

# Remoção de estrogénios por adsorção: Produção de adsorventes a partir de resíduos de cortiça e estudo cinético

Bruno Exposto <sup>a,b,\*</sup>, A. Ribeiro <sup>a,b</sup>, P. Brito <sup>a,b</sup>, A. Queiroz <sup>a,b</sup>

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

\* E-mail: a47382@alunos.ipb.pt

## Introdução

Estrogénios são hormonas sexuais responsáveis pelo desenvolvimento das características sexuais secundárias femininas. Estes podem ser naturalmente produzidos pelo organismo através das glândulas suprarrenais e gónadas, ou sintetizadas e utilizadas em contraceptivos [1]. O principal estrogénio natural é o 17β-estradiol (E2), responsável pela manutenção do ciclo menstrual, sendo a estrona (E1) o seu principal produto metabólico. Já o 17α-etinilestradiol é o principal estrogénio sintético. A estrutura química dos estrogénios está presente na Figura 1.

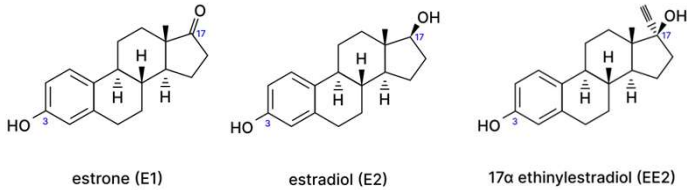


Figura 1. Estrutura química dos estrogénios em estudo [2]

Como poluentes, os estrogénios são disruptores endócrinos, ou seja, substâncias com a capacidade de desregular o normal equilíbrio do sistema endócrino em humanos e animais, com diversos efeitos adversos presentes na Figura 2.

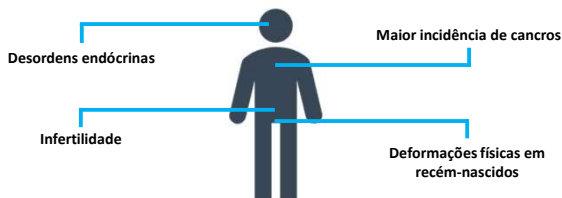


Figura 2. Efeitos adversos da exposição de estrogénio no ser humano [3]

A adsorção foi identificada como um dos processos mais eficazes e promissores na remoção de poluentes presentes em meios aquosos, podendo ainda potenciar a valorização de resíduos agroindustriais como materiais adsorventes [4].

## Metodologia

Neste trabalho, resíduos de cortiça apenas pulverizada e cortiça carbonizada a 550°C por 1 h foram utilizados a remoção dos estrogénio E1, E2 e EE2 presentes numa única solução aquosa em ensaios de batelada pelo procedimento experimental presente na Figura 3.



Figura 3. Planeamento dos ensaios de cinética para a adsorção dos estrogénios

Os modelos cinéticos estudados foram o modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PFO), Pseudo-Segunda Ordem (PSO), Elovich e Difusão-Intrapartícula, enquanto que a equação de Arrhenius foi utilizada para o cálculo da energia de ativação, com as equações presentes posteriormente:

Pseudo-Primeira Ordem (PFO):  $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$                       Elovich:  $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$

Pseudo-Segunda Ordem (PSO):  $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$                       Difusão Intrapartícula:  $q_t = k_{1D} t^{0.5} + x_t$

Equação de Arrhenius:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

## Caracterização dos adsorventes

Diferentes propriedades dos materiais adsorventes foram analisadas, com os seus resultados presentes na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos adsorventes de cortiça

Propriedades	Cortiça pulverizada (CiN)	Cortiça carbonizada (CC)
Humidade (%)	3,38	—
Rendimento (%)	—	15,81
pH PZC	5,38	9,79
Q <sub>s</sub> (μmol/g)	1424,12	29,33
Q <sub>b</sub> (μmol/g)	115,46	411,25

Os resultados da caracterização (Tabela 1) permitem concluir que a cortiça possui um baixo teor de humidade, sendo desnecessário uma etapa adicional para a sua secagem. O rendimento da carbonização foi de 15,81% e resultou num aumento do valor PZC e do número de grupos básicos, enquanto que diminui o número de grupos ácidos na superfície da cortiça.

## Estudo cinético

Os modelos de cinética estudados foram o modelo de Pseudo-Primeira Ordem (PFO), Pseudo-Segunda Ordem (PSO), Elovich e Difusão-Intrapartícula a T = 25°C, com os resultados do melhor modelo para o CiN e CC presentes na Figura 4.

