proximidades de regiões de descarte de esgoto. Contudo, apenas em 1990 foram iniciadas pesquisas das suas consequências (Nascimento; Araújo; Alvarez, 2015).

Tabela 2. Estudo dos efeitos dos estrogênios em espécies de peixes.

Composto	Espécie de peixe	Concentração		Efeitos	Autores
		Via oral (mg. Kg <sup>-1</sup> )	Meio (ng. L <sup>-1</sup> )		
E2, EE2	<i>Oreochromis niloticus</i>	x	250; 500 e 1.000	Formação de peixes intersexuais; malformações, natação errática.	Passos <i>et al.</i> (2019)
EE2	<i>Amphiprion ocellaris</i>	20	x	Alterou a expressão gênica tendendo para o perfil feminino	Wu <i>et al.</i> (2021)
E2	<i>Danio rerio</i>	250	x	Causou malformações e natação errática	Gonzalez <i>et al.</i> (2021)
EE2	<i>Danio rerio</i>	x	5, 50 e 75	Alterou parâmetros neurológicos e comportamental, afetando a reprodução e sobrevivência no ecossistema	Sofiatti (2018)
E2	<i>Gambusia affinis</i>	x	50 e 200	Alterou a morfologia das nadadeiras	Sofiatti (2018)

A Tabela 3 resume alguns estudos da concentração em água de estrogênios em distintas localizações com as médias anuais da concentração de cada substância.

Os estrogênios exógenos são introduzidos na natureza principalmente a partir do esgoto doméstico e efluentes de indústrias e hospitais. Deste modo, haverá contaminação de águas superficiais (rios e lagos) e água subterrâneas (lençóis freáticos), chegando, assim, às fontes de água potável (Vettorello *et al.*, 2017).

Na China foram detectados os estrogênios E1, E2, E3 e EE2 em águas superficiais (Wang; Zhu, 2017; Zhang *et al.*, 2014). Já em Portugal, as concentrações de estrogênios podem variar muito de acordo com a localidade e estação do ano. O E1 teve seu maior valor (36,3 ng. L<sup>-1</sup>) no verão no Rio Lima, já o E2 e o EE2 tiveram valor máximo de 58,8 ng. L<sup>-1</sup> e 42,2 ng. L<sup>-1</sup>, respectivamente, na primavera no rio Mira. Na literatura consultada, também foi estudada a concentração do E3 em águas superficiais portuguesas (Rocha *et al.*, 2014a; Rocha *et al.*, 2014b; Rocha *et al.*, 2015; Rocha *et al.*, 2016a; Rocha *et al.*, 2016b; Foureaux, 2021).

No Brasil a maior concentração de E1 foi de 25,80 ng. L<sup>-1</sup> no Rio de Janeiro, de E2, E3 e EE2 a maior concentração foi obtida na cidade de Alfenas (9998 ng. L<sup>-1</sup>, 366 ng. L<sup>-1</sup> e 422ng. L<sup>-1</sup>, respectivamente) (Lopes, 2016; Dias, 2014; Cais, 2016).

Tabela 3. Médias anuais da concentração de estrogênios em estudos selecionados.

Origem	Estrogênios (ng L <sup>-1</sup> )				Autores
	E1	E2	E3	EE2	
China (East Lake)	1,49	8,51		4,39	Wang; Zhu (2017)
China (Rio Songhua)	4,20		0,83		Zhang <i>et al.</i> (2014)
Portugal (Rio Lima)	14,38	8,87		7,75	Rocha <i>et al.</i> (2014a)
Portugal (Rio Mondego)	6,39	7,83		4,24	Rocha <i>et al.</i> (2014b)
Portugal (Cascais)	2,40	7,40		4,80	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Lisboa)	2,70	8,80		4,60	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Sácavem)	3,45	8,40		4,95	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Vila Franca de Xira)	3,70	10,10		9,14	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Alcochete)	2,80	9,20		4,70	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Moita)	3,40	9,30		4,80	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Barreiro)	2,50	9,40		5,40	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Trafaria)	3,30	4,90		5,40	Rocha <i>et al.</i> (2015)
Portugal (Aveiro)	7,89	13,98		24,21	Rocha <i>et al.</i> (2016a)
Portugal (Rio Mira)	10,10	25,58		21,68	Rocha <i>et al.</i> (2016b)
Portugal (Bragança)		6,61			Foureaux (2021)
Brasil (São Paulo)		29,14			Lopes (2016)
Brasil (Belo Horizonte)	12,77	23,82	11,34	13,64	Dias (2014)
Brasil (Rio de Janeiro)	25,80	13,24		71,36	Dias (2014)
Brasil (São Paulo)	3,82	14,09	1,84	31,96	Dias (2014)
Brasil (Alfenas)		1607,22	89,36	107,67	Cais (2016)

### 2.3. Métodos de quantificação dos estrogênios

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa (GC), permitem detetar baixas quantidades do analito de interesse (abaixo dos mg/L) e, também, pode haver a complementação dessas técnicas com outras metodologias, como neste trabalho o uso da separação em estado sólido (SPE), que possui a função de purificar/concentrar a amostra com o objetivo de facilitar a detecção. Na Tabela 4 estão presentes as metodologias mais utilizadas para a quantificação de estrogênios, tais como SPE/GC-MS, HPLC-MS e HPLC-UV.

Tabela 4. Diferentes métodos de quantificação de estrogênios.

Método de Detecção	Estrogênios				Autores
	E1	E2	E3	EE2	
SPE/ GC-MS	X	X		X	Rocha <i>et al.</i> (2014a)
SPE/ GC-MS	X	X		X	Rocha <i>et al.</i> (2014b)
SPE/ GC-MS	X	X		X	Rocha <i>et al.</i> (2015)
SPE/ GC-MS	X	X		X	Rocha <i>et al.</i> (2016a)
SPE/ GC-MS	X	X		X	Rocha <i>et al.</i> (2016b)
GC-MS	X	X	X	X	Zhang (2014)
HPLC-MS	X	X		X	Wang; Zhu (2017)
SPE/HPLC-UV		X			Foureaux (2021)
SPE / GC-MS	X	X	X	X	Dias (2014)
SPE/HPLC		X	X	X	Cais (2016)
SPE/HPLC	X	X	X	X	Daniel; Lima (2014)
HPLC-MS	X	X	X		You <i>et al.</i> (2019)
HPLC- UV	X	X	X		Lu; Xu (2015)
HPLC-FLD	X	X	X		Shahbazi; Malekinejad; Tajik (2016)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e a cromatografia gasosa (GC), conseguem detetar baixas quantidades do analito de interesse (abaixo dos mgL<sup>-1</sup>), podendo haver a complementação dessas técnicas com outras metodologias como no caso do uso da separação em estado sólido (SPE), que possui a função de purificar/concentrar a amostra com o objetivo de facilitar a detecção.

A cromatografia líquida de alta eficiência funciona de modo análogo à cromatografia gasosa, diferenciando apenas na fase móvel que é um líquido (geralmente acetonitrila, metanol, água) e não necessita realizar a vaporização do

analito para a sua quantificação (Sanea;Gamal, 2022; Galea; Mangelings; Heyder, 2015). A Tabela 5 apresenta diferentes condições de operação do GC-MS para quantificar os estrogênios.

Na cromatografia em fase líquida, para se alcançar as melhores condições de análise é necessário determinar primeiramente as melhores condições de operação, ou seja, é necessário otimizar o fluxo da fase móvel, pressão de operação, comprimento de onda ( $\lambda$ ), tipo de coluna, fase estacionária e tipos de fase móvel (água, metanol e acetonitrila) e pH da fase móvel para se obter o menor tempo de análise, melhor resolução e melhor sensibilidade de detecção.

Tabela 5. Condições de operação de GC-MS para quantificar estrogênios.

Volume de injeção	Coluna	Gás de arraste	Programa de temperatura	Componentes	Autores
1 $\mu$ L	Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)	Hélio (1 mL/min)	150 °C (2 min) - 10 °C/min - 300 °C (3min)	E1, E2, EE2, E3	Dallegrave (2012)
1 $\mu$ L	TR5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)	Hélio (1 mL/min)	100 °C (1 min) – 10 °C/min – 200 °C – 6 °C/min – 260 °C – 1 °C/min – 290 °C (5min)	E1, E2, EE2	Rocha <i>et al.</i> (2015); Rocha <i>et al.</i> (2016a)
1 $\mu$ L	HP-1 MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 $\mu$ m)	Hélio (1 mL/min)	100 °C (1 min) – 10 °C/min – 200 °C – 3 °C/min – 280 °C (2 min)	E1, E2, EE2, E3	Zhang <i>et al.</i> (2014)

Na Tabela 6 estão apresentadas algumas condições de operação do sistema de HPLC que podem ser usadas para identificar e quantificar os estrogênios.

Tabela 6. Condições de operação usuais em HPLC para quantificação de estrogênios.

Condições de operação em HPLC				Estrogênios				Autores
Fase Móvel	Coluna	Fluxo (mL.min <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	E1	E2	E3	EE2	
100% Metanol	C18	1	281		X			Foureaux (2021)
50% Água: Acetonitrila	C18	0,5	285	X	X	X	X	Cais (2016)
Água: Acetonitrila, Eluição gradiente (t= 0, 55:45; t= 4 min, 46:54)	C18	1	220	X	X	X		Lu; Xu (2015)



## 2.4. Remoção dos estrogênios

Os estrogênios são, substâncias recentemente monitoradas e ainda não possuem um método usual de tratamento, mas podem ser removidos de diferentes formas, tais como, por métodos de adsorção ou de degradação. A adsorção consiste no acúmulo das moléculas do adsorbato na superfície do adsorvente por interações químicas ou físicas. Nos métodos de degradação química são realizadas um conjunto de reações químicas que podem produzir compostos cujas reatividades no metabolismo não são conhecidas (Santos *et al.*, 2021; Padovan *et al.*, 2021). Na Tabela 7 são apresentados alguns métodos de remoção de estrogênios e as eficiências de remoção obtidas.

Tabela 7. Formas de tratamento dos estrogênios e respectiva percentagem de remoção.

Tratamento	Estrogênios				Remoção (%)	Autores
	E1	E2	E3	EE2		
Adsorção por carvão ativado	X	X		X	91,6	Santos <i>et al.</i> (2021)
Adsorção por carvão ativado		X		X	100	Rovani (2015)
Adsorção por microfibras de poli (butileno adipato-tereftalato)	X	X		X	98	Westrup (2020)
Fotocatálise solar em reator fotoquímico, catalizado por TiO <sub>2</sub>	X	X	X	X	85	Padovan <i>et al.</i> (2021)
Degradação por poliácridonitrila/ polietersulfona eletrofiado		X		X	100	Zdarta <i>et al.</i> (2022)
Fotocatálise por TiO <sub>2</sub> -ZnO		X		X	100	Menon <i>et al.</i> (2021)

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores como pH e temperatura do meio além das características do adsorbato. A utilização de carvão ativado é comum nos processos de adsorção, pois os adsorventes carbonáceos tem elevada área superficial e porosidade (Gayathiri *et al.*, 2022). Na literatura encontram-se alguns trabalhos que utilizaram carvões para a remoção de estrogênios. No estudo de Rovani (2015) são utilizados diferentes resíduos orgânicos para a produção de carvões ativados, tais como, o bagaço de maçã, a palha de café e a serragem de

eucalipto, conseguindo-se percentagens de remoção de 97% até 100% dos estrogênios E2 e EE2. Em comparação com o carvão ativado comercial, o carvão produzido a partir de resíduos obteve resultados melhores para a remoção do estrogênio E2.

No estudo de Santos *et al.* (2021) foi utilizado o carvão ativado comercial (CAS 7440-44-0) para a remoção de uma mistura dos estrogênios E1, E2 e EE2 sendo obtida uma eficiência de remoção de 91,6%. Portanto, com base nos estudos referidos, é promissora a utilização de carvões para a remoção de desreguladores endócrinos da natureza.

## 2.5. Carvões

Os carvões são materiais carbonáceos com elevada área superficial variando normalmente de 20 a 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sendo produzidos pela reação de pirólise e carbonização que consiste na combustão da matéria orgânica acima de 430 °C, na ausência de oxigênio, para haver quebra das ligações carbônicas e formação de porosidade no material. Os carvões também podem passar por processos de ativação para aumentar o desempenho da adsorção. As ativações podem fornecer características específicas para o carvão. Na Tabela 8 apresentam-se alguns estudos recentes, de produção de carvões ativados por diferentes tipos de tratamento utilizando diversos resíduos orgânicos.

Tabela 8. Diferentes matérias-primas e condições de ativação para a produção de carvão ativado.

<b>Matéria Prima</b>	<b>Condições</b>	<b>Autores</b>
Caroço de Azeitona	Ativado com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , carbonizado a 550 °C por 1,5 h	Machado (2021)
Bagaço de maçã, borra de café e serragem de eucalipto	Ativado com HCl, carbonizado à 800 °C por 2 h	Rovani (2015)
Casca de acácia-negra	Ativado em H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , carbonizado em reator tubular	Souza <i>et al.</i> (2021)
Casca de laranja	Ativado com HCl, carbonizado à 380 °C	Domingues <i>et al.</i> (2021)
Caroço de Pêssego	Ativado com HCl, carbonizado à 500, 600 e 700 °C por 10, 15 e 20 min	Heylmann <i>et al.</i> (2021)

As ativações também podem ser realizadas por tratamentos físicos com N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e vapor de água em elevadas temperaturas (acima de 600°C) ou tratamentos químicos com reagentes ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HCl) ou básicos (NaOH e KOH) (Gayathiri, et al., 2022).

As ativações ácidas ou básicas podem alterar o ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>), grupos funcionais da superfície, bem como alterar a área superficial e tamanho de poros (Ouyang, *et al.*, 2020). Assim diferentes métodos de produção dos carvões ativados podem proporcionar características mais adequadas para cada tipo de adsorção.

### 3. MATERIAIS

#### 3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados foram os seguintes: estrona ( $\geq 99\%$ ),  $17\beta$ -estradiol ( $\geq 98\%$ ),  $17\alpha$ -etinilestradiol ( $\geq 98\%$ ), todos da Sigma-Aldrich, ácido fosfórico ( $\geq 85\%$ ), Riedel-de Haen, hidróxido de sódio ( $\geq 98\%$ ), ácido clorídrico ( $\geq 37\%$ ), metanol ( $\geq 99,8\%$ ) e acetonitrila ( $\geq 99,9\%$ ) provenientes da Honeywell.

#### 3.2. Materiais e equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: moinho ultracentrífuga ZM 200 da marca Retsch GmbH, para a moagem dos caroço de azeitona. O sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) da marca Jasco (série Extreme), acoplado com um detetor DAD, com coluna de cromatografia Nucleosil 100-5 C18 com partículas de diâmetro de  $5\ \mu\text{m}$ ,  $250\ \text{mm} \times 4,6\ \text{mm}$  da marca Macherey-Nagel, foi utilizado para a identificação e quantificação dos estrogênios. O forno mufla 6000 da marca Thermolyne, foi utilizado para os processos de carbonização. O espectrômetro Spectrum Two FT-IR da marca PerkinElmer, foi utilizado para realizar as análises de FTIR dos materiais. Quantachrome Nova Touch Pore Size Analyzer, para realizar as análises texturais. O TA Instruments modelo TGA SDT650 foi utilizado para realizar as análises termogravimétricas. No analisador CHNS Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific), foi realizada a determinação da composição elementar. A balança analítica ADA 210/C,  $\pm 0,0002\ \text{g}$ , da marca Adam, agitador orbital KS-130 (IKA), medidor de pH HI 2020-02 da marca Hanna, ultra-centrífuga mill RETSCH ZM 200, incubadora orbital Shell Lab, filtro de seringa  $0,22\ \mu\text{m}$ , sistema de purificação de água Millipore® Synergy, foram utilizados para os ensaios de adsorção. O cartucho de SPE Chromabond HLB  $60\ \mu\text{m}$ ;  $6\ \text{mL}/500\ \text{mg}$  da marca Macherey-Nagel, dispositivo de filtragem a vácuo de vidro Cytiva, com filtros de tamanho de poro de  $0,2\ \mu\text{m}$ , bomba de vácuo modelo N-86 da marca Laboport e estufa de secagem da marca Scientific foram utilizados para o SPE.

## 4. MÉTODOS

### 4.1. Caracterização do resíduo de caroço de azeitona

Para a caracterização do resíduo de caroço de azeitona, realizou-se a determinação dos teores de umidade e cinzas, bem como a caracterização granulométrica para se determinar a distribuição normal e o diâmetro médio de Sauter.

#### 4.1.1. Umidade e cinzas

A umidade foi determinada pesando-se 1 g do resíduo de caroço de azeitona em cadinhos calcinados que de seguida foram levados a estufa por 24 horas a 110 °C. Na sequência, a amostra foi armazenada em dessecador até atingir a temperatura ambiente para pesagem. A umidade (w%) é dada pela Equação 1.

$$w = \frac{m_s}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Em que:  $m_i$  é a massa pesada inicialmente (g) e  $m_s$  é a massa pesada após a secagem (g).

Na sequência a amostra seca foi levada à mufla a 800°C por 2 horas para a queima de toda a matéria orgânica existente, restando apenas a matéria inorgânica que corresponde ao teor de cinzas. O teor de cinzas (A%) é obtido pela Equação 3, em que  $m_f$  é a massa final (g).

$$A = \frac{m_f}{m_s} \times 100 \quad (2)$$

#### 4.1.2. Moagem e análise granulométrica

Inicialmente o caroço de azeitona foi sujeito a secagem, 110 °C por 24 horas em estufa, em seguida passou por um moinho de impacto com rotação de 12000 rpm e com abertura de 500 µm e após a moagem esse material foi denominado OS. Na Figura 5 apresenta-se o esquema de moagem do caroço de azeitona.

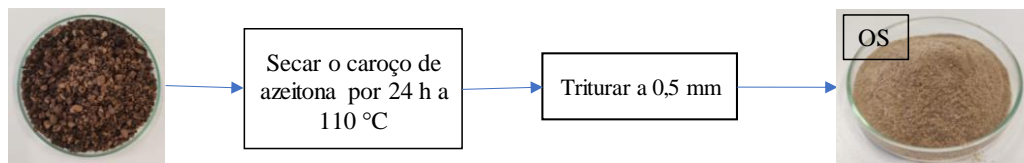


Figura 5. Processo de moagem do caroço de azeitona.

Os processos de moagem produzem partículas com diferentes tamanhos, assim realizou-se a análise granulométrica por peneiramento utilizando-se 250 g do OS e peneiras com aberturas de 500, 250, 125 e 63  $\mu\text{m}$ . O conjunto de peneiras foi levado a uma base agitadora por 10 minutos, em seguida, deixou-se em repouso por 30 minutos para que todo o material suspenso ficasse no fundo das peneiras e, então, pesou-se cada peneira para determinar a massa retida.

O diâmetro médio de Sauter ( $d_s$ ) é dado pela relação volume/superfície, sendo mais exato que a média ponderada das massas retidas em cada peneira, e amplamente usado em estudos de fenômenos interfaciais (Cremasco, 2018). O diâmetro médio de Sauter ( $d_s$ ) foi determinado de acordo com a Equação 3.

$$d_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_i}} \quad (3)$$

Em que:  $x_i$  é a distribuição de frequência e  $D_i$  é o diâmetro médio da abertura de peneira ( $\mu\text{m}$ ) em que a massa fica retida.

#### 4.2. Produção dos carvões ativados

A produção dos carvões ativados segue o fluxograma da Figura 6, onde se apresentam todas as etapas do processo realizado.

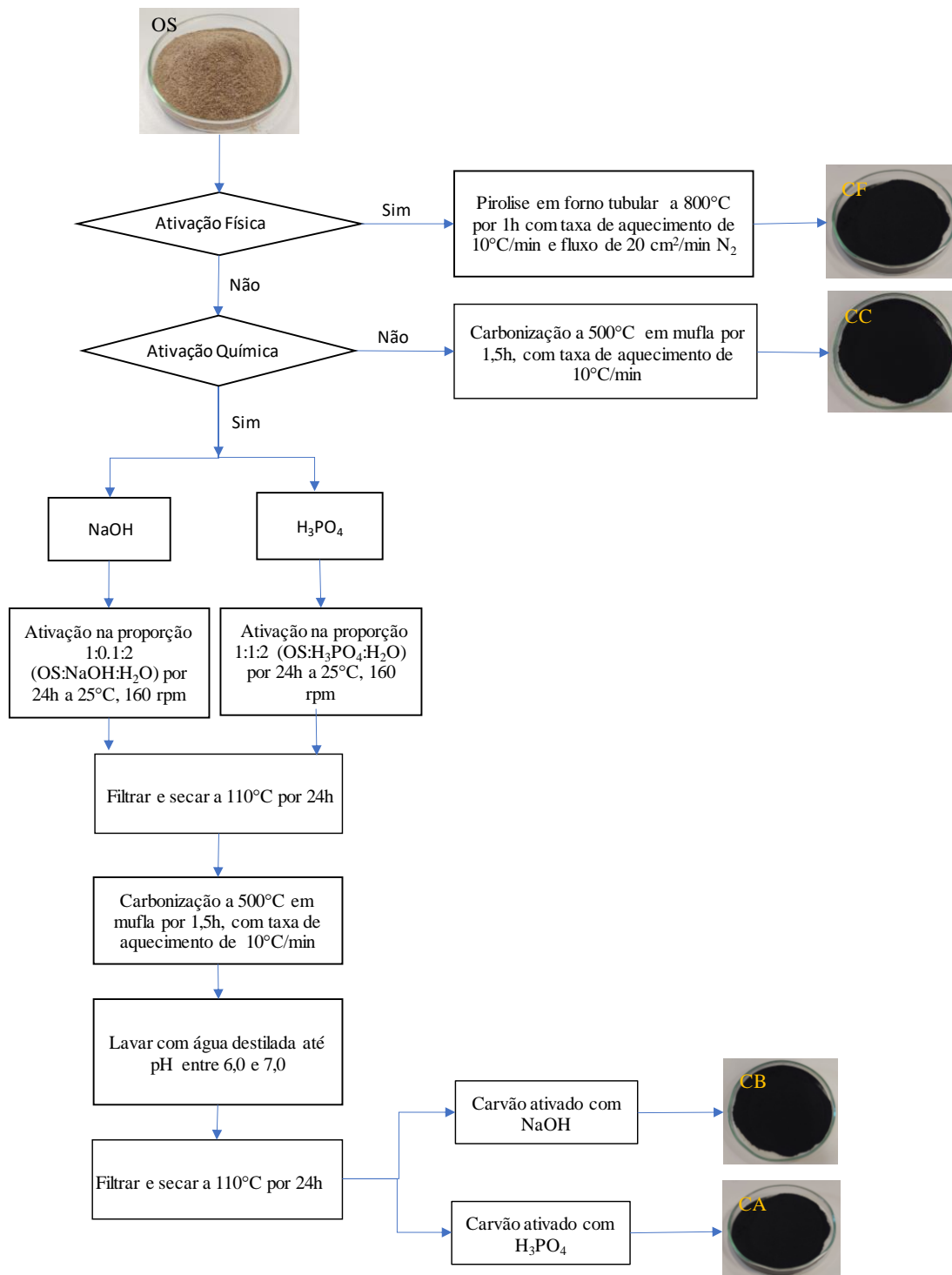


Figura 6. Processo de produção dos carvões ativados.

