

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA**



BRUNO BARBOZA CUNHA

**Interações entre interferentes endócrinos e amostras de
sedimento, turfa e espécies de plantas**

ARARAQUARA-SP



2012

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CAMPUS DE ARARAQUARA**

BRUNO BARBOZA CUNHA

**Interações entre interferentes endócrinos e amostras de
sedimento, turfa e espécies de plantas**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” – UNESP, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor
em Química.

**Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa
ARARAQUARA-SP
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA

| | |
|-------|--|
| C972i | <p>Cunha, Bruno Barboza Interações entre interferentes endócrinos e sedimento, turfa e espécies de plantas / Bruno Barboza Cunha. – Araraquara : [s.n], 2012 88 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: André Henrique Rosa</p> <p>1. Química analítica. 2. Interferentes endócrinos. 3. Turfa. 4. Fitorremediação. 5. Remoção. I. Título.</p> |
|-------|--|

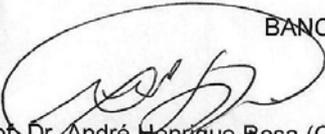
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

BRUNO BARBOZA CUNHA

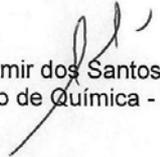
Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 13 de julho de 2012.

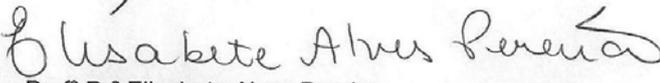
BANCA EXAMINADORA



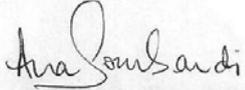
Prof. Dr. André Henrique Rosa (Orientador)
Campus Experimental de Sorocaba– UNESP, Sorocaba - SP



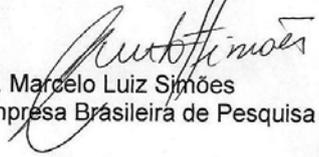
Dr. Ademir dos Santos
Instituto de Química - UNESP, Araraquara - SP



Prof.ª Dr.ª Elisabete Alves Pereira
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, Sorocaba - SP



Prof.ª Dr.ª Ana Teresa Lombardi
Centro de Ciências Biológicas e da Saúde – UFSCAR, São Carlos - SP



Dr. Marcelo Luiz Simões
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, São Carlos - SP

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Dados Pessoais

Nome: Bruno Barboza Cunha

Nome em citações bibliográficas: Cunha, B. B.

E-mail: brunocunha@iq.unesp.br

Formação Acadêmica/Titulação

- 2008 - atual** Doutorado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
UNESP, Instituto de Química, Araraquara, São Paulo, Brasil
Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa
- 2006 - 2008** Mestrado em Química.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
Título da dissertação: Avaliação de turfas tropicas como meio
em potencial para biorremediação de vanádio. Orientadora:
Prof^a. Dr^a. Iramaia Corrêa Bellin
- 2002 - 2005** Graduação em Química Bacharelado.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
Título da Monografia: Análise de BTEX em Água Produzida, por
Purge And Trap e GC-PID/FID
Orientador: Prof. Dr. Haroldo Silveira Dórea

Formação complementar

- 2010 - 2010** Curso de curta duração em Geoquímica Orgânica Ambiental.
Encontro Nacional de Química Ambiental, ENQAMB, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em I Workshop de Química Ambiental.
Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristóvão, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Poluentes Orgânicos Persistentes.
Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói, Brasil

Atuação profissional

- 01/2007 – 12/2007** Professor de Química do Ensino Médio no Colégio Didático
(Aracaju-SE).

03/2007 – 11/2008 Professor Substituto de Química Geral e Analítica no Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe (São Cristóvão-SE)

Prêmios e títulos

2010 Co-autor do trabalho “Characterization of the interactions between aquatic humic substances from Tropical rivers and endocrine disruptors, using ultrafiltration procedure and GC/MS”, premiado entre os 10 melhores concorridos à Travel Bursary no XV International Meeting of the International Humic Substances Society - (Tenerife-Espanha).

Produção bibliográfica

Artigos completos em periódicos (submetidos)

1. Cunha, B. B.; Botero, W. G.; Oliveira, L. C.; Fracacio, R.; Fraceto, L. F.; Rosa, A. H. Tropical peat: a potential alternative for removal of endocrine disruptors in aquatic systems. (SUBMETIDO 2012)
2. Gattullo, C. E.; Cunha, B. B.; Loffredo, E.; Senesi, N.; Rosa, A. H. Phytoremediation of bisphenol A, linuron and 17 α -ethynylestradiol from NOM-enriched water and freshwaters. (SUBMETIDO 2012)

Artigos completos em periódicos

1. Cunha, Bruno B.; Botero, Wander Gustavo; Oliveira, Luciana Camargo; Carlos, Viviane M.; Pompeo, Marcelo L. M.; Fraceto, Leonardo F.; Rosa, A. H. Kinetics and Adsorption Isotherms of Bisphenol A, Estrone, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinylestradiol in Tropical Sediment Samples. *Water, Air and Soil Pollution*, v.223, p.329 - 336, 2011 (APÊNDICE A).
2. Botero, W. G.; Oliveira, L. C.; Cunha, B. B.; Oliveira, L. K.; Goveia D.; Rocha, J. C.; Fraceto, L. F.; Rosa A. H. Characterization of the Interactions between Endocrine Disruptors and Aquatic Humic Substances from Tropical Rivers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.22, p.1103 - 1110, 2011 (APÊNDICE B).
3. Dorea, H. S., Bispo, J. R., Aragao, K. A., Cunha, B. B., Navickiene, S., Alves, J. P. H., Romão, L. P. C., Garcia, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, v.85, p.234 - 238, 2007.
4. Cunha, B. B., Navickiene, S., Dórea, H. S. Determinação de BTEX em Água Produzida por Cromatografia Gasosa. *Caderno do Estudante*, v.4, p.209 - 217, 2005.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. Cunha, B. B., Melo, C. A., Oliveira, L. K., Fracácio, R., Botero, W. G., Oliveira, L. C., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Avaliação da Cinética de Sorção de Interferentes Endócrinos por Turfas Tropicais In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2011, Aracaju-SE.
2. Oliveira, L. K., Melo, C. A., Cunha, B. B., Goveia D., Tonello, P., Fraceto, L. F., Hernández, M. A. A., Rosa A. H. Capacidade de Complexação de Substâncias Húmicas Aquáticas por Íons Arsênio(V) In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2011, Aracaju-SE.
3. Melo, C. A., Oliveira, L. K., Cunha, B. B., Goveia D., Ribeiro, A. I., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Avaliação da Interação entre Turfas Tropicais e Micronutrientes Essenciais Visando Possíveis Aplicações na Agricultura In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2011, Aracaju-SE.
4. Cunha, B. B., Gattullo, C. E., Loffredo, E., Rosa A. H. Phytoremediation of Three Endocrine Disruptors in Natural and Non-Enriched Waters In: IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2011, Aracaju-SE.
5. Cunha, B. B., Scheidl, K. A., Pitta, J. A. B., Dian, L. A., Oliveira, L. K., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Sorption of Ni, Cd and Zn ions by Tropical peat: influence of pH, time and concentration of metal species In: 11th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 2011, Florença, Itália.
6. Botero, W. G., Oliveira, L. C., Cunha, B. B., Goveia D., Rocha, J. C., Dias-Filho, N. L., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Characterization of the interactions between aquatic humic substances from Tropical rivers and endocrine disruptors, using an ultrafiltration procedure and gas chromatography - mass spectrometry In: XV Meeting of the International Humic Substances Society, 2010, Tenerife, Espanha.
7. Cunha, B. B., Botero, W. G., Oliveira, L. C., Leite, G. C., Goveia D., Carlos, V. M., Pompeo, M. L. M., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Sorption of Endocrine Disruptors by Humic Substances from Sediment Samples collected on Guarapiranga Reservoir, São Paulo State-Brazil In: XV International Meeting of the International Humic Substances Society, 2010, Tenerife, Espanha.
8. Goveia D., Lobo, F. A., Cunha, B. B., Fraceto, L. F., Moraes, L. C., Guandique, M. E. G., Rosa A. H. Caracterização de espécies metálicas em hidrocolóides húmicos utilizando troca de metais "on-line" e ultrafiltração com fluxo tangencial. In: VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2009, Pelotas-RS.
9. Cunha, B. B., Jesus, A. M. D., Bellin, I. C., Romão, L. P. C. Evaluation of tropical peat as a potential medium for bioremediation of vanadium In: 14th International Meeting of the International Humic Substances Society, 2008

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Botero, W. G., Oliveira, L. C., Cunha, B. B., Rocha, J. C., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Interações entre substâncias húmicas aquáticas de rios tropicais e interferentes endócrinos. In: V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010, Estância de São Pedro-SP.
2. Cunha, B. B., Botero, W. G., Oliveira, L. C., Pitta, J. A. B., Scheidl, K. A., Goveia D., Carlos, V. M., Pompeo, M. L. M., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Sorção de interferentes endócrinos por substâncias húmicas presentes em sedimentos coletados na Represa de Guarapiranga-SP In: V Encontro Nacional de Química Ambiental, 2010, Estância de São Pedro-SP.
3. Moraes, A. B. L., Jesus, A. M. D., Bellin, I. C., Cunha, B. B., Rosa A. H., Romão, L. P. C. Adsorção de vanádio por turfas coletadas em diferentes profundidades em Santo Amaro das Brotas, Sergipe In: 32 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza-CE.
4. Cunha, B. B., Pitta, J. A. B., Scheidl, K. A., Bellin, I. C., Rosa A. H., Fraceto, L. F., Romão, L. P. C. Avaliação da Concentração e tempo na adsorção de íons Ni, Cd, Pb e Zn em turfa coletada em Santo Amaro das Brotas-Sergipe In: 32 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza-CE.
5. Cunha, B. B., Bellin, I. C., Jesus, A. M. D., Romão, L. P. C. Utilização de turfas como alternativa à biorremediação de vanádio In: IV Encontro Nacional de Química Ambiental, 2008, Aracaju-SE.
6. Cunha, B. B., Bellin, I. C., Arguelho, M. L. P. M., Alves, J. P. H., Garcia, C. A. B., Romão, L. P. C. Avaliação da adsorção de cromo(III) pela turfa de Santo Amaro das Brotas (SE) em diferentes perfis In: 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP.
7. Cunha, B. B., Bellin, I. C., Romão, L. P. C., Jesus, A. M. D. Avaliação de parâmetros que influenciam na remoção de vanádio por turfas tropicais In: VII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2007, Florianópolis-SC.
8. Cunha G. C., Cunha, B. B., Romão, L. P. C., Jesus, A. M. D., Bellin, I. C., Goveia, D., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Rosa, A. H. Determinação e comparação de parametros cinéticos de Cr(III) em amostras de matéria orgânica natural e substâncias húmicas aquáticas In: 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP.
9. Cerqueira, S. C. A., Romão, L. P. C., Bellin, I. C., Batista, A. P. S., Cunha, B. B., Arguelho, M. L. P. M. Redução/Adsorção de Cromo por Turfa e Humina In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP.
10. Cunha G. C., Cunha, B. B., Romão, L. P. C., Goveia, D., Bellin, I. C., Garcia, C. A. B., Alves, J. P. H., Rosa A. H. Utilização do sistema de Ultrafiltração em Fluxo Tangencial na Comparação do Comportamento Cinético

de Cr(III) em Amostras de Matéria Orgânica Natural e Substâncias Húmicas Aquáticas In: IV Congresso Argentino de Química Analítica, 2007, Buenos Aires, Argentina.

11. Cunha, B. B., Garcia, C. A. B., Navickiene, S., Dórea, H. S., Bispo, J. R. L., Alves, J. P. H., Aragão, K. A. S., Romão, L. P. C. Composição da água produzida no estado de sergipe In: 13º Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niterói-RJ.

12. Cunha, B. B., Lopes, W. G., Dórea, H. S. Método para Determinação de BTEX em Água Produzida utilizando o sistema de Purge and Trap acoplado à GC-PID/FID In: 28ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2005, Poços de Caldas-MG.

13. Cunha, B. B., Dórea, H. S., Navickiene, S., Garcia, H. L., Emídio, E. S., Lopes, W. G. Poluentes Orgânicos em Sedimento: Uso do Planejamento Fatorial para Estabelecimento da Metodologia Analítica In: 13º Encontro Nacional de Química Analítica, 2005, Niteroi-RJ.

Apresentação oral de Trabalho em congresso

1. Botero, W. G., Oliveira, L. C., Cunha, B. B., Rocha, J. C., Fraceto, L. F., Rosa A. H. Interações entre substâncias húmicas aquáticas de rios tropicais e interferentes endócrinos., 2010.

Participação em banca de trabalhos de conclusão

Graduação

1. Rosa A. H., Goveia D., Cunha, B. B. Participação em banca de Ângelo Augusto Melo Juste Silva. **Avaliação da Qualidade da Água para Manutenção da Vida Aquática do Reservatório de Itupararanga-SP.**, 2010, (Engenharia Ambiental) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba.

2. Rosa A. H., Goveia D., Cunha, B. B. Participação em banca de Rodrigo Suzart Alca Barbosa. **Biossorção de Zinco utilizando a Leucaena leucocephala**, 2010, (Engenharia Ambiental) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba.

3. Rosa A. H., Goveia D., Cunha, B. B. Participação em banca de Fernanda Bellarde Gonçalves e Celso H. P. de Azevedo. **Utilização de Amostragem Passiva para Quantificação de NO₂ do ar nos Terminais Urbanos da Cidade de Sorocaba**, 2010, (Engenharia Ambiental) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Campus Sorocaba.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Francisco e Maristela, e irmãos, Plínio e Igor, que sempre me concederam o apoio e conhecimento necessários para seguir nos altos e baixos dessa jornada, além da paciência e carinho que foram fundamentais para o desenvolvimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e saúde, aos meus pais, Francisco e Maristela, por tudo que me foi concedido até hoje, principalmente o carinho e os incentivos para continuar essa caminhada. Aos meus irmãos, Plínio e Igor, pela cobrança, paciência e perseverança nas maiores dificuldades.

Ao André Rosa pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho, pelo acolhimento em sua residência e laboratório. Chamá-lo de “Pai” não é possível pela pequena diferença de idade, mas um irmão mais velho que sempre foi compreensivo quando deveria ser, cobrou resultados quando deveria cobrar, puxou a orelha nos momentos adequados, enfim a maturidade científica e pessoal teve com certeza uma grande contribuição sua. Resumir meus agradecimentos ao meu orientador, professor e amigo é bem mais difícil do que qualquer resumo científico, mas o mais importante é que você sabe do respeito e gratidão que tenho por tudo que fez por mim.

Ao Leonardo Fraceto, outra pessoa fantástica que tive a satisfação de conviver durante esse período em Sorocaba, muito obrigado pelos conselhos, conhecimentos, ensinamentos, momentos de descontração.

Aos professores do Instituto de Química da UNESP, especialmente aos que tive a oportunidade e a satisfação de ter um convívio maior aprendendo com as aulas e conversas nos intervalos José Anchieta, Maria Mercedes, Fernando Fertoni, Ossamu, Massao, Mary Rosa, Arnaldo, Julio.

À Mara e família pelo carinho e receptividade em Araraquara, bem como a todos técnicos e funcionários do Instituto de Química e do Campus Sorocaba que sem dúvida contribuíram muito para meu aprendizado, e especialmente ao pessoal da sessão de pós graduação que sempre foram muito atenciosos.

Aos amigos Renato Grillo, João Pitta e Karl Scheidl que foram extremamente importantes durante minha estada em Sorocaba, durante momentos difíceis sempre presentes, ajudando a minimizar um pouco a saudade de casa, bem como, momentos felizes compartilhados dos quais não esquecerei e serei eternamente grato, espero um dia poder retribuir tudo.

Aos amigos do Campus Sorocaba Daniela, Mariana, Daniele, Fabiana, Lucas, Ana, Nathalie, Estefânia, Cássia, Claudio, Suzan, Leonardo, Ricardo,

Guilherme, Anderson, Diego, Camila, Lílian, Renata e aos amigos do Instituto de Química Vinícius, Eurípedes, Vanessa, Natália, Ricardo e Ademir por toda ajuda e experiência trocada.

Aos amigos Iramaia, Wander, André Mendonça e Luciana, bem como aos amigos e docentes da UFS Samísia, Eliana, Carlos, Lara, Geraldo, José do Patrocínio, Haroldo, Aduino, Luciane e Sandro pela amizade, apoio e ensinamentos desde o início da minha vida acadêmica.

Aos professores Marcelo Pompeo da USP e Viviane Carlos UNESP pelas coletas das amostras de sedimento, bem como aos professores da UFS Aduino Ribeiro e Iramaia Corrêa pelas coletas das amostras de turfa.

Aos professores Elisabetta Loffredo e Nicola Senesi pela oportunidade concedida em desenvolver o doutorado sanduíche no Departamento de Biologia e Chimica Agro-forestale ed Ambientale da Università di Bari, Itália, bem como a todos os professores do departamento onde fui muito bem recebido. Não posso esquecer da Eliana que desde os primeiros contatos por e-mail sempre me ajudou em tudo e que sem você não conseguiria desenvolver parte deste trabalho, bem como aprimorar o italiano e a todos outros amigos conquistados Andreína, Giancarlo, Daniela Malerba, Daniela Cassano, Giuseppe Mezzapesa, Giuseppe Cacucci, Nico, Caterina, Silvia, Patrizia, Rosaria, Magda, Hamada, Giovanni e Anna com os quais pude compartilhar experiências fantásticas, sem falar da dificuldade em dizer um até mais a todos, enfim GRAZIE MILLE A TUTTI PER TUTTO.

Às agências Capes e FAPESP pelo apoio financeiro, sem o qual a execução deste trabalho teria sido muito mais complicada.

Ao meu grande amigo José Carlos dos Santos Júnior (*in memoriam*), que durante quase 25 anos foi um exemplo, companheiro e irmão, o qual deixou vários ensinamentos que me ajudam a não desistir nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Fernando, Flávio, Gilberto, Suenny pela amizade e compreensão da ausência, na maior parte por conta da distância.

EPÍGRAFE

"Talvez eu venha a envelhecer rápido demais. Mas lutarei para que cada dia tenha valido a pena. Talvez eu sofra inúmeras decepções no decorrer de minha vida. Mas farei que elas percam a importância diante dos gestos de amor que encontrei. Talvez eu não tenha forças para realizar todos os meus ideais. Mas jamais irei me considerar um derrotado. Talvez em algum instante eu sofra uma terrível queda. Mas não ficarei por muito tempo olhando para o chão. Talvez um dia o sol deixe de brilhar. Mas então irei me banhar na chuva. Talvez um dia eu sofra alguma injustiça. Mas jamais irei assumir o papel de vítima. Talvez eu tenha que enfrentar alguns inimigos. Mas terei humildade para aceitar as mãos que se estenderão em minha direção. Talvez numa dessas noites frias, eu derrame muitas lágrimas. Mas não terei vergonha por esse gesto. Talvez eu seja enganado inúmeras vezes. Mas não deixarei de acreditar que em algum lugar alguém merece a minha confiança. Talvez com o tempo eu perceba que cometi grandes erros. Mas não desistirei de continuar trilhando meu caminho. Talvez com o decorrer dos anos eu perca grandes amizades. Mas irei aprender que aqueles que realmente são meus verdadeiros amigos nunca estarão perdidos. Talvez algumas pessoas queiram o meu mal. Mas irei continuar plantando a semente da fraternidade por onde passar. Talvez eu fique triste ao concluir que não consigo seguir o ritmo da música. Mas então, farei que a música siga o compasso dos meus passos. Talvez eu nunca consiga enxergar um arco-íris. Mas aprenderei a desenhar um, nem que seja dentro do meu coração. Talvez hoje eu me sinta fraco. Mas amanhã irei recomeçar, nem que seja de uma maneira diferente. Talvez eu não aprenda todas as lições necessárias. Mas terei a consciência que os verdadeiros ensinamentos já estão gravados em minha alma. Talvez eu me deprima por não ser capaz de saber a letra daquela música. Mas ficarei feliz com as outras capacidades que possuo. Talvez eu não tenha motivos para grandes comemorações. Mas não deixarei de me alegrar com as pequenas conquistas. Talvez a vontade de abandonar tudo torne-se a minha companheira. Mas ao invés de fugir, irei correr atrás do que almejo. Talvez eu não seja exatamente quem gostaria de ser. Mas passarei a admirar quem sou. Porque no final saberei que, mesmo com incontáveis dúvidas, eu sou capaz de construir uma vida melhor. E se ainda não me convenci disso, é porque como diz aquele ditado: "ainda não chegou o fim" Porque no final não haverá nenhum "talvez" e sim a certeza de que a minha vida valeu a pena e eu fiz o melhor que podia."