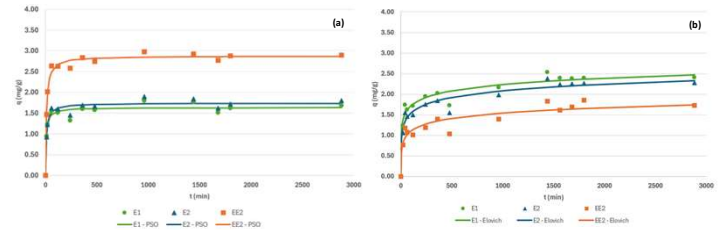


Figura 4. Estudo cinético para a cortiça pulverizada (a) e carbonizada (b)

Os resultados da cinética (Figura 4) permitem concluir que o melhor modelo cinético foi o PSO para CiN e o Elovich para CC. Apesar de se verificar uma diminuição da remoção de EE2 e um aumento na remoção de E1 e E2 com a carbonização, o valor de q total não variou significativamente, sendo 6,04 mg/g para CiN e 6,10 mg/g para CC. O tempo de equilíbrio também aumentou com a carbonização de 6 h para 1 dia. Por esse motivo, CiN foi selecionado como o melhor adsorvente dos dois estudos.

## Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi estudado repetindo os ensaios cinéticos a T = 35°C e T = 45°C para o adsorbente CiN até atingir o seu tempo de equilíbrio (6 h), com os resultados presentes na Figura 5.

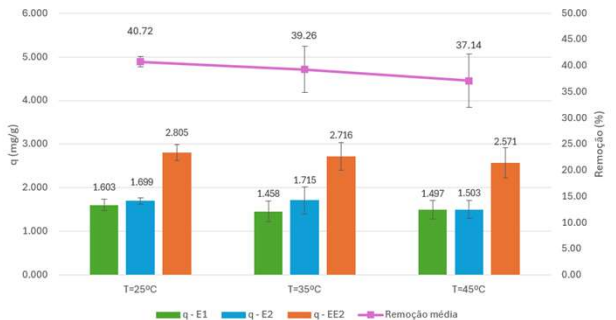


Figura 5. Efeito da temperatura da remoção de estrogénio para a cortiça pulverizada

A variação da temperatura (Figura 5) permite concluir que, apesar de se verificar uma diminuição da capacidade de adsorção, esta não é estatisticamente significativa, considerando-se constante no intervalo entre 25°C a 45°C.

Recorrendo à equação de Arrhenius, foi possível determinar a energia de ativação pela variação da constante cinética do modelo PSO em relação à temperatura, com os resultados presentes na Tabela 2.

Tabela 2. Energia de ativação na adsorção de cada estrogénio

Energia de ativação	Estrona (E1)	Estradiol (E2)	Etinilestradiol (EE2)
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	154,72	116,88	143,57

A energia de ativação (Tabela 2) permite concluir que esta é superior para o estrogénio E1, seguido do EE2 e E2.

## Conclusão



### Cortiça pulverizada (CiN)

- Maior adsorção do estrogénio sintético (EE2)
- Tempo de equilíbrio mais rápido (6 h)
- Temperatura não afeta a adsorção

### Cortiça carbonizada (CC)

- Maior adsorção dos estrogénios naturais (E1 e E2)
- Tempo de equilíbrio mais longo (1 dia)

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT, Portugal) pelo suporte financeiro através dos fundos nacionais FCT/MCTES (PIDDAC) para o CIMO (UIDB/00690/2020 e UIDP/00690/2020) e para o SusTEC (LA/P/0007/2021).

## Referências

[1] J. Holst, O. Soldin, T. Guo, S. Soldin; Et al., *Clinics in Laboratory Medicine*, 2004, **24**, 105-118.  
 [2] W. Vieira, M. Farias, M. Spaloni, M. Silva, M. Vieira, *Environmental Chemistry Letters*, 2020, **18**, 1113-1143.  
 [3] E. Diamanti-Kandarakis, J. Bourguignon, L. Giudice, R. Hauser, G. Prins, A. Soto, R. Zoeller, A. Gore, *Endocrine Reviews*, 2009, **30**, 293-342.  
 [4] J. Ouyang, L. Zhou, Z. Liu, J. Heng, W. Chen, *Separation and Purification Technology*, 2020, **253**, 117536.