Inicialmente para o preparo do carvão com ativação física (CF), foram pesados 1,5 g de OS e levados ao forno tubular com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até

800 °C por 1 hora com fluxo de N<sub>2</sub> de 20 cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>. No final o CF foi armazenado para análises posteriores.

A produção do carvão carbonizado (CC) a 500 °C foi realizada na mufla com auxílio de cadinhos (altura de 5,6 cm, diâmetro interno de 3,9 cm e espessura de 3 mm) com tampa. Foram pesados 15 g de OS e levados à mufla com taxa de aquecimento de 10 ° C min<sup>-1</sup> até 500 °C por 1,5 horas. Posteriormente os cadinhos foram retirados e levados ao dessecador até atingirem a temperatura ambiente, sendo armazenados para análises posteriores.

A produção do carvão por ativação química iniciou-se pela ativação básica do OS com NaOH na proporção 1:0,1:2 (adsorvente: base: água – proporção mássica) e ativação ácida com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1:1:2 (adsorvente: ácido: água – proporção mássica). Os processos de ativação do OS decorreram por 24 horas, a 25 °C e 160 rpm e, em seguida procedeu-se a uma filtração apenas para retirar o excesso de água dos carvões produzidos. Posteriormente foram colocados na estufa a 110 °C durante 24 horas para secagem.

Para a carbonização usou-se o mesmo processo de produção do CC, na sequência os carvões foram lavados com soluções de NaOH e HCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> e água destilada até a água de lavagem atingir um pH entre 6,0 e 7,0. Na sequência foram secos à 110 °C por 24 horas e, assim, o OS ativado com NaOH deu origem ao CB e o ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> denominou-se CA.

#### 4.3. Caracterização dos adsorventes

Após o processo de carbonização foi calculado o respectivo rendimento. Para caracterização dos adsorventes produzidos determinou-se o pH do ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>), assim como os grupos ácidos e básicos da superfície. Foi efetuada análise por FTIR, análise termogravimétrica, análise elementar e determinaram-se algumas propriedades texturais.

##### 4.3.1. Rendimento de carbonização

Para determinar o rendimento de carbonização (RC) dos carvões foi utilizada a Equação 4.



$$RC(\%) = \frac{m_c}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Em que:  $m_i$  é a massa antes da carbonização (g) e  $m_c$  é a massa após processo de carbonização (g).

#### 4.3.2. Ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) é o pH em que o material estará eletricamente neutro, ou seja, o pH do meio acima do  $pH_{PZC}$  gerará cargas negativas e um pH abaixo resultará em cargas positivas nos adsorventes. Para determinar o  $pH_{PZC}$  foi utilizado o método de equilíbrio em sistema batelada de Rovani (2015) com alterações. Foram preparados 11 erlenmeyers com 25 mL de solução de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> e o pH foi ajustado de 2 a 12 com soluções de NaOH e HCl, ambas 0,02 mol L<sup>-1</sup>. Em cada erlenmeyer foram adicionados 150 mg dos adsorventes. As suspensões foram agitadas a 160 rpm por 24 horas a 25 °C. O pH inicial ( $pH_i$ ) e o pH final ( $pH_f$ ) após as 24 horas foram determinados em medidor de pH. O  $pH_{PZC}$  foi determinado com o auxílio de uma curva de  $\Delta pH$  ( $pH_f - pH_i$ ) versus  $pH_i$  e o intercepto da abscissa com y igual a zero. Os ensaios foram realizados em triplicata.

#### 4.3.3. Quantificação dos grupos funcionais ácidos e básicos da superfície

Os sítios ácidos e básicos determinam de modo quantitativo o número de grupos funcionais ácidos ou básicos na superfície dos adsorventes. Para se determinar os grupos funcionais da superfície utilizou-se a metodologia de Batista *et al.*, (2022) com alterações. O número de grupos básicos ( $Q_b$ ) foi determinado utilizando-se 300 mg de adsorvente que foram adicionados a 50 mL de solução de HCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> e levado à incubadora *shaker* por 24 horas, na temperatura de 25 °C a 160 rpm. Em seguida, a suspensão foi filtrada e uma alíquota de 10 mL foi retirada e titulada com NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> e indicador fenolftaleína. Também foram titulados 10 mL da solução de HCl sem adição de adsorvente (branco) com NaOH (0,02 mol L<sup>-1</sup>). O número de grupos básicos ( $Q_b$ ) foi determinado pela Equação 5.

$$Q_b = \frac{5(V_B - V_t)M}{m} \times 1000 \quad (5)$$

Em que:  $Q_b$  é o número de grupos básicos (mmol g<sup>-1</sup>),  $V_B$  é o volume de NaOH (L) gasto para titular o HCl sem adsorvente,  $V_t$  é o volume de NaOH gasto (L) para

titular a suspensão filtrada, M é a concentração da solução de NaOH (mol L<sup>-1</sup>) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

Para determinar o número de grupos ácidos (Q<sub>a</sub>) 300 mg de adsorvente foram adicionados a 50 mL de solução de NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> e levados a uma incubadora *shaker* por 24 horas, na temperatura de 25 °C a 160 rpm. Em seguida, a suspensão foi filtrada e uma alíquota de 10 mL foi retirada, adicionou-se HCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> em excesso e, em seguida, titulou-se com NaOH 0,02 mol L<sup>-1</sup> e indicador fenolftaleína. O número de grupos ácidos (Q<sub>a</sub>) foi determinado pela Equação 6.

$$Q_a = \frac{5(V_B - V_t)M}{m} \times 1000 \quad (6)$$

Em que: Q<sub>a</sub> é o número de grupos ácidos (mmol g<sup>-1</sup>), V<sub>B</sub> é o volume de NaOH (L) gasto para titular o NaOH com excesso de HCl sem adsorvente, V<sub>t</sub> é o volume de NaOH gasto (L) para titular a suspensão filtrada, M é a concentração da solução de NaOH (mol L<sup>-1</sup>) e m é a massa de adsorvente utilizada (g).

#### 4.3.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite identificar qualitativamente os grupos funcionais na superfície dos materiais. Assim foram preparadas pastilhas de adsorvente e KBr na proporção mássica 1:100 respetivamente e analisado no espectro entre 4000 e 500 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.3.5. Propriedades texturais

Os adsorventes foram submetidos à análise de determinação de área superficial, porosidade e diâmetro médio de poros utilizando-se um analisador volumétrico de adsorção na temperatura de -196,0 °C. Para a realização da análise, as amostras passaram inicialmente por desgaseificação e secagem do adsorvente por 24 horas em atmosfera de nitrogênio, em seguida foi realizada a análise. Os dados obtidos passaram por ajuste em modelo matemático de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) para obter os resultados das propriedades texturais (área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros).

#### 4.3.6. Análise termogravimétrica

Por meio da análise termogravimétrica foi investigada a estabilidade térmica dos adsorventes. A análise ocorreu em atmosfera de ar sintético (21% de oxigênio e 79% de nitrogênio) com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>, com rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> de 40 a 900°C em cadinho cerâmico aberto.

#### 4.3.7. Análise elementar

A composição elementar dos materiais foi determinada utilizando-se um analisador CHNS Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EUA), equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). O conteúdo de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S) e nitrogênio (N) foram determinados por um reator de oxidação/redução mantido a uma temperatura de 900 °C.

#### 4.3.8. Análise estatística

A análise estatística foi empregada para verificar as diferenças significativas entre as amostras durante a caracterização dos carvões ativados e análises de adsorção. Para isso, utilizou-se a análise de variância ANOVA e o teste de Tukey a 95% de confiança.

### 4.4. Quantificação dos estrogênios

A quantificação dos estrogênios foi realizada em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em equipamento da marca Jasco (Extreme), acoplado com um detetor DAD da marca Jasco (Extreme), e coluna de cromatografia Nucleosil 100-5 C18 com partículas de diâmetro de 5 µm. A fase móvel utilizada foi composta por água e acetonitrila 1:1 com  $\lambda = 200$  nm e fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>.

As soluções estoque foram preparadas em metanol para a estrona (E1), 17β-estradiol (E2) e 17α-etinilestradiol (EE2), na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Os padrões da curva de calibração foram preparados a partir de diluições em água ultrapura, nas concentrações de 0,025 à 2,0 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio, simultaneamente. Foram avaliados os parâmetros métricos: coeficiente de determinação linear (R<sup>2</sup>) pela Equação 7, limite de quantificação (LOQ) sendo o menor valor de estrogênio em uma amostra que pode ser quantificado e o limite de detecção (LOD) definido pela Equação 8.

$$R^2 = \frac{\sum_n^i (y_{exp,m\u00e9dio} - y_{i,exp})^2 - \sum_n^i (y_{i,exp} - y_{i,modelo})^2}{\sum_n^i (y_{exp,m\u00e9dio} - y_{i,exp})^2} \quad (7)$$

$$LOD = \frac{LOQ}{3} \quad (8)$$

Em que:  $y_{exp,m\u00e9dio}$  \u00e9 o valor m\u00e9dio dos dados experimentais,  $y_{i,exp}$  \u00e9 o valor experimental e  $y_{i,modelo}$  \u00e9 o valor estimado pela equa\u00e7\u00e3o.

#### 4.5. Estudos de adsor\u00e7\u00e3o

Para os estudos de adsor\u00e7\u00e3o, foram preparadas solu\u00e7\u00f5es com \u00e1gua ultrapura e as solu\u00e7\u00f5es estoque do E1, E2 e EE2. O estudo de adsor\u00e7\u00e3o foi realizado para avaliar a remo\u00e7\u00e3o (R%) e a capacidade de adsor\u00e7\u00e3o, q, (mg de adsorbato por g de adsorvente) de cada adsorvente, que foram calculados pelas Equa\u00e7\u00f5es 9 e 10, respetivamente. Para determinar o erro (E%) em rela\u00e7\u00e3o aos ajustes realizados, foi utilizada a Equa\u00e7\u00e3o 11.

$$R\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (9)$$

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (10)$$

$$E\% = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,modelo})^2} \quad (11)$$

Em que:  $C_i$  \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o inicial em mg L<sup>-1</sup>,  $C_f$  \u00e9 a concentra\u00e7\u00e3o final ap\u00f3s a adsor\u00e7\u00e3o em mg L<sup>-1</sup>, V \u00e9 o volume do meio de adsor\u00e7\u00e3o em L e m \u00e9 a massa de adsorvente em g, n \u00e9 o n\u00famero de pontos do experimento, p \u00e9 o n\u00famero de par\u00e2metros determinados,  $q_{i,exp}$  \u00e9 o valor de q encontrado experimentalmente e  $q_{i,modelo}$  \u00e9 o valor de q previsto pelo modelo.

##### 4.5.1. Sele\u00e7\u00e3o do adsorvente

Para o estudo de adsorção foi realizada inicialmente a seleção do melhor adsorvente, avaliando-se a remoção e a capacidade de adsorção dos 5 materiais produzidos. Para tal, foram utilizados 25 mL de uma solução preparada pela mistura de cada estrogênio (E1, E2 e EE2) com a concentração individual de 2 mg L<sup>-1</sup> e 25 mg de adsorvente, sendo os ensaios realizados em incubadora *shaker* por 24 horas na temperatura de 25 °C e 150 rpm, sendo avaliados nos valores de pH de 7,0; 9,0 e 11,0. Após os ensaios de adsorção as amostras foram filtradas usando filtro seringa com abertura de 0,22 µm para separar o adsorvente e o adsorbato, assim cessando a adsorção.

#### 4.5.2. Otimização dos parâmetros de adsorção

Para a otimização dos parâmetros para o processo de adsorção foi utilizado um planejamento experimental Box – Behnken, sendo utilizados 50 mL de uma solução estoque obtida pela mistura dos 3 padrões com a concentração individual de 2 mg L<sup>-1</sup> dos compostos E1, E2 e EE2 com agitação fixa a 150 rpm por 24 horas, pois no estudo de Rovani (2015) a agitação não foi um parâmetro significativo na adsorção do E2 e EE2. Os ensaios foram realizados com as variáveis independentes pH ( $X_{pH}$ ), temperatura ( $X_t$ ) e massa de adsorvente ( $X_m$ ), sendo a remoção a variável dependente. Para a obtenção de um modelo de segunda ordem foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com 15 experimentos, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Matriz experimental do planejamento fatorial.

Ensaio	pH	Temperatura (°C)	Adsorvente (mg)	$X_{pH}$	$X_T$	$X_m$
1	5,0	25	30	-1	-1	0
2	9,0	25	30	1	-1	0
3	5,0	45	30	-1	1	0
4	9,0	45	30	1	1	0
5	5,0	35	20	-1	0	-1
6	9,0	35	20	1	0	-1
7	5,0	35	40	-1	0	1
8	9,0	35	40	1	0	1
9	7,0	25	20	0	-1	-1

10	7,0	45	20	0	1	-1
11	7,0	25	40	0	-1	1
12	7,0	45	40	0	1	1
13	7,0	35	30	0	0	0
14	7,0	35	30	0	0	0
15	7,0	35	30	0	0	0

#### 4.5.3. Ensaios cinéticos

O estudo cinético foi realizado variando-se o tempo no intervalo de 5 a 2880 minutos, utilizando-se 50 mL de solução à 2 mg L<sup>-1</sup> dos compostos E1, E2 e EE2, com massa de 30 mg e 15 mg de adsorvente, pH 7,0 com agitação de 150 rpm, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich foram ajustados aos dados experimentais de acordo com as Equações 12, 13 e 14 respectivamente.

$$q_t = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (12)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{k_2 q_e t + 1} \quad (13)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (14)$$

Em que:  $q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente (mg g<sup>-1</sup>) em qualquer tempo,  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente (mg g<sup>-1</sup>) no equilíbrio,  $k_1$  é a constante de pseudo – primeira ordem (min<sup>-1</sup>),  $k_2$  é a constante de pseudo – segunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>),  $t$  é o tempo de contato em minutos,  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e  $\beta$  e a constante de dessorção (mg g<sup>-1</sup>).

#### 4.5.4. Energia de ativação

A energia de ativação ( $E_a$ ) é a energia mínima que a molécula necessita para reagir. Para a determinação da energia de ativação utilizou-se a metodologia de

Hussain *et al.*, (2021), que utilizou o postulado de Arrhenius de acordo com a Equação 15, sendo a sua forma linearizada expressa pela Equação 16.

$$k = A e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (15)$$

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \quad (16)$$

Em que  $Ea$  é a energia de ativação em  $\text{J mol}^{-1}$ ,  $R$  é a constante dos gases ideais com valor de  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura em  $\text{K}$ ,  $A$  é um fator pré-exponencial e  $k$  a constante cinética de reação em  $\text{g mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Assim a partir da Equação 16 traçando-se o gráfico de  $\ln k$  por  $1/T$ , a partir da inclinação da reta é possível obter a energia de ativação do processo de adsorção.

#### 4.5.5. Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado variando-se a massa de adsorvente entre 5 a 50 mg com 50 mL de solução à  $2 \text{ mg L}^{-1}$  dos compostos E1, E2 e EE2, pH 7,0 com agitação de 150 rpm nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C por 48 h. Os dados experimentais formam um gráfico de capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) e concentração residual de estrogênio no equilíbrio ( $C_e$ ). Os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais de acordo com as Equações 17 e 18, respetivamente.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (17)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (18)$$

Em que:  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio,  $C_e$  concentração residual de estrogênio no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_F$  é a constante de equilíbrio de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} \text{ L}^{-1/n}$ ),  $n$  é o expoente adimensional da equação de Freundlich,  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $Q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.5.6. Estudo termodinâmico

O estudo termodinâmico da adsorção foi realizado para determinar os parâmetros energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) utilizando a metodologia de Zhu *et al.* (2023). Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  utilizou-se as Equações 19 e 20.

$$K_{ads} = K_L \times MM \quad (19)$$

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (20)$$

Em que: MM é a massa molar do estrogênio ( $\text{mg mol}^{-1}$ ),  $K_{ads}$  é a constante de adsorção ( $\text{L mol}^{-1}$ ),  $\Delta S^\circ$  é a variação de entropia ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), R é a constante dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$  é a variação de entalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ ) e T a temperatura (K).

Para o cálculo da energia livre de Gibbs ( $\text{J mol}^{-1}$ ) utiliza-se a Equação 21, usando os parâmetros anteriormente determinados.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (21)$$

#### 4.5.7. Estudo da competição de adsorção

O estudo da competição foi realizado utilizando-se a metodologia de Hilbrandt *et al.* (2019). Para realizar o estudo da competição da adsorção do E2, EE2 e E1 foram utilizadas as mesmas condições experimentais apresentadas na secção 4.5.5. sendo fixada a temperatura de  $35^\circ\text{C}$  e as isotermas de adsorção com o E2, EE2 e E1 foram determinadas simultaneamente e separadamente.

Inicialmente com os dados das isotermas de equilíbrio com os estrogênios E2, EE2 e E1 individualmente realizou-se os ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir, Equações 17 e 18, respetivamente. Para determinar o efeito da interação (IF) da adsorção usou-se a Equação 22. Se  $IF = 1$  a capacidade de adsorção não é alterada na presença de outros poluentes, se  $IF > 1$ , a capacidade de adsorção aumenta na presença de outros poluentes e se  $IF < 1$  a capacidade de adsorção é prejudicada na presença de outros poluentes.



$$IF = \frac{Q_{max,simult\tilde{a}neo}}{Q_{max,individual}} \quad (22)$$

Em que  $Q_{max,simult\tilde{a}neo}$  é a capacidade máxima de adsorção obtida pelo ajuste do modelo de Langmuir ao dados de adsorção com os estrogênios E2, EE2 e E1 simultâneos e  $Q_{max,individual}$  é a capacidade máxima de adsorção obtido pelo ajuste do modelo de Langmuir ao dados de adsorção com os estrogênios E2, EE2 e E1 individuais.

Em seguida com os dados da isotermas de equilíbrio com os estrogênios E2, EE2 e E1 simultâneos ajustaram-se: a isoterma multicomponente não modificada de Langmuir (NLMI), a isoterma multicomponente modificada de Langmuir (MLMI) e a equação de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS), expressas nas Equações 23, 24 e 25, respetivamente.

$$q_{e,i} = \frac{Q_{max,i}K_{L,i}C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}C_{e,i}} \quad (23)$$

$$q_{e,i} = \frac{Q_{max,i}K_{L,i}(C_{e,i}/\eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j}(C_{e,i}/\eta_j)} \quad (24)$$

$$q_{e,i} = K_{F,i}C_{e,i} \left( \sum_{j=1}^N a_{ij}C_{e,j} \right)^{\left( \frac{1}{n} - 1 \right)} \quad (25)$$

Em que:  $Q_{max}$ ,  $K_L$ ,  $K_F$  e  $n$  são constantes derivadas do ajuste monocomponente,  $\eta_i$  e  $\eta_j$  são parâmetros adimensionais do ajuste e  $a_{ij}$  é um fator de interação.

#### 4.5.8. Reutilização do carvão ativado

As adsorções foram realizadas utilizando 50 mL de solução simulada de cada estrogênio (E1, E2 e EE2) simultaneamente na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> e 30 mg de adsorvente, sendo os ensaios realizados por 48 horas em pH 7,0, na temperatura de 25 °C e 150 rpm.

Para a reutilização do carvão ativado seguiu-se os seguintes passos: após o processo de adsorção, a solução com o carvão foi centrifugada por 10 minutos a 2000 rpm, para o carvão decantar. O sobrenadante foi analisado e o carvão ativado foi, então, levado à estufa a 100°C por 24 horas para a secagem. Em seguida o carvão passou por um tratamento térmico durante 10 minutos na mufla a 350°C, para que

fosse possível a degradação dos estrogênios presentes no adsorvente. Também foi testada a capacidade de reutilização do adsorvente sem passar pelo tratamento térmico.

#### 4.5.9. Adsorção em concentrações reais simuladas

Estudou-se a adsorção em condições ambientais simuladas para verificar se o carvão ativado CA era capaz de realizar a remoção do E2 de efluentes. De acordo com Teixeira *et al.* (2017) e Fang *et al.* (2019), os efluentes domésticos apresentam uma concentração de E2 variando entre 85 e 4191 ng L<sup>-1</sup>. Assim, os ensaios de adsorção foram realizados utilizando-se uma solução sintética de E2 na concentração de 100 ng L<sup>-1</sup>, com pH ajustado em 7,0, no tempo de 48 horas, na temperatura de 35°C com agitação de 150 rpm. A massa do carvão ativado CA utilizada foi de 2 g. O percentual de remoção foi determinado de acordo com a Equação 9.

Para a análise das amostras em HPLC foi necessário realizar a extração em fase sólida (SPE), adotando-se a metodologia de Foureaux (2021). Na Tabela 10 apresentam-se as condições operacionais utilizadas na SPE.