Aristóteles Onassis

RESUMO

As interações entre interferentes endócrinos (IE), bisfenol A, estrona, 17 β -estradiol, e amostras de sedimentos e turfas tropicais foram estudadas em diferentes condições de pH, tempo e quantidade de amostra, bem como estudos de sorção e dessorção utilizando colunas recheadas com turfas. Ainda foram realizados experimentos de fitorremediação de bisfenol A, linuron e 17 α -etinilestradiol de diferentes ambientes utilizando as espécies *Lolium perenne* e *Raphanus sativus*. Os dados obtidos a partir dos experimentos com sedimentos mostraram uma melhor interação IE-sedimento ocorreu em valores menores de pH, enquanto os com turfas foram observados em pH 6. Uma cinética lenta foi observada através do modelo cinético de pseudo-segunda ordem que descreveu bem as interações dos IE com sedimentos e turfas ($r > 0,99$). A partir das isotermas de Langmuir e Freundlich, os valores dos coeficientes n e b , revelaram que as interações IE-turfa são reversíveis, exceto nos experimentos realizados com a amostra coletada em Santo Amaro das Brotas e estrona e 17 α -etinilestradiol, onde os valores de b foram, respectivamente, 1,50 e 13,94. Os resultados de sorção em coluna mostraram que as turfas podem ser utilizadas como alternativa para a remoção destes compostos dos sistemas aquáticos onde tanto a sorção quanto a dessorção foram superiores a 75 %. Os experimentos de fitorremediação mostraram que a espécie *Raphanus sativus* foi mais eficiente na remoção dos IE, principalmente em valores de concentração dos IE mais baixos, a germinação das duas espécies foram menores quando utilizada a água do rio Morelli como meio. Estudos desta natureza proporcionam uma melhor compreensão da mobilidade, transporte e/ou reatividade destes contaminantes em sistemas aquáticos, onde a disponibilidade dos IE pode estar relacionada com a presença de material orgânico. E ainda demonstram que tanto as turfas como a fitorremediação, métodos naturais e economicamente interessantes, podem ser consideradas alternativas em potencial para remoção dos IE de sistemas aquáticos.

Palavras-Chave: Interferentes endócrinos, sedimentos, turfas, sorção, remoção, fitorremediação.

ABSTRACT

Interactions between endocrine disruptors (ED), bisphenol A, estrone, 17 β -estradiol, and samples of sediments and tropical peat were studied under different conditions of pH, time and amount of samples, and sorption and desorption studies using packed columns with peat. Although, experiments of phytoremediation of bisphenol A, 17 α -ethinylestradiol and linuron were conducted in different environments using *Lolium perenne* and *Raphanus sativus* species. Data obtained from the experiments showed a better ED-sediment interactions at pH 3, however a better ED-peat interactions was observed at pH 6. Slow kinetics was observed by the kinetic model of pseudo-second order which described well the interactions between ED and sediments and peat samples ($r > 0.99$). From the Langmuir and Freundlich isotherms, the coefficients n and b values, revealed that the ED-peat interactions are reversible, except in experiments with the sample collected in Santo Amaro das Brotas and estrone and 17 α -ethinylestradiol, where the values of b were respectively 1.50 and 13.94. The column sorption results showed that peat may be used as an alternative for the removal of these compounds from aquatic systems where sorption and desorption was higher than 75%. The phytoremediation experiments showed that *Raphanus sativus* specie was more efficient in the removal of ED, especially in lower concentrations of ED. Lower germination of both species were observed in all experiments with water from Morelli river. Studies of this nature provide a better understanding of mobility, routing and / or reactivity of these contaminants in aquatic systems, where the availability of ED can be related to the presence of organic material. And still shows that both peat and phytoremediation, natural and economically attractive methods, can be considered potential alternatives to remove the ED from aquatic systems.

Keywords: Endocrine disruptors, sediment, peat, sorption, removal, phytoremediation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1 – Estrutura dos interferentes endócrinos. a) bisfenol A (BPA), b) estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), d) 17 α -etinilestradiol (EE2), e) linuron (LIN). | 23 |
| Figura 2 – Modelo estrutural proposto para o ácido húmico por SCHULTEN, 1995. | 27 |
| Figura 3 – Modelo proposto para complexação de íons metálicos pelo ácido húmico (BURBA, 1994). | 28 |
| Figura 4 – Pontos de amostragem de sedimentos coletados na represa de Guarapiranga. | 37 |
| Figura 5 – Turfeiras (a) Santo Amaro das Brotas e (b) Serra de Itabaiana | 38 |
| Figura 6 – Experimentos de sorção e dessorção realizados em colunas recheadas com turfas TSA e TSI | 42 |
| Figura 7 – Extrator em fase sólida (SPE) | 43 |
| Figura 8 – Cromatógrafo gasoso com Espectrômetro de massas acoplado (GC-MS) | 44 |
| Figura 9 – Sorção de interferentes endócrinos em amostras de sedimento a) S ₁ e b) S ₂ em pH 3. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitação a 120 rpm; temperatura 25 \pm 1 °C. | 48 |
| Figura 10 – Sorção de interferentes endócrinos em amostras de sedimento a) S ₁ e b) S ₂ em pH 7. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitação a 120 rpm; temperatura 25 \pm 1 °C. | 49 |
| Figura 11 – Cinética de pseudo segunda ordem para sorção de quarto IE em duas amostras de sedimentos a) S ₁ e b) S ₂ em pH 3. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitados a 120 rpm; temperatura 25 \pm 1 °C | 52 |
| Figura 12 – Cinética de pseudo segunda ordem para sorção de quarto IE em duas amostras de sedimentos a) S ₁ e b) S ₂ em pH 7. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitados a 120 rpm; temperatura 25 \pm 1 °C | 53 |
| Figura 13 – Espectros na região do infravermelho das amostras de turfas coletadas no Estado de Sergipe (TSA: Turfeira de Santo Amaro das Brotas; TSI: Turfeira da Serra de Itabaiana). | 59 |
| Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de turfa TSA e TSI aumentadas em 1000x. | 61 |
| Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de turfa TSA e TSI aumentadas em 400x. | 62 |
| Figura 16 – Comparação entre as porcentagens de diferentes tipos de carbono nas amostras de turfas coletadas à profundidade de 0-20 cm. | 64 |
| Figura 17 – Efeito do pH na sorção de interferentes endócrinos por turfa coletada na Serra de Itabaiana (a) e Santo Amaro das Brotas (b). BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). Condições: Concentração da solução de IE 2,0 mg L ⁻¹ , massa de turfa 0,5 g, volume 100 mL, 120 rpm, 25 \pm 1 °C. | 65 |
| Figura 18 – Cinética de pseudo-segunda ordem para sorção de interferentes endócrinos por turfa coletada na Serra de Itabaiana (a) e Santo Amaro das Brotas (b). BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). Condições: Concentração da solução de IE 2,0 mg L ⁻¹ , pH 6,0, massa de turfa 0,5 g, volume 100 mL, 120 rpm, 25 \pm 1 °C. | 67 |

- Figura 19** – Cinética de pseudo-segunda ordem para sorção de interferentes endócrinos por turfa coletada na Serra de Itabaiana (a) e Santo Amaro das Brotas (b). BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). Condições: Concentração da solução de IE 2,0 mg L⁻¹, pH 6,0, massa de turfa 0,5 g, volume 100 mL, 120 rpm, 25 \pm 1 °C. **68**
- Figura 20** – Estudo de sorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração da solução de IE 20,0 μ g L⁻¹, pH 6,0, 25 \pm 1 °C, massa de turfa 2 g, fluxo 1,0 mL min⁻¹. **72**
- Figura 21** – Estudo de sorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração da solução de IE 200,0 μ g L⁻¹, pH 6,0, 25 \pm 1 °C, massa de turfa 2 g, fluxo 1,0 mL min⁻¹. **73**
- Figura 22** – Dessorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração de IE 200,0 μ g L⁻¹, pH 6,0, 25 \pm 1 °C, massa de turfa 2 g, água bidestilada, fluxo 1,0 mL min⁻¹. **75**
- Figura 23** – Dessorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração da solução de IE 200,0 μ g L⁻¹, pH 6,0, 25 \pm 1 °C, massa de turfa 2 g, [HCl]=0,01 mol L⁻¹, fluxo 1,0 mL min⁻¹. **76**
- Figura 24** – Remoção de BPA, LIN e EE2 por *Lolium perenne* de quatro sistemas diferentes (água milli-Q, solução de 20 mg L⁻¹ de MON, água do lago Sassano e água do rio Morelli) em dois níveis de concentração dos IE: a) 1; 1; 0,1 mg L⁻¹ e b) 10; 10; 1 mg L⁻¹. **80**
- Figura 25** – Remoção de BPA, LIN e EE2 por *Raphanus sativus* de quatro sistemas diferentes (água milli-Q, solução de 20 mg L⁻¹ de MON, água do lago Sassano e água do rio Morelli) em dois níveis de concentração dos IE: a) 1; 1; 0,1 mg L⁻¹ e b) 10; 10; 1 mg L⁻¹. **81**

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1 – Análise granulométrica e teores de matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO) nas amostras de sedimento | 50 |
| Tabela 2 – Parâmetros de cinética de pseudo segunda ordem obtidos a partir de experimentos de sorção. | 54 |
| Tabela 3 – Parâmetros das isotermas de sorção para amostras de sedimento em pH 3. | 56 |
| Tabela 4 – Análise elementar, em porcentagem, das amostras de turfas coletadas no Estado de Sergipe e as respectivas razões atômicas H/C, C/N e O/C. | 57 |
| Tabela 5 – Porcentagens dos diferentes tipos de carbono presentes nas amostras de turfa TSA e TSI coletadas à profundidade de 0-20 cm. | 63 |
| Tabela 6 – Parâmetros cinéticos obtidos para sorção de interferentes endócrinos BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol) por amostras de turfa TSA e TSI. | 69 |
| Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de sorção de interferentes endócrinos BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol) por amostras de turfa TSA e TSI. | 70 |
| Tabela 8 – Parâmetros obtidos das curvas de sorção de BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol) por amostras de turfas coletadas em Santo Amaro das Brotas (TSA) e Serra de Itabaiana (TSI) em diferentes concentrações de interferentes endócrinos. | 74 |
| Tabela 9 – Porcentagens de sorção e dessorção em coluna de quatro interferentes endócrinos BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol) por amostras de turfa TSA e TSI. | 77 |
| Tabela 10 – Dados biométricos dos experimentos realizados com as espécies LO e RA em todas condições estudadas. | 78 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| | |
|--------------------------|---|
| BPA | Bisfenol A |
| BSTFA | N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida |
| C | Concentração dos IE em solução |
| C₀ | Concentração inicial de IE |
| C_e | Concentração dos IE em solução no equilíbrio |
| CO | Carbono Orgânico |
| C_s | Concentração total da espécie sorvida |
| C_{s max} | Concentração máxima de superfície alcançável de um composto |
| C_w | Concentração da espécie na solução |
| E1 | Estrona |
| E2 | 17β- estradiol |
| EE2 | 17α-etinilestradiol |
| FT-IR | Infravermelho com transformata de Fourier |
| GC-MS | Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas |
| IE | Interferentes Endócrinos |
| K | Constante cinética de sorção |
| k_d | Coefficiente de distribuição |
| k_F | Constante de Freundlich |
| k_L | Constante de Langmuir |
| k_{oc} | Coefficiente de partição |
| LIN | Linuron |
| LO | <i>Lolium perenne</i> |
| LS | Lago Sassano |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MO | Matéria Orgânica |
| MON | Matéria Orgânica Natural |
| MOS | Matéria Orgânica presente no Sedimento |
| N | Expoente de Freundlich |
| q_e | Quantidade de IE sorvida no equilíbrio |
| Q^o | Número total de sítios disponíveis para sorção do material adsorvente |

| | |
|----------------------|---|
| q_t | Quantidade de IE sorvida num tempo t |
| R | Coefficiente de Correlação |
| RA | <i>Raphanus sativus</i> |
| RM | Rio Morelli |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| S₁ | Amostra de sedimento 1 |
| S₂ | Amostra de sedimento 2 |
| SH | Substâncias Húmicas |
| SPE | Extração em Fase Sólida |
| T | Tempo |
| TSA | Turfa coletada em Santo Amaro das Brotas |
| TSI | Turfa coletada na Serra de Itabaiana |
| t_z | Tempo no qual ocorrem as interações IE-turfa até o ponto de saturação |
| U_z | Velocidade com que a interação IE-turfa ocorre |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 22 |
| 1.1 Interferentes endócrinos | 22 |
| 1.2 Sedimento | 24 |
| 1.3 Turfas | 25 |
| 1.4 Sorção | 29 |
| 1.5 Fitorremediação | 31 |
| 1.6 Relevância | 32 |
| 2 OBJETIVOS | 34 |
| 2.1 Objetivo geral | 34 |
| 2.2 Objetivos específicos | 34 |
| 3 EXPERIMENTAL | 36 |
| 3.1 Equipamentos | 36 |
| 3.2 Reagentes e Materiais | 36 |
| 3.3 Amostragem | 37 |
| 3.3.1 <i>Sedimento</i> | 37 |
| 3.3.2 <i>Turfas</i> | 38 |
| 3.4 Caracterização das amostras de turfa | 39 |
| 3.5 Experimentos com amostras de Sedimento | 39 |
| 3.5.1 <i>Cinética de sorção com variação do pH</i> | 39 |
| 3.5.2 <i>Isotermas de sorção</i> | 40 |
| 3.6 Experimentos com amostras de turfa | 40 |
| 3.6.1 <i>Variação do pH</i> | 40 |
| 3.6.2 <i>Estudo cinético</i> | 41 |
| 3.6.3 <i>Isotermas de sorção</i> | 41 |
| 3.6.4 <i>Experimentos em coluna</i> | 41 |
| 3.7 Análise cromatográfica | 42 |
| 3.7.1 <i>Extração em fase sólida</i> | 42 |
| 3.7.2 <i>Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas</i> | 43 |
| 3.8 Experimentos de fitorremediação | 44 |
| 3.8.1 <i>Amostragem</i> | 44 |
| 3.8.2 <i>Experimentos de germinação</i> | 44 |
| 3.8.3 <i>Análise por Cromatografia Líquida de alta eficiência</i> | 45 |
| 3.9 Descarte dos resíduos | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1 Experimentos com amostras de sedimento | 47 |
| 4.1.1 <i>Experimentos com variação do tempo e pH</i> | 47 |
| 4.1.2 <i>Cinética de Pseudo segunda ordem</i> | 50 |
| 4.1.3 <i>Isotermas de sorção</i> | 54 |
| 4.2 Caracterização das amostras de turfa | 56 |
| 4.2.1 <i>Análise elementar</i> | 56 |
| 4.2.2 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho</i> | 58 |
| 4.2.3 <i>Microscopias eletrônicas de varredura</i> | 60 |
| 4.2.4 <i>Ressonância magnética Nuclear (¹³C)</i> | 62 |
| 4.3 Experimentos com amostras de turfás | 64 |
| 4.3.1 <i>Variação do pH</i> | 64 |
| 4.3.2 <i>Cinética de Pseudo segunda ordem</i> | 66 |
| 4.3.3 <i>Isotermas de sorção</i> | 69 |
| 4.3.4 <i>Sorção em coluna</i> | 71 |
| 4.3.5 <i>Dessorção em coluna</i> | 74 |
| 4.4 Experimentos de fitorremediação | 77 |
| 5 CONCLUSÕES | 82 |
| REFERÊNCIAS | 84 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Interferentes Endócrinos

Os interferentes endócrinos (IE), encontrados em águas superficiais e efluentes, tem sido uma classe especial de contaminantes, recentemente estudada, devido ao uso crescente de antibióticos, hormônios e produtos industrializados pela população. Em 1996, a Comissão Europeia definiram esta classe de compostos como “*substâncias exógenas que causam efeitos adversos à saúde de organismo intacto, ou em seus descendentes, causando alterações em suas funções endócrinas*” (JEANNOT *et al.*, 2002; ALDA, BARCELÓ, 2001).

Os IE podem bloquear sítios receptores de células ou aumentar a produção e/ou secreção de hormônios interferindo no sistema reprodutor de organismos vivos (YING, KOOKANA, RU, 2002; RODRIGUEZ-MOZAZ *et al.*, 2004; SODRÉ *et al.*, 2007). Muitos compostos são suspeitos de provocarem algum tipo de interferência no sistema endócrino, dentre eles, destacam-se os plastificantes (compostos adicionados em polímeros plásticos como bisfenol A, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (compostos caracterizados pela presença de dois ou mais anéis aromáticos conjugados, como benzo-a-antraceno), bifenilas policloradas (compostos clorados, apresentando também elevada toxicidade), os estrogênios naturais e sintéticos (hormônios esteróides lipossolúveis naturais como estrona e 17β -estradiol ou sintéticos como 17α -etinilestradiol) e herbicidas (como o linuron) (PENTEADO, VAZ, 2001).

O bisfenol A (BPA) também conhecido como 2,2-bis(4-hidroxi-fenil) propano, é utilizado na fabricação de plásticos, resinas, embalagens para alimentos, selantes para tratamento dentário, sendo um dos compostos com elevada produção mundial de cerca de 3 bilhões de toneladas por ano (VANDENBERG *et al.*, 2007).

Os estrogênios estrona (E1) e 17β -estradiol (E2), além de funcionarem como hormônios sexuais femininos, desempenham papéis importantes como a prevenção de doenças ósseas, proteger o sistema cardiovascular, controle sobre o comportamento e humor, entretanto, apesar de essenciais para saúde,

alguns estudos concluíram que sua exposição elevada aumenta o risco de câncer de mama, ovário e tireóide (RAY *et al.*, 2012). O 17 α -etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético comumente utilizado em pílulas anticoncepcionais, apesar de ser administrado em baixa dosagem, sua toxicidade chega a ser de 10 a 50 vezes maior do que a estrona e o estradiol (JOSEPH *et al.*, 2011).

O linuron (LIN), herbicida pertencente a classe das feniluréias, vem sendo muito utilizado como agente para proteção de plantas no combate a ervas daninhas. O LIN possui uma meia-vida no solo variando entre 30 e 60 dias, porém o mesmo vem sendo encontrado em águas superficiais e subterrâneas como contaminante, causando assim uma preocupação para melhoramento das formas de tratamento destes sistemas, uma vez que o linuron é considerado um antagonista do receptor de androgênio (MCINTYRE *et al.*, 2002).

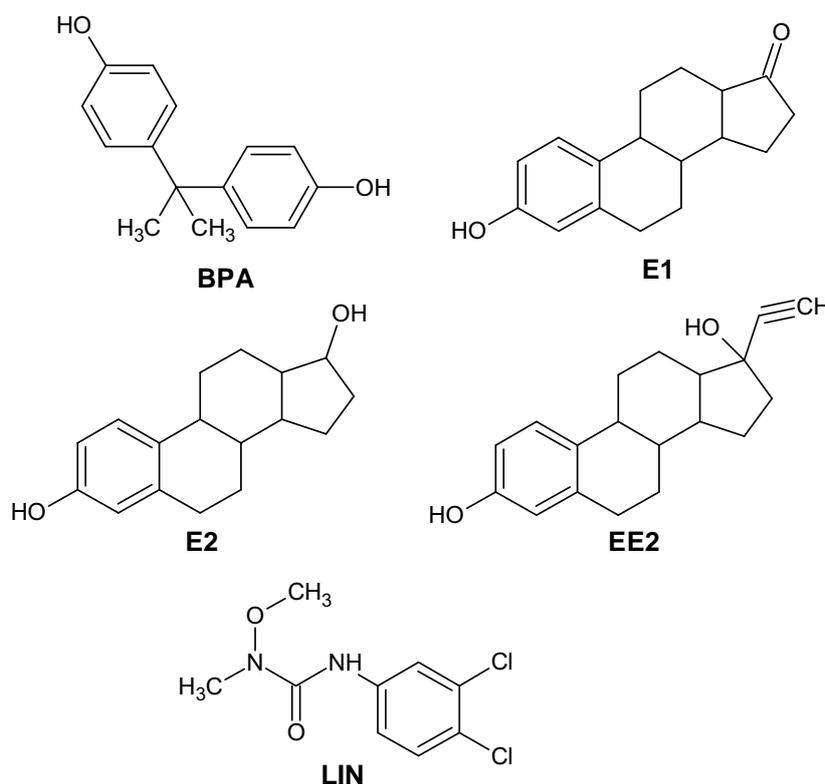


Figura 1 – Estrutura dos interferentes endócrinos. a) bisfenol A (BPA), b) estrona (E1), 17 β -estradiol (E2), d) 17 α -etinilestradiol (EE2), e) linuron (LIN).