Tabela 10. Condições operacionais utilizadas em extração por fase sólida (SPE).

	Passos	Condição aplicada	Volume (mL)	Vasão (mL min <sup>-1</sup> )
1	Condicionamento A	Metanol	5	1
2	Condicionamento B	Acetonitrila	5	1
3	Condicionamento C	Água ultra pura pH 2,0	5	1
4	Carregamento	Efluente sintético pH 2,0	2000	4
5	Lavagem	Água ultra pura pH 2,0 com 10% de metanol	10	1
6	Secagem do cartucho	Vácuo por 60 min	-	-
7	Eluição	Acetonitrila	10	1
8	Evaporação	70°C até secura	-	-
9	Reconstituição	Água ultra pura	0,5	-

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização do resíduo de caroço de azeitona

O caroço de azeitona foi cedido pela Casa Santo Amaro, sendo o caroço de azeitona derivado do processo de extração a frio, da espécie *Olea europea* das variedades Cobrançosa e Verdeal.

O caroço de azeitona, por ser um resíduo agroindustrial, apresenta diferenças na sua composição de acordo com a matéria-prima inicial utilizada e/ou método de extração do azeite de oliva, assim a caracterização do precursor é necessária para garantir as especificações do produto final.

#### 5.1.1. Umidade e cinzas

A umidade (w) é o teor de água que está presente nos materiais, e sua determinação é de extrema importância pois em materiais orgânicos com elevada umidade pode promover a proliferação de bactérias no produto, alterando as características da matéria-prima. A determinação do teor de cinzas especifica a quantidade de matéria inorgânica que está contida no material. Na Tabela 11 apresentam-se os valores de umidade e cinzas para o caroço de azeitona da espécie *Olea europea*. obtidos por diferentes autores.

Tabela 11. Umidade (w%) e cinzas (A%) para resíduos de azeitona da espécie *Olea europea*.

w %	A %	Tipo do resíduo	Autores
7,4 ± 0,36	0,92 ± 0,12	Caroço de azeitona	Biron (2016)
6,8	4,4	Bagaço de azeitona	Sensoz <i>et al.</i> (2005)
12,13 ± 0,08	1,09 ± 0,08	Caroço de azeitona	Este trabalho

A umidade encontrada para o resíduo de caroço de azeitona foi de 12,13 % e cinzas de 1,09 %. A elevada umidade encontrada indica a necessidade de secagem da matéria-prima para evitar complicações na moagem, e o baixo teor de cinzas indica que o caroço de azeitona é um bom precursor para a produção de carvões, pois quanto menor o teor de cinzas maior é a porcentagem de matéria orgânica.

Em relação aos demais trabalhos, a umidade encontrada no presente estudo foi maior, mas como o caroço de azeitona se trata de um resíduo, cada indústria pode fornecer na umidade que convém, assim havendo variações. O teor de cinzas encontrado, 1,09 %, foi semelhante ao do estudo de Biron (2016) que obteve 0,92% de cinzas.

### 5.1.2. Análise granulométrica

Após o processo de moagem, o resíduo do caroço de azeitona (OS) passou por uma análise granulométrica, tendo-se obtido a distribuição normal de diâmetro de partícula que se apresenta na Figura 7.

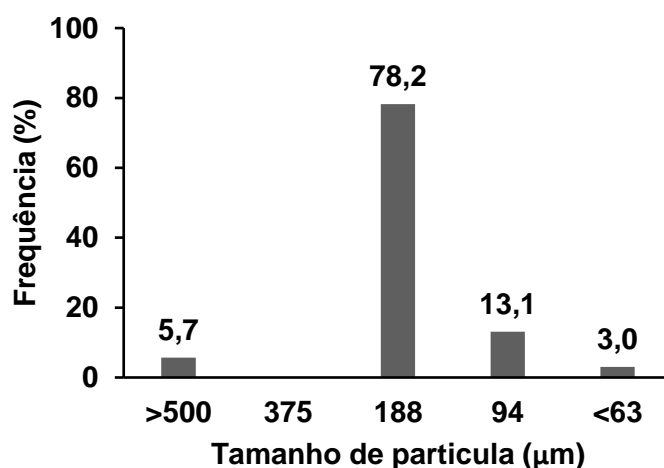


Figura 7. Distribuição granulométrica de partícula de OS.

Pela distribuição granulométrica, o OS tem magnitude predominante (78,2%) de 188 µm. Como as demais granulometrias representam menos de 25% (em massa) o OS foi novamente homogeneizado e utilizados nas demais metodologias. A relação entre acumulados de grossos ( $\phi$ ) e de finos ( $1-\phi$ ) também foi analisada, conforme mostra a Figura 8. Verifica-se que a relação entre acumulados de finos e grossos é uniforme e contínua, reafirmando a existência de apenas um tipo de material homogêneo (Cremasco, 2018).

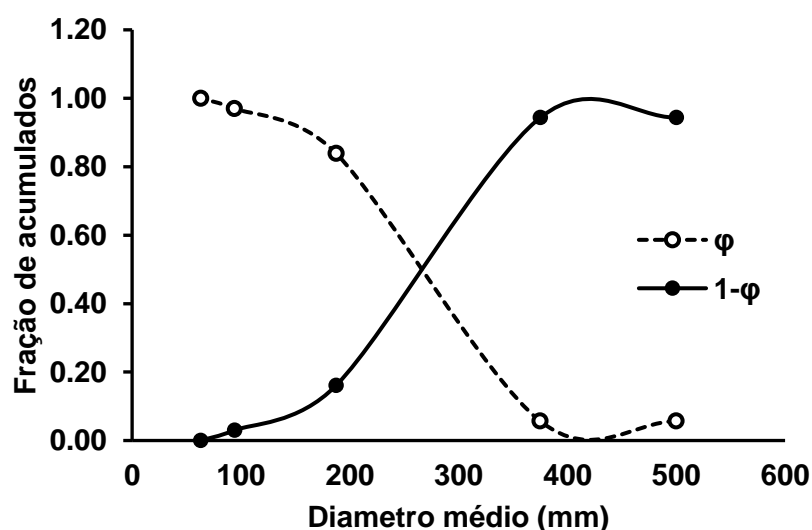


Figura 8. Distribuição da fração de acumulados dos grossos e finos das partículas de caroço de azeitona.

O diâmetro médio de Sauter ( $d_s$ ) foi de 162  $\mu\text{m}$ , representando esta medida o diâmetro médio das partículas cuja relação volume/área é a mesma para todas as partículas do sistema. O diâmetro médio de Sauter pode variar principalmente pelo método de moagem utilizado. No estudo de Biron (2016) o caroço de azeitona foi triturado em um moinho analítico e foi obtido um diâmetro médio de Sauter de 53  $\mu\text{m}$ .

## 5.2. Caracterização dos adsorventes produzidos

Foram produzidos 5 materiais diferentes: caroço de azeitona moído (OS), caroço de azeitona carbonizado a 500°C (CC), caroço de azeitona pirolisado a 800°C (CF), carvão ativado com base (CB) e carvão ativado com ácido (CA). Por meio das diferentes análises de caracterização dos adsorventes é possível se conhecer as características específicas para cada material.

### 5.2.1. Rendimento de carbonização

O rendimento de carbonização é a percentagem de massa de carvão ativado obtido após o processo de carbonização, relativamente à massa inicial de sólido. Na Tabela 12, tem-se os rendimentos de carbonização (RC) para os diferentes adsorventes produzidos.

Tabela 12. Rendimento de carbonização dos carvões ativados de caroço de azeitona

Adsorvente	%RC
CC	26,86 ± 0,85 <sup>a</sup>
CF	23,03 ± 1,81 <sup>a</sup>
CA	57,45 ± 2,88 <sup>c</sup>
CB	33,86 ± 1,71 <sup>b</sup>

<sup>a,b,c</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey a 95% de confiabilidade.

Os RC dos carvões ativados CC e CF não apresentaram diferenças estatísticas, assim a alteração de temperatura e atmosfera, simultaneamente, não influenciou significativamente o RC, ficando na faixa de 23 a 27% de rendimento. Já os carvões ativados CB e CA aumentaram o RC para 33,86 e 57,45, respectivamente, em relação ao CC.

No estudo de Cheng *et al.* (2014) o carvão ativado foi produzido a partir de raízes de cogumelos e ativação com ácido fosfórico. Os autores verificaram que houve aumento de 19,6% para 32,1% no rendimento de carbonização em relação ao carvão sem ativação.

### 5.2.2. pH do ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>) e análise de grupos funcionais

O pH do ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>) é uma característica que pode influenciar no processo de adsorção uma vez que o pH do meio altera as cargas superficiais do adsorvente. Na Tabela 13 tem-se os valores de pH<sub>PZC</sub> dos adsorventes produzidos e a quantidade de grupos ácidos e básicos da superfície dos materiais.

Tabela 13. Valores de pH<sub>PZC</sub> e quantidade de grupos funcionais da superfície dos adsorventes produzidos a partir de caroço de azeitona.

Adsorventes	pH <sub>PZC</sub>	Grupos funcionais básicos (mmol g <sup>-1</sup> )	Grupos funcionais ácidos (mmol g <sup>-1</sup> )
OS	5,43 ± 0,13 <sup>b</sup>	0,20 ± 0,00	0,28 ± 0,00
CC	8,46 ± 0,03 <sup>c</sup>	0,28 ± 0,01	nd
CF	8,64 ± 0,02 <sup>c,e</sup>	0,47 ± 0,02	0,28 ± 0,01
CA	3,84 ± 0,05 <sup>a</sup>	nd	0,65 ± 0,01
CB	8,92 ± 0,04 <sup>d</sup>	0,72 ± 0,01	0,32 ± 0,01

<sup>a,b,c,d,e</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística pelo teste de Tukey a 95% de confiabilidade.

Os carvões ativados CC e CF não obtiveram diferença estatística em relação ao  $pH_{PZC}$  variando de 8,46 e 8,64, respectivamente. Ou seja, a variação simultânea da temperatura de carbonização e da atmosfera não afetou significativamente o  $pH_{PZC}$ , já os demais adsorventes obtiveram  $pH_{PZC}$  significativamente diferentes. Todavia, a ativação em atmosfera de  $N_2$  aumentou aproximadamente em 60% a concentração dos grupos funcionais básicos da superfície em relação ao carvão ativado CC.

O OS apresenta o valor de  $pH_{PZC}$  de 5,43. No estudo de Biron (2016) também com o caroço de azeitona o  $pH_{PZC}$  obtido foi de 3,86. Esta diferença pode ser decorrente da origem e composição da matéria-prima, pois neste estudo o caroço de azeitona continha mais grupos ácidos ( $1,1 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

A ativação ácida agregou caráter ácido ao  $pH_{PZC}$  (3,84) do CA, uma vez que foi o carvão ativado com mais quantidade de grupos ácidos na superfície ( $0,65 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Tal característica também é evidente em carvões ativados com ácido fosfórico de diversos precursores, como nos casos apresentados na Tabela 14, nos quais o  $pH_{PZC}$  varia entre 3,00 a 5,93. No estudo de Jiang *et al.* (2012), os autores verificaram que a celulose reage com o ácido fosfórico formando-se cadeias de celulose dopada com  $H_3PO_4$ . Assim, o  $pH_{PZC}$  baixo do CA indica que a ativação com  $H_3PO_4$  promoveu a incorporação e/ou preservação dos grupos ácidos do carvão ativado.

O adsorvente com ativação básica CB atingiu um valor de  $pH_{PZC}$  de 8,92, sendo o  $pH_{PZC}$  mais alcalino dentre os carvões ativados produzidos, devido ao maior número de grupos funcionais básicos na superfície ( $0,72 \text{ mmol g}^{-1}$ ). No estudo de Wei *et al.* (2022), os autores encontraram um  $pH_{PZC}$  de 8,46 para um carvão ativado com NaOH usando microalga como matéria-prima, valor próximo do encontrado nesse trabalho. Já no estudo de Amran e Zaini, (2021) os autores alcançaram um valor de 10,20 para o carvão ativado de casuarina com NaOH, a diferença entre os  $pH_{PZC}$  é devido a presença de mais grupos alcalinos na superfície ( $10,28 \text{ mmol g}^{-1}$ ).

A análise realizada por espectrofotometria de infravermelho (FTIR) dos principais grupos funcionais presentes na superfície dos cinco materiais estudados apresenta-se na Figura 9. Na Tabela 15 apresenta-se a correspondência entre as frequências das principais bandas observadas nos espectros e os respectivos grupos funcionais identificados.

Tabela 14. Valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  para diferentes métodos de ativação para a produção de carvões ativado.

Precursor	Agente de ativação	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	Autores
Caroço de azeitona	-	3,86	Biron (2016)
Caroço de azeitona (OS)	-	5,43	Este trabalho
Caroço de azeitona	$\text{H}_3\text{PO}_4$	5,93	Cheng et al. (2014)
Caroço de pêsego	$\text{H}_3\text{PO}_4$	3,00	Torrellas et al. (2016)
Casca de Dillenia Indica	$\text{H}_3\text{PO}_4$	5,00	Fadzail et al. (2022)
Sabugo de milho	$\text{H}_3\text{PO}_4$	4,30	Vu et al. (2018)
Casuarina	$\text{H}_3\text{PO}_4$	4,30	Amran; Zaini (2021)
Caroço de azeitona (CA)	$\text{H}_3\text{PO}_4$	3,84	Este trabalho
Casuarina	$\text{NaOH}$	10,20	Amran; Zaini (2021)
Microalga	$\text{NaOH}$	8,46	Wei et al. (2022)
Casuarina	$\text{KOH}$	10,50	Amran e Zaini (2021)
Caroço de azeitona (CB)	$\text{NaOH}$	8,92	Este trabalho

A banda 1 presente em  $3438\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da ligação O–H presente em alcoóis e fenóis (Fadzail *et al.*, 2022; Daoud *et al.*, 2017), sendo que os carvões ativados sofreram uma redução drástica em relação ao OS, devido às elevadas temperaturas ( $500$  e  $800^\circ\text{C}$ ) a que são submetidos. A banda 2, em  $2923\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento e dobramento da ligação C–H (Fadzail *et al.*, 2022; Daoud *et al.*, 2017). Os carvões ativados não apresentam nenhuma banda nesta região, evidenciando assim que o processo de carbonização promoveu a decomposição térmica das ligações C–H. A banda 3, em  $1743\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o estiramento da ligação dupla C = O (Fadzail *et al.*, 2022, Daoud *et al.*, 2017). A região entre  $1600$  a  $1660\text{ cm}^{-1}$ , que contém as bandas 4 e 5, indicam a ligação dupla C = C de alcenos e aromáticos (Fadzail *et al.*, 2022).

A banda 6, em  $1386\text{ cm}^{-1}$ , indica o estiramento da ligação C–O dos ésteres aromáticos da estrutura da lignina (Fadzail *et al.*, 2022) e a banda 7, em  $1271\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento de ésteres C–O (Daoud *et al.*, 2017; Al-Ghouti e Sweleh 2019). Ambas as bandas estão presentes no OS, mas nos carvões ativados apenas há uma presença subtil da banda 6 apontando assim que os ésteres aromáticos resistem melhor ao processo de carbonização. A banda 8, em  $1042\text{ cm}^{-1}$  refere-se à ligação C–O de éteres presentes na celulose (Biron, 2016).



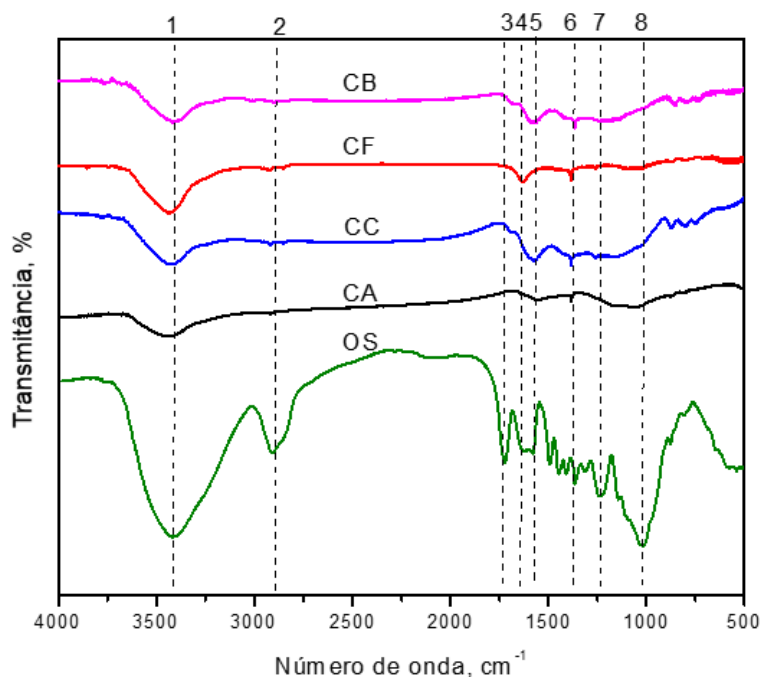


Figura 9. Análise por FTIR dos cinco adsorventes produzidos de caroço de azeitona.

Tabela 15. Descrição das bandas da análise na região do infravermelho dos adsorventes.

Bandas	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
1	3438	OH — R (alcoóis e fenóis)
2	2923	H — C
3	1743	O = C
4	1639	C = C (alceno)
5	1589	C = C (aromáticos)
6	1386	O — C (éster)
7	1271	O — C (éster)
8	1042	O — C(éter)

### 5.2.3. Propriedades texturais

Na Tabela 16 apresentam-se os parâmetros estudados para as propriedades texturais: área específica B.E.T ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_{mic}$ ), volume específico total ( $V_{tol}$ ), volume de microporos ( $V_{mic}$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_P$ ) dos adsorventes produzidos. A Tabela 17 resume alguns trabalhos, encontrados na literatura, em que se produziram diferentes tipos de carvão ativado e suas áreas superficiais. Todos os carvões ativados obtiveram área superficial superior à do

material precursor. O adsorvente CA é o que apresenta maior área superficial ( $590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), mostrando, assim, que o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é um agente de ativação adequado para o caroço de azeitona. Apesar da elevada área superficial do CA outros carvões ativados de casuarina e raízes de cogumelos obtiveram uma área superficial superior ( $701$  a  $994 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), indicando que a metodologia de produção de carvão ativado do caroço de azeitona poderá ser melhorada de forma a melhorar suas características texturais.

Tabela 16. Propriedades texturais dos adsorventes produzidos.

Adsorvente	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{mic}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{tot}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/V_{\text{tot}} (\%)$	$D_p (\text{nm})$
OS	4	0	0,005	0	-	5,45
CC	67	55	0,049	0,029	59,0	0,87
CF	14	10	0,017	0,005	29,1	0,90
CB	27	15	0,039	0,007	16,8	1,54
CA	590	556	0,338	0,292	86,4	0,77

Tabela 17. Área superficial para diferentes tipos de carvão ativado.

Precursor	Ativação	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	Refêrencia
Caroço de azeitona	$\text{N}_2$ , $500^\circ\text{C}$	10	Al-Ghouti; Sweleh (2019)
Caroço de azeitona	$\text{N}_2$ , $800^\circ\text{C}$	14	Este trabalho
Caroço de jujuba	$\text{NaOH}$ , $800^\circ\text{C}$	898	Daoud et al. (2017)
Caroço de azeitona	$\text{KOH}$ , micro-ondas	1250	Alslaiibi et al. (2013)
Caroço de azeitona	$\text{NaOH}$ , $500^\circ\text{C}$	27	Este trabalho
Raiz de cogumelo	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , $550^\circ\text{C}$	994	Cheng et al. (2014)
Casuarina	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , $600^\circ\text{C}$	701	Amran; Zaini (2021)
Caroço de azeitona	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , $500^\circ\text{C}$	590	Este trabalho

A impregnação com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  promove a dopagem da cadeia de celulose com o ácido (Jiang *et al.*, 2012) além do mesmo catalisar a reação entre as hidroxilas com os grupos carboxílicos e, assim, formar ésteres de celulose solúveis em água (Sych *et al.*, 2012). No processo de ativação (carbonização a  $500^\circ\text{C}$ ) o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  favorece a quebra das ligações carbônicas e permite a formação de ligações cruzadas que promovem o aumento na formação de poros (Kang *et al.*, 2018, Amran e Zaini, 2021). O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  residual também pode sofrer desidratação e formar  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  que é uma agente oxidante da cadeia carbônica, forma novos poros e alarga os existentes (Amran e

Zaini, 2021). Dessa forma, as reações citadas favorecem a formação de estrutura porosa e conseqüentemente gera carvões ativados com elevada área superficial.

Os carvões ativados CF e CB apresentam uma área superficial inferior ( $14$  e  $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) ao adsorvente CC ( $67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que não possui processo de ativação. Esse comportamento pode ter ocorrido devido ao adsorvente CF não ter passado pelo processo de pré-carbonização para que houvesse rearranjo da estrutura de carbono e formação de estruturas porosas preliminares (Amran e Zaini, 2021). O adsorvente CF apresenta uma área superficial próxima em relação a um carvão ativado fisicamente a  $500^\circ\text{C}$  ( $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) também de caroço de azeitona (Al-Ghouti, Sweleh, 2019). Apontando que a ativação física com  $\text{N}_2$  sem pré-carbonização não é a ideal para produção de carvões ativados obtidos de caroço de azeitona.

Para o carvão ativado CB a incorporação do NaOH promoveu a remoção de carbonos que gera poros e provoca seu alargamento (Bader e Abdelmottaleb, 2016), além de que quando se passa do tempo de impregnação e/ou temperatura de ativação ideal, os microporos são alargados exageradamente formando, assim mesoporos e a área superficial é reduzida (Saleem *et al.*, 2019). O adsorvente CB tem  $S_{\text{BET}}$  ( $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) inferior a outros valores encontrados na literatura:  $898$  e  $1250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  com caroço de jujuba e azeitona, respectivamente (Daoud, *et al.*, 2017; Alslaiibi, *et al.*, 2013), evidenciando que o NaOH pode ser um bom agente ativador todavia as condições aplicadas neste trabalho não favoreceram o aumento da área superficial.