Uma vez no ambiente, os IE acabam sendo aportados aos sistemas aquáticos pelas diferentes atividades naturais ou antropogênicas, estando principalmente presente em águas superficiais decorrente do lançamento de efluentes domésticos e/ou industriais. Outro fato que agrava o problema relativo à contaminação dos IE em sistemas aquáticos está associado ao fato que a maioria dos processos convencionais utilizados no tratamento não conseguem eliminar totalmente a presença deles em águas superficiais e efluentes. Assim, estudos têm mostrado que resíduos de fármacos e seus metabólicos podem ser encontrados em ambientes aquáticos em níveis de ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ em países como Alemanha, Brasil, Canadá, Holanda, Inglaterra, Itália, Suécia, Estados Unidos e Reino Unido (DESBROWN *et al.*, 1998; SACHER *et al.*, 2001; JOHNSON, BELFROID, DI CORCIA, 2000; KOLPIN *et al.*, 2002).

1.2 Sedimento

O sedimento é composto por camadas de partículas minerais e orgânicas, geralmente com fina granulometria, que se encontra em contato com a parte inferior de corpos d'água. É uma parte dinâmica e essencial das bacias hidrográficas. Em bacias naturais, o sedimento é formado pelo intemperismo e erosão de rochas e solos minerais e orgânicos (PADIAL, 2008).

A raiz do termo *sedis*, vem do latim, que significa assento, deposição. Assim, sedimento, numa tradução etimológica literal, seria aquilo que se deposita. O conceito de sedimento inclui tudo o que se deposita, com transporte prévio químico ou mecânico, por vias físicas, químicas, biológicas ou bioquímicas (GIANNINI, RICCOMINI, 2003).

É um compartimento muito importante, pois forma uma variedade de habitats, onde vivem diversas espécies aquáticas. A dinâmica e os gradientes do sedimento propiciam condições favoráveis para uma ampla biodiversidade. No sedimento, processos microbiológicos causam regeneração de nutrientes, fundamentais para o funcionamento de ciclos para todo o corpo d'água. Sedimentos também são utilizados como fonte de nutrientes para populações humanas, por milênios foram utilizados para fertilizar plantações. Neste compartimento é que se depositam também muitos compostos contaminantes,

como metais e compostos orgânicos hidrofóbicos, sendo assim considerados como arquivos ambientais mais utilizados para a avaliação da contaminação antropogênica em reservatórios, pois congregam os componentes da contaminação oriundos da atmosfera, solo e água (NASCIMENTO, 2003; BAIRD, 2002).

Os contaminantes que são incorporados à fase sólida (sedimentos) se tornam menos biodisponíveis, uma vez que a fase aquosa (coluna d'água) é mais passível de ser sequestrada pelos organismos. No entanto, o sedimento é um compartimento ativo que não somente acumula material oriundo da coluna d'água como também reprocessa esse material, podendo torná-lo novamente disponível em solução (BEVILACQUA, 1996).

Contaminantes tóxicos encontrados nos sedimentos de ecossistemas aquáticos contribuem para a deterioração ambiental, mesmo quando os contaminantes na coluna d'água atingem níveis dentro dos padrões de qualidade da água, podendo causar impactos na qualidade da mesma, ainda que a descarga de poluentes no corpo d'água receptor já tenha cessado (U.S.EPA, 2005).

1.3 Turfas

Turfas são formadas continuamente por um processo complexo de decomposição e humificação de resíduos de plantas através de oxidação microbológica durante milhares de anos (MARTHUR, FARNHAN, 1985; ROSA, 1998). Existem cerca de 500 milhões de hectares de turfa em todo o mundo (aproximadamente metade da área da Europa), contribuindo com cerca de 0,7 bilhões de toneladas de carbono orgânico refratário nos ambientes (ROSA *et al.*, 2000).

A matéria orgânica (MO) presente nos solos, turfas e sedimentos consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade de microorganismos (ROSA, ROCHA, FURLAN, 2000). Esta MO pode ser dividida em substâncias húmicas e substâncias não húmicas. A base da diferenciação é que as substâncias não húmicas são de natureza definida como aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, enquanto as

substâncias húmicas (SH) são de estrutura química complexa e indefinida, compondo um grupo de compostos heterogêneos (STEVENSON, 1982; ROSA *et al.*, 2005).

Na literatura existem várias propostas estruturais para as SH, Kononova (1966); Schnitzer & Khan (1978); Stevenson (1982), entretanto, de acordo com Stevenson e Cole (1985) nenhuma parece ser inteiramente satisfatória. Provavelmente, isto ocorre não apenas devido à complexidade e heterogeneidade estrutural das SH, mas principalmente pela falta de uma identidade estrutural genérica, a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição. A Figura 2 ilustra uma estrutura proposta para o ácido húmico, parte da MO presente em solos, turfas e sedimentos.

Por apresentar alto teor de oxigênio na estrutura da matéria orgânica presente na turfa, ela tem excepcional capacidade para complexação e adsorção de metais (ZHANG *et al.*, 1996). Esta propriedade de interagir com íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais, tem sido objeto de estudos de vários pesquisadores (ROCHA, ROSA, 2003; SCHNITZER, SKINNER, 1968; BURBA, ROCHA, SCHULTE, 1993; BURBA, 1994; BURBA, ROCHA, KLOCKOW, 1994). A Figura 3 mostra um modelo proposto para a complexação de íons metálicos pelo ácido húmico (BURBA, 1994).

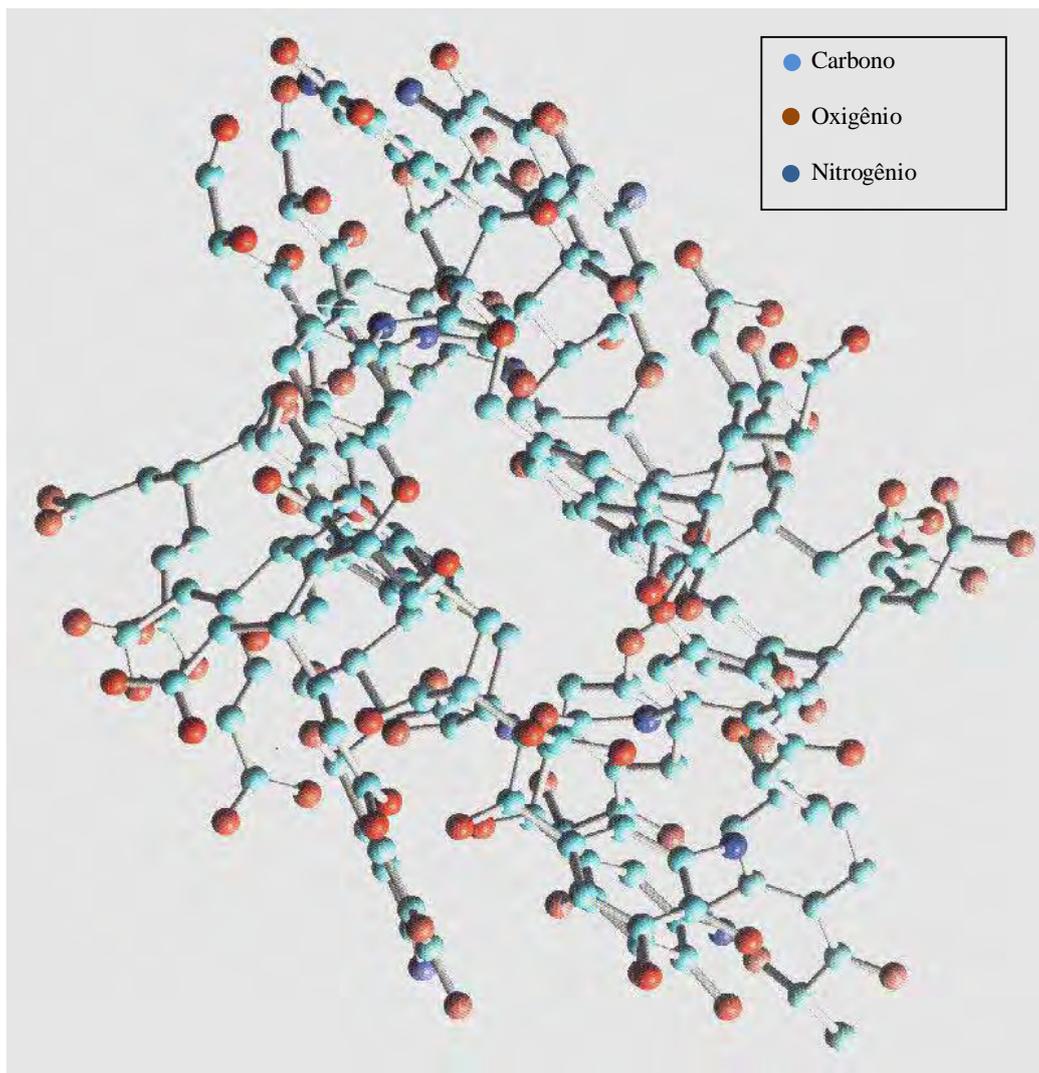


Figura 2 – Modelo estrutural proposto para o ácido húmico por Sein, Varnum, Jansen 1999.

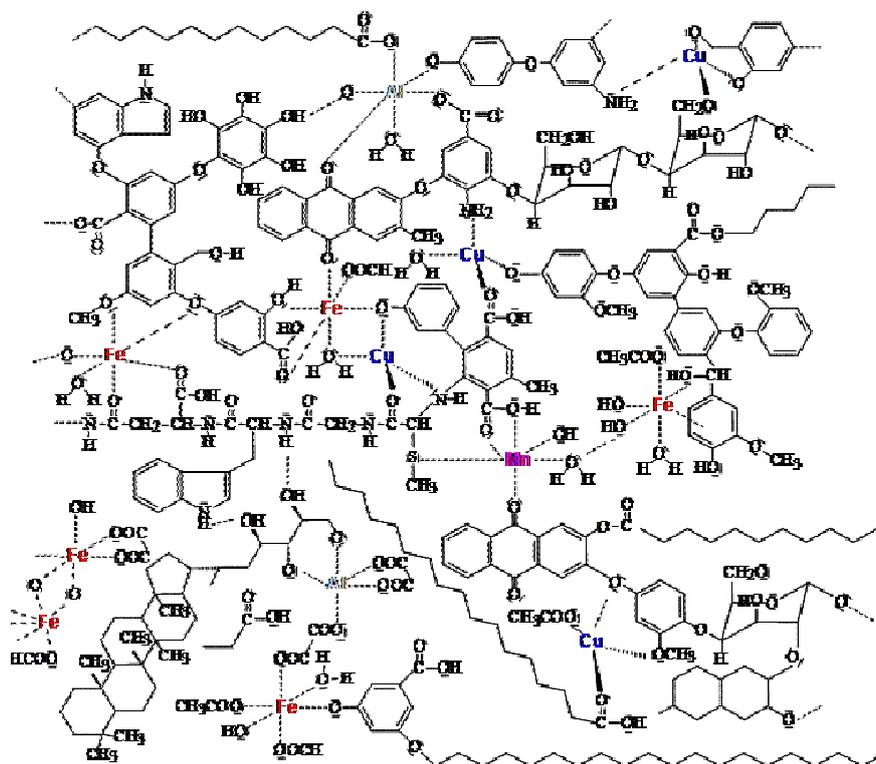


Figura 3 – Modelo proposto para complexação de íons metálicos pelo ácido húmico (BURBA, 1994).

O complexo formado tem estabilidade variada para cada metal, sendo a mesma determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração de MO, pH, tempo de complexação etc. (ROCHA, TOSCANO, BURBA, 1997).

As turfas possuem interessantes propriedades físico-químicas as quais possibilitam sua aplicação em diversas áreas como, por exemplo, tratamento de águas (BROWN, GILL, ALLEN, 2000; BAILEY *et al.*, 1999), monitoramento da poluição ambiental (VIRARAGHAVAN, 1993; McLELLAN, ROCK, 1986), produção de combustíveis (HATCHER *et al.*, 1983).

Recentemente, vem sendo estudada a interação entre corantes e humina (JESUS *et al.*, 2011), bem como de outros compostos orgânicos com solos e sedimentos com elevado teor de MO (SUN *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2007) e a interação entre compostos orgânicos e turfas (ALLEN, FU, DENG, 1993).

A incidência de jazidas de turfa na faixa costeira do estado de Sergipe representa um recurso natural com boas perspectivas de aproveitamento econômico. Essas turfeiras situam-se em planícies costeiras ou em planícies de inundação, podendo ser classificadas como turfeiras parálicas às quais estão localizadas nas planícies costeiras e depositaram-se em paleolagunas relacionadas a cordões litorâneos e as turfeiras límnicas características em planícies de inundação e desenvolveram-se em zonas alagadiças (paleolagoas) fora da área de influência das marés. A turfa é disposta em camadas associadas ou intercaladas a sedimentos quaternários fluviolagunares e fluviais sílico-argilosos. Das treze jazidas cadastradas no Estado, onze constituem de pequenos depósitos, onde estima-se a reserva geológica, em base seca, da ordem de $2,5 \times 10^6$ ton de turfa (CUNHA, 2008).

1.4 Sorção

Sorção é geralmente definido como um processo em que substâncias químicas, tanto na forma de vapor quanto dissolvida, associam-se com uma fase sólida. A sorção pode ocorrer por adsorção ou absorção, onde a diferença consiste em que a adsorção é o processo no qual, moléculas unem-se a uma superfície bidimensional, enquanto que a absorção ocorre quando moléculas penetram em uma matriz tridimensional (SPARKS, 1995).

O transporte de moléculas nos sistemas aquáticos difere dos movimentos do mesmo tipo de moléculas associadas a partículas que se depositam. Além disso, o transporte de um determinado composto em meios porosos, tais como solos, sedimentos e aquíferos é influenciada pela tendência do composto ser sorvido pelos diferentes componentes da matriz sólida. Além disso, somente as moléculas dissolvidas estão disponíveis para colidir com as principais interfaces, podendo migrar para outros compartimentos ambientais como a atmosfera (SCHWARZENBACH, GSCHWEND, IMBODEN, 2003).

A sorção, em ambientes naturais, não pode ser interpretada como apenas uma troca entre uma solução homogênea em fase de vapor e um único meio sólido. Pelo contrário, em um dado sistema de uma combinação de interações podem comandar a associação de uma determinada substância química (chamada de sorbato) com qualquer sólido em particular ou com uma

mistura de sólidos (chamado de sorvente), várias reações químicas, incluindo a hidrólise ou reações de oxido-redução em taxas muito diferentes nos estados sorvida e dissolvida, uma vez que parâmetros químicos como pH e condições redox diferem muito de sistemas simples (SPARKS, 1995; SCHWARZENBACH, GSCHWEND, IMBODEN, 2003).

O termo isoterma de sorção é utilizado quando uma substância química apresenta-se distribuída entre um sólido e uma solução de volume específico qualquer, a uma temperatura constante. Numa isoterma avalia-se como a concentração total sorvida da espécie química em estudo (C_s) depende da concentração na solução (C_w).

Determinadas experimentalmente, as isotermas de sorção exibem uma variedade de formas para diversas combinações de sorbatos e sorventes, dependendo da composição do sorvente e da natureza química do sorbato, a isoterma se adequará melhor a um mecanismo de sorção do que a outro. Não é possível provar que apenas um mecanismo de adsorção particular aplica-se a partir da forma da isoterma, no entanto, o tipo de isoterma e seu grau de não linearidade devem ser consistentes com o mecanismo de sorção predominante em uma dada situação (SCHWARZENBACH, GSCHWEND, IMBODEN, 2003).

Uma abordagem matemática muito comum de sorção, determinada experimentalmente, para montagem dos dados usando um mínimo de parâmetros ajustáveis emprega uma relação empírica conhecida como isoterma de Freundlich, representada pela equação (1):

$$q = k_F \cdot C_e^n \quad (1)$$

onde k_F é a constante de Freundlich ou fator de capacidade, e n é o expoente de Freundlich. Como os valores de q e C_e podem ser expressos em uma variedade de unidades de concentração, os valores de K_F comumente são relatados nas unidades correspondentes. Entretanto, para $n \neq 1$, K_F depende não linearmente das unidades em que C_w é expressa (SCHWARZENBACH, GSCHWEND, IMBODEN, 2003).

A relação acima assume que existem vários tipos de sítios de sorção agindo paralelamente, onde cada tipo de sítio exibe diferentes energias livres

de sorção e abundancia total de sítios. O expoente é o índice de diversidade de energias livres associadas a sorção do soluto por vários componentes de um adsorvente heterogêneo (WEBER, DIGIANO, 1996). Quando, $n = 1$, a isoterma é linear e podemos inferir que as energias livre de sorção em todas as concentrações de sorbato são constantes. Entretanto, quando $n < 1$, a isoterma é côncava para baixo e podemos deduzir que adicionando sorbatos são ligados energias mais fracas e quando, $n > 1$, a isoterma é convexa para cima e podemos inferir que uma maior presença de sorbato no sorvente aumenta a energia livre para próxima sorção. Os valores de K_F e n podem ser deduzidos de dados experimentais por regressão linear da forma logarítmica da equação anterior (Equação (2)):

$$\log q = \log k_F + n \log C_e \quad (2)$$

Se uma isoterma não pode ser descrita pela equação acima, então algumas considerações acerca do conceito de multi-sítios de Freundlich não são válidas. Se existe um número limitado de sítios de sorção que se tornam saturados, então q não pode aumentar indefinidamente com o aumento C_e . Neste caso, a isoterma de Langmuir pode ser um modelo mais adequado para representar a sorção, o qual pode ser expresso pela equação (3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (3)$$

onde Q^0 representa a concentração máxima de superfície alcançável de um composto e a constante k_L , é a constante de Langmuir, a qual é definida como a constante de equilíbrio para a equação de sorção:



1.5 Fitorremediação

Um processo natural e considerado de baixo custo bastante difundido para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos é a fitorremediação que utiliza plantas e sua flora microbiana (rizosfera) para degradar, estabilizar

e/ou sequestrar estes contaminantes (SUSARLA, MEDINA, McCUTCHEON, 2002).

Muitos destes compostos são considerados tóxicos, alguns carcinogênicos e são liberados no meio ambiente através de derrames (combustíveis, solventes), atividades militares (explosivos, armas químicas), agricultura (pesticidas), indústria (química, petroquímica), que dependendo de suas propriedades podem ser degradados na rizosfera, ou sequestrados, ou volatilizados. Poluentes orgânicos que foram eficientemente fitorremediados incluem herbicidas (atrazina), explosivos (trinitrotolueno – TNT), hidrocarbonetos derivados da exploração de petróleo (gasolina, óleo, benzeno, tolueno, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos HPA), e bifenilas policloradas (PCB) (PILON-SMITS, 2005).

Recentemente, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos mundialmente no âmbito de descobrir se a fitorremediação é capaz de remover interferentes endócrinos de sistemas aquáticos, como pesquisas no Japão com o uso da *Portulaca oleracea* na remoção de interferentes fenólicos (bisfenol A, nonilfenol, 2,4-diclorofenol, octilfenol e 17 β -estradiol) (IMAI *et al.*, 2007), na China com estudos envolvendo a espécie *Ipomoea aquatica* para remediar solos contaminados por di-n-butilftalato (CAI *et al.*, 2008), na Itália utilizando várias espécies para remoção de bisfenol A (LOFFREDO *et al.*, 2010) e verificando o papel da matéria orgânica na remoção de bisfenol A por *Monoraphidium braunii* uma espécie de alga verde (GATTULLO *et al.*, 2012).

1.6 Relevância

A presença de interferentes endócrinos em águas superficiais deve ser motivo de atenção e preocupação de pesquisadores, das agências reguladoras e governantes por se tratar de uma classe emergente de contaminantes e também por não serem facilmente eliminados pelos métodos convencionais de tratamento. Há uma preocupação mundial pelo desenvolvimento de técnicas eficientes para remoção integral destes compostos dos sistemas aquáticos, de baixo custo e preferencialmente seja um processo natural. Devido suas propriedades físico-químicas, características estruturais e elevadas

concentrações de MO, as turfas se habilitam a serem estudadas visando sua aplicação no tratamento de água/efluentes contendo interferentes endócrinos.

A presente proposta também representa de interesse estratégico para o País, uma vez que, o Brasil possui uma reserva estimada em 1,6 bilhões de metros cúbicos de material turfeiro distribuído em mais de 200 turfeiras ao longo do seu território. A utilização deste recurso energético, altamente promissor do ponto de vista tecnológico e ambiental, tem sido pouco estudada e/ou explorada no âmbito nacional.

Outra alternativa que vem sendo bastante utilizada é a fitorremediação que consiste na utilização de plantas para degradar e/ou remover estes compostos dos sistemas aquáticos, solos e sedimentos. A vantagem deste processo é possuir uma grande variedade de espécies que podem ser utilizadas em diferentes sistemas e condições ambientais. Estudos desta natureza visam verificar o potencial de processos naturais e economicamente viáveis na remoção de interferentes endócrinos de sistemas aquáticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as interações entre os interferentes endócrinos (Bisfenol A, estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol) e amostras de sedimento coletadas na Represa de Guarapiranga (SP) e turfas coletadas em Sergipe (TSA- Turfeira de Santo Amaro das Brotas e TSI- Turfeira da Serra de Itabaiana), bem como avaliar o potencial de fitorremediação de duas espécies de plantas na remoção de bisfenol A, linuron e 17α -etinilestradiol de quatro sistemas distintos.

2.2 Objetivos específicos

- a) Estudar a influência de alguns parâmetros tais como, pH, tempo, quantidade de MO nas amostras de sedimento na sorção de Bisfenol A, estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol em amostras de sedimento contendo diferentes teores de MO.
- b) Avaliar a cinética e isotermas de sorção dos IE pelas amostras de sedimento.
- c) Caracterizar físico-quimicamente amostras de turfas com diferentes origens e em diferentes profundidades, utilizando-se técnicas analíticas, tais como, análise elementar, espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{13}C , microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia na região do infravermelho;
- d) Estudar a influência de alguns parâmetros tais como, pH, tempo, quantidade de turfa e profundidade da coleta na sorção de Bisfenol A, estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol por turfas coletadas no Estado de Sergipe, utilizando procedimentos em batelada;
- e) Avaliar a cinética e isotermas de sorção dos IE pelas amostras de turfas estudadas;

f) Verificar a eficiência de remoção de bisfenol A (BPA), estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2) presentes em amostra aquosa, a partir de coluna empacotada com turfas de diferentes origens/características;

g) Verificar o potencial de duas espécies de plantas (*Lolium perenne* e *Raphanus sativus*) na remoção de bisfenol A, 17 α -etinilestradiol, linuron de ambientes diferentes: água bidestilada, solução com 20 mg L⁻¹ de matéria orgânica natural, água do lago Sassano e água do rio Morelli.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos

- agitador magnético Variomag Telesystem;
- agitador mecânico Tecnal modelo TE-033;
- balança analítica Sartorius – 2432, com capacidade máxima de 200 g;
- balança eletrônica Denver Instrument Company 400 XE séries, de prato externo, precisão 0,01 g e capacidade máxima de 400 g;
- capela estéril modelo;
- cromatógrafo líquido de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD);
- cromatógrafo gasoso acoplado à espectrômetro de massas, modelo 450GC-220MS (Varian);
- equipamento para análise elementar CHNSO Thermo Finigan Flash EA1112;
- espectrômetro de ressonância magnética nuclear INOVA Varian-300;
- estufa com renovação de ar Soc. Fabbe Ltda modelo 305/5;
- incubadora ...
- medidor portátil de pH Orion modelo 250 A;
- micropipetas automáticas, vários volumes (fixos e variáveis) VWR e Finnpiptette Labsystems;
- mufla EDGCON 5P;
- sistema de extração em fase sólida, Varian;
- sistema purificador de água Millipore-Multi-Q;
- vidraria comum a um laboratório de Química Analítica;

3.2 Reagentes e Materiais

- ácido clorídrico, HCl, $d^{25^\circ} = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$, título = 37% (m/m), $MM=36,46 \text{ g mol}^{-1}$;
- hidróxido de sódio, NaOH, $MM = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$;
- 2,2,4-trimetilpentano (isooctano), Sigma-Aldrich, pureza >99%;
- metanol, Sigma-Aldrich, pureza >99%;
- acetonitrila, Sigma-Aldrich, pureza > 99%;

- acetato de etila, Sigma-Aldrich, pureza >99%;
- N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida (BSTFA) Sigma-Aldrich, pureza >99%;
- Cartuchos para extração em fase sólida (NEXUS), Varian;
- Cartuchos para extração em fase sólida (C18), Supelco;
- estrona, 17 β -estradiol, 17 α -etiniestradiol, bisfenol A e linuron, Sigma-Aldrich, pureza >99%;
- ácido nítrico, Merck, pureza >99%.

3.3 Amostragem

3.3.1 Sedimento

As amostras de sedimento (S_1 e S_2) foram coletadas em duas regiões diferentes S_1 ($46^{\circ}45'57,93''W$; $23^{\circ}45'7,35''S$), S_2 ($46^{\circ}43'57,88''W$; $23^{\circ}41'42,46''S$) da Represa de Guarapiranga (Figura 4), utilizando um coletor de acrílico do tipo Ambhül and Bühner com 7,2 cm de diâmetro. O coletor foi lançado duas vezes em cada ponto, e as amostras foram transferidas para frascos de vidro, armazenadas a 4 °C e transportados para o laboratório (ALLEN, FU, DENG, 1993; MOZETO, 2004).

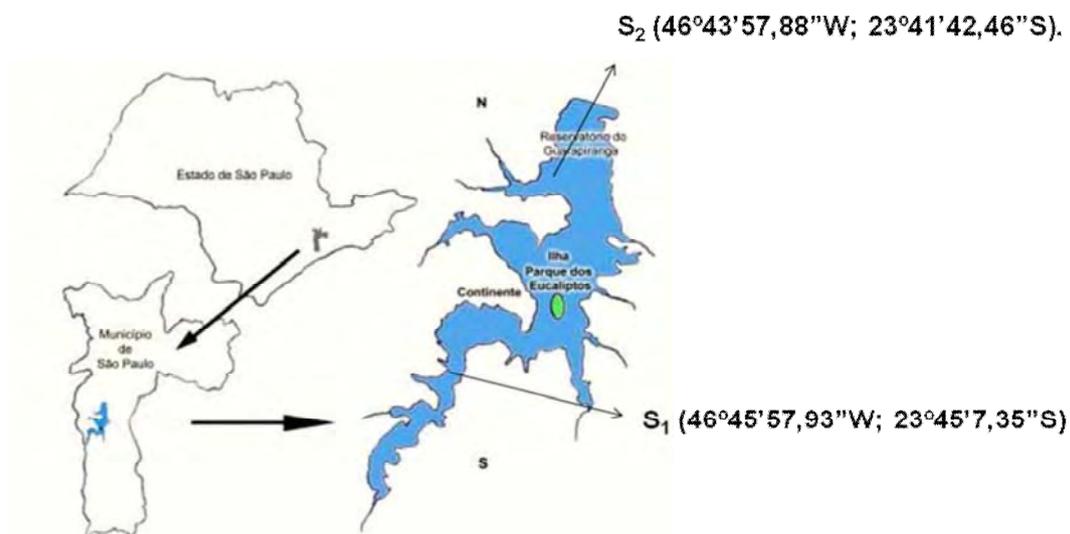


Figura 4 – Pontos de amostragem de sedimentos coletados na represa de Guarapiranga.

3.3.2 Turfas

As amostras de turfas foram coletadas em duas regiões do Estado de Sergipe, a primeira (TSA) uma região de planície próxima ao município de Santo Amaro das Brotas ($36^{\circ}58'52,93''\text{W}$, $10^{\circ}49'3,63''\text{S}$) a qual dista 32 km de Aracaju, a segunda (TSI) encontra-se no Parque Nacional da Serra de Itabaiana ($37^{\circ}20'25,88''\text{W}$, $10^{\circ}45'29,31''\text{S}$), uma reserva ecológica do agreste sergipano com uma biodiversidade de fauna e flora. Está situado entre os municípios de Areia Branca e Itabaiana, distando aproximadamente 35 km de Aracaju. A Figura 5 apresenta as regiões de coleta com fotos das turfeiras.

O procedimento de amostragem composta ($n=5$) foi realizado utilizando trincheiras abertas com cavadeira, em diferentes profundidades (0–20, 20–40, 40–60 cm). Em seguida, as amostras foram armazenadas em sacos de polietileno e transportadas até o laboratório, onde foram secas ao ar, trituradas em graal e pistilo de porcelana e peneiradas em 2 mm para melhor homogeneização das mesmas (CUNHA, 2008).

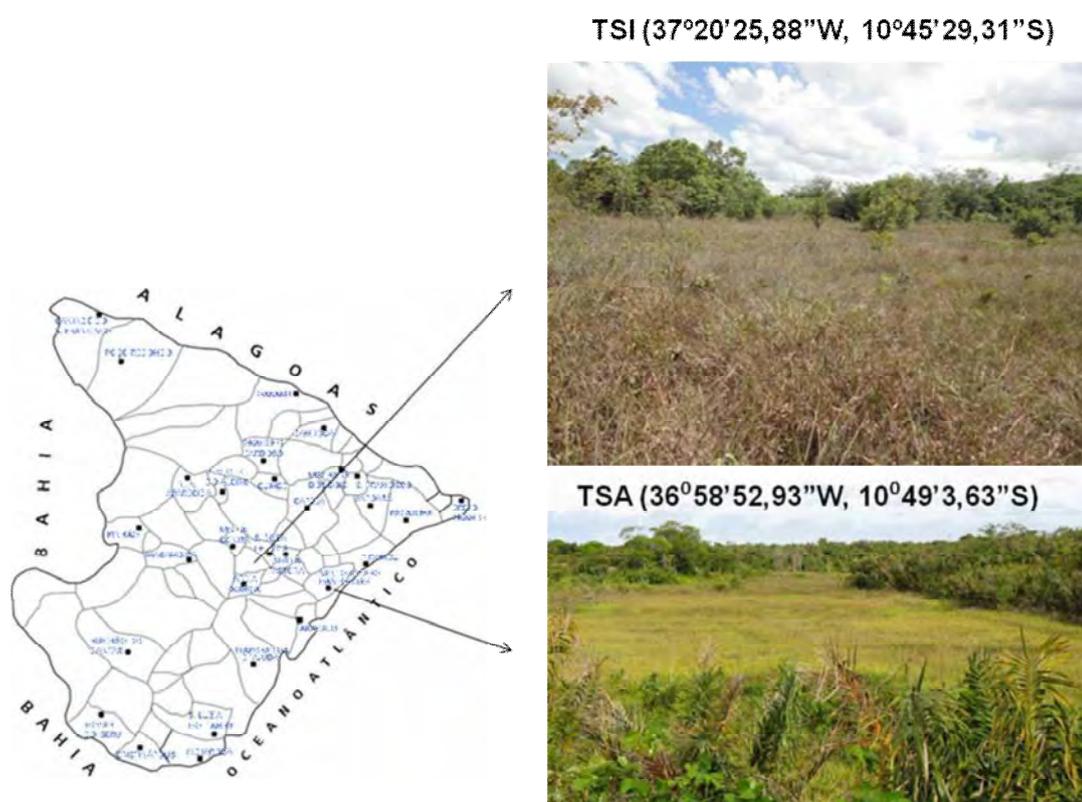


Figura 5 –Turfeiras Santo Amaro das Brotas e Serra de Itabaiana

3.4 Caracterização das amostras de turfa

A composição elementar (C,H,N,O e S) das turfas foram determinadas usando analisador elementar Thermo Finnigan Flash EA 1112. Os experimentos de RMN ^{13}C com polarização cruzada (PC) e rotação do ângulo mágico (MAS) com amplitude variável (VA) foram feitos em um espectrômetro Varian (modelo Unity Inova 400). As amostras de turfa foram acondicionadas em um rotor cilíndrico de zircônia, com 5 mm de diâmetro (Doty Supersonic), girando a 6 kHz em um probe Doty Supersonic para provas sólidas. Os espectros de RMN ^{13}C VACP/MAS foram obtidos nas seguintes condições experimentais: frequência de ressonância de 100.05 MHz para ^{13}C , banda espectral para polarização cruzada de 20 kHz, pulso de preparação do próton de 3,8 μs , tempo de contato de 1 ms, tempo de aquisição de 12,8 ms e tempo de espera para relaxação de 500 ms. Os valores de deslocamento químico foram referenciados ao hexametil benzeno (HMB), o qual possui linha bem definida em 17,2 ppm. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV, Modelo Jeol JSM-6700F, Japão) foi utilizada para avaliar a morfologia superficial das amostras de turfa. As amostras previamente secas foram fixadas em suportes metálicos (stubs) com fita dupla face e submetidos à metalização com camada de ouro durante 150 segundos utilizando uma corrente de 25 mA. Após a metalização, os “stubs” com as amostras foram levados para o microscópio eletrônico de varredura e as análises e obtenção das imagens (eletromicrografias) foram realizadas. Os espectros de FTIR foram obtidos em um Varian 660-IR, na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr feitas na proporção de 1:10 de turfa/KBr utilizando 32 scans e com resolução de 4 cm^{-1} .

3.5 Experimentos com amostras de sedimento

3.5.1 Cinética de sorção com variação do pH

Porções de 0,5 g de sedimento (secas ao ar e peneiradas em uma malha de 2 mm) foram colocadas em frascos de 100 mL aos quais foram adicionados 50 mL de solução mista de BPA, E1, E2, EE2 na concentração de 2

mg L⁻¹, e mantidos sob agitação mecânica. Testes preliminares foram realizados, variando o pH da solução (3, 5 e 7) e o tempo (5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480 e 1440 min), a fim de estabelecer o melhor pH para realizar os próximos experimentos, bem como estabelecer o tempo de equilíbrio. Todos os experimentos foram realizados em um agitador refrigerado, por 24 horas a 25 ± 1 ° C. Após cada tempo, alíquotas de 1 mL foram filtrados através de membrana 0,45 µm e em seguida realizada a extração em fase sólida (SPE) com cartuchos Nexus (Varian) e posteriormente analisadas por GC-MS.

3.5.2 Isotermas de sorção

Para construção das isotermas de sorção variou-se a massa de cada amostra de sedimento de 0,1 a 1,0 g e foram adicionados 50 mL de uma solução 2 mg L⁻¹ contendo os quatro interferentes em estudo. Os experimentos foram realizados em triplicata sob agitação mecânica a 25 ± 1 ° C e as alíquotas retiradas após 24 h.

3.6 Experimentos com amostras de turfa

3.6.1 Variação do pH

A fim de estabelecer o melhor pH para realizar os próximos experimentos, foi estudada, em triplicata, a sorção de uma solução contendo BPA, E1, E2, EE2 na concentração de 2 mg L⁻¹ de cada interferente, variando-se o pH entre 4 e 8. Para tal, foram adicionados 100 mL dessa solução e 0,5 g de turfa (secas ao ar e peneiradas em uma malha de 2 mm) em frascos de 200 mL, os quais foram mantidos em um agitador mecânico refrigerado a 25 ± 1 °C e 120 rpm, e retirados após 24 h. Alíquotas de 1 mL foram filtradas através de membrana 0,45 µm e em seguida realizada a extração em fase sólida (SPE) com cartuchos Nexus (Varian) e analisadas por GC-MS. Para cada valor de pH foi realizado um controle (solução com os quatro interferentes endócrinos sem adição da turfa) mantendo as mesmas condições.

3.6.2 Estudo cinético

Para realizar o estudo cinético das interações entre a solução contendo os interferentes endócrinos e as amostras de turfa, porções de 0,5 g de turfa (secas ao ar e peneiradas em uma malha de 2 mm) foram colocadas em frascos de 200 mL aos quais foram adicionados 100 mL da solução contendo BPA, E1, E2, EE2 na concentração de 2 mg L^{-1} , e com pH ajustado para 6,0. Os mesmos foram mantidos em um agitador mecânico refrigerado a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e 120 rpm. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos (20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 480 e 1440 min), com o objetivo de conhecer o tempo necessário para que a interação atingisse o equilíbrio. Em seguida, foram filtradas através de membrana $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ e em seguida realizadas as extrações em fase sólida (SPE) com cartuchos Nexus (Varian) e analisadas por GC-MS. Um controle (solução com os quatro interferentes endócrinos sem adição da turfa) foi realizado mantendo as mesmas condições.

3.6.3 Isotermas de sorção

Para construção das isotermas de sorção variou-se a massa de cada amostra de turfa (TSA e TSI) de 0,1 a 1,0 g e foram adicionados 100 mL de uma solução 2 mg L^{-1} contendo os quatro interferentes em estudo, em pH 6,0. Os experimentos foram realizados sob agitação mecânica $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, em triplicata, e as alíquotas retiradas após 24 h.

3.6.4 Experimentos de sorção e dessorção em coluna

Os experimentos em coluna foram realizados em colunas de vidro de 30 cm de comprimento (Figura 6). Para verificar a sorção foram adicionadas quantidades fixas de turfa (2, 4, 6, e 8 g) e estudadas duas concentrações de interferentes endócrinos ($20,0$ e $200,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) mantendo uma vazão de 1 mL min^{-1} . Para os experimentos de dessorção foram utilizados como eluentes água Milli-Q e uma solução de ácido clorídrico HCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) a uma vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.



Figura 6 – Experimentos de sorção e dessorção realizados em colunas recheadas com turfas TSA e TSI

3.7 Análise Cromatográfica

As alíquotas retiradas tanto dos experimentos realizados com as amostras de sedimento quanto com as amostras de turfa foram analisadas de acordo com o procedimento a seguir.

3.7.1 Extração em fase sólida (SPE) e derivatização com BSTFA

A otimização da extração dos analitos usando cartuchos Nexus (Varian) foi realizada de acordo com as recomendações do fabricante para interferentes endócrinos. Primeiramente, 1 mL de cada amostra foi passada através de um cartucho Nexus (3 mL) preenchidos com 60 mg do adsorvente (Figura 7). Após a secagem a vácuo, os cartuchos foram eluídos com 5 mL de uma solução metanol / acetato de etila (10:90, v/v). As soluções padrões e amostras foram derivatizadas de acordo com o procedimento proposto por Jeannot *et al.* (2002), o qual consiste em evaporar até a secura a 30 °C, adicionar 50 µL do agente derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida conhecido como BSTFA aos tubos de ensaio com rosca fechar e submeter a banho em água termostaticada a 60 °C por 30 min. Em seguida, adicionar 500 µL de 2,2,4-trimetilpentano (isooctano) e submeter a banho por ultrassom por 10 min e posteriormente, completar o volume a 1,0 mL com 2,2,4-trimetilpentano e

analisar por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS).



Figura 7 – Extrator em fase sólida (SPE)

3.7.2 Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

Usou-se o cromatógrafo gasoso modelo 450-GC (Varian) equipado com um injetor com programação de temperatura (split-splitless) modelo 1079 acoplado a um espectrômetro de massa 200-MS com ION-TRAP e um software gerenciador SATURNO 2000 (Varian) (Figura 8). 40 μL dos extratos derivatizados (padrões analíticos e amostras) foram injetadas com um auto-amostrador CombiPAL (Varian). A temperatura inicial do injetor foi de 90°C, mantida por 1,5 min, em seguida, aumentada a uma razão de 200°C min^{-1} até a temperatura de 300°C e mantida por 12,4 min. A válvula split-splitless foi operada no modo split até 1,5 min, em modo splitless de 1,5 a 3 min, e retornado ao modo split de 3 até 15 min. Os compostos foram separados por uma coluna VF-5ms (95% dimetil-5% fenilpolisiloxano; Varian-Chrompack, Les Ulis, France). A temperatura inicial da coluna foi mantida a 90°C por um período de 0,5 min, aumentada a uma razão de 30°C min^{-1} até 240°C, em seguida, aumentada lentamente a 5°C min^{-1} até 280°C, a qual foi mantida por 1,5 min. O gás de arraste utilizado foi o hélio 6,0 a uma vazão de 1,2 mL min^{-1} . A temperatura da linha de transferência foi de 280°C.