#### 5.2.4. Análise termogravimétrica e análise elementar

Na Figura 10 apresentam-se os resultados das análises termogravimétricas (TGA) e derivadas termogravimétricas (DTG) dos materiais produzidos de caroço de azeitona. A Figura 10 (b) mostra a curva de decomposição térmica do OS. A primeira etapa de perda de massa de  $1,84\%$ , entre  $40$  e  $150^\circ\text{C}$ , é referente à perda de voláteis. A segunda etapa entre  $220$  a  $500^\circ\text{C}$  teve perda de massa de  $97\%$ , sendo que esta etapa pode ser dividida em três picos de degradação, nos quais os dois primeiros com sobreposição entre  $220$  a  $350^\circ\text{C}$ , com perda de massa de  $52\%$ , é referente à hemicelulose que se degrada ente  $220$  a  $290^\circ\text{C}$  e à celulose entre  $240$  a  $350^\circ\text{C}$  (Rasam *et al.*, 2022; Amran; Zaini, 2021). O próximo pico em  $450^\circ\text{C}$ , com perda de  $38,2\%$ , é referente à degradação da lignina que se degrada entre  $350$  a  $500^\circ\text{C}$ , pois é

uma estrutura mais complexa e resistente a temperatura (Castells *et al.*, 2023; Rasam *et al.*, 2022).

Os carvões ativados tiveram a primeira etapa de perda de massa entre 40 e 150°C referente à perda de voláteis, e para os materiais CC, CF e CB as perdas foram bem próximas (1,44%; 1,59% e 1,76%, respectivamente). Já o CA obteve a maior perda de massa (6,15%), pois captura quantidades maiores de H<sub>2</sub>O na sua estrutura microporosa (Amran, Zaini, 2021).

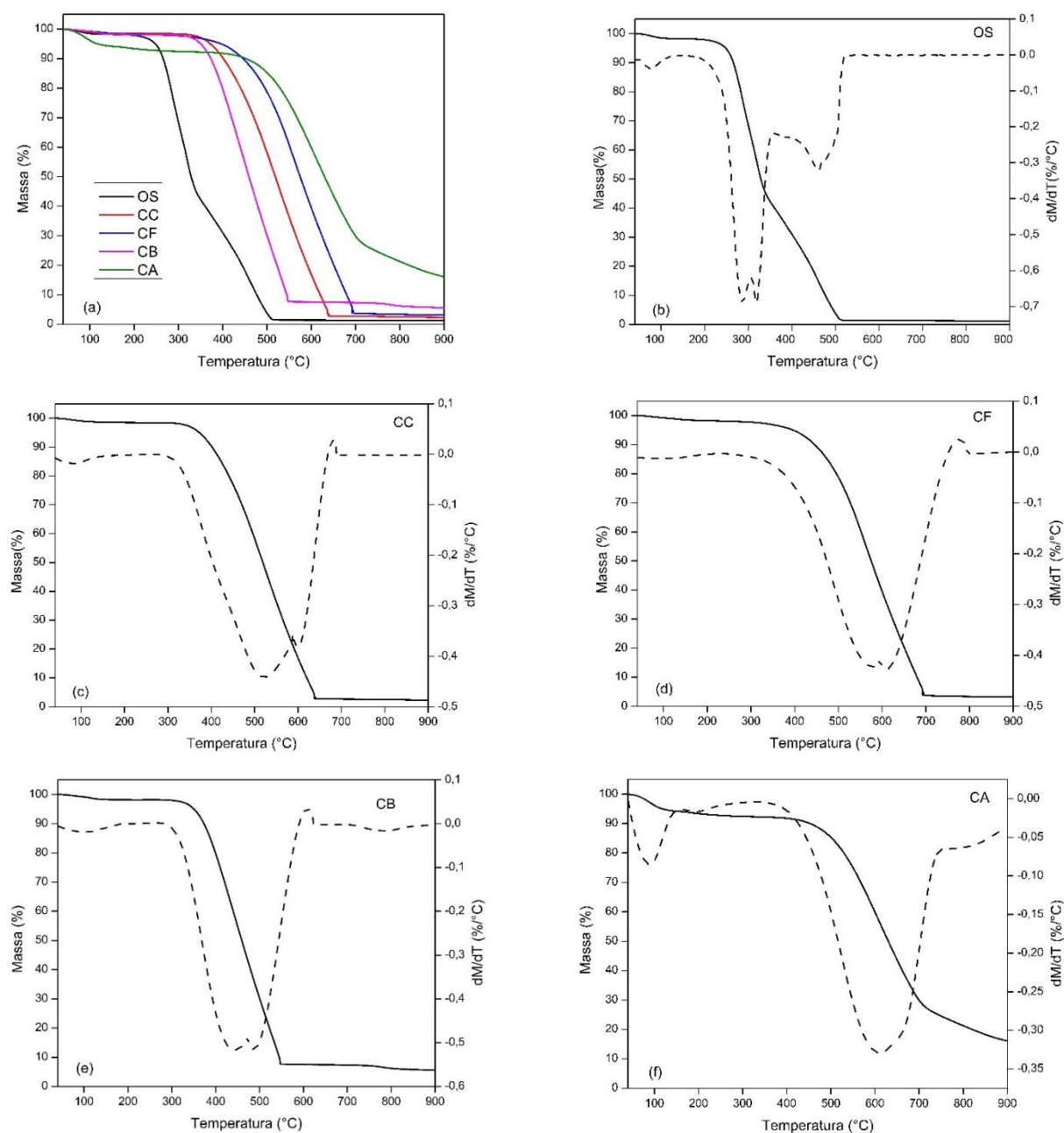


Figura 10. Análise termogravimétrica (—) e DTG (- - -) em atmosfera de ar sintético, (a) TGA de todos os materiais, (b) OS, (c) CC, (d) CF, (e) CB e (f) CA.

A segunda etapa de degradação dos carvões ativados ocorreu entre 350 a 642°C para o CC, 350 a 704°C para o CF e 350 a 547°C para o CB, com as respectivas perdas de massa de 96,30; 95,26 e 93,70%. Nessa etapa, a curva DTG apresentou dois picos sobrepostos que podem indicar a formação de duas estruturas carbônicas diferentes (Risoluti *et al.*, 2020; Mansfield *et al.*, 2013)

A segunda etapa de degradação do CA ocorreu entre 413 e 900°C com perda de massa de 80,37%. O DTG apresentou dois picos, o primeiro em 604°C referente à incineração da cadeia carbônica que possui estabilidade maior em relação aos demais materiais. Na estrutura carbônica do CA pode haver éster de ácido fosfórico que se decompõe até 800°C (Amran, Zaini, 2021, Kang *et al.*, 2018). O segundo pico que ocorreu em 826°C é decorrente da decomposição residual das cinzas.

A massa residual no TGA dos adsorventes representa a fase inorgânica presente nos materiais, e os carvões ativados obtiveram porcentagem de cinzas maior que o OS, como já era esperado, pois no processo de carbonização parte da fase orgânica é perdida, enriquecendo, assim, de elementos inorgânicos (Kang *et al.*, 2018). O CB e CA obtiveram maior porcentagem de cinzas (5,53 e 13,52%, respectivamente) devido ao fato de que na ativação ocorreu a incorporação de NaOH e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, aumentando dessa maneira as porcentagens de cinzas (Zhang *et al.*, 2017). A Tabela 18 contém os dados da análise elementar dos adsorventes produzidos de caroço de azeitona.

Tabela 18. Análise elementar e dados dos materiais, obtidos por análise termogravimétrica.

<b>Materiais</b>	<b>OS</b>	<b>CC</b>	<b>CF</b>	<b>CB</b>	<b>CA</b>
<b>Voláteis (%)</b>	1,84	1,44	1,59	1,76	6,15
<b>C (%)</b>	49,52 ± 0,14	65,75 ± 8,76	76,9 ± 9,99	80,73 ± 0,77	58,45 ± 0,24
<b>H (%)</b>	6,09 ± 0,07	2,17 ± 0,08	0,66 ± 0,08	2,65 ± 0,08	1,87 ± 0,13
<b>N (%)</b>	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,01
<b>O e outros (%) <sup>a</sup></b>	43,19	29,82	19,28	11,09	26,18
<b>Cinzas (%)</b>	1,20	2,26	3,15	5,53	13,48
<b>C/H <sup>b</sup></b>	0,68	2,52	9,71	2,54	2,60
<b>O/C <sup>c</sup></b>	0,65	0,34	0,19	0,10	0,34

<sup>a</sup>O e outros = 100 – C – H – N - Cinzas, <sup>b</sup>C/H = (C/12,01)/(H/1,00) e <sup>c</sup>O/C = (O/16,00)/(C/12,01)

O OS obteve uma razão molar C/H de 0,68, que é um valor semelhante ao que foi encontrado no trabalho de El-Sheikh e Newman (2023) que obtiveram o mesmo

valor para esta razão. O aumento da proporção molar C/H dos carvões ativados (2,52 a 9,71) em relação ao OS indica o sucesso no processo de carbonização (Tuesta *et al.*, 2021), além disso, o aumento da relação C/H aponta para um aumento da aromatização e grafitação da cadeia carbônica (Amran, Zaini, 2021).

Ocorreu, também, uma diminuição da porcentagem de hidrogênio e oxigênio nos carvões ativados, devido à perda dos grupos oxigenados presentes na celulose e lignina, que são decompostos em altas temperaturas (Amran, Zaini, 2021; Nam *et al.*, 2018). Dentre os carvões ativados produzidos o material cuja razão O/C sofreu menor diminuição foi o CA, indicando que a ativação ácida preservou melhor os grupos oxigenados.

### 5.3. Identificação e quantificação de estrogênios

Na Figura 11 apresenta-se o cromatograma de uma amostra de 2 mg L<sup>-1</sup> dos estrogênios E2, EE2 e E1 com tempo de retenção de 9,02, 11,32 e 12,82 minutos, respectivamente. Como os estrogênios obtiveram tempo de retenção distintos, foi possível identificar simultaneamente os estrogênios.

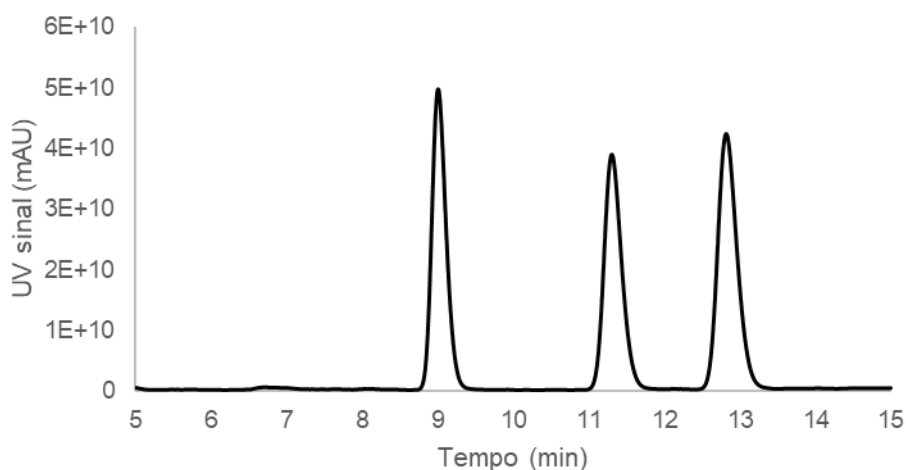


Figura 11. Cromatograma obtido por HPLC-DAD de uma amostra de E2, EE2 e E1 com concentração de 2 mg L<sup>-1</sup>.

Na Figura 12 encontram-se as curvas de calibração dos estrogênios E2, EE2 e E1. Na Tabela 19 apresentam-se os parâmetros da curva de calibração e suas análises métricas (R<sup>2</sup>, LOD e LOQ). Foi possível quantificar os três estrogênios

simultaneamente com  $R^2$  de 0,999, 0,997 e 0,999 para os estrogênios E2, EE2 e E1, respectivamente.

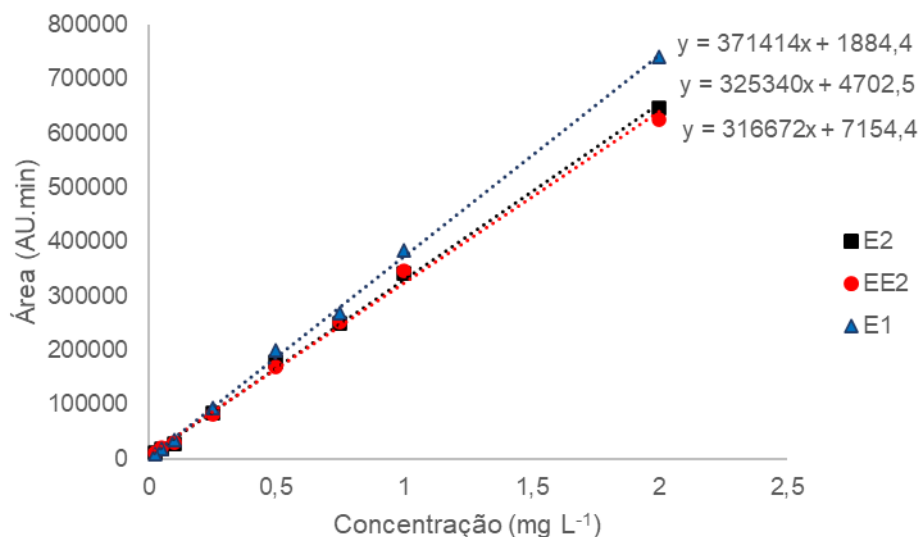


Figura 12. Curvas de calibração para a faixa de linearidade entre 0,025 e 2 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 19. Parâmetros métricos das curvas de calibração para os estrogênios E2, EE2 e E1 para a faixa de linearidade entre 0,025 e 2 mg L<sup>-1</sup> obtida pelo HPLC-DAD.

Composto	Número de pontos	Gama (mg L <sup>-1</sup> )	Regressão linear ( $y = a + bx$ )			LOD (mg L <sup>-1</sup> )	LOQ (mg L <sup>-1</sup> )
			Ordenada (a)	Declive (b)	$R^2$		
E2	8	0,025 - 2,0	4702,5	325340	0,999	0,008	0,025
EE2	8	0,025 - 2,0	7154,4	316672	0,997	0,008	0,025
E1	8	0,025 - 2,0	1884,4	371414	0,999	0,008	0,025

#### 5.4. Estudos de remoção de estrogênios por adsorção

##### 5.4.1. Seleção do adsorvente

A seleção do adsorvente foi realizada levando-se em conta a maior remoção dos estrogênios (E2, EE2 e E1) para os valores de pH de 7,0; 9,0 e 11,0. A Figura 11 mostra que a remoção total para o conjunto dos estrogênios presentes em solução depende do tipo de material adsorvente utilizado. A remoção total obtida com o adsorvente CA foi superior a 95,0% para todos os valores de pH. Para o adsorvente

OS a remoção dos estrogênios totais foi de 24,2%, 22,3% e 15,6% para os pH 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Sendo a maior remoção do EE2 com 33,6% para o pH 7,0, enquanto para o mesmo pH a remoção para E2 e E1 foi, respectivamente, de 18,4% e 19,8%.

Para o adsorvente CF a remoção dos estrogênios totais foi de 24,9%, 29,3% e 19,5% para os pH 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Obtendo a maior remoção do EE2 e E1 com 26,8% e 25,2%, respectivamente, para o pH 7,0, enquanto para o mesmo pH a remoção do E2 foi de 22,6%.

Para o adsorvente CB a remoção dos estrogênios totais foi de 36,6%, 35,7% e 26,1% para os pH 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Obtendo a maior remoção do EE2 e E1 com 40,2% e 40,6%, respectivamente, para o pH 7,0, enquanto para o mesmo pH a remoção do E2 foi de 35,9%.

Para o adsorvente CC a remoção dos estrogênios totais foi de 51,2%, 45,7% e 41,8% para os pH 7,0, 9,0 e 11,0, respectivamente. Obtendo a maior remoção do E1 com 57,8% para o pH 7,0, enquanto para o mesmo pH a remoção de E2 e EE2 foi, respectivamente, 49,5% e 46,8%.

Observa-se que a percentagem de remoção total obtida é diretamente proporcional à área superficial de cada adsorvente. Este comportamento também foi observado no estudo de Rovani *et al.* (2016) com 6 carvões ativados na adsorção do E2 e EE2.

A Figuras 13 (b) a (f), mostram que os adsorventes OS, CB e CC foram mais suscetíveis ao aumento de pH, sendo que a maior redução da remoção ocorreu no pH 11,0. Quando o pH do meio é 11,0, o valor está acima do  $pH_{PZC}$  dos materiais, e deste modo os adsorventes ficam com uma carga superficial negativa. As moléculas de estrogênio como possuem  $pK_a$  entre 10,33 a 10,77, também ficam com carga negativa, ocorrendo, assim, a repulsão eletrostática entre o carvão ativado e as moléculas de estrogênio (Rovani, 2015).



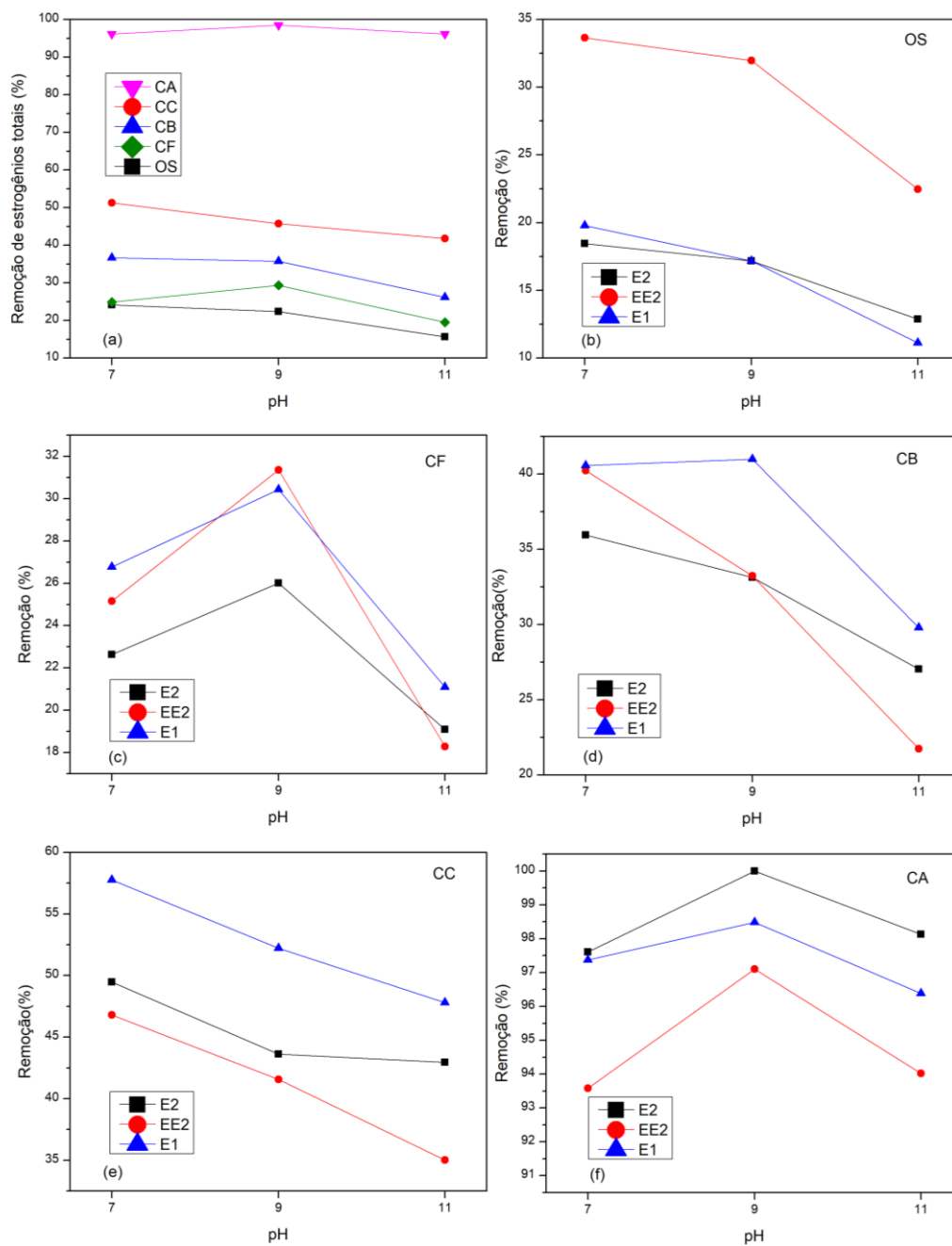


Figura 13. Análise da adsorção simultânea do E2, EE2 e E1 a 25°C por 24h, 150 rpm, 25mg de adsorvente em 25mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> dos adsorventes em pH 7 a 11 (a) remoção dos estrogênios totais para os adsorventes, remoção dos estrogênios no (b) OS, (c) CF, (d) CB, (e) CC e (f) CA.

Como se pode observar na Figura 13, o CA foi o adsorvente mais estável com a alteração de pH e com a maior remoção dos estrogênios, assim esse adsorvente foi escolhido para continuar com o estudo de adsorção

#### 5.4.2. Otimização dos parâmetros de adsorção

A Tabela 20 apresenta a análise estatística (ANOVA) do modelo de adsorção dos estrogênios pelo CA. Como a variável falta de ajuste não foi significativa para os estrogênios (E2, EE2 e E1), pois o p-valor foi maior que 0,05, sendo eles de 0,350; 0,378 e 0,402, respectivamente. Assim o modelo proposto representa os dados experimentais. Dentre os parâmetros estudados apenas a temperatura e massa de adsorvente foram significativos para a remoção do E2, EE2 e E1, pois os p-valor foram menores que 0,05.