Figura 8 – Cromatógrafo gasoso com Espectrômetro de massas acoplado (GC-MS)

3.8 Experimentos de Fitorremediação

3.8.1 Amostragem

O lago Sassano localizado na região da Puglia, Itália, é um lago que foi muito utilizado no passado para irrigação, enquanto que o rio Morelli é um rio cuja água é salgada.

3.8.2 Experimentos de germinação

Conjuntos de 40 sementes de *Lolium perenne* (LO) e 20 sementes de *Raphanus sativus* (RA) foram utilizados para todos os meios: água milli-Q, solução de MON (20 mg L⁻¹), água do lago Sassano e água do rio Morelli. Em cada meio foram colocados 50 mL de uma solução contendo BPA, LIN e EE2 em concentrações de 0 (controle), 1,0; 1,0; 0,1 mg L⁻¹ e 10,0; 10,0; 1,0 mg L⁻¹, respectivamente. O número de sementes de cada espécie foi escolhido com base no tamanho da semente, a fim de permitir uma boa germinação e

desempenho na remoção. Para cada condição estudada foram feitos um controle (com sementes e sem IE) e um branco (sem sementes e com IE). Todos os experimentos foram repetidos 4 vezes, enquanto os brancos e os controles foram realizados em triplicata.

Os experimentos de germinação foram realizados em câmara de crescimento fitotron a 23 ± 1 °C no escuro por um período de 5 d para RA e 6 d para LO. Como a taxa de germinação foi diferente para as diferentes espécies, os períodos de germinação diferentes foram adotadas a fim de obter um bom crescimento das raízes primárias e parte aérea das mudas. No final de germinação, a porcentagem de sementes germinadas, comprimento da raiz e da parte aérea, bem como o peso fresco e seco foram mensurados.

3.8.3 Análise dos IE

Alíquotas de cada meio foram recolhidas, filtradas através de filtros Millipore™ de 0,45 µm, e analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Todos experimentos realizados em baixas concentrações (1,0; 1,0; 0,1 mg L⁻¹) foram primeiramente extraídos e pré-concentrados com extrator em fase sólida (SPE), utilizando cartuchos C18 e acetonitrila como eluente. O aparelho de HPLC consistia num sistema equipado com uma bomba Spectra System™ (Thermo Electron Corporation, San José, Califórnia, EUA), equipado com uma válvula de injeção Rheodyne® 7125 equipada com um loop de 20 µL, uma coluna cromatográfica LC-18 Supelcosil™ (250 mm x 4,6 mm x 5 µm). A fase móvel utilizada foi uma mistura de água/acetonitrila (70:30, v/v) a uma vazão de 1 mL min⁻¹. Todos IE foram detectados em um comprimento de onda 220 nm usando um detector de arranjo de diodos UV6000LP Spectra™ (Thermo Electron Corporation, San José, Califórnia, EUA) e todas as quantificações foram feitas por padronização externa.

3.9 Descarte de Resíduos

Todos os resíduos dos experimentos de interações entre os interferentes endócrinos e as amostras de sedimento e turfas foram encaminhados à

Comissão de Resíduos do Campus Experimental Sorocaba, enquanto os resíduos gerados com os experimentos com fitorremediação foram encaminhados à Comissão de Resíduos da Universidade de Bari, as quais foram responsáveis pela destinação final dos resíduos gerados neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimentos com amostras de sedimento

4.1.1 Experimentos com variação do pH e do tempo

Os estudos de sorção foram realizados em diferentes valores de pH (3, 5 e 7), a fim de determinar a influência deste parâmetro sobre o processo de sorção, devido à possível ionização dos grupos funcionais presentes nas estruturas da matéria orgânica presente nas amostras de sedimento (MOS) e dos IE (NEALE, ESCHER, SCHÄFER, 2009). As figuras 9 e 10 ilustram a influência do pH 3,0 e 7,0, respectivamente, no processo de sorção de BPA, E1, E2 e EE2, em função do tempo, para as amostras S₁ e S₂. Para ambas as amostras de sedimentos, foi observado um comportamento semelhante na sorção para os IE nos valores de pH 7,0 e 5,0, devido tal comportamento, os resultados de sorção para o pH 5,0 não são mostrados.

A partir das Figuras 9 e 10, pode-se inferir que a sorção em função do tempo foi influenciada tanto pelo pH quanto pelo teor de matéria orgânica presente nos sedimentos. A diminuição do pH resultou em uma maior interação entre os IE e a MOS, a qual foi mais pronunciada em pH 3,0 para ambas amostras de sedimento, com uma sorção de cerca de 60% (m/m) para EE2, e 75% (m/m) para E2, para as amostras S₁ e S₂, respectivamente. Nos pH 5,0 e 7,0, a sorção foi inferior a 55% (m/m) para todas as combinações entre IE e sedimentos. Esse comportamento foi observado, provavelmente, devido a uma tendência para a ionização dos principais grupos funcionais presentes na estrutura MOS, em pH 5,0 e, conseqüentemente, a repulsão dos grupos funcionais presentes nas estruturas dos IE, que são ionizados em pH mais elevado. A repulsão eletrostática entre os IE e os sítios ionizados da matéria orgânica e/ou componentes minerais do sedimento restringe o processo de sorção. Além disso, em valores de pH mais baixos (3,0), a protonação dos grupos ácidos da MOS tende a favorecer as interações com os IE via pontes de hidrogênio e/ou interações de Van der Waals. Resultados similares foram obtidos por Neale et al. (2009), que estudou a adsorção de estrona e estradiol nos pHs 4,0, 7,0, 9,0, 10,0 e 12,0.

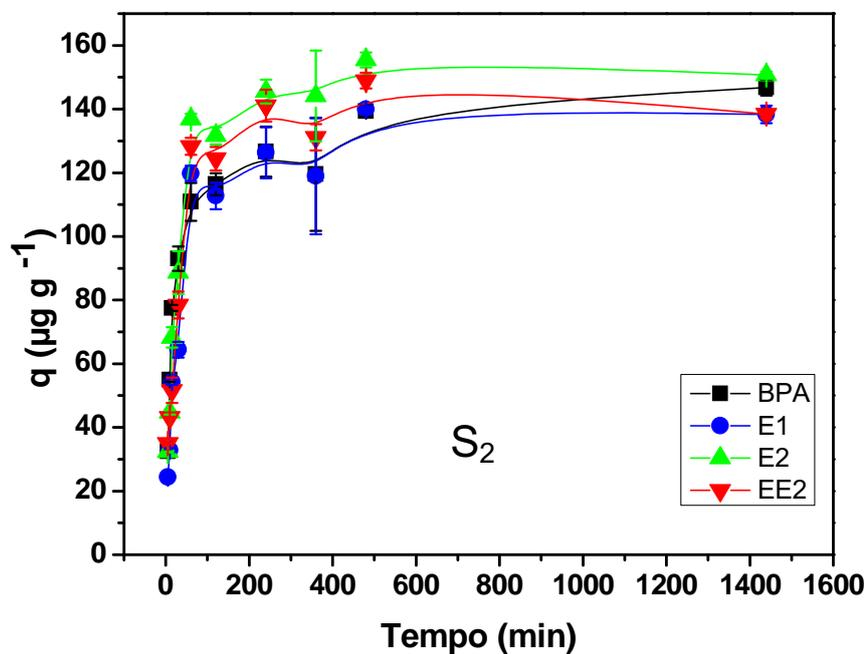
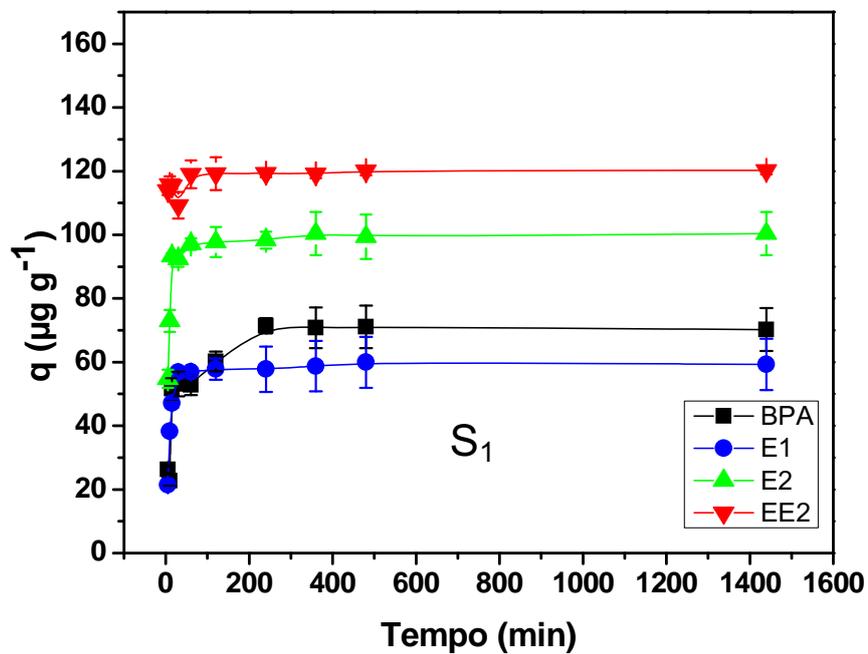


Figura 9 – Sorção de interferentes endócrinos em amostras de sedimento S_1 e S_2 em pH 3. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitação a 120 rpm; temperatura 25 ± 1 °C.

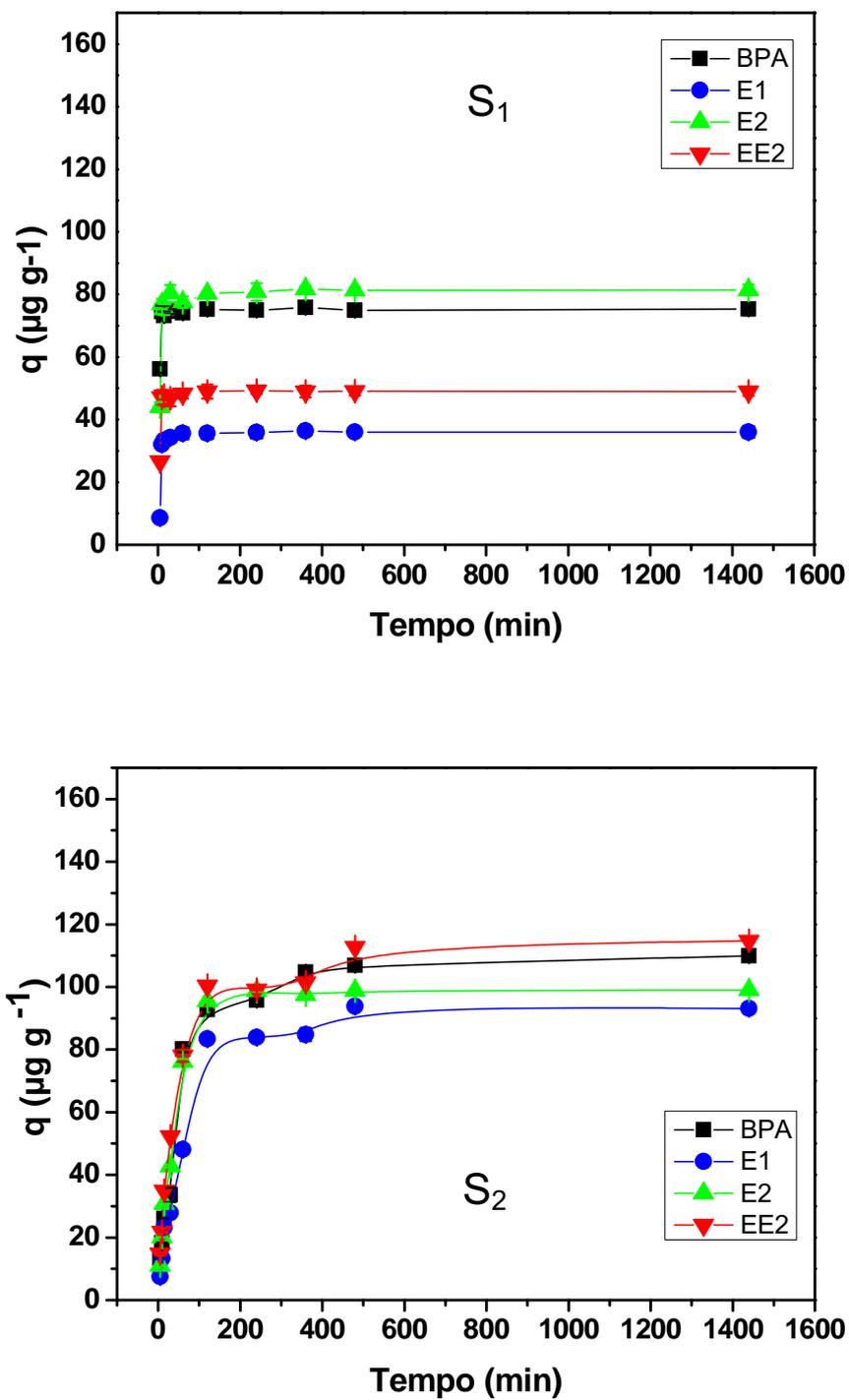


Figura 10 – Sorção de interferentes endócrinos em amostras de sedimento S₁ e S₂ em pH 7. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitação a 120 rpm; temperatura 25 ± 1 °C.

As Figuras 9 e 10 e a Tabela 1 mostram ainda que o teor de matéria orgânica influenciou no tempo de equilíbrio e na sorção dos IE. Para a amostra S₁ (Figura 9), o equilíbrio foi alcançado após um tempo de contato de duas horas, enquanto que para a amostra S₂ (Figura 10) foi necessário um período mais longo, cerca de 8 horas.

O processo de sorção foi fortemente influenciado pela quantidade de MOS, para o mesmo valor de pH (3,0), o experimento realizado com a amostra contendo maior teor de matéria orgânica (S₂, com 25% m/m MOS) foi cerca de 10% (EE) e 35% (E) superior ao experimento utilizando a amostra S₁ (13% m/m MOS). Para a amostra com menor teor de matéria orgânica (S₁), a afinidade dos IE pela MOS obedece a ordem: EE₂> E₂> BPA> E₁. Tal comportamento não foi observado para a amostra com maior teor de MO (S₂), onde a sorção foi similar para todos os interferentes endócrinos (65-75% m/m). Estes resultados demonstram que a matéria orgânica exerce maior influência sobre o processo de sorção do que os argilominerais (Tabela 1), devido às interações moleculares que ocorrem entre os IE e a MOS.

Tabela 1 – Análise granulométrica e teores de material orgânico (MO) e carbono orgânico (CO) nas amostras de sedimento

| Parâmetros | Amostras de Sedimento | |
|------------|-----------------------|----------------|
| | S ₁ | S ₂ |
| pH | 6,6 | 6,9 |
| MO (%) | 13,0 | 25,0 |
| CO (%) | 5,2 | 12,9 |
| Argila (%) | 45,0 | 32,0 |
| Silte (%) | 16,0 | 65,0 |
| Areia (%) | 39,0 | 3,0 |

Adaptado de Padial (2008)

4.1.2 Cinética de Pseudo segunda ordem

O sistema de sorção pode ser descrito por uma lei de velocidade que fornece informações sobre a taxa de sorção de uma determinada espécie presentes no ambiente. Nos últimos 15 anos, vários modelos de sorção foram utilizados a fim de melhor compreender os processos de sorção, a maioria

deles segue a cinética de primeira ordem. No entanto, alguns processos de sorção envolvendo amostras ambientais contendo elevadas concentrações de matéria orgânica mostraram predominantemente um mecanismo de cinética de pseudo segunda ordem (HO, McKAY, 1999).

Assim, considerando os resultados mostrados na Figura 15, o modelo de cinética de pseudo segunda ordem foi aplicado para avaliar a sorção dos IE pelos sedimentos. Este modelo permite calcular a constante cinética da sorção de acordo com a Equação (4) (LOFFREDO, SENESI, 2002).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

onde: k ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante cinética de sorção; q_e é a quantidade de IE sorvida no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$); e q_t é a quantidade de IE sorvido no tempo t (min). Os gráficos de t/q_t por t , são mostrados nas Figuras 11 e 12, e os parâmetros k and q_e calculados a partir destes gráficos estão listados na Tabela 2.

A relação linear entre t/q_t e o tempo (t) pode ser visto a partir dos resultados apresentados nas Figuras 11 e 12 e na Tabela 2, com valores do coeficiente de correlação (r) superior a 0,999, indicando uma boa concordância do processo de sorção com o modelo cinético de pseudo segunda ordem. Os valores calculados do q_e foram próximos aos obtidos experimentalmente, enquanto que os valores de K foram menores para o sedimento com o maior teor de MO (S_2), indicando uma cinética mais lenta que a obtida para a amostra S_1 . Estes resultados são interessantes pois não há relatos prévios na literatura, relativos aos mecanismos de sorção dos sedimentos tropicais e os IE em estudo (BPA, E1, E2, EE2), que empregaram modelos de pseudo-segunda ordem. No entanto, alguns trabalhos têm descrito interações com sedimentos e IE, incluindo os trabalhos de DUONG *et al.*, (2010) que estudaram a cinética de sorção de estrona e estradiol em sedimentos coletados no Rio Yeongsan.

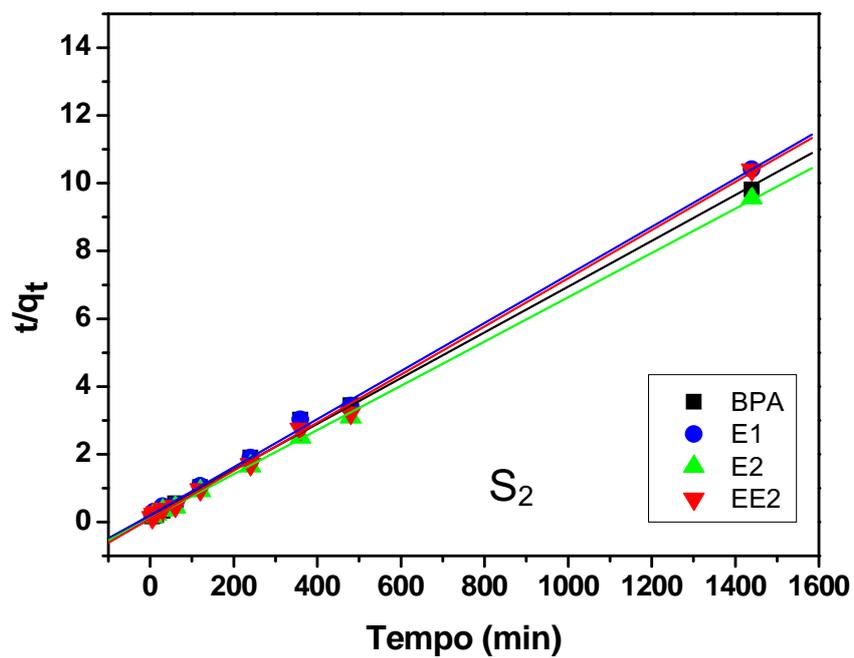
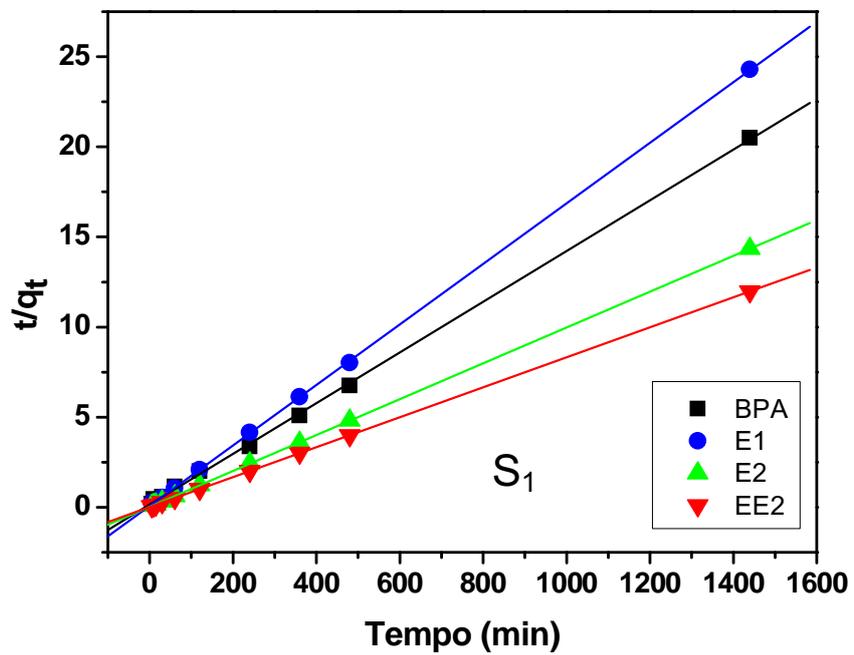


Figura 11 – Cinética de pseudo segunda ordem para sorção de quarto IE em duas amostras de sedimentos S_1 e S_2 em pH 3. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitados a 120 rpm; temperatura 25 ± 1 °C.