A Tabela 21 apresenta as equações quadráticas e os coeficientes de determinação  $R^2$  para o E2, EE2 e E1. Na Figura 14 (a) a (c) apresentam-se as superfícies de resposta que correlacionam a remoção com a temperatura e massa de adsorvente para os estrogênios. Foi observado que a remoção foi favorecida com o aumento da massa e temperatura para todos os estrogênios. O aumento de massa favoreceu a remoção como já era esperado, entretanto o aumento da temperatura beneficiou a adsorção. Esse comportamento é uma propriedade intrínseca do carvão ativado uma vez que no estudo de Elias *et al.* (2021), acerca da adsorção do E2 e E1, o aumento da temperatura desfavoreceu a sua remoção e no estudo de Tunucci (2014) para a adsorção do E2 a remoção foi favorecida com o aumento de temperatura.

Tabela 20. Análise estatística (ANOVA) do modelo de otimização da remoção de E2, EE2 e E1 pelo CA levando em conta os parâmetros pH, temperatura de adsorção e massa de adsorvente

<b>E2</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>df</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F-valor</b>	<b>p-valor</b>
X <sub>pH</sub>	6,551	1	6,551	0,224	0,683
X <sub>pH</sub> <sup>2</sup>	9,473	1	9,473	0,323	0,627
<b>X<sub>T</sub></b>	<b>1068,376</b>	<b>1</b>	<b>1068,376</b>	<b>36,478</b>	<b>0,026</b>
X <sub>T</sub> <sup>2</sup>	43,252	1	43,252	1,477	0,348
<b>X<sub>m</sub></b>	<b>1005,670</b>	<b>1</b>	<b>1005,670</b>	<b>34,337</b>	<b>0,028</b>
X <sub>m</sub> <sup>2</sup>	120,393	1	120,393	4,111	0,180
Falta de ajuste	379,532	6	63,255	2,160	0,350
<b>EE2</b>					
X <sub>pH</sub>	24,443	1	24,443	0,745	0,479
X <sub>pH</sub> <sup>2</sup>	25,142	1	25,142	0,766	0,474
<b>X<sub>T</sub></b>	<b>1315,611</b>	<b>1</b>	<b>1315,611</b>	<b>40,088</b>	<b>0,024</b>
X <sub>T</sub> <sup>2</sup>	19,386	1	19,386	0,591	0,522
<b>X<sub>m</sub></b>	<b>1537,393</b>	<b>1</b>	<b>1537,393</b>	<b>46,846</b>	<b>0,021</b>
X <sub>m</sub> <sup>2</sup>	118,113	1	118,113	3,599	0,198
Falta de ajuste	383,403	6	63,900	1,947	0,378
<b>E1</b>					
X <sub>pH</sub>	9,574	1	9,574	0,346	0,616
X <sub>pH</sub> <sup>2</sup>	27,305	1	27,305	0,986	0,425
<b>X<sub>T</sub></b>	<b>755,958</b>	<b>1</b>	<b>755,958</b>	<b>27,284</b>	<b>0,035</b>
X <sub>T</sub> <sup>2</sup>	41,711	1	41,711	1,505	0,345
<b>X<sub>m</sub></b>	<b>792,687</b>	<b>1</b>	<b>792,687</b>	<b>28,610</b>	<b>0,033</b>
X <sub>m</sub> <sup>2</sup>	95,350	1	95,350	3,441	0,205
Falta de ajuste	296,462	6	49,410	1,783	0,402

Tabela 21. Equações quadráticas obtidas para a remoção do E2, EE2 e E1

	<b>Equação quadrática</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
E2	$R\%(x_T, x_m) = 3,55x_T - 0,034x_T^2 + 4,55x_m - 0,057x_m^2 - 77,76$	0,84
EE2	$R\%(x_T, x_m) = 2,89x_T - 0,023x_T^2 + 4,78x_m - 0,057x_m^2 - 85,29$	0,87
E1	$R\%(x_T, x_m) = 3,32x_T - 0,034x_T^2 + 4,04x_m - 0,051x_m^2 - 60,49$	0,83

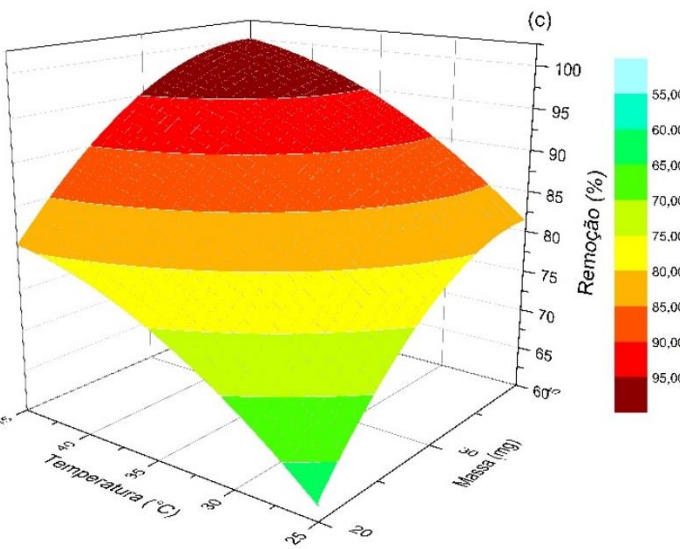
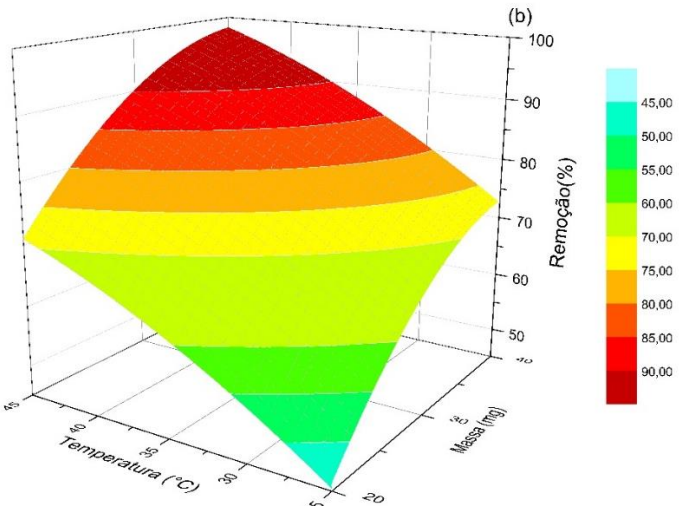
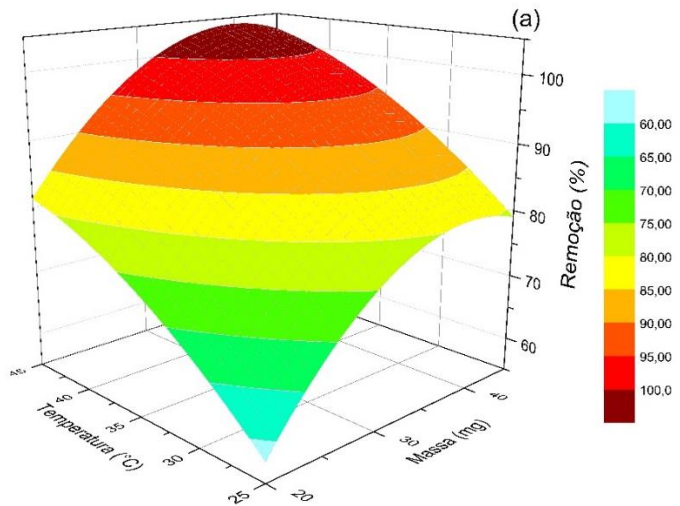


Figura 14. Superfície de resposta com os parâmetros temperatura e massa de adsorvente para o (a) E2, (b) EE2 e (c) E1.

#### 5.4.3. Estudo cinético de adsorção e energia de ativação

A cinética de adsorção depende de diversos fatores como pH, temperatura e massa de adsorvente. Na secção anterior, observou-se que o pH não influencia significativamente a percentagem de remoção, então optou-se por realizar os demais estudos de adsorção no pH 7,0.

A Figura 15 apresenta o efeito do tempo na adsorção do E2, EE2 e E1 com as massas de adsorvente de 15 e 30 mg para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. A partir dos comportamentos encontrados, foi verificado que o aumento de massa e da temperatura favoreceram a percentagem de remoção. Pelos resultados obtidos, as menores remoções foram obtidas utilizando-se 15 mg de CA e temperatura de 25°C, na qual as remoções foram de 61,0, 45,9 e 66,7% para o E2, EE2 e E1, respetivamente, com um tempo de equilíbrio de 48 h. Por outro lado, os maiores valores de remoção foram obtidos utilizando-se 30 mg de CA e temperatura de 45°C, com remoções de 100, 99,7 e 99,5%, respetivamente, para o E2, EE2 e E1 com o tempo de equilíbrio de 480 min (8 horas).

No estudo de Beri *et al.*, (2021) para a adsorção do EE2, foram utilizados 50 mg de adsorvente de casca de palmiste na temperatura de 45°C e obteve-se um tempo de equilíbrio de 2 horas com remoção de aproximadamente 65%. No presente estudo foi atingido o equilíbrio em 5 horas com remoção de 99,7%. Em contrapartida, no estudo de Elias *et al.* (2021), para a adsorção de E2 e E1 utilizando-se 100 mg de carvão ativado de casca de noz na temperatura de 25°C, o tempo de equilíbrio obtido foi de 3 horas com remoção de 58%. No presente estudo, no mesmo tempo e utilizando 30 mg de adsorvente (CA) e temperatura de 25°C a remoção foi de 40% aproximadamente, e no equilíbrio em 24 horas, a remoção obtida foi de 92% para ambos os estrogênios.

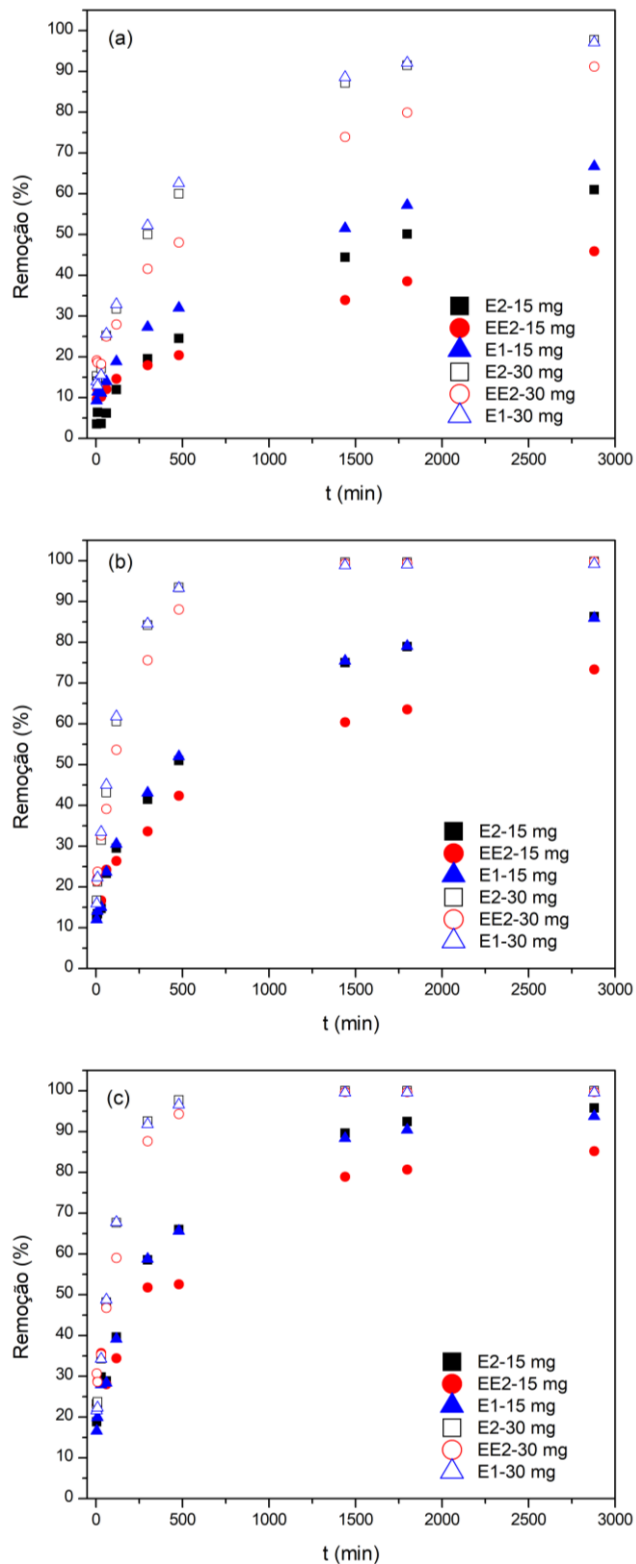


Figura 15. Efeito do tempo de contato na remoção simultânea do E2, EE2 e E1 para o carvão ativado CA de 5 a 2880 min, com agitação de 150 rpm, com 30 e 15 mg de adsorvente em 50mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 nas temperaturas de (a) 25°C (b) 35°C e (c) 45°C.

Como o tempo de equilíbrio varia significativamente com a temperatura e massa, para os ensaios posteriores fixou-se o tempo de contato em 48 horas para garantir o equilíbrio da adsorção.

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich foram ajustados aos dados cinéticos para avaliar a cinética de adsorção do E2, EE2 e E1 com o CA. Como os dados da cinética do E2, EE2 e E1 apresentam comportamento semelhante em todos os ajustes, apresentam-se os resultados obtidos em relação ao somatório das capacidades de adsorção simultânea para os 3 estrogênios (“estrogênios totais”). Os ajustes obtidos estão apresentados na Figura 16 (a) a (f), e na Tabela 22 apresentam-se todos os parâmetros obtidos no estudo da cinética de adsorção para o E2, EE2 e E1. Para avaliar o ajuste do modelo foi utilizada a função erro (E%), de modo que quanto menor o valor do erro melhor o ajuste obtido.

Para todas as cinéticas estudadas (Figura 16 (a) a (f)) o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Elovich com um erro de 0,14 a 0,53%. O modelo de pseudo-segunda ordem apresenta uma variação de E% de 0,15 a 1,00%. Em 2021, Beri *et al.* (2021), no estudo da adsorção de EE2, os modelos de Elovich e pseudo-segunda ordem também foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais da cinética de adsorção.

Os modelos de Elovich e pseudo-segunda ordem, por serem os que melhor descreveram a cinética de adsorção, indicam que a adsorção ocorre predominantemente por um processo de quimissorção.

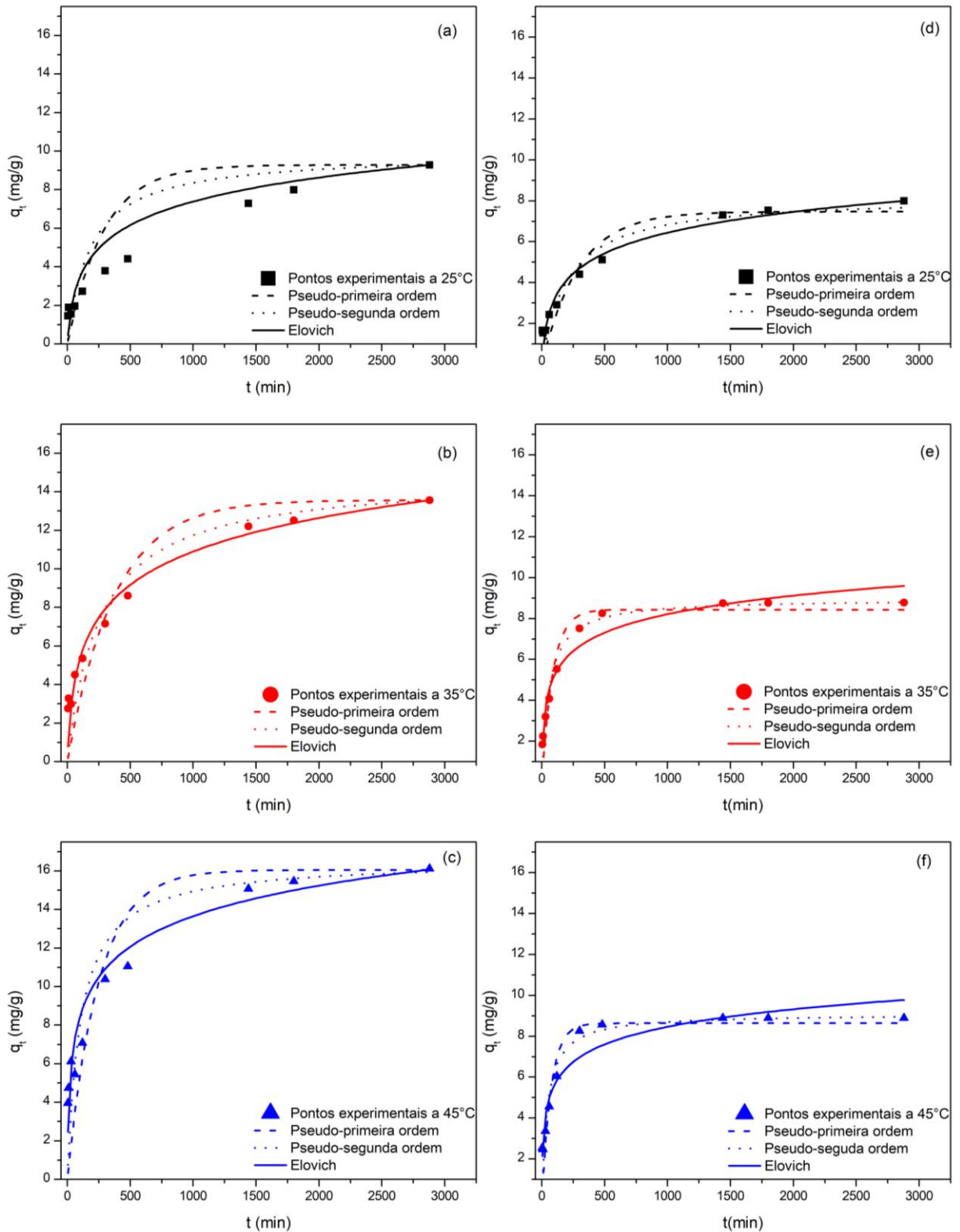


Figura 16. Cinética de adsorção dos estrogênios totais para o carvão ativado CA de 5 a 2880 min, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0. As cinéticas (a), (b) e (c) e com a massa de 15 mg e as (d), (e) e (f) com 30 mg de adsorvente nas temperaturas de 25, 35°C e 45°C respectivamente para cada massa.



Tabela 22. Constantes cinéticas de adsorção do E2, EE2 e E1 com o carvão ativado CA.

Modelos	25°C						35°C						45°C					
	15 mg			30 mg			15 mg			30 mg			15 mg			30 mg		
	E2	EE2	E1	E2	EE2	E1	E2	EE2	E1	E2	EE2	E1	E2	EE2	E1	E2	EE2	E1
<b>qe, exp (mg g<sup>-1</sup>)</b>	3,26	2,42	3,60	2,81	2,55	2,62	4,91	4,06	4,59	3,02	2,94	2,82	5,86	4,90	5,36	3,06	2,97	2,86
<b>Pseudo-primeira ordem</b>																		
<b>k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)</b>	0,00240	0,0108	0,0236	0,00341	0,00314	0,00365	0,00338	0,00442	0,00364	0,0116	0,0102	0,0127	0,00563	0,0105	0,00566	0,0138	0,0133	0,0114
<b>qe<sub>1</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	3,22	2,19	3,41	2,67	2,30	2,51	4,57	3,54	4,27	2,93	2,78	2,73	5,35	4,08	4,92	2,99	2,85	2,79
<b>E%</b>	0,81	0,62	1,26	0,46	0,37	0,24	0,94	0,72	0,50	0,37	0,34	0,22	1,22	0,99	0,69	0,41	0,39	0,25
<b>Pseudo-segunda ordem</b>																		
<b>k<sub>2</sub> (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	0,000324	0,00502	0,00737	0,00164	0,00195	0,00186	0,000987	0,00239	0,00116	0,00562	0,00532	0,00671	0,00161	0,00456	0,00169	0,00696	0,00765	0,00738
<b>qe<sub>2</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	3,99	2,34	3,50	2,94	2,50	2,77	5,01	3,69	4,67	3,11	2,97	2,89	5,72	4,28	5,28	3,15	2,98	2,95
<b>E%</b>	0,17	0,50	1,00	0,24	0,32	0,19	0,43	0,61	0,39	0,17	0,25	0,15	0,66	0,82	0,53	0,21	0,31	0,18
<b>Elovich</b>																		
<b>α (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)</b>	0,00844	0,0502	0,158	0,0364	0,0487	0,0344	0,0664	0,230	0,0693	0,228	0,225	0,243	0,237	0,672	0,185	0,366	0,486	0,318
<b>β (mg g<sup>-1</sup>)</b>	0,99	2,51	1,91	1,83	2,45	1,93	1,09	1,95	1,19	2,18	2,33	2,38	1,14	1,78	1,20	2,30	2,56	2,42
<b>E%</b>	0,16	0,32	0,53	0,17	0,23	0,14	0,29	0,39	0,25	0,23	0,17	0,21	0,37	0,47	0,29	0,27	0,23	0,25

Para estimar a energia de ativação ( $E_a$ ) selecionou-se a cinética em que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve menor erro. Assim escolheram-se as cinéticas com 30 mg de adsorvente. Na Tabela 23 estão apresentados os dados da energia de ativação da adsorção dos estrogênios (E2, EE2 e E1) no CA.

Tabela 23. Estudo da energia de ativação da adsorção do E2, EE2 e E1 no carvão ativado CA.

Estrogênio	T (K)	$K_2$ (g mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
E2	298	443,5	57,36	0,87
	308	1519,6		
	318	1882,0		
EE2	298	531,2	54,10	0,94
	308	1449,2		
	318	2083,9		
E1	298	536,4	54,78	0,82
	308	1935,2		
	318	2128,4		

Os processos de adsorção química ocorrem com  $E_a$  entre 8 a 80 kJ mol<sup>-1</sup> para a equação de Arrhenius (Tunucci, 2014). De acordo com os resultados, foi encontrada uma energia de ativação de 57,36; 54,10 e 54,78 kJ mol<sup>-1</sup> para o E2, EE2 e E1, respectivamente, comprovando, assim, que a adsorção química é a majoritária no processo de adsorção estudado. No estudo de Beri *et al.* (2021) a  $E_a$  para o EE2 foi de 60,4 kJ mol<sup>-1</sup>, sendo próxima da encontrada neste trabalho.