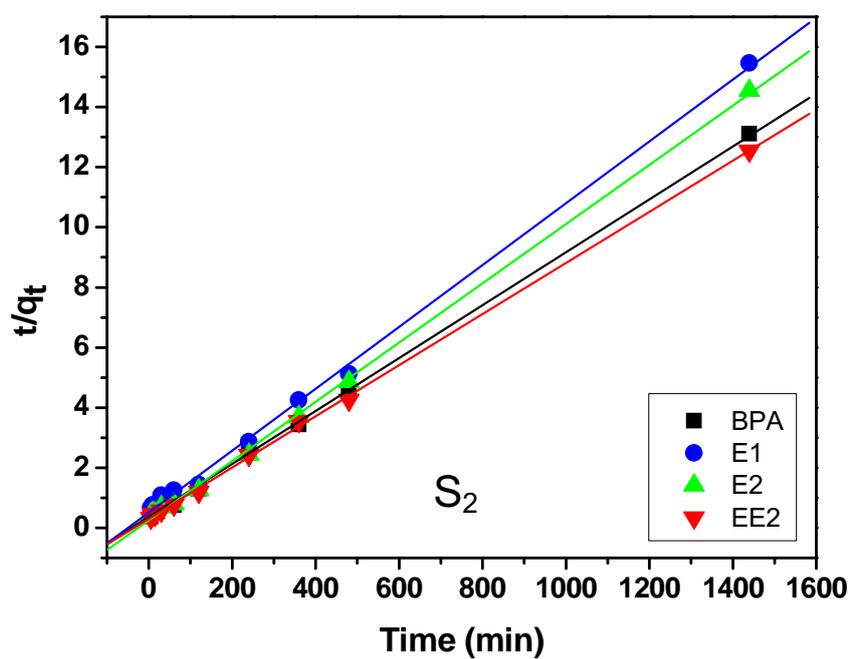
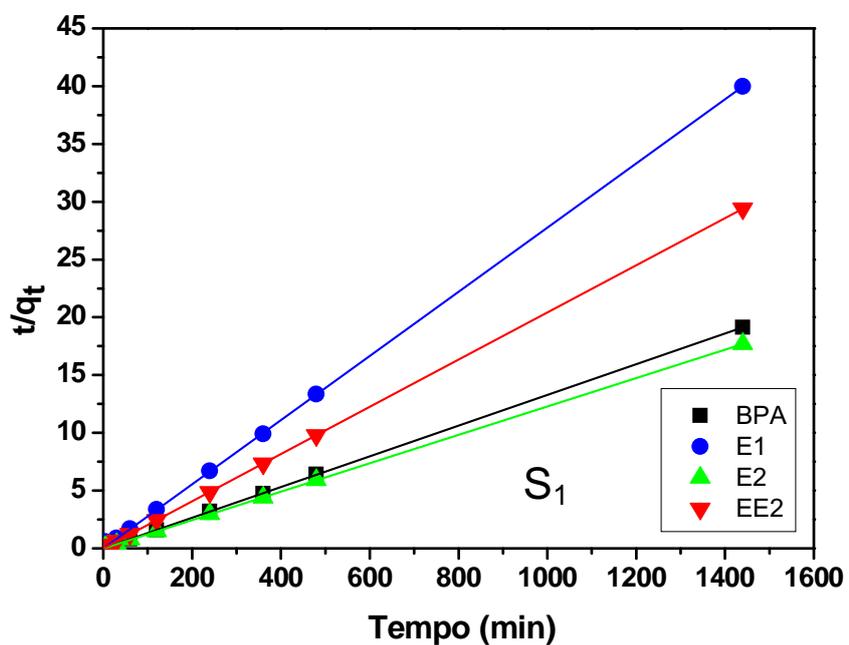


Figura 12 – Cinética de pseudo segunda ordem para sorção de quarto IE em duas amostras de sedimentos S_1 e S_2 em pH 7. Condições: massa de sedimento = 0,5 g; volume de solução = 50 mL; agitados a 120 rpm; temperatura 25 ± 1 °C.

Tabela 2 – Parâmetros de cinética de pseudo segunda ordem obtidos a partir de experimentos de sorção.

| Sedimento | Composto | Parâmetros | | |
|------------|----------|------------|-----------------------|--------|
| | | q_e | k | r |
| S_1^* | BPA | 75,36 | $2,07 \times 10^{-2}$ | 0,9998 |
| | E1 | 36,14 | $9,27 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |
| | E2 | 81,57 | $7,08 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |
| | EE2 | 49,01 | $2,56 \times 10^{-2}$ | 0,9999 |
| S_1^{**} | BPA | 71,07 | $1,34 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |
| | E1 | 59,56 | $4,07 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |
| | E2 | 100,60 | $3,12 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |
| | EE2 | 120,34 | $6,30 \times 10^{-3}$ | 0,9999 |
| S_2^* | BPA | 113,63 | $2,10 \times 10^{-4}$ | 0,9995 |
| | E1 | 97,27 | $2,06 \times 10^{-4}$ | 0,9990 |
| | E2 | 101,52 | $3,32 \times 10^{-4}$ | 0,9995 |
| | EE2 | 117,65 | $2,35 \times 10^{-4}$ | 0,9997 |
| S_2^{**} | BPA | 148,14 | $2,34 \times 10^{-4}$ | 0,9988 |
| | E1 | 140,84 | $2,52 \times 10^{-4}$ | 0,9993 |
| | E2 | 153,14 | $4,08 \times 10^{-4}$ | 0,9998 |
| | EE2 | 140,84 | $5,27 \times 10^{-4}$ | 0,9993 |

* Experimentos realizados em pH 7.0

** Experimentos realizados em pH 3.0

4.1.3 Isotermas de sorção

Os modelos de isotermas de sorção mais comumente utilizados são os de Langmuir, que assume a sorção ocorre sobre uma superfície completamente homogênea e o de Freundlich, que pressupõe a presença de uma superfície heterogênea (ÖZKAYA, 2006). Assim, o modelo de Freundlich (Equação 2) foi aplicado aos resultados obtidos para a sorção de bisfenol A, estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol nas amostras de sedimento (S_1 e S_2), em pH 3,0.

$$\log q = \log K_F + n \log C \quad (2)$$

Onde, q é a quantidade de IE sorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$), C é a concentração dos IE em solução no equilíbrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$), e n indica o grau de não linearidade entre a concentração da solução inicial e a quantidade sorvida.

A magnitude da sorção, ou seja, a capacidade de sorção do sorvente, foi estimada pelos valores de ambas as constantes de Freundlich, K_F , e o coeficiente de distribuição, K_d , que é definido como o valor médio das relações entre a quantidade de IE sorvido em cada equilíbrio, e pode ser calculado de acordo com a equação (5):

$$K_d = (q/C)_{\text{média}} \quad (5)$$

O coeficiente de partição em relação a quantidade de carbono orgânico, K_{oc} , que descreve a quantidade de IE sorvido por quantidade de carbono orgânico (CO) presente no sorvente, foi calculado de acordo com a equação (6). Todos parâmetros calculados estão presentes na Tabela 3.

$$K_{oc} = (K \times 100)/CO\% \quad (6)$$

Os valores de n (Tabela 3) mostram que o mecanismo de interação está mais relacionado com a sorção dos IE na superfície do sorvente do que com o processo de partição. Estes resultados são similares aqueles obtidos por Duong *et al.* (2010), que examinaram a sorção de estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol em amostras de sedimento coletadas no rio Yeongsan, bem como em concordância com o trabalho realizado por Zeng *et al.* (2006), o qual confirma que o modelo de Freundlich descreve bem a rápida sorção de bisfenol A por sedimentos do rio Xiangjiang.

Os resultados (Tabela 3) indicam que os experimentos usando a amostra de sedimento S_2 (com maior teor de matéria orgânica) fornecem valores de k_F mais elevados, indicando a existência de uma força de interação muito forte entre os IE e a matéria orgânica presente nessa amostra. Os valores de k_F variaram no intervalo de $4,2 - 7,4 \times 10^{-2}$ (S_2) e $1,7 \times 10^{-3} - 3,1 \times 10^{-2}$ (S_1), sendo que neste último caso, refletindo uma grande variação na afinidade dos IEs pelo sedimento. Para a amostra S_1 , foi obtida a seguinte ordem de interação com o sedimento: $EE2 \gg E2 > E1 > BPA$.

Tabela 3 – Parâmetros das isotermas de sorção para amostras de sedimento pH 3.

| Sedimento | Composto | Parâmetros | | | |
|----------------------|------------|------------|-----------------------|-------|----------|
| | | n | k_F | k_d | k_{OC} |
| S₁ | BPA | 2,24 | $7,76 \times 10^{-3}$ | 0,040 | 3980,8 |
| | E1 | 1,93 | $5,13 \times 10^{-3}$ | 0,037 | 17826,9 |
| | E2 | 1,82 | $1,78 \times 10^{-3}$ | 0,056 | 13615,4 |
| | EE2 | 2,23 | $3,09 \times 10^{-2}$ | 0,099 | 11596,2 |
| S₂ | BPA | 2,27 | $6,76 \times 10^{-2}$ | 0,050 | 1604,6 |
| | E1 | 2,02 | $4,17 \times 10^{-2}$ | 0,045 | 7186,0 |
| | E2 | 1,97 | $4,68 \times 10^{-2}$ | 0,050 | 5488,4 |
| | EE2 | 2,26 | $7,41 \times 10^{-2}$ | 0,171 | 4674,4 |

Os valores do coeficiente k_{OC} , o qual descreve a massa de IE sorvida no equilíbrio por massa de carbono orgânico no sedimento, foram indicativos de uma maior mobilidade dos IE no sedimento S_1 , que mostra um elevado valor de k_{OC} devido a menor quantidade de carbono orgânico presente nesta amostra.

4.2 Caracterização das amostras de turfa

4.2.1 Análise elementar

A análise elementar foi feita com o objetivo de determinar as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), os quais são os principais constituintes das amostras de turfas. Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos da análise elementar das amostras de turfas coletadas em diferentes locais e profundidades, com suas respectivas razões atômicas.

Tabela 4 – Análise elementar, em porcentagem, das amostras de turfas coletadas no Estado de Sergipe e as respectivas razões atômicas H/C, C/N e O/C.

| Amostra | Localidade | %N | %C | %H | %O | H/C | C/N | O/C | Referências |
|-----------------|------------|------|-------|------|---------|------|-------|------|-------------------------------|
| TSA 0-20 cm | SE | 3,10 | 36,61 | 2,49 | 28,20 | 0,81 | 13,80 | 0,58 | Este estudo |
| TSA 20-40 cm | SE | 3,14 | 44,03 | 3,50 | 29,21 | 0,95 | 16,68 | 0,50 | Este estudo |
| TSA 40-60 cm | SE | 3,11 | 53,02 | 4,51 | 31,04 | 1,02 | 20,09 | 0,44 | Este estudo |
| TSI 0-20 cm | SE | 2,00 | 24,30 | 1,92 | 20,21 | 0,95 | 14,43 | 0,63 | Este estudo |
| TSI 20-40 cm | SE | 3,79 | 17,96 | Nd* | 14,30 | - | 5,55 | 0,59 | Este estudo |
| TSI 40-60 cm | SE | 2,24 | 18,17 | Nd* | 14,70 | - | 9,43 | 0,61 | Este estudo |
| Turfa | SE | Nd* | 53,1 | 6,0 | 31,5 | 1,3 | - | 0,4 | ROMÃO <i>et al.</i> , 2007 |
| Turfa | SE | Nd* | 5,1 | 0,5 | 6,6 | 1,1 | - | 1,0 | ROMÃO <i>et al.</i> , 2007 |
| Turfa | SP | 0,2 | 6,2 | 1,0 | 11,7 | 1,88 | - | 1,4 | ROMÃO <i>et al.</i> , 2007 |
| Turfa | SP | 0,24 | 18,05 | 1,87 | 16,34 | 1,13 | 86,66 | 1,47 | MENDONÇA, 2010 |
| SH de turfa | SP | 1,97 | 42,98 | 4,52 | 50,52** | 1,26 | 25,57 | 0,89 | SANCHES <i>et al.</i> , 2007 |

TSA: Turfeira de Santo Amaro das Brotas; TSI: Turfeira da Serra de Itabaiana; Nd* - não detectado – Inferior ao limite de detecção do equipamento; ** Porcentagem obtida por diferença

A decomposição da matéria orgânica (MO) presente nas amostras de turfas leva a formação de estruturas fenólicas derivadas de ligninas. Estas estruturas são menos susceptíveis a degradação do que carboidratos e proteínas. As razões atômicas H/C e O/C são indicadores da porcentagem de saturação de C atômico no interior da molécula orgânica e do conteúdo de carboidratos, respectivamente. Quanto menor a razão H/C, maior a aromaticidade das amostras. Existe similaridade entre as razões H/C das amostras e os valores encontrados na literatura (Tabela 4), indicando

considerável aromaticidade da MO presente nas amostras estudadas. A menor razão atômica O/C das amostras TSA (Turfeira de Santo Amaro das Brotas) indicam o menor teor de carboidrato e os maiores teores de conteúdo orgânico das amostras de turfas, indicam que estas amostras possuem maior porcentagem de matéria orgânica, que aumenta com a profundidade.

Já as razões atômicas C/N são indicativas da origem da matéria orgânica em ambientes naturais. De acordo com a literatura, valores das razões C/N inferiores a 20, indicam que o processo de humificação foi mais favorecido pela atividade microbiana. Razões atômicas superiores a 20, indicam a predominância de resíduos de plantas que contribuem para a maior contribuição para humificação da matéria orgânica presente nas amostras de turfas.

4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido utilizada para caracterizar turfas fornecendo informações estruturais e funcionais das moléculas que as compõem (ROMÃO *et al.*, 2007). Na Figura 13 estão apresentados os espectros de IV para as amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades.

Nos espectros apresentados na Figura 13 estão dispostos picos característicos de matéria orgânica, principais constituintes das turfas. Todas as amostras apresentam uma banda larga e intensa, em aproximadamente 3500 cm^{-1} , atribuída a uma superposição de bandas, relacionadas com estiramento de O-H de grupamentos carboxílicos, fenólicos e/ou álcoois (SANCHES *et al.*, 2007). Em 2920 e 2850 cm^{-1} observa-se o aparecimento de duas bandas, em todas as amostras, porém mais acentuados nas turfas TSA, referentes a estiramentos C-H de carbonos alquilas (alifáticos) (ROMÃO *et al.*, 2007). A banda intensa na região de 1600 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel, e as vibrações da estrutura aromática. Esta banda também pode ser atribuída ao estiramento anti-simétrico do grupo carboxilato (COO^-) e ao estiramento ($\text{C}=\text{O}$) do grupo COOH , devido ao H ligado ao grupo OH em posição orto, como no ácido salicílico (ROCHA, ROSA, 2003).

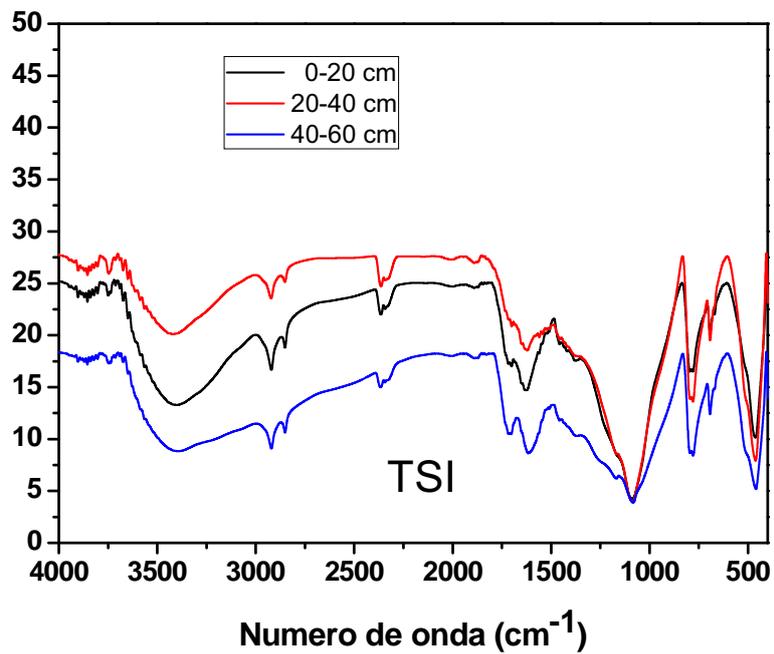
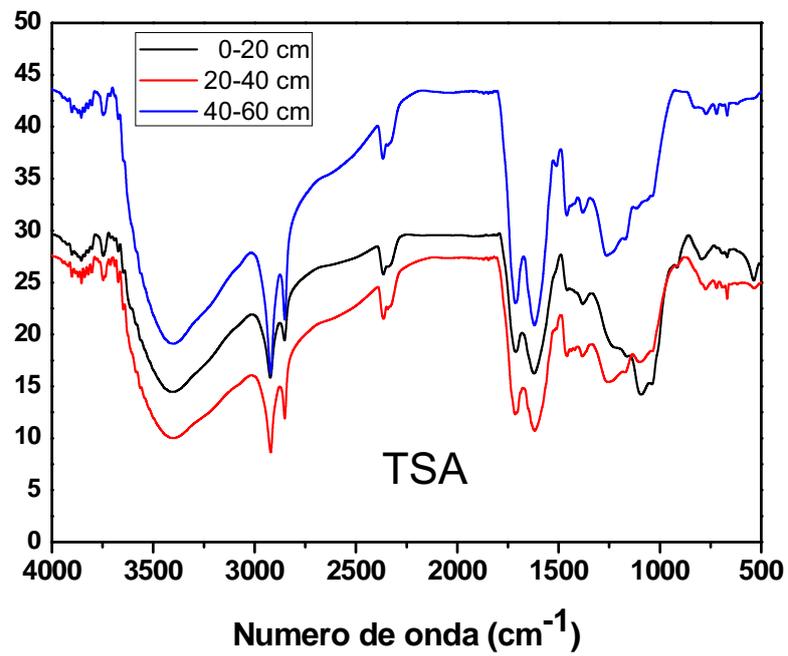


Figura 13 – Espectros na região do infravermelho das amostras de turfas coletadas no Estado de Sergipe (TSA: Turfeira de Santo Amaro das Brotas; TSI: Turfeira da Serra de Itabaiana).

Em 1086 cm^{-1} é observado um pico mais predominante nas amostras de turfas TSI do que nas amostras de TSA, referentes aos grupos Si-O presentes, indicando presença de sílica nas amostras de TSI (Turfeira da Serra de Itabaiana) e menor intensidade nas amostras TSA. Comparando-se os espectros de infravermelho obtidos com a caracterização elementar, observa-se corroboração dos resultados, em que as amostras de TSA possuem maior teor de matéria orgânica e menor teor de inorgânicos (como sílica, por exemplo). Os resultados da caracterização estrutural permitiram avaliar o comportamento e as interações entre as amostras de turfas com os interferentes endócrinos estudados durante o processo de sorção.

4.2.3 Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV)

As Figuras 14 e 15 mostram as micrografias das amostras de turfa TSA e TSI em todas as profundidades coletadas em duas perspectivas de visualização (1000x e 400x). Podemos observar através das micrografias que as amostras TSA e TSI possuem diferenças em si, com morfologias diferentes como tamanho de poros e forma. Este fato pode ser decorrente da formação das turfeiras. É observada também uma diferença entre as amostras coletadas em profundidades diferentes da mesma turfeira.

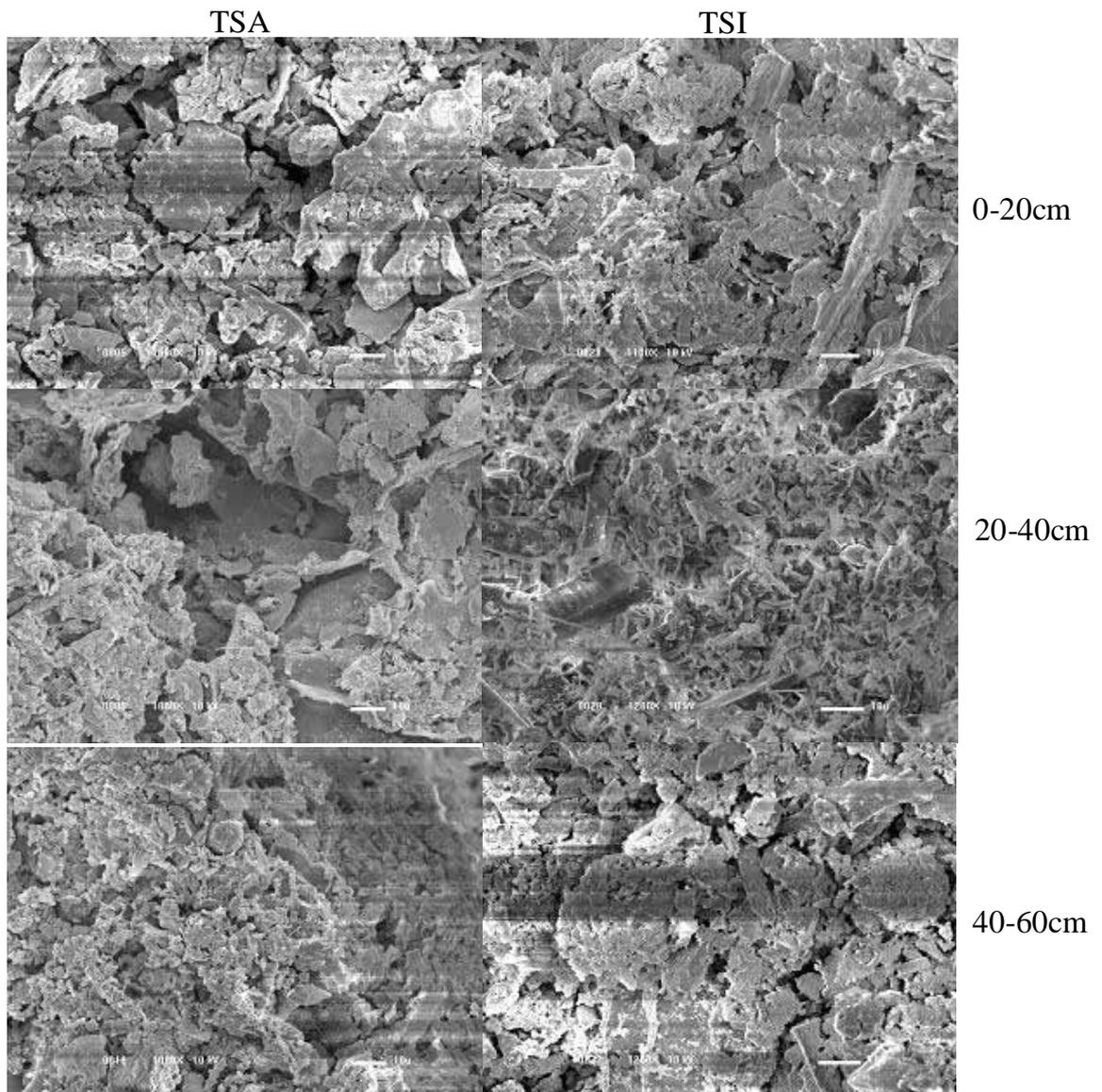


Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de turfa TSA e TSI aumentadas em 1000x.

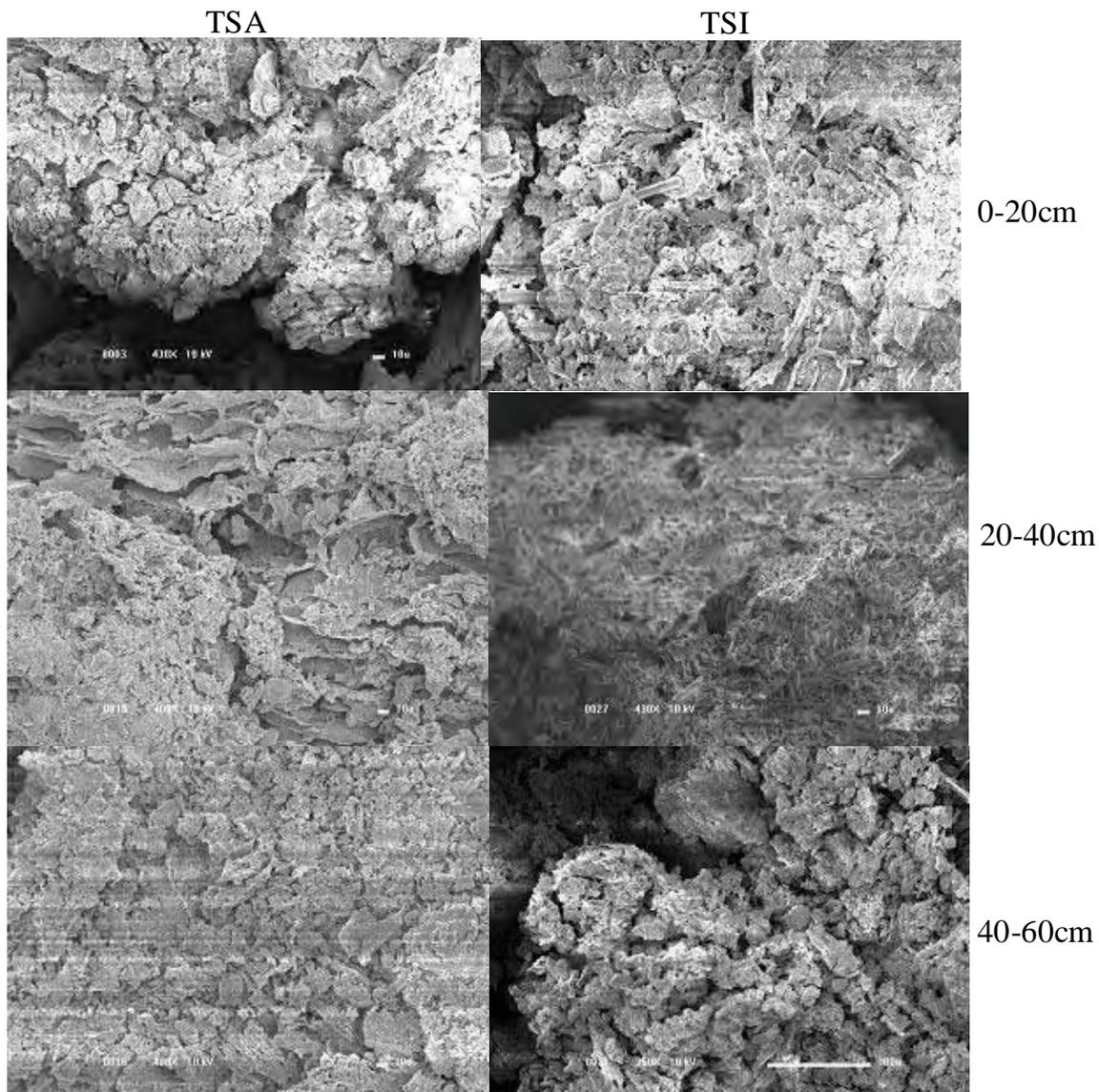


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de turfa TSA e TSI aumentadas em 400x.

4.2.4 Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C)

A aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) não permite a identificação da estrutura das turfas, mas é possível estimar as porcentagens relativas e tipos de prótons e carbonos presentes. Esta estimativa é obtida a partir a integração dos picos nas regiões específicas dos espectros (SWIFT, 2002).

A estimativa da porcentagem dos diferentes grupos funcionais para as amostras de turfas são mostrados na Tabela 5 e na Figura 16. Através destes

podem ser verificadas diferenças em relação às porcentagens dos diferentes tipos de carbono presentes nas amostras de turfas coletadas superficialmente. Estes valores, quando comparados aos existentes na literatura, mostram certa semelhança aos obtidos por Romão *et al.*, 2007.

As amostras de turfa apresentam um maior teor de carbonos alifáticos em relação aos aromáticos, sendo esta diferença maior para TSA. Observa-se que as amostras seguem seqüências decrescentes de porcentagem de tipos de carbono diferentes. Para a TSA: alifático > aromáticos > éteres/hidroxis > carboxilas/ésteres/amidas > fenóis > carbonilas de aldeídos e cetonas, entretanto, para TSI: alifático > aromáticos > éteres/hidroxis > fenóis \cong carbonilas de aldeídos e cetonas > carboxilas/ésteres/amidas (Figura 16), este fato pode ser entendido devido à diferença no processo de formação das turfeiras.

Tabela 5 – Porcentagens dos diferentes tipos de carbono presentes nas amostras de turfa TSA e TSI coletadas à profundidade de 0-20 cm.

| Amostras | Deslocamento químico δ (relativo ao TMS como 0)/Atribuições (%) | | | | | |
|-------------------------|--|--|-------------------------------|--------------------------------|---|---|
| | C- alifáticos (0-65) | Éteres, hidroxilas, açúcares (65-110) | C- aromáticos (110-140) | Fenóis, O-aril (140-160) | Carboxilas, ésteres e amidas (160-190) | Carbonilas de aldeídos e cetonas (190-220) |
| TSA (0-20cm) | 54,1 | 14,3 | 19,4 | 4,7 | 2,7 | 4,8 |
| TSI (0-20cm) | 33,2 | 20,7 | 28,5 | 7,1 | 8,7 | 1,8 |

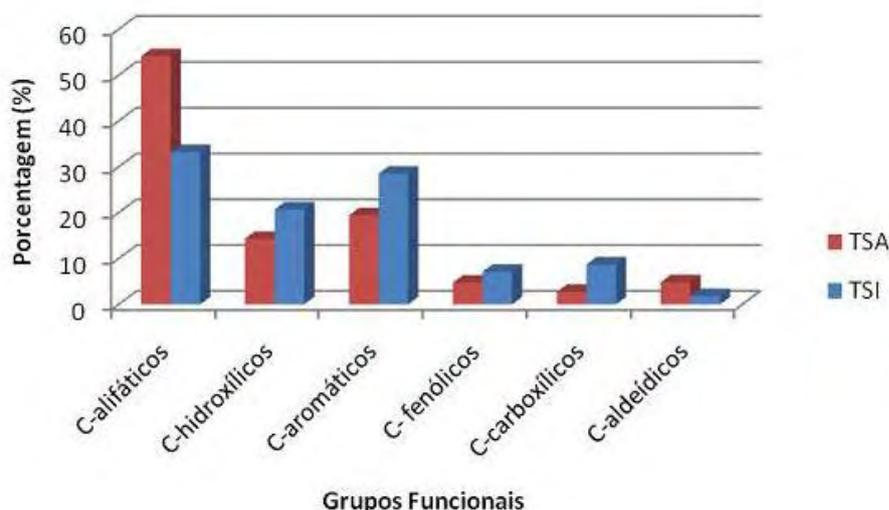


Figura 16 – Comparação entre as porcentagens de diferentes tipos de carbono nas amostras de turfas coletadas à profundidade de 0-20 cm.

4.3 Experimentos com amostras de turfa

4.3.1 Variação do pH

Na literatura há ainda poucos artigos que estudem a interação entre interferentes endócrinos e turfas. Entretanto, há alguns trabalhos, estudando a interação entre matéria orgânica de águas, solos, sedimentos e interferentes endócrinos (NEALE, ESCHER, SCHÄFER, 2009). Como as turfas possuem elevado teor de matéria orgânica em sua composição, foram utilizados para discussão dos resultados obtidos neste trabalho, artigos que contemplem a interação da matéria orgânica com interferentes endócrinos.

Pela Figura 17, pode-se observar que o pH e o tipo da turfa utilizada, influencia no processo de sorção dos IE, principalmente para o EE2 e BPA, corroborando com o observado por Neale *et al.*, 2009. Devido aos grupos funcionais ionizáveis presentes na estrutura das turfas, a interação matéria orgânica (MO) e interferentes endócrinos possui influência do pH, sendo que dependendo deste, haverá influência no transporte e biodisponibilidade dos IE no ambiente. A força da interação IE-MO pode estar relacionada tanto a propriedade dos IE como da matéria orgânica, incluindo a hidrofobicidade e o teor de grupos funcionais presentes (NEALE, ESCHER, SCHÄFER, 2009; SUN *et al.*, 2007).

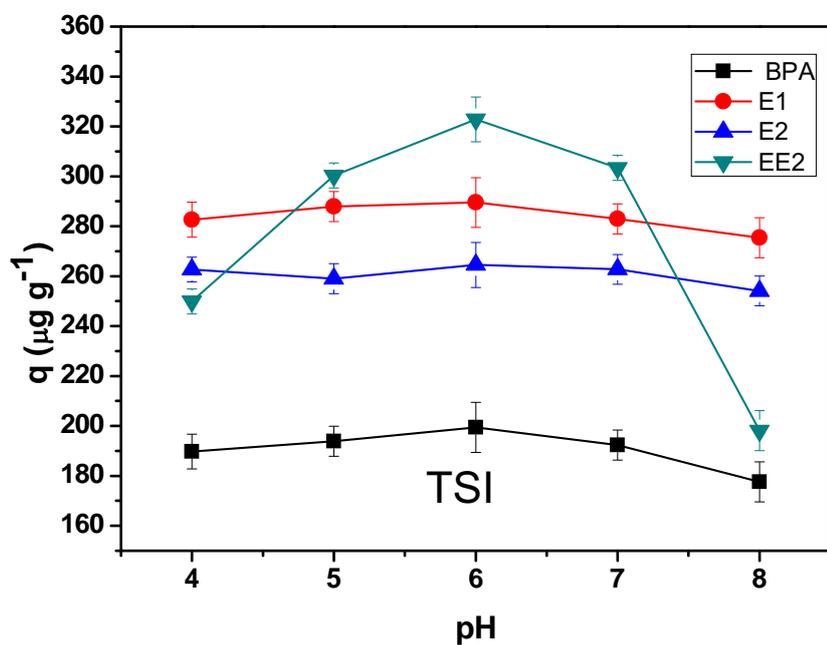
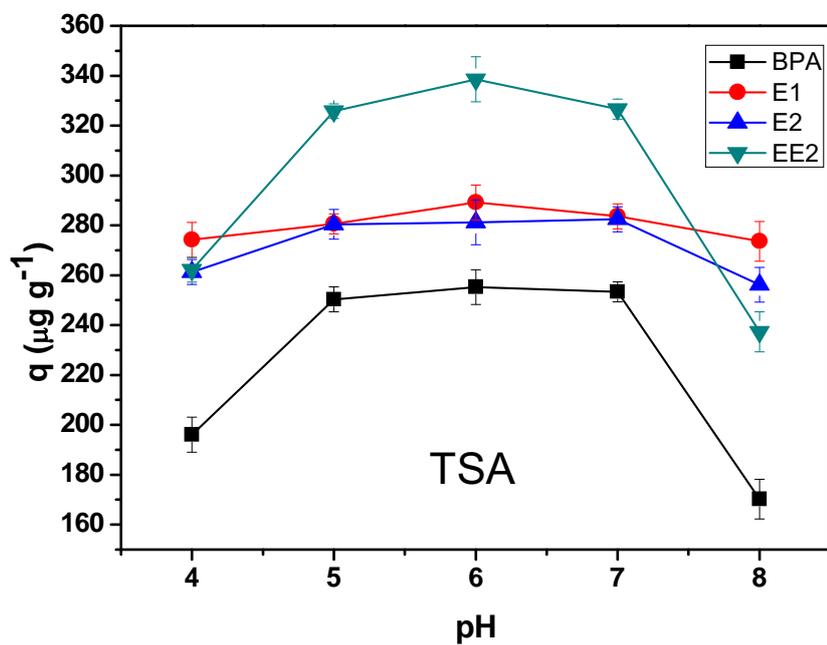


Figura 17 – Efeito do pH na sorção de interferentes endócrinos por turfa coletada na Serra de Itabaiana (a) e Santo Amaro das Brotas (b). BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). Condições: Concentração da solução de IE 2,0 mg L⁻¹, massa de turfa 0,5 g, volume 100 mL, 120 rpm, 25 \pm 1 °C.

O intervalo de pH estudado foi de 4,0 a 8,0 pelo fato de corresponder ao intervalo que abrange a maioria dos solos tropicais. Pela Figura 17, a sorção máxima para todos os IE estudados ocorre em pH 6,0; sendo a maior interação para o EE2. Nas duas amostras de turfas estudadas, observa-se a pH 6,0 a mesma ordem decrescente de sorção entre turfas e IE: EE2>E1>E2>BPA. Os interferentes, E1 e E2, possuem pequena variação de sorção em função do pH estudado e do tipo da turfa, enquanto o EE2 e o BPA apresentaram maior e menor interação, respectivamente, para ambas as amostras de turfas estudadas. A solubilidade do BPA em água é de aproximadamente 50 vezes maior do que o EE2, podendo indicar que o comportamento destes compostos no ambiente será diferente, principalmente devido suas propriedades físico-químicas como verificado pelos resultados obtidos. A ocorrência da repulsão eletrostática dos IE com os sítios ionizados da matéria orgânica e/ou com os outros constituintes minerais das turfas, justificam o não favorecimento do processo de sorção em valores de pH baixos (4,0) e elevados (8,0).

4.3.2 Cinética de Pseudo segunda ordem

A Figura 18 mostra o comportamento das interações IE-turfas com o tempo, a partir da qual, como utilizado para as interações envolvendo os IE e as amostras de sedimentos, o modelo de cinética de pseudo segunda ordem (Equação 4) foi aplicado também para avaliar a sorção dos IE pelas turfas e os resultados mostrados na Figura 19 e os parâmetros k and q_e calculados a partir destes gráficos estão listados na Tabela 6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

onde: k ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) é a constante cinética de sorção; q_e é a quantidade de IE sorvida no equilíbrio ($\mu\text{g } \text{g}^{-1}$); e q_t é a quantidade de IE sorvido no tempo t (min).

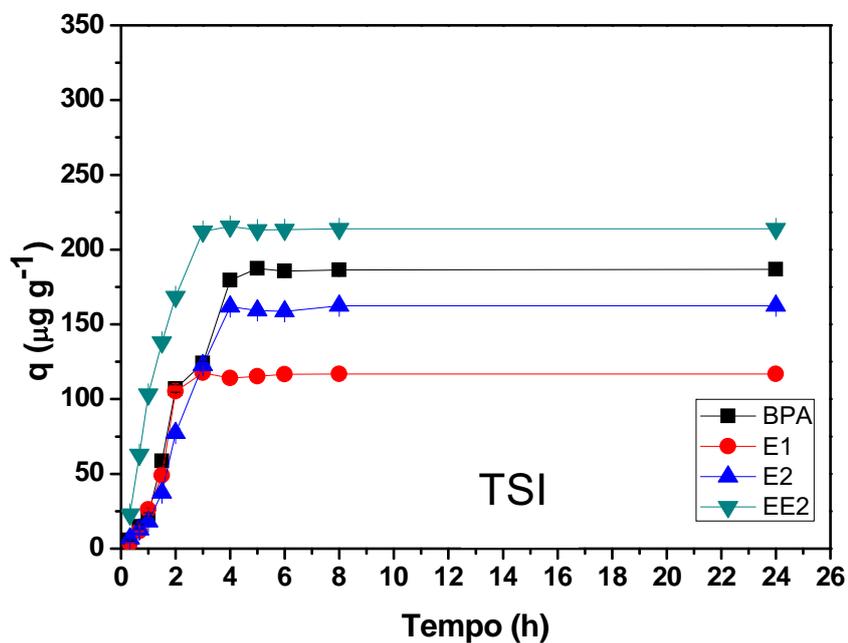
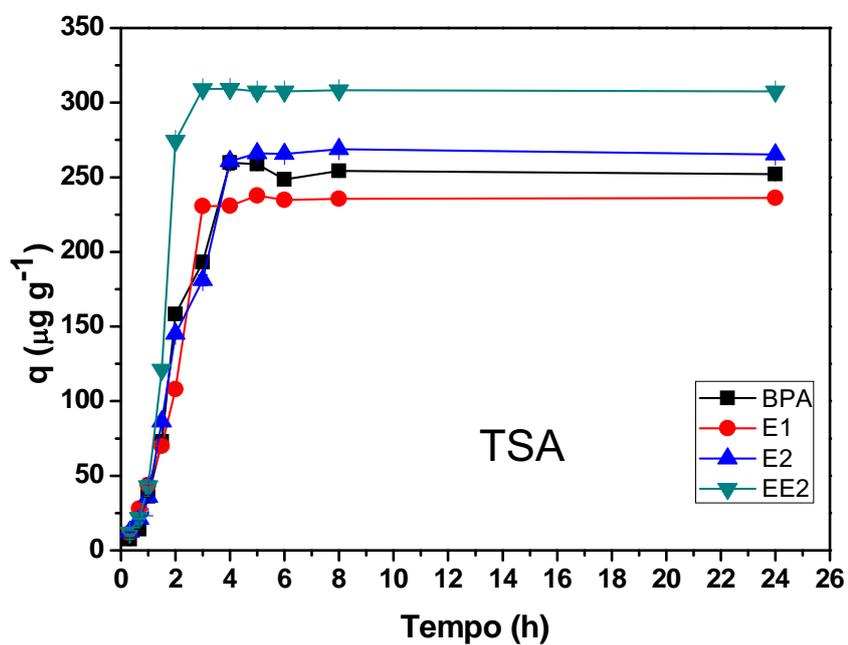


Figura 18 – Cinética de pseudo-segunda ordem para sorção de interferentes endócrinos por turfa coletada na Serra de Itabaiana (a) e Santo Amaro das Brotas (b). BPA (Bisfenol A), E1 (estrone), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). Condições: Concentração da solução de IE 2,0 mg L⁻¹, pH 6,0, massa de turfa 0,5 g, volume 100 mL, 120 rpm, 25 \pm 1 °C.