#### 5.4.4. Equilíbrio de adsorção e estudo termodinâmico

O equilíbrio de adsorção foi avaliado em relação aos modelos de Freundlich e Langmuir presente na Figura 17 em relação ao estrogênio total. Na Tabela 24 estão apresentados os parâmetros dos modelos ajustados.

O ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados de isotermas de equilíbrio de adsorção do E2, EE2 e E1 para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, está apresentado na Figura 17 em relação ao estrogênio total

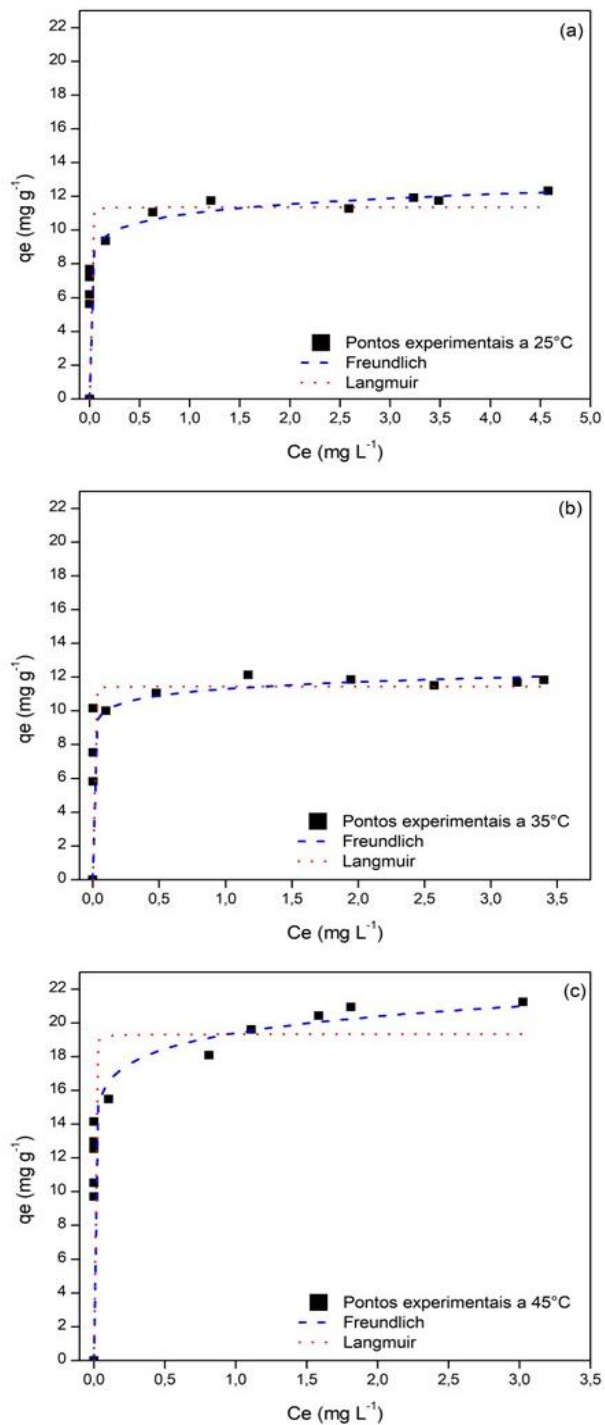


Figura 17. Isothermas de adsorção dos estrogênios totais para o carvão ativado CA com tempo de equilíbrio de 2880 min, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 nas temperaturas de (a) 25°C, (b) 35°C e (c) 45°C.

No processo de adsorção para as temperaturas de 25°C e 35°C houve baixa variação do  $Q_{max}$ . O  $Q_{max}$  dos estrogênios totais determinado pelo modelo de Langmuir foi de 11,36 e 11,46 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente, para 25 e 35°C. Para a temperatura de

45°C ocorreu um aumento considerável (19,33 mg g<sup>-1</sup>) indicando, assim, que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção.

A constante de Freundlich (K<sub>F</sub>) dos estrogênios totais também aumentou com a elevação da temperatura de 25 até 45°C (10,98, 11,42 e 19,39 mg L<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>, respetivamente), apontado, assim que a elevação da temperatura favoreceu aumentou a capacidade de adsorção do material. O parâmetro n do estrogênio total determinado pelo modelo de Freundlich foi de 14, 21 e 14 para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, respetivamente. Na Tabela 24 estão apresentados os parâmetros dos modelos ajustados.

Tabela 24. Parâmetros dos ajustes das isotermas de adsorção do E2, EE2 e E1 em diferentes temperaturas.

Modelo	Constantes	E2	EE2	E1
25°C				
Freundlich	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> L <sup>-1/n</sup> )	4,23	3,09	4,76
	n	11,8	22,4	8,8
	E%	0,312	0,290	0,261
Langmuir	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	1261,6	2571,7	1005,1
	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	4,01	3,08	4,33
	E%	0,339	0,245	0,564
35°C				
Freundlich	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> L <sup>-1/n</sup> )	4,40	3,27	4,44
	n	19,2	46,7	15,3
	E%	0,531	0,488	0,495
Langmuir	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	2529,8	4026,5	2240,7
	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	4,25	3,29	4,12
	E%	0,534	0,427	0,587
45°C				
Freundlich	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> L <sup>-1/n</sup> )	8,30	5,74	7,51
	n	10,5	14,1	10,1
	E%	0,597	0,583	0,454
Langmuir	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	2268,9	3931,0	1958,4
	Q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	7,55	5,57	6,60
	E%	1,033	0,547	0,869

O modelo de Freundlich ajustou-se melhor aos dados experimentais do E2 e E1 para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Já o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados do EE2 para as temperaturas de 25, 35 e 45°C. Essa divergência

no ajuste do EE2 com o E2 e E1, indica que a adsorção do EE2 ocorre em monocamada, já do E2 e E1 ocorre em multicamada.

É importante salientar que a formação de multicamada favorece o aumento da capacidade de adsorção. Deste modo, a formação de multicamada para o E2 e E1 e de monocamada para o EE2, justifica que dentro de uma mesma temperatura (25°C), o EE2 teve um  $Q_{max}$  de 3,08 mg g<sup>-1</sup>, sendo os valores obtidos para o E2 e E1 de 4,01 e 4,33 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Na Tabela 25 apresentam-se os parâmetros termodinâmicos estimados. Os valores da energia livre do Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foram negativos, o que indica a espontaneidade do processo adsorptivo do E2, EE2 e E1 para as temperaturas analisadas. Além disso, com o aumento da temperatura os valores de  $\Delta G^\circ$  ficaram mais negativos, o que implica em uma maior força motriz para o processo de adsorção, resultando em uma maior capacidade de adsorção para temperaturas mais elevadas.

Tabela 25. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do E2, EE2 e E1.

Composto	Temperatura (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
E2	298,15	-49,0	23,5	243,2	0,63
	308,15	-51,4			
	318,15	-53,9			
EE2	298,15	-50,8	16,9	227,2	0,72
	308,15	-53,0			
	318,15	-55,3			
E1	298,15	-48,5	26,7	252,2	0,62
	308,15	-51,0			
	318,15	-53,5			

Além disso, para valores de  $\Delta G^\circ$  entre -20 e 0 kJ mol<sup>-1</sup> indica que o processo é considerado como adsorção física enquanto para a adsorção química o valor de  $\Delta G^\circ$  está entre -400 e -80 kJ mol<sup>-1</sup> (Hussain *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2023). Neste trabalho os valores de  $\Delta G^\circ$  variaram entre -48,5 e -55,3 kJ mol<sup>-1</sup> para os estrogênios, sugerindo que a adsorção está ocorrendo tanto por fisissorção quanto por quimissorção.

Os valores da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) para o E2, EE2 e E1 foram positivos (23,5, 16,9 e 26,7 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente), indicando que o processo de adsorção é endotérmico. Já no trabalho de Elias *et al.*, (2021), para a adsorção do E1 e E2 com carvão ativado

de casca de noz, o  $\Delta H^\circ$  foi de  $-11,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  para ambos os estrogênios, sendo o processo de adsorção exotérmico.

A entropia ( $\Delta S^\circ$ ) de adsorção do E2, EE2 e E1 foi positiva, ou seja, o processo de adsorção aumentou a desordem do sistema, isto acontece devido à coexistência de adsorção e dessorção durante o processo de adsorção sólido-líquido, no qual ocorre a adsorção do adsorbato e dessorção de moléculas de água da superfície do carvão ativado (Hussain *et al.*, 2020; Zhu *et al.*, 2023).

#### 5.4.5. Estudo de competição

Na Tabela 26 e na Figura 18 estão apresentados os parâmetros e os ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir aos dados experimentais de isotermas de adsorção monocomponente, respetivamente.

É possível se verificar que o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados de isotermas de equilíbrio do E2 e E1. Já para os dados do EE2 o modelo de Langmuir foi o que obteve o melhor ajuste. Esse comportamento já era esperado, pois os dados ajustados na secção anterior também alcançaram o mesmo resultado em relação ao melhor ajuste.

Tabela 26. Parâmetros dos ajustes das isotermas de adsorção do E2, EE2 e E1 individualmente na temperatura de  $35^\circ\text{C}$ .

Modelos	Constantes	E2	EE2	E1
Freundlich	$K_F \text{ (mg g}^{-1} \text{ L}^{-1/n})$	9,41	8,81	8,17
	n	10,05	11,18	11,35
	E%	0,969	0,962	0,764
Langmuir	$K_L \text{ (L mg}^{-1})$	1369,0	1454,5	1915,0
	$Q_{\max} \text{ (mg g}^{-1})$	8,10	7,90	6,74
	E%	0,976	0,927	0,829
	IF	0,52	0,42	0,61

A presença simultânea dos estrogênios na adsorção provocou efeito negativo na adsorção, pois os valores de IF encontrados para o E2, EE2 e E1 foram menores que 1 sendo de 0,52, 0,42 e 0,61, respetivamente, indicando, deste modo, que os estrogênios competem pelo mesmo sítio ativo no carvão ativado CA.

Na Tabela 27 estão apresentados os parâmetros dos modelos multicomponentes ajustados.

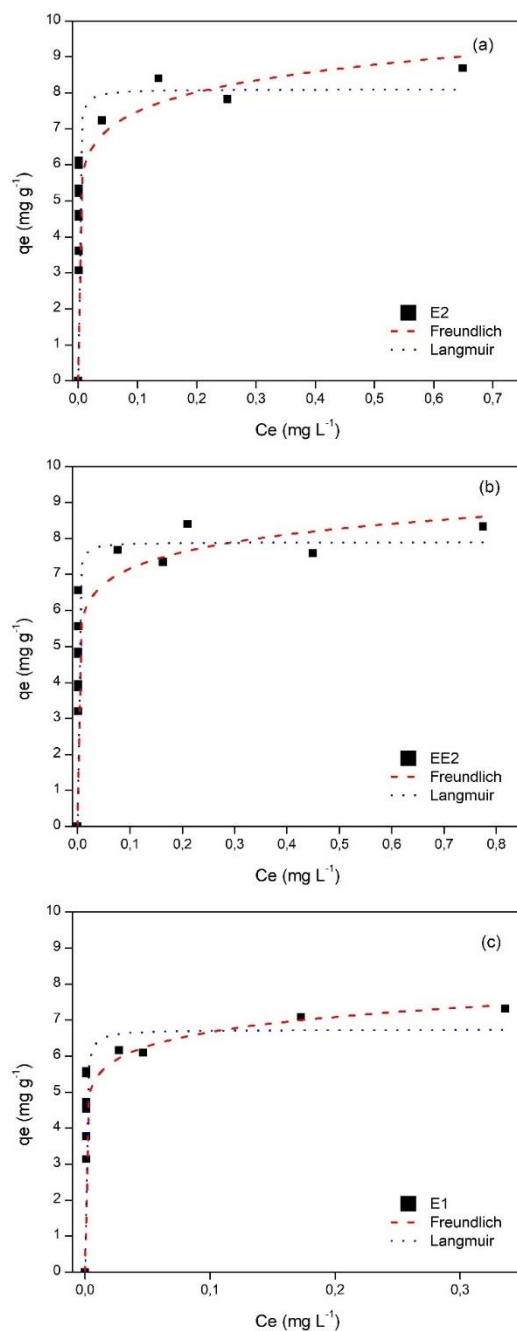


Figura 18. Isothermas de adsorção do (a) E2, (b) EE2 e (c) E1 para o carvão ativado CA com tempo de equilíbrio de 2880 min, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de cada estrogênio em pH 7,0 na temperaturas de  $35^\circ\text{C}$ .

O modelo NLMI obteve maior erro (2,348, 1,272 e 1,929 para o E2, EE2 e E1, respetivamente) em relação aos demais modelos multicomponentes. Este modelo leva em consideração a presença de outros poluentes, mas não realiza nenhum ajuste de nova variável. Já no modelo de MLMI há introdução de dois parâmetros de interação ( $\eta_i$  e  $\eta_j$ ) que corroboram para a diminuição do erro (1,878, 0,784 e 1,394%

para o E2, EE2 e E1, respetivamente). Este foi o melhor modelo multicomponente ajustado ao EE2, esse comportamento é devido a melhores ajustes encontrados anteriormente ao modelo de Langmuir.

O modelo SRS obteve menor erro para os compostos E2 e E1, 1,332 e 1,050 %, respetivamente. Esse ajuste é justificado pelo fato do modelo de SRS ser derivado de Freundlich, e o modelo monocomponente de Freundlich se ajustar melhor aos dados dos compostos E2 e E1.

Tabela 27. Parâmetros isotérmicos multicomponentes para a adsorção do E2, EE2 e E1 com o carvão ativado CA.

Parâmetros ajustados	Langmuir				Freundlich							
	NLMI	MLMI	SRS									
	E%	$\eta_i$	$\eta_j$	E%	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{21}$	$a_{23}$	$a_{31}$	$a_{32}$	E%	
E2	2,348	1,56	19266,6	1,878	0,001	1,162	-	-	-	-	1,332	
EE2	1,272	3,32	2,01	0,784	-	-	0,941	2,325	-	-	1,167	
E1	1,929	1,76	3,25	1,394	-	-	-	-	0,827	0,001	1,050	

Desta maneira, os modelos de isotermas multicomponentes são capazes de descrever processos de adsorção com competição entre os poluentes, mas vale ressaltar, que, a adição de mais poluentes ao mesmo tempo pode prejudicar a determinação dos coeficientes dos modelos, pois a matriz ficará com uma elevada complexidade (Hilbrandt *et al.*, 2019).

#### 5.4.6. Reutilização do carvão ativado CA

A Figura 19 apresenta a remoção do E2, EE2 e E1 para cada ciclo de recuperação. A remoção inicial da primeira adsorção foi de 76,4, 62,8 e 77,8% para o E2, EE2 e E1, respetivamente. Quando o carvão ativado CA não passou por processo de regeneração, a remoção do E2, EE2 e E1 foi, respetivamente, de 17,6, 14,9 e 16,7%. Deste modo o processo de regeneração é necessário para garantir uma remoção mais eficiente, assim, seguiu-se para a realização dos ciclos de reutilização.



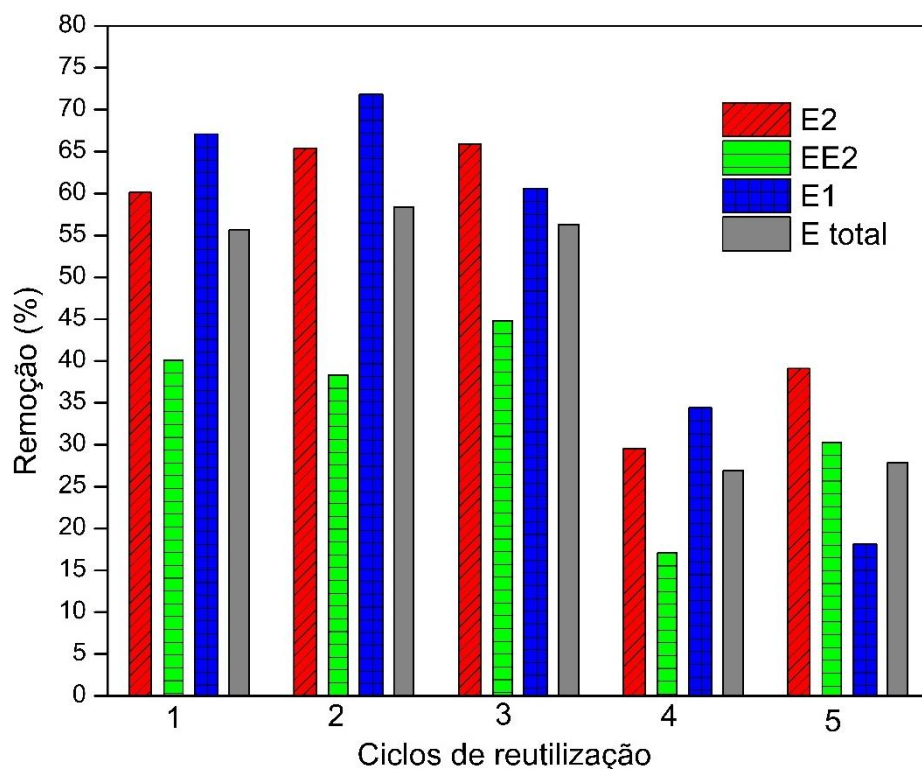


Figura 19. Ciclos de reutilização do CA para remoção do E2, EE2 e E1 no tempo de 48 horas, com agitação de 150 rpm em 50 mL de solução com concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup> de cada estrogênio em pH 7,0 na temperatura de 25°C e massa de CA de 20 mg.

Foram realizados 5 ciclos de reutilização e obteve-se rendimento de a adsorção. Nos ciclos 4 e 5 a remoção média ficou entre 26,9 a 27,9%, ou seja, carbonização dos processos de regeneração térmica de 90,3% ± 3,9.

Os três primeiros ciclos de reutilização apresentaram uma remoção média entre 58,8 e 55,7%, apresentando, assim, uma diminuição da remoção de 20% em relação à primeiro percentual de remoção diminuiu 62% em relação à primeira adsorção. As reduções na capacidade de adsorção ao longo das reutilizações ocorreram, em razão da exposição do carvão ativado a elevadas temperaturas que podem degradar a estrutura carbônica e, também, eliminar os grupos funcionais da superfície. No trabalho de Beri *et al.*, (2021), os autores também realizaram 5 ciclos de regeneração com etanol para a remoção do EE2.

Nos ciclos 1 a 4 a adsorção foi mais eficiente para a remoção do E1 e E2, já no quinto ciclo de reutilização a remoção aumentou para o EE2 e diminuiu para o E1, tal comportamento pode ocorrer pela mudança na estrutura do carvão ativado no processo de regeneração.

#### 5.4.1. Adsorção em condições ambientais simuladas

A adsorção em condições ambientais simuladas obteve um percentual de remoção de 94,9% para o E2, assim o efluente sintético tratado obteve concentração final de 5,5 ng L<sup>-1</sup>. No trabalho de Santos *et al.*, (2021) a adsorção com carvão comercial do efluente sintético com 100 ng L<sup>-1</sup> de E2 removeu 91,7%.

## 6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

### 6.1. Conclusão

O principal objetivo deste trabalho consistiu em preparar e caracterizar carvões ativados a partir de caroço de azeitona, e estudar o processo de remoção dos estrogênios: estrona (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) de efluentes aquosos, utilizando os carvões produzidos.

O caroço de azeitona apresenta um baixo teor de cinzas (1,09%), indicando que é bom precursor para a produção de carvões ativados. O resíduo possui um elevado teor de umidade (12,13%), sendo por isso necessário realizar uma secagem antes do processo de moagem. Após a moagem, o material sólido apresenta um diâmetro médio de Sauter de 162  $\mu\text{m}$ .

O carvão ativado com ácido, designado por CA, apresenta o maior rendimento de carbonização (57,45%) de entre todos os carvões preparados. O tipo de ativação influencia efetivamente os valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  e a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do material, sendo o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  mais ácido (3,84) para o carvão ativado com ácido ortofosfórico (CA), e o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  mais básico (8,92) para o carvão ativado com hidróxido de sódio (CB). O carvão ativado CA apresentou a maior área superficial (590  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ).

A análise termogravimétrica possibilitou analisar a variação de massa dos materiais de acordo com a temperatura. A primeira perda de massa dos materiais está relacionada com a perda de umidade. A segunda perda de massa para o OS relaciona-se a degradação da celulose, hemicelulose e lignina. Para os demais materiais (CC,CF,CB e CA) essa perda de massa, associa-se com a degradação da cadeia carbônica. Pela análise elementar do material precursor (OS) pôde-se verificar que a mesma foi condizente com a literatura encontrada com a relação C/H de 0,68, e o aumento da relação C/H evidenciou que ocorreu a carbonização dos adsorventes.

No teste preliminar para a seleção do adsorvente mais promissor para a remoção dos estrogêneos, escolheu-se o carvão ativado com ácido, CA, pois foi estável nos pHs avaliados (7,0, 9,0 e 11,0) e obteve a maior remoção (98%) dentre os adsorventes preparados. A otimização dos parâmetros de adsorção utilizando o material CA mostrou que o pH não influenciou significativamente a adsorção. Porém

o aumento da massa de adsorvente e da temperatura favoreceram a remoção dos estrogênios E2, EE2 e E1.

O estudo cinético com 15 e 30 mg do CA nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, para a remoção do E2, EE2 e E1, permitiu observar que o tempo de equilíbrio varia entre 480 min para 30 mg de adsorvente na temperatura de 45°C e 1800 min para 15 mg de carvão ativado na temperatura de 25°C. Ajustando-se os modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais, constatou-se que os modelos que melhor descreveram a cinética de adsorção, de entre os estudados, são o modelo de Elovich e o modelo de pseudo-segunda ordem, apontando que a adsorção ocorreu em superfície heterogênea e por processo de quimissorção. Com a energia de ativação ( $E_a$ ) do E2, EE2 e E1 (57,4; 54,1 e 54,8 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente) comprovou-se que a adsorção química foi majoritária no processo de adsorção estudado.

No estudo das isotermas de equilíbrio de adsorção ajustaram-se aos dados experimentais os modelos de Freundlich e Langmuir. As isotermas de adsorção do E2 e E1 se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, indicando que a adsorção ocorreu em multicamadas. O EE2 ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir, apontando, assim, que a adsorção ocorreu em monocamada. Pelo estudo termodinâmico determinou-se que a adsorção do E2, EE2 e E1 é um processo endotérmico, pois a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) de adsorção foi positiva. Já a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foi negativa indicando que o processo foi espontâneo.

O estudo da competitividade de adsorção concluiu que a presença do E2, EE2 e E1 simultaneamente reduz a remoção dos poluentes, pois competem pelos mesmos sítios ativos no carvão ativado CA. Os modelos de isoterma de equilíbrio multicomponente conseguiram descrever as adsorções, sendo que o modelo de isoterma multicomponente de Langmuir não modificada (MLMI) foi o que melhor representou a adsorção multicomponente do EE2, e para o E2 e E1 o modelo de isoterma multicomponente de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

A regeneração térmica foi capaz de regenerar parte da capacidade de adsorção do adsorvente CA, uma vez que no quinto ciclo de reutilização o carvão ativado manteve 38% da remoção inicial. O carvão ativado CA foi capaz, também, de realizar a remoção em concentrações ambientais reais, uma vez que para uma solução com a concentração de 100 ng L<sup>-1</sup> de E2, o percentual de remoção obtido foi de 94,9%.

Deste modo, conclui-se que o caroço de azeitona é um precursor adequado para a produção de diferentes tipos de carvão ativado, sendo que a ativação com ácido fosfórico permitiu obter um material com melhores propriedades para a adsorção dos estrogênios. Por outro lado, a utilização de caroço de azeitona, proporciona o reaproveitamento de resíduos da olivicultura, abundantes não só nos países da bacia do Mediterrâneo, como também em Portugal. Assim, o carvão ativado com  $H_3PO_4$  (CA) tem potencial para a remoção dos estrogênios estrona (E1),  $17\beta$ -estradiol (E2) e  $17\alpha$ -etinilestradiol (EE2) de efluentes aquosos.

## 6.2. Sugestão de trabalhos futuros

Para trabalho futuro são sugeridas as seguintes atividades:

- Otimizar os parâmetros de produção do carvão ativado com  $H_3PO_4$  (CA), como a razão mássica entre  $H_3PO_4$  e caroço de azeitona na impregnação, tempo de impregnação, tempo de carbonização e temperatura de carbonização, com o objetivo de melhorar as características do carvão ativado e melhorar a remoção dos estrogênios.
- Realizar estudos de adsorção em leito fixo para avaliar qual método (contínuo ou batelada) é mais eficiente para a remoção dos estrogênios.
- Avaliar a competição de outros poluentes como bisfenol A, naproxeno, sertralina e pesticidas.
- Otimizar as condições de regeneração do carvão ativado, como tempo de tratamento térmico e temperatura de regeneração.
- Otimizar a técnica de SPE para os EE2 e E1 para possibilitar o estudo do processo de adsorção usando concentrações de estrogênio encontradas na natureza (50 a  $100\text{ ng L}^{-1}$ ).

## Referências Bibliográficas

- Al-Ghouti, M. A., Sweleh, A. O. (2019). Optimizing textile dye removal by activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*. **16**(1): 100488.
- Almeida, F. L. (2013) Edocrinologia aplicada na reprodução de peixes,” *Rev. Bras. Reprod. Anim.* **37**: 174-180.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., Foul, A. A. (2013). Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **1**: 589-599.
- Amran, F., Zaini, M. A. A. (2021). Valorization of Casuarina empty fruit-based activated carbons for dyes removal – Activators, isotherm, kinetics and thermodynamics. *Surfaces and Interfaces*. **25**: 101277.
- Bader, N., Abdelmottaleb, O. (2017). CO<sub>2</sub> Activation of Olive Bagasse for Hydrogen Storage. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. **36**: 315-324.
- Batista, G. F., Roman, F. F., Tuesta, J. L. D., Mambrini, R. V., Praça, P., Gomes, H. T. (2022). Assessment of Pretreatments for Highly Concentrated Leachate Waters to Enhance the Performance of Catalytic Wet Peroxide Oxidation with Sustainable Low-Cost Catalysts. *Catalysts*. **12**(2): 238.
- Beri, K. Y. V., Barbosa, D. P., Zbair, M., Ojala, S., Oliveira, S. B. (2021). Adsorption of Estradiol from aqueous solution by hydrothermally carbonized and steam activated palm kernel shells. *Energy Nexus*. **1**(1): 100009.
- Bhatt, P., Bhandari, G., Bilal. M. (2022). Occurrence, toxicity impacts and mitigation of emerging micropollutants in the aquatic environments: Recent tendencies and perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **10**: 107598.
- Biron, C. (2016). Caróço de azeitona (*Olea europea* L.): Preparação, caracterização e sua aplicação como bioissorvente na remoção do corante violeta de metila de solução aquosa. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal do Pampa. Bagé, Brasil, 102 pp.
- Cais, T. A. (2016). Determinação de hormônios estrogênicos em águas superficiais do lago de furnas no município de Alfenas-MG. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Brasil, 100 pp.
- Castells, B., Varela, A., Castillo-Ruiz, F. J., Calvo, L. F., Medic, L., Tascón, A. (2023). Ignition and explosion characteristics of olive-derived biomasses. *Powder Technology*. **420**: 118386.
- Cheng, C., Zhang, J., Mu, Y., Gao, J., Feng, Y., Liu, H., Zhang, C. (2014). Preparation and evaluation of activated carbon with different polycondensed phosphorus oxyacids (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>6</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub>) activation employing mushroom roots as precursor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **108**: 41-46.

Cremasco, M. A. (2018). Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos e outros trabalhos. Blucher, São Paulo, Brasil.

Cunha, D. L.; Silva, S. M. C.; Bila, D. M.; Oliveira, J. L. M.; Saecinelli, P. N.; Larentis, A. L. (2016). Regulation of the synthetic estrogen 17 $\alpha$ -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. *Cad. Saúde Pública*, **32**: 1-12.

Daoud, M., Benturki, O., Kecira, Z., Girods, P., Donnot, A. (2017). Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. *Journal of Molecular Liquids*. **243**: 799-809.

Daniel, M. S., Lima, E. C. (2014). Determinação simultânea de estriol, b-estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e estrona empregando-se extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). *Rev. Ambient. Água*. **9**: 688-695.

Dallegre, A. (2012). Determinação de hormônios estrógenos e progestágenos em amostras ambientais por GC-MS. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Dias, R. V. A. (2014). Avaliação da ocorrência de microcontaminante emergentes em sistemas de abastecimento de água e atividade estrogênica do etinilestradiol. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

Diretiva 2013/39/UE (2013). Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia.

Diretiva (UE) 2020/1161 (2020). Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia.

Diretiva (UE) 2020/2184 (2020). Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia.

Domingues, L. F., Cruz, G. Q. N., de Castro, I. P., Archioli, I. A., Lopes, L. C., Oliveira, M. R. M. (2021). Produção de carvão a partir da casca de laranja ativado com cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) e sua aplicação em tratamento de água contaminada com nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), *Brazilian Journal of Development*. **7**: 404-413.

El-Sheikh, A. H. Newman, A. P. (2023). Partially pyrolyzed-non-activated olive stones: Characterization and utilization of olive stones partially-pyrolyzed at various temperatures for 2-chlorophenol removal from water. *Emerging Contaminants*. **9**(2): 100209.

Elias, K. D., Ejidike, I. P., Mtunzi, F. M., Pakade, V. E. (2021). Endocrine Disruptors-(estrone and  $\beta$ -estradiol) removal from water by Nutshell activated carbon: Kinetic, Isotherms and Thermodynamic studies. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. **3**(1): 100013.

Fadzail, F., Hasan, M., Mokhtar, Z., Ibrahim, N. (2022). Removal of naproxen using low-cost Dillenia Indica peels as an activated carbon. *Materials Today: Proceedings*. **57**: 1108-1115.

Fang, T. Y., Praveena, S. M., Aris, A. Z., Ismail, S. N. S., Rasdi, I. (2019). Quantification of selected steroid hormones (17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol) in wastewater treatment plants in Klang Valley (Malaysia). *Chemosphere*. **215**: 153-162.

Fernandes, C. E., Pompei, L. M. (2016) *Endocrinologia Feminina*. **Manole**, São Paulo, Brasil.

Foureaux, N. S. (2021). Monitoring of 17 $\beta$ -estradiol in raw and treated samples of wastewater treatment plants, **Tese de Mestrado**, Instituto Politécnico de Bragança. Bragança, Portugal. 106 pp.

Galea, C., Mangelings, D., Heyder Y. V. (2015). Characterization and classification of stationary phases in HPLC and SFC – a review. *Analytica Chimica Acta*. **886**: 1-15.

Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K. T., Sudesh, K. (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*. **294**(2): 133764.

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in bioremediation. *New Biotechnology*. **32**(1), 147-156.

Gonzalez, J. A., Histed, A. R., Nowak, E., Lange, D., Craig, S. E., Parker, C. G., Rhodes, J. S. (2021). Impact of bisphenol-A and synthetic estradiol on brain, behavior, gonads and sex hormones in a sexually labile coral reef fish. *Hormones and Behavior*. **136**: 105043.

Heylmann, K. K. A., Lopes, B. V., Afonso, T. F., Demarco, C. F., Cadaval Junior, T. R., Quadro, M. S., Andreazza, R. (2021). Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil. *Eng. Sanit. Ambient*. **26**: 485-494.

Hilbrandt, I., Lehmann, V., Zietzschmann, F., Ruhl, A. S., Jekel, M. (2019). Quantification and isotherm modelling of competitive phosphate and silicate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide. *RSC*. **9**(41): 23642-23651.

Hussain, S., Kamran, M., Khan, S. A., Shaheen, K., Shah, Z., Suo, H., Ghani, U. (2021). Adsorption, kinetics and thermodynamics studies of methyl orange dye sequestration through chitosan composites films. *International Journal of Biological Macromolecules*. **168**: 383-394.

Jiang, G., Qiao, J., Hong, F. (2012). Application of phosphoric acid and phytic acid-doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. **37**: 9182-9192.

Kang, S., Jiang, S., Peng, Z., Lu, Y., Guo, J., Li, J., Lin, X. (2018). Valorization of humins by phosphoric acid activation for activated carbon production. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **8**: 889-897.

Leal, G. C. S. G., Farias, M. S. S., Araujo, A. F. (2008). O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. *Qualitas*. **7**: 1-11.



Lima, D. R. S., Tonucci, M. C., Libânio, M., Aquino, S. F. (2017). Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. *Eng. Sanit. Ambient.* **22**: 1043-1054.

Lopes, V. R. (2016). Avaliação da atividade estrogênica em esgoto sanitário e águas de reúso na região metropolitana de São Paulo. **Tese de Mestrado**, Universidade de São Paulo, São Paulo 101 pp, Brasil.

Lu, H., Xu, S. (2015). Mesoporous structured estrone imprinted Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ mSiO<sub>2</sub> for highly sensitive and selective detection of estrogens from water samples by HPLC,”. *Talanta.* **144**: 303-311.

Machado, V. S. S. (2021). Remoção da Sertralina em Efluentes Aquosos Utilizando Carvão Ativado Obtido de Carço da Azeitona. **Tese de Mestrado**, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança. 60 pp, Portugal.

Mansfield, E., Kar, A., Wang, C. M., Chiramonti, A. N. (2013). Statistical sampling of carbon nanotube populations by thermogravimetric analysis. *Anal Bioanal Chem.* **405**: 8207-8213.

Menon, N. G. George, L., Tatiparti, S. S. V., Mukherji, S. (2021). Efficacy and reusability of mixed-phase TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposites for the removal of estrogenic effects of 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol from water. *Journal of Environmental Management.* **288**: 112340.

Nam, H., Wang, S., Jeong, H. R. (2018). TMA and H<sub>2</sub>S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification. *Fuel.* **213**. 186-194.

Nascimento, L. X., Araújo, R. T., Alvarez, L. D. G. (2015). Poluentes orgânicos emergentes: impactos e soluções para a saúde humana e o meio ambiente. *RECYT.* **24**: 28-34.

Oliveira, E. M. (2004). Transformações no mundo do trabalho, da revolução industrial aos nossos dias. *Caminhos de geografia.* **5**(11): 84-96.

Oliveira, J., Peruch, M. H., Gonçalves, S., Haas, P. (2016) Padrão hormonal feminino: menopausa e terapia de reposição. *RBAC,* **448**: 198-210.

Ouyang, J., Zhou, L., Liu, Z., Heng, J. Y., Chen, W. (2020). Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review. *Separation and Purification Technology.* **253**: 117536.

Padovan, R. N., Carvalho, L. S., de Souza Bergo, P. L., Xavier, C., Leitão, A., dos Santos Neto, Á. J., Azevedo, E. B. (2021). Degradation of hormones in tap water by heterogeneous solar TiO<sub>2</sub>-photocatalysis: Optimization, degradation products identification, and estrogenic activity removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* **9**(6): 106442.

Passos, O. P., Santos, A. B. D., Silva, J. R. F., Mota, S. B (2019). Action of two endocrine disrupters on the sexual differentiation of Nile tilapia. *Rev. Ciên. Agrônômicas.* **50**: 402-410.

- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Peixoto, C., Rocha, E. (2014a). Annual fluctuation of endocrine-disrupting compounds at the lower end of the Lima River, Portugal, and in adjacent coastal water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. **67**: 389-401.
- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Reis, M., Pardal, M. Â., Rocha, E. (2014b). Spatial and seasonal distribution of 17 endocrine disruptor compounds in an urban estuary (Mondego River, Portugal): evaluation of the estrogenic load of the area. *Environmental Monitoring and Assessment*. **186**: 3337-3350.
- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Reis, M., Pardal, M. Â., Rocha, E. (2015). Toxicological relevance of endocrine disruptors in the Tagus River estuary (Lisboa, Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment*. **187**: 1-16.
- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Reis, M., Pardal, M. Â., Rocha, E. (2016a). Pollution by endocrine disruptors in a southwest European temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment*. **188**. 1-13.
- Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Reis, M., Pardal, M. Â., Rocha, E. (2016b). Pollution by oestrogenic endocrine disruptors and b-sitosterol in a south-western European river (Mira, Portugal). *Environmental Monitoring and Assessment*. **188**: 1-15.
- Rasam, S., Azizi, K., Moraveji, M. K., Akbari, A., Soria-Verdugo, A (2022). Insights into the co-pyrolysis of olive stone, waste polyvinyl chloride and Spirulina microalgae blends through thermogravimetric analysis. *Algal Research*. **62**: 102635.
- Risoluti, R., Gullifa, G., Carcassi, E., Masotti, A., Materazzi, S. (2020). TGA/Chemometrics addressing innovative preparation strategies for functionalized carbon nanotubes. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. **10**(4): 351-355.
- Rovani, S. (2015). Preparo e caracterização de carvão e carvão ativado a partir de resíduos agroindustriais e aplicação na remoção de estrogênios. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 153 pp, Brasil.
- Rovani, S., Rodrigues, A. G., Medeiros, L. F., Cataluña, R., Lima, É. C., Fernandes, A. N. (2016). Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste-Preliminary study of 17b-estradiol removal from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **4**(2): 2128-2137.
- Santos, J. P. E., Corrêa, L. M., Fernandes, P. A. A., Bottrel, S. E. C., de Oliveira Pereira, R. (2021). Avaliação preliminar da remoção de atividade estrogênica de uma mistura de desreguladores endócrinos em água utilizando carvão ativado granular. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais*. **9**: 92-107.
- Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*. **9**: 775-802.
- Sales, P., Halpern, A., Cercato, C. (2018). **O essencial em endocrinologia**. Roca. Rio de Janeiro, Brasil.

Sanea, M. M. A., Gamal, M. (2022). Critical analytical review: Rare and recent applications of refractive index detector in HPLC chromatographic drug analysis. *Microchemical Journal*, **178**: 107339.

Shahbazi, Y., Malekinejad, H., Tajik, H. (2016). Determination of naturally occurring estrogenic hormones in cow's and river buffalo's meat by HPLC-FLD method. *Journal of food and drug analysis*. **24**: 457-463.

Sensoz, S., Demiral, İ., Gerçel, H. F. (2006). Olive bagasse (*Olea europea* L.) pyrolysis. *Bioresource Technology*. **97**(3): 429-436.

Sofiatti, J. R. O. (2018) Efeitos neuroendócrinos e comportamentais do hormônio estrogênio em Zebrafish. **Tese de Mestrado**, Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 69 pp., Brasil.

Souza, N. B. A. Bitencourt, D. D. S. L., da Rosa, G. S., de Almeida, A. R. F. 2021). Produção de carvão ativado a partir do resíduo da casca da acácia negra para adsorção de nimesulida. *Rev. da Jornada de Pós-graduação e Pesquisa*. **17**: 173-184.

Sych, N. V., Trofymenko, S. I., Poddubnaya, O. I., Tsyba, M. M., Sapsay, V. I., Klymchuk, D. O., Puziy, A. M. (2012). Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*. **261**: 75-82.

Teixeira, R. B., et al. (2017). Determinação de hormônios estrogênicos em esgoto bruto e efluente de uma estação descentralizada de tratamento por lodos ativados. *Revista Ambiente & Água*. **13**.

Torrellas, S. A., Ovejero, G., García-Lovera, R., Rodríguez, A., García, J. (2016). Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies. *Clean Techn Environ Policy*. **18**: 1085-1096.

Tuesta, J. L. D., de Almeida, F. V., Oliveira, J. R., Praça, P., Guerreiro, M. C., & Gomes, H. T. (2021). Kinetic insights on wet peroxide oxidation of caffeine using EDTA-functionalized low-cost catalysts prepared from compost generated in municipal solid waste treatment facilities. *Environmental Technology & Innovation*. **24**: 101984.

Tunucci, M. C. (2014). Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametaxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: Estudo cinético e termodinâmicos. **Tese de Mestrado**. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro preto, Brasil. 109 pp.

Vettorello, G., Brandt, V. V., Dallazen, M. C., Kuhn, D., Etgeton, H. P., Spellmeyer, J. G., Hoehne, L. (2017) Micropoluentes em água - o novo desafio emergente. *Caderno Pedagógico*. **14**(1): 72-83.

Vu, M. T., Chao, H. P., Van Trinh, T., Le, T. T., Lin, C. C., Tran, H. N. (2018). Removal of ammonium from groundwater using NaOH-treated activated carbon derived from corncob wastes: Batch and column experiments. *Journal of Cleaner Production*. **180**: 560-570.

Wang, J., Zhu, Y. (2017). Occurrence and risk assessment of estrogenic compounds in the East Lake,” *Environmental Toxicology and Pharmacology*. **52**: 69-76.

Westrup, J. L. (2020). Remoção de compostos desreguladores endócrinos (edc) empregando microfibras poliméricas obtidas por eletrofição. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

Wei, M., Marrakchi, F., Yuan, C., Cheng, X., Jiang, D., Zafar, F. F., Wang, S. (2022). Adsorption modeling, thermodynamics, and DFT simulation of tetracycline onto mesoporous and high-surface-area NaOH-activated macroalgae carbon. *Journal of Hazardous Materials*. **425**: 127887.

Wu, S. M., Tseng, Y. J., Chen, T. H. (2021). Maternal effect and dietary supplementation of estradiol-17 on female zebrafish (*Danio rerio*) affects the swimming behavior and stress-coping styles of its offspring. *Comparative Biochemistry and Physiology*. **252**: 109211.

You, J., Shi, Y., Li, J., Yang, X., Liu, Z., Zhu, W., Xiong, J. (2019) Rapid quantification of human urinary estrogens and estrogen metabolites by HPLC mass spectrometry. *Microchemical Journal*. **147**: 157-162.

Zdarta, J., Jankowska, K., Strybel, U., Marczak, Ł., Nguyen, L. N., Oleskiewicz-Popiel, P., Jesionowski, T. (2022) Bioremoval of estrogens by laccase immobilized onto polyacrylonitrile/polyethersulfone material: Effect of inhibitors and mediators, process characterization and catalytic pathways determination, *Journal of Hazardous Materials*. **432**: 128688.

Zhang, Z., Ren, N., Kannan, K., Nan, J., Liu, L., Ma, W., Li, Y. (2014). Occurrence of endocrine-disrupting phenols and estrogens in water and sediment of the Songhua River, Northeastern China. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **66**: 361-369.

Zhang, J., Gao, J., Chen, Y., Hao, X., Jin, X. (2017). Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. *Physics*. **7**: 1628-1633.

Zhu, H., Chen, S., Duan, H., He, J., Luo, Y. (2023). Removal of anionic and cationic dyes using porous chitosan/carboxymethyl cellulose-PEG hydrogels: Optimization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. **231**: 123213.

## **Apêndice A – Conferências científicas**

Este trabalho possibilitou a produção de alguns resumos, posters e apresentações orais, que estão apresentados a seguir.

Apresentação em Poster na 3<sup>rd</sup> AGChem – 3<sup>rd</sup> Advances in Green Chemistry Conference. Setembro de 2022 (Poznan, Polónia).



## Removal of estrogens from water using activated carbon obtained from olive stones

E.C. Milanli<sup>1,2,3</sup>, M.L. Menezes<sup>1</sup>, J.L. Díaz de Tuesta<sup>4</sup>, P. M. Brito<sup>1,2</sup>, A.E. Ribeiro<sup>1,2</sup>, A. M. Quelroz<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

<sup>2</sup>Laboratório para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

<sup>3</sup>Federal University of Technology of Paraná (UTFPR-AP), 86812-460 Apucarana, PR, Brazil

<sup>4</sup>Department of Chemical and Environmental Technology, ESCET, Rey Juan Carlos University, Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Spain

E-mail: aribeiro@ipb.pt

Micropollutants are natural or synthetic substances that are continuously released to aquatic environments that, even present at very low concentrations, such as µg/L or ng/L, can present adverse effects to the environment [1]. Micropollutants include a huge range of compounds such as pharmaceuticals, hormones, cosmetics, disinfectants, pesticides, among others [2]. Estrogens are hormones that can be found naturally in fish, reptiles, birds, and mammals. The main therapeutic molecules of estrogens are 17β-Estradiol, estril and synthetic 17α-Ethinylestradiol normally used as contraceptives [3]. When present in water bodies, they can represent an environmental and health problem since traditional sewage and drinking water treatment plants are not able to remove or degrade this pharmaceutical compounds. This work will present some experimental studies for the removal of estrogens by adsorption using biomass-based materials, namely different types of activated carbon, obtained using olive stones.

Five different activated carbon materials were obtained from olive stones, namely the original granulated olive stones, chemical activation with acid or base, carbonization and pyrolysis. Then the main physicochemical properties for removal by adsorption were measured, such as the surface area, pore-volume, FTIR analysis and pH<sub>ic</sub>. In some, few published works, it can be observed that some adsorbents prepared from biomass materials own high adsorptive abilities to remove several micropollutants. Activated carbon obtained from olive stones can present a superficial area from 500 to 1200 m<sup>2</sup>/g depending on the type of activation and values such as temperature, pyrolysis time and atmosphere (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, air, and steam) in addition to the type of alkaline (KOH, NaOH) or acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl and HNO<sub>3</sub>) chemical activation agent. The use of olive stones is a promising and inexpensive source for the production of adsorbent materials with the potential to adsorb estrogen molecules from aqueous matrices.

### Funding acknowledgement

The authors are grateful to the Foundation for Science and Technology (FCT, Portugal) for financial support through national funds FCT/MCTES (PIDDAC) to CIMO (UIDB/00690/2020 and UIDP/00690/2020) and SusTEC (LA/P/0007/2021). J.L. Díaz De Tuesta acknowledges the financial support of "Comunidad de Madrid" (Spain) for the individual research grant 2020-T2/AMB-19836.

### References:

- [1] P. Bhatt, G. Bhandari, M. Bilal. J Environ. Chem. Eng., 10(4), (2022) p. 107598.
- [2] M. Gavrilescu, K. Demnerova, J. Aomand, F. Fava, New Biotechnol., 32(1), (2015) p. 147
- [3] N. Foureaux, Instituto Politécnico de Bragança, Master Dissertation, (2021).



## Certificate of attendance

**Eduardo C. Milani**

Has participated in the 3<sup>rd</sup> Advances in Green Chemistry Conference (AGChem2022), and has presented a poster presentation entitled „**Removal of estrogens from water using activated carbon obtained from olive stones**”.

Poznan, Poland  
26<sup>th</sup> – 30<sup>th</sup> September 2022

**PROF. MARCIN SMIGLAK**  
Conference Chair

**Biomass-based materials for estrogens adsorption from water:  
production methods and their characterization**

**Eduardo C. Milani<sup>1,2,3,\*</sup>, Maraisa L. Menezes<sup>3</sup>, Jose L. Diaz de Tuesta<sup>1,2,4</sup>, António E. Ribeiro<sup>1,2</sup>, Paulo Brito<sup>1,2</sup>, Ana Queiroz<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

<sup>2</sup>Laboratório para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

<sup>3</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-AP), 86012-460 Apucarana, PR, Brasil

<sup>4</sup>Department of Chemical and Environmental Technology, ESCET, Rey Juan Carlos University, Tulipán s/n, 28903 Móstoles, Spain  
[\\*eduardomilani@gmail.com](mailto:*eduardomilani@gmail.com)

Activated carbons (ACs) are low-cost carbonaceous materials with a high surface area ranging from 500 to 3000 m<sup>2</sup>/g. ACs are produced by pyrolysis that consists of the combustion of organic matter above 500 °C in the absence of oxygen, to have the breaking of carbonic bonds and formation of porosity in the material. ACs are also undergo an activation process in order to increase its adsorption performance. Activation can be performed only by physical treatment, in which the organic material is thermal treated with an atmosphere of air, CO<sub>2</sub> and water vapor, or also by applying some chemical treatments using generally, strong acids, chloride salts or strong bases [1, 2]. As carbon source for ACs preparation, many precursors have been tested, mainly biomass wastes (olive stones, rice husk, coconut shell, among others) [2]. According to the Instituto Nacional de Estatística (INE), in 2021 Portugal produced more than 1.3 million tons of olives and it is estimated that more than 500,000 tons of residues were generated per year [3]. This work aims to investigate different production methods of ACs from olive stones change and their effects on the characteristics of the resultant adsorbents.

From the olive stone, five different materials were produced, namely (i) powdered olive stone, (ii) pyrolyzed at 800°C for 1h, with a heating rate of 10°C/min with N<sub>2</sub> flow of 20 cm<sup>3</sup>/min, (iii) carbonized at 500°C for 1.5h with a heating rate of 10°C/min in a sealed crucible, (iv) chemical activated using acid phosphoric acid and (v) chemical activated with sodium hydroxide. The carbonization yield was determined, as well as the main physicochemical properties of ACs, such as the particle size frequency distribution of powdered raw-material, FTIR analysis and pH at point of zero charge.

The olive stone, after milling, had a predominant diameter of 188 µm, representing an average Sauter diameter of 162.4 µm. The moisture was 12.13% ± 0.08 and the ash content was 1.09% ± 0.08. The carbon production method significantly influences the carbonization yield, acid activation was the method that allowed the highest yield (57.45%). The adsorbent's production method also has a significant impact on the adsorbents' p*H*<sub>PZC</sub>, which is shown by the fact that the acid activation provides the material with the lowest p*H*<sub>PZC</sub> (3.84).

The olive stone raw-material shows an important potential to be used on the production of activated carbons with high carbonization yields. Surface area, pore size, thermogravimetric analysis, and adsorption performance assays are under study.

**Acknowledgments**

The authors are grateful to the Foundation for Science and Technology (FCT, Portugal) for financial support through national funds FCT/MCTES (PIDDAC) to CIMO (UIDB/00690/2020 and UIDP/00690/2020) and SusTEC (LA/P/0007/2021). J.L. Diaz De Tuesta acknowledges the financial support of "Comunidad de Madrid" (Spain) for the individual research grant 2020-T2/AMB-19836.

**References**

- [1] M. Gayathiri et al., *Chemosphere*, 294 (2022) 133764.
- [2] S. Rovani, PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- [3] Instituto Nacional de Estatística, <https://www.ine.pt/>. Accessed September 2022.

CONGRESO INTERNACIONAL XXVI ENCONTRO GALEGO  
PORTUGUÉS DE QUÍMICA  
XXVIth GALICIAN-PORTUGUESE INTERNATIONAL CONFERENCE  
ON CHEMISTRY

Santiago de Compostela a, 18 de noviembre de 2022

El Colegio Oficial de Químicos de Galicia certifica que, *Eduardo Candido Milani*, ha participado en el *XXVI Encontro Galego Portugués de Química* celebrado en la Facultad de Química de la Universidade de Santiago de Compostela (España), del 16 al 18 de noviembre de 2022, y ha presentado la siguiente comunicación en formato "Oral":

The Colegio Oficial de Químicos de Galicia certifies that *Eduardo Candido Milani* participated that the *XXVIth Galician-Portuguese International Conference On Chemistry*, held at the Faculty of Chemistry of the University of Santiago de Compostela (Spain), from November 16 to 18, 2022. And, that the communication indicated below was presented as "Oral"

**Biomass-based materials for estrogens adsorption from water: production methods and their characterization**

**Autores/Authors:** Eduardo C. Milani, Ana M. Queiroz, Marisa L. Menezes, António E. Ribeiro, Jose L. Diaz de Tuesta, Paulo M. Brito



colegio Oficial de  
químicos de Galicia



ASOCIACIÓN DE  
QUÍMICOS DE GALICIA



SOCIEDADE  
PORTUGUESA  
DE QUÍMICA

Comisión Organizadora



# Apresentação oral VII EJI – Encontro de Jovens Investigadores. Novembro de 2022 (Bragança, Portugal)

## Remoção de estrogénios de matrizes aquosas utilizando materiais adsorventes de carvão ativado de caroço de azeitona

Eduardo C. Milani<sup>1,2</sup>; Maraisa L. Menezes<sup>2</sup>; Jose L. Diaz de Tuesta<sup>3</sup>; António E. Ribeiro<sup>1</sup>; Paulo Brito<sup>1</sup>; Ana Queiroz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico de Bragança, Portugal; <sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil; <sup>3</sup>Universidade Rey Juan Carlos, Espanha.

\*[amqueiroz@ipb.pt](mailto:amqueiroz@ipb.pt)

### Resumo

Micropoluentes são substâncias que estão a ser continuamente liberadas para o meio ambiente, apresentando efeitos adversos à fauna e flora, mesmo que estejam presentes em concentrações muito baixas (traços). Os estrogénios podem representar um problema ambiental e de saúde, uma vez que as estações tradicionais de tratamento de águas residuais e de água potável não são capazes de remover ou degradar esses compostos farmacêuticos, e assim tratamentos adicionais são necessários, como processos avançados de oxidação ou adsorção. Os carvões ativados (ACs) são materiais carbonáceos de baixo custo usados para processos de adsorção. Este trabalho tem como objetivo produzir ACs a partir do caroço de azeitona e avaliar a remoção de estrogénios por adsorção em meio aquoso. A partir do caroço de azeitona foram produzidos cinco materiais diferentes, nomeadamente (i) caroço de azeitona em pó, (ii) ativado fisicamente a 800°C (iii) carbonizado a 500°C, (iv) ativado quimicamente com ácido fosfórico e (v) quimicamente ativado com hidróxido de sódio. Foi medido o pH no ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>) dos materiais carbonáceos. Observou-se que o método de produção dos adsorventes influencia o pH<sub>PZC</sub>, a área superficial dos adsorventes e a remoção dos estrogénios (estriol, estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol), sendo mais expressivo para a ativação ácida com o menor pH<sub>PZC</sub> (3,84), área de 590,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e remoção de 74,6%. Deste modo, o caroço de azeitona apresenta potencial para a produção de ACs com alta área superficial usados na remoção de estrogénios (estrona, 17β-estradiol e 17α-etinilestradiol) de água.

**Palavras-chave:** Resíduos de azeitona; micropoluentes; hormonas; adsorção.

**Financiamento:** Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pelo apoio financeiro através dos fundos nacionais FCT/MCTES (PIDDAC) ao CIMO (UIDB/00690/2020, UIDP/00690/2020 e EXPL2021/CIMO\_05-REMPHARM e SusTEC (LA/P/ 0007/2021). J.L. Diaz de Tuesta agradece o apoio financeiro da "Comunidade de Madrid" (Espanha) para a bolsa individual de pesquisa 2020-T2/AMB-19836.

## Removal of estrogens from water using activated carbon adsorbent materials from olive stones

Eduardo C. Milani<sup>1,2</sup>; Maraisa L. Menezes<sup>2</sup>; Jose L. Diaz de Tuesta<sup>3</sup>; António E. Ribeiro<sup>1</sup>; Paulo Brito<sup>1</sup>; Ana Queiroz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico de Bragança, Portugal; <sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brazil; <sup>3</sup>Universidade Rey Juan Carlos, Spain.

\*[amqueiroz@ipb.pt](mailto:amqueiroz@ipb.pt)

### Abstract

Micropollutants are substances that are continuously released to environment presenting several adverse effects to fauna and flora, even when present at very low concentrations (trace levels). The estrogens can represent an environmental and health problem since traditional sewage and drinking water treatment plants are not able to remove or degrade these pharmaceutical compounds and additional treatments are required, such as advanced oxidation processes or adsorption. Activated carbons (ACs) are known as low-cost carbonaceous materials used for adsorption processes. This work aims to produce ACs from olive stone and to evaluate them for the removal of estrogens by adsorption from water. From the olive stone residues, five different materials were produced, namely (i) powdered olive stone, (ii) physical activated at 800°C (iii) carbonized at 500°C, (iv) chemical activated using phosphoric acid and (v) chemical activated with sodium hydroxide. The pH at point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) of the carbonaceous materials was measured. It can be concluded that the adsorbent production method influences pH<sub>PZC</sub>, surface area of adsorbents and removal efficiency of studied estrogens (estriol, estrone, 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol), being more expressive for acid activation with the lowest pH<sub>PZC</sub> (3.84), area of 590.5 m<sup>2</sup>/g and a removal efficiency of 74.6%. Hence, olive stones exhibit potential for the production of ACs with high surface used to remove estrogens (estrona, 17β-estradiol and 17α-etinilestradiol) from water.

**Keywords:** Olive residues; micropollutants; hormones; adsorption.

**Funding:** The authors are grateful to the Foundation for Science and Technology (FCT, Portugal) for financial support through national funds FCT/MCTES (PIDDAC) to CIMO (UIDB/00690/2020, UIDP/00690/2020 and EXPL2021/CIMO\_05-REMPHARM and SusTEC (LA/P/0007/2021). J.L. Diaz de Tuesta acknowledges the financial support of "Comunidad de Madrid" (Spain) for the individual research grant 2020-T2/AMB-19836.



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA



VII encontro de jovens investigadores  
I Encontro Consórcio Montanha para o  
Conhecimento de Jovens Investigadores  
- STEAM

## Certificado

Certifica-se que o trabalho **Remoção de estrogénios de matrizes aquosas utilizando materiais adsorventes de carvão ativado de caroço de azeitona** foi apresentado por **Eduardo Candido Milani, Maraisa L. Menezes, Jose L. Diaz de Tuesta, António Ribeiro, Paulo Brito, Ana Queiroz** no **EJI Investigação STEAM**, que teve lugar na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, no dia 24 de novembro de 2022.

  
Tiago Barbosa  
Presidente da Comissão Científica

  
Orlando Isidoro Afonso Rodrigues  
Presidente do Instituto Politécnico de Bragança



Apresentação oral em 12º Encontro Nacional de Cromatografia . Dezembro de 2022 (Aveiro, Portugal).



## OC15 Removal of estrogens from water using activated carbon from olive stone

Milani EC,<sup>1,2,3</sup> Menezes ML,<sup>4</sup> Tuetsa JLD,<sup>1,3,4</sup> Ribeiro AE,<sup>1,3</sup> Brito P,<sup>1,3</sup> Queiroz A<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigação de Montanha (CIAM), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal  
<sup>2</sup>Laboratório para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha, Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal

<sup>3</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-AP), 86812-400 Apucarana, PR, Brazil

<sup>4</sup>Department of Chemical and Environmental Technology, ESCET, Rey Juan Carlos University, Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Spain

Email: eduriqueerick@gmail.com

Micropollutants are substances that are continuously released to environments and can present adverse effects to the environment, even when present at very low concentrations (trace levels). Among these compounds are the estrogens pharmaceutical drugs, since traditional sewage and drinking water treatment plants are not able to remove or degrade them<sup>1,2</sup>. Thus, new and more efficient treatments are required, such advanced oxidation processes or adsorption.

Activated carbons (ACs) are known as low-cost carbonaceous materials used for removal of pollutants using adsorption processes<sup>3,4</sup>. This work aims to produce ACs from olive stone and to evaluate the simultaneous removal of four different estrogens by adsorption with the produced materials.

From the olive stone by product generated in the olive oil extraction, five different materials were produced, namely (i) powdered olive stone, (ii) physical activated at 800°C (iii) carbonized at 500°C, (iv) chemical activated using phosphoric acid and (v) chemical activated with sodium hydroxide. The carbonization yield was calculated and the pH at point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>) of the carbonaceous materials determined. The simultaneous quantification of estriol, estrone, 17β-estradiol and 17α-ethinylestradiol in aqueous solution was performed by high performance liquid chromatography with diode array detector (HPLC-DAD). The highest carbonization yield (37.3%) was observed using acid activation. The adsorbents production method also influences the pH<sub>PZC</sub> of the adsorbents, being more expressive by the acid activation with the lowest pH<sub>PZC</sub> (3.84). The olive stone raw-material shows an important potential to be used on the production of activated carbons with high carbonization yields.

**Acknowledgments:** The authors are grateful to the Foundation for Science and Technology (FCT, Portugal) for financial support through national funds FCT/MCTES (PIDDAC) to CIAM (UIDB/00690/2020, UIDP/00690/2020 and EXPL2021/CIAM\_05-REMPHARM) and SufTEC (LA/P/0007/2021). J.L. Diaz De Tuetsa acknowledges the financial support of "Comunidad de Madrid" (Spain) for the individual research grant 2020-T2/AMB-19836.

### References

1. P. Bhatt, G. Bhandari, M. Bilel, *J Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107598.
2. M. Gavrilasou, K. Demnatorova, J. Aamand, F. Fava, *New Biotechnol.* 32 (2015) 147-156.
3. F. Fadzil, Z. Mokhtar, N. Ibrahim, *Materis Today: Proceedings.* 37 (2022) 1108-1115.
4. M. A. Al-Ghouti, A. O. Saeed, *Environ. Tech. Innov.* 16 (2019) 100488.

12º ENCONTRO NACIONAL   
**CROMATOGRAFIA**

6 › 8 dez'22 Aveiro | Portugal

## Communication Certificate

This is to certify that

**Eduardo Candido Milani**

presented the Comunicação Oral entitled

**Removal of estrogens from water using activated carbon from olive stone** at the 12º Encontro Nacional de Cromatografia - XIV WARPA - in Aveiro, from 6th to 8th December 2022.

**The Organizing Committee**

*Silvia M. Rocha*



Apresentação em poster no 8th Portuguese Young Chemists Meeting. Maio de 2023 (Vila Real, Portugal).



### VALORIZATION OF OLIVICULTURE RESIDUES FOR THE REMOVAL OF ESTROGENS FROM WATER

Eduardo C. Milani<sup>1,2,3\*</sup>, Maratza L. Menezes<sup>3</sup>, Jose L. Diaz de Tuesta<sup>4</sup>, Ana Queiroz<sup>1,2</sup>, Antonio E. Ribeiro<sup>1,2</sup>, Paulo Brito<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigação de Montanha (CIMO), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal, <sup>2</sup>Laboratório para a Sustentabilidade e Tecnologia em Regiões de Montanha (SusTEC), Instituto Politécnico de Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-253 Bragança, Portugal, <sup>3</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR-AP), 86812-460 Apucarana, PR, Brasil, <sup>4</sup>Department of Chemical and Environmental Technology, ESCET, Rey Juan Carlos University, Tulipán s/n, 28933 Móstoles, Spain. \*[eduardoqueroz@ipb.pt](mailto:eduardoqueroz@ipb.pt)

Estrogens belong to the class of water micropollutants named as endocrine disrupting chemicals and are considered persistent substances in the environment. Estrogens are a type of hormones that are continuously released to environment presenting several undesirable effects on aquatic species and human health even when present at very low concentrations (trace levels) [1, 2]. Additionally, it is known that traditional sewage and drinking water treatment plants are not able to remove or degrade these compounds and additional treatments are required [3, 4]. Currently, there is an effort to produce bio-based adsorbents that are able to remove efficiently a wide range of micropollutants from water [5]. With the present work we will present an extensive set of experimental results that presents the valorization of olive stones residues to prepare activated carbons to be used as adsorbent for the removal of estrogens (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2) and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) by adsorption from water. Five different adsorbents were produced, namely powdered olive stone (OS), physical activated at 800°C (CF), carbonized at 500°C (CC), chemical activated using phosphoric acid (CA) and chemical activated with sodium hydroxide (CB). The carbonization yield was calculated and the pH at point of zero charge (pH<sub>PZC</sub>), BET surface area (S<sub>BET</sub>) of the carbonaceous materials were determined (see Table 1). The simultaneous removal of the three estrogens (E1, E2 and EE2) from water was evaluated for all the five prepared adsorbents. For the adsorbent with the best removal performance, a kinetic study was also carried out. The obtained results show that olive stones exhibit potential for the production of ACs with high surfaces used to remove estrogens from water.

Table 1: Surface properties and estrogen removal in olive stone adsorbents.

Adsorbent	Yield (%)	pH <sub>PZC</sub>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Total estrogen removal (%)
OS	-	5.43	4	24.2
CF	23.0	8.64	14	24.9
CC	26.9	8.46	67	51.2
CA	57.5	3.84	590	96.4
CB	33.9	8.92	27	36.6

#### References

- [1] P. Bhatt et al., *J Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107598.
- [2] Daniela Guerrero-Galdin et al., *Water* 15 (2023) 353.
- [3] M. Gavrilescu et al., *New Biotechnol.* 32 (2015) 147.
- [4] F. Faldut et al., *Materials Today: Proceedings* 57 (2022) 1108.
- [5] Jose L. Diaz de Tuesta et al., *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105004.

#### Acknowledgments

The authors are grateful to the Foundation for Science and Technology (FCT, Portugal) for financial support through national funds FCT/MCTES (PIDDAC) to CIMO (UIDB/00690/2020 and UIDP/00690/2020) and SusTEC (LA/P/0007/2021). J.L. Diaz De Tuesta acknowledges the financial support of "Comunidad de Madrid" (Spain) for the individual research grant 2020-T2/AMB-19836.

8<sup>th</sup> Portuguese Young Chemists Meeting (PYChem)

## Certificado de comunicação

Certifica-se que o(a) Senhor(a)

**Eduardo Candido Milani**

apresentou o/a Comunicação em Painel intitulada

VALORIZATION OF OLIVICULTURE RESIDUES FOR THE REMOVAL OF ESTROGENS FROM WATER

no/a 8th Portuguese Young Chemists Meeting - na UTAD, Vila Real, de 17 a 19 maio 2023

A Comissão Organizadora