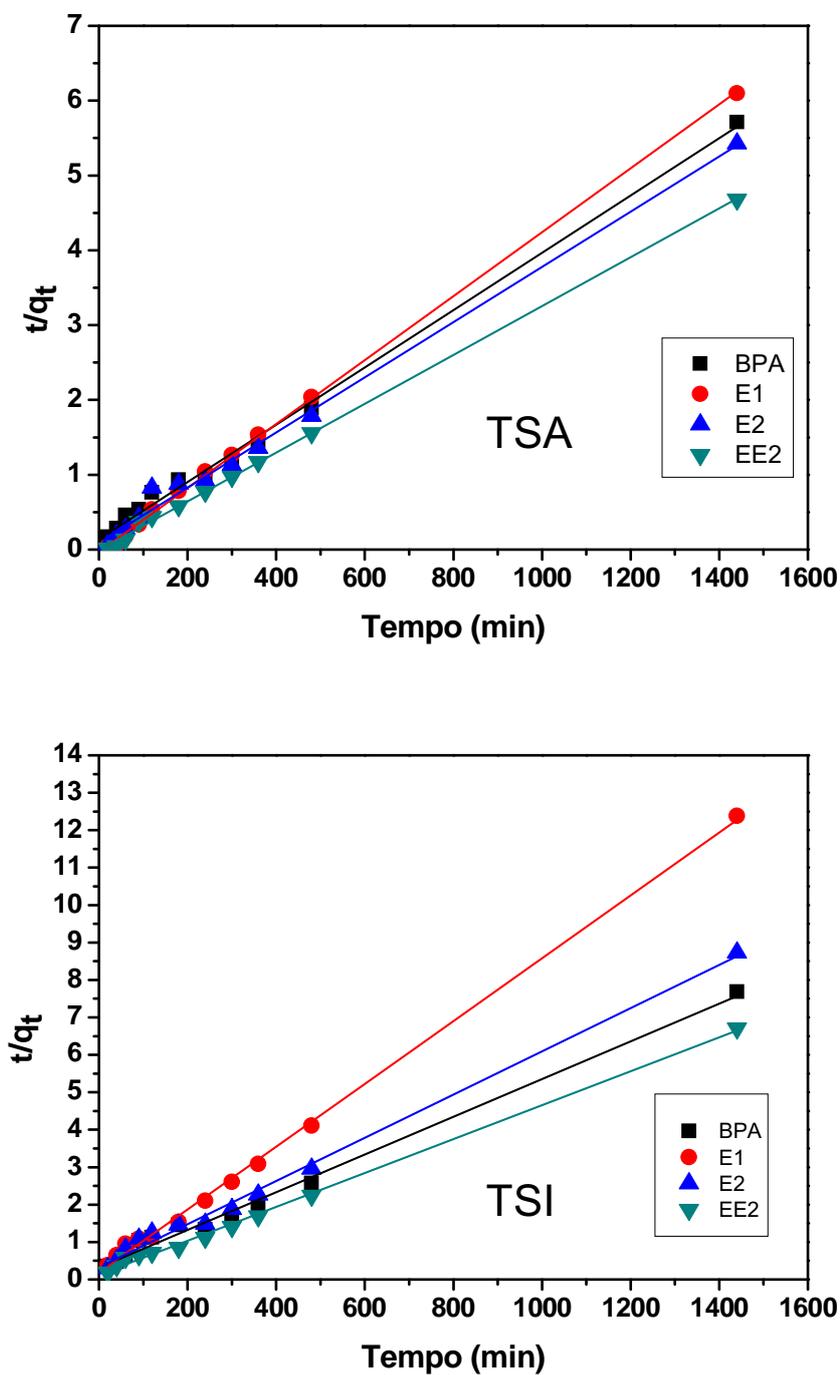


Figura 19 – Linearização da cinética de pseudo-segunda ordem para sorção de interferentes endócrinos por turfa coletada na Serra de Itabaiana (a) e Santo Amaro das Brotas (b). BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol). Condições: Concentração da solução de IE 2,0 mg L⁻¹, pH 6,0, massa de turfa 0,5 g, volume 100 mL, 120 rpm, 25 \pm 1 $^{\circ}$ C.

Uma relação linear entre (t/qt) e o tempo (t) pode ser observada a partir dos resultados apresentados nas Figuras 18 e 19 e na Tabela 6, onde foram obtidos valores de coeficiente de correlação (r) superiores a 0,99, indicando que a interação entre os interferentes endócrinos com as turfas seguem uma cinética de pseudo segunda ordem. Pelos resultados obtidos na Tabela 6, os valores de k indicam que há influência do tipo da turfa estudada na sorção dos IE. As amostras de turfas, TSA, indicaram maior capacidade de sorver os IE, este fato possivelmente está relacionado a maior presença de grupos C-alquila presente na sua estrutura, influenciando diretamente na sua maior capacidade de sorver tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos (ROMÃO *et al.*, 2007). Mais uma vez, estes resultados reforçam a importância da caracterização estrutural das amostras de turfas. Os resultados obtidos são interessantes, pois não há na literatura mecanismos de sorção utilizando modelos de pseudo segunda ordem entre turfas e interferentes endócrinos.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos obtidos para sorção de interferentes endócrinos BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17β -estradiol) e EE2 (17α -etinilestradiol) por amostras de turfa TSA e TSI.

| Amostra | Composto | Parâmetros | | |
|---------|----------|--------------------------------|---|--------|
| | | q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) | k ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) | r |
| TSA | BPA | 261,10 | $4,46 \times 10^{-4}$ | 0,9977 |
| | E1 | 234,19 | $5,54 \times 10^{-4}$ | 0,9996 |
| | E2 | 271,00 | $1,50 \times 10^{-4}$ | 0,9967 |
| | EE2 | 307,69 | $1,03 \times 10^{-3}$ | 0,9993 |
| TSI | BPA | 198,41 | $8,08 \times 10^{-5}$ | 0,9955 |
| | E1 | 119,19 | $3,74 \times 10^{-4}$ | 0,9990 |
| | E2 | 173,31 | $1,03 \times 10^{-4}$ | 0,9970 |
| | EE2 | 221,24 | $1,56 \times 10^{-4}$ | 0,9985 |

4.3.3 Isotermas de Sorção

Os modelos de Freundlich e Langmuir (Equações 2 e 3) foram aplicados aos resultados obtidos para a sorção de bisfenol A, estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol pelas amostras de turfas (TSA e TSI) em pH 6,0.

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (3)$$

Onde, q_e é a quantidade de IE sorvido no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$), C_e é a concentração dos IE em solução no equilíbrio ($\mu\text{g mL}^{-1}$), n indica o grau de não linearidade entre a concentração da solução inicial e a quantidade sorvida, Q^0 representa o número total de sítios disponíveis no material sorvente e o parâmetro K_L é associado à partição do sorvato na fase sólida e na solução.

Os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos dois modelos de isotermas estão relacionados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de sorção de interferentes endócrinos BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17 β -estradiol) e EE2 (17 α -etinilestradiol) por amostras de turfa TSA e TSI.

| Turfa | Composto | Parâmetros | | | | | | |
|-------|----------|------------|-----------------------|--------|---------|-------|--------|--------|
| | | n | k_F | R^2 | k_L | b | Q^0 | R^2 |
| TSA | BPA | 0,56 | $1,85 \times 10^{-3}$ | 0,6800 | 9,12 | 0,10 | 87,64 | 0,5952 |
| | E1 | 1,87 | 6,40 | 0,9866 | 307,92 | 1,50 | 204,92 | 0,9290 |
| | E2 | 0,38 | $1,21 \times 10^{-5}$ | 0,9832 | 4,41 | 0,07 | 59,07 | 0,9473 |
| | EE2 | 2,63 | 24,18 | 0,8131 | 2344,72 | 13,94 | 168,07 | 0,7798 |
| TSI | BPA | 0,77 | $1,83 \times 10^{-2}$ | 0,9180 | 31,32 | 0,10 | 318,47 | 0,9759 |
| | E1 | 2,89 | 10,92 | 0,6852 | 120,28 | 0,94 | 127,88 | 0,8506 |
| | E2 | 0,96 | $1,06 \times 10^{-1}$ | 0,8360 | 41,76 | 0,11 | 364,96 | 0,8014 |
| | EE2 | 1,46 | 2,24 | 0,9241 | 285,68 | 0,51 | 561,80 | 0,9815 |

Os resultados presentes na Tabela 7 permitem inferir que tanto o modelo de Freundlich quanto o de Langmuir isolados não são capazes de descrever o modelo de sorção para todos os interferentes endócrinos e as duas amostras estudadas. Entretanto, os valores de n descrevem uma interação reversível entre os IE e as amostras de turfa, uma vez que os valores variaram entre 1 e 10 ($1 < n < 10$). Os valores do fator b , o qual mede a afinidade para o modelo de Langmuir, variaram de 0,10 a 0,94 para as interações entre os IE e a amostra TSI, indicando também uma interação reversível ($0 < b < 1$). Porém, para a

amostra TSA e os interferentes E1 e EE2 os valores de b encontrados foram, respectivamente, 1,50 e 13,94, indicando um processo de sorção irreversível.

4.3.4 Sorção em coluna

Os experimentos de sorção em coluna foram realizados, em triplicata, com fluxo descendente de soluções contendo os interferentes endócrinos em dois valores de concentração 20,0 e 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada interferente endócrino e com duas amostras de turfa (TSA e TSI) para cada concentração, sob condições que foram adaptadas dos experimentos realizados em batelada. Os resultados de sorção estão apresentados nas Figuras 20 e 21.

A partir da Figura 20 pode ser verificado que para os experimentos feitos com a menor concentração de IE (20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) não foi atingida a saturação das colunas preparadas com as amostras de turfa para todos interferentes, exceto o EE2 o qual satura a coluna contendo a amostra TSA e o BPA a coluna TSI. A Figura 21 mostra uma saturação da turfa para todos os interferentes estudados, dados estes que ficam melhor visualizados na Tabela 8, a qual apresenta parâmetros de saturação das colunas. Onde C_0 representa a concentração inicial de cada interferente em estudo, t_z é o tempo no qual ocorrem as interações entre interferentes e turfa até o ponto de saturação, U_z é a velocidade com que esta interação ocorre.

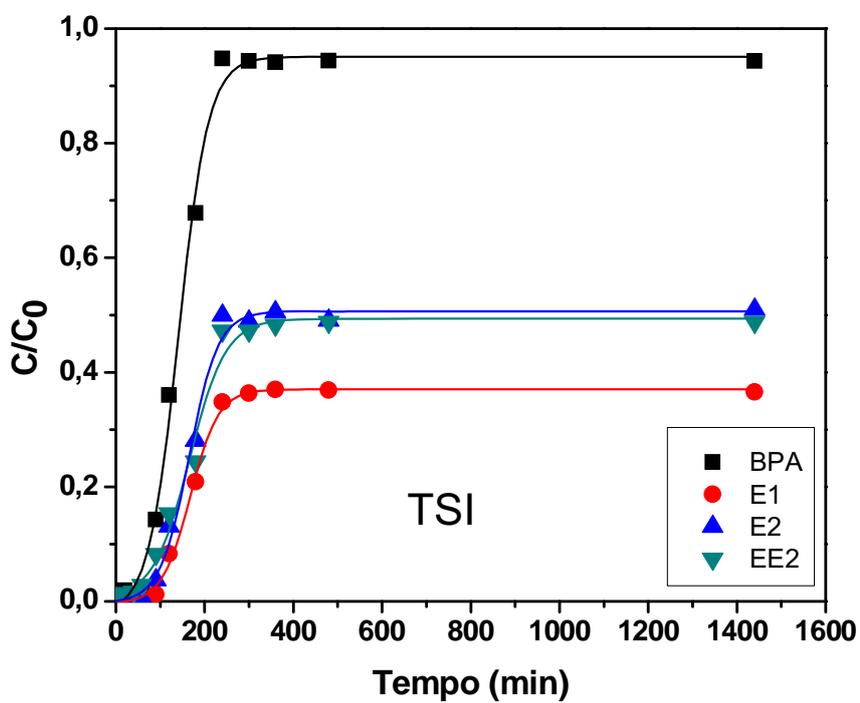
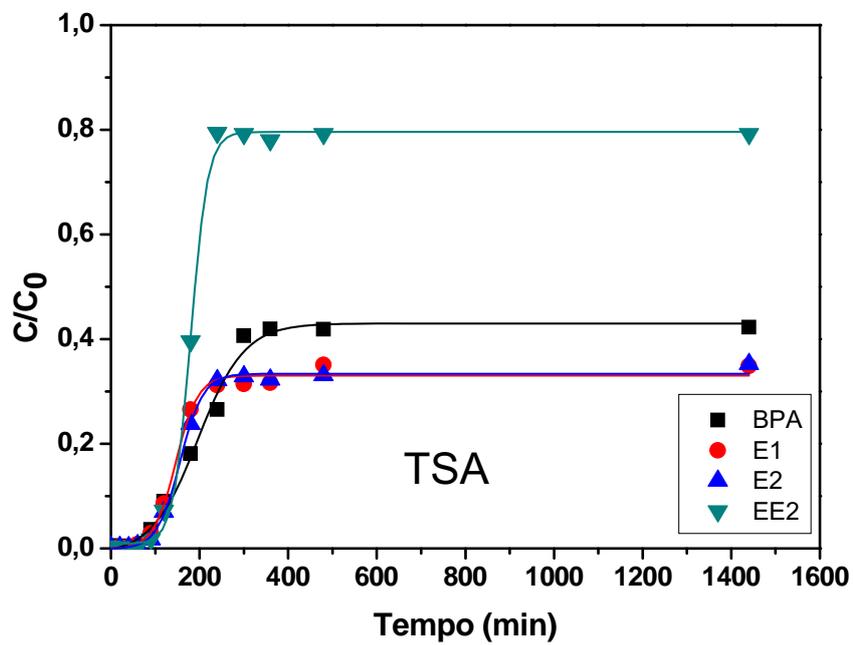


Figura 20 – Estudo de sorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração da solução de IE $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pH 6,0, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, massa de turfa 2 g, fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

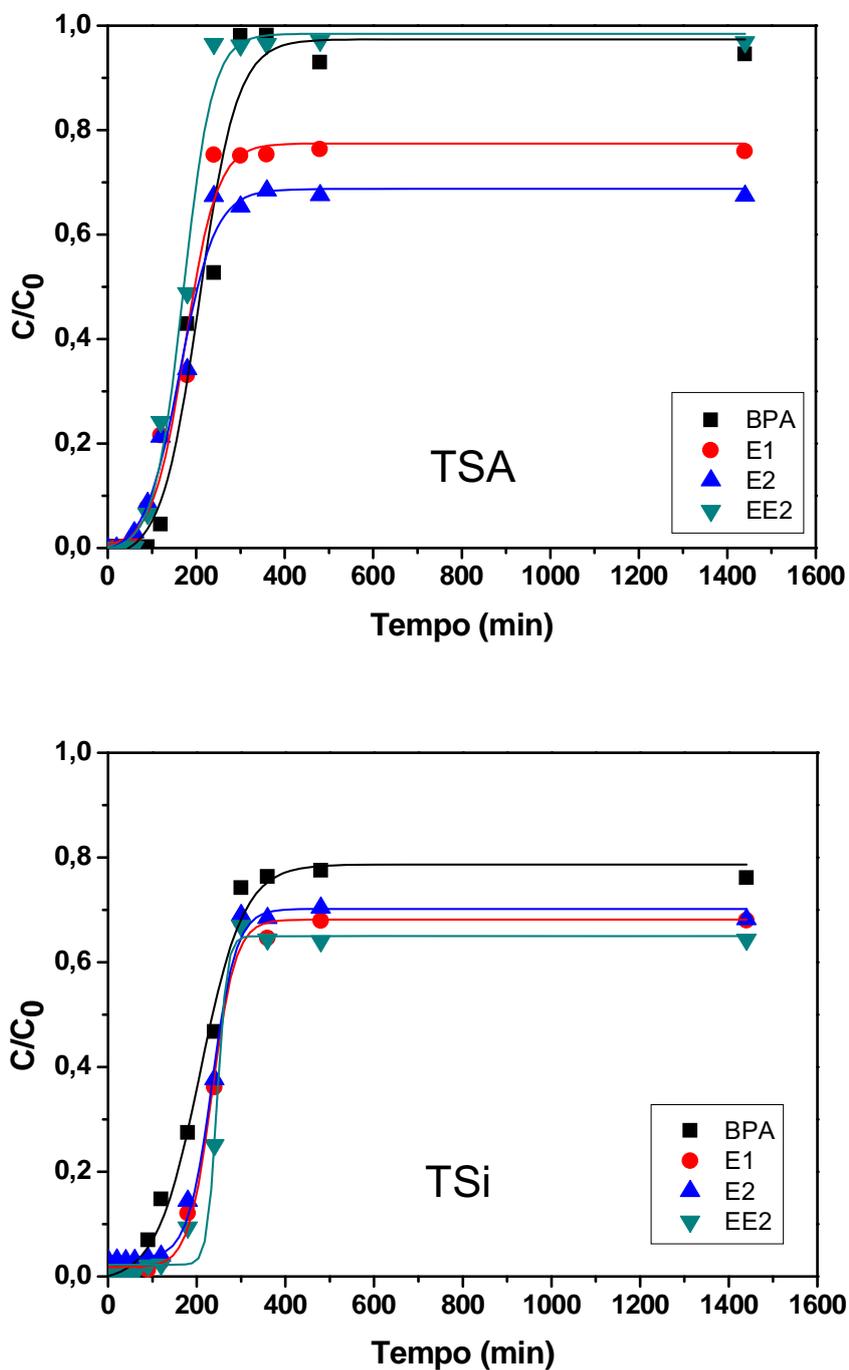


Figura 21 – Estudo de sorção em coluna de quatro interferentes endócrinos BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração da solução de IE $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pH 6,0, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, massa de turfa 2 g, fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos das curvas de sorção de BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17β-estradiol) e EE2 (17α-etinilestradiol) por amostras de turfas coletadas em Santo Amaro das Brotas (TSA) e Serra de Itabaiana (TSI) em diferentes concentrações de interferentes endócrinos.

| Turfa | Composto | Parâmetros | | | |
|-------|----------|--------------------------------------|----------------------|--|---------------|
| | | C ₀ (µg L ⁻¹) | t _z (min) | U _z (cm min ⁻¹) | Saturação (%) |
| TSA | BPA | 200,0 | 349,09 | 5,73 x 10 ⁻³ | 98,43 |
| | E1 | 200,0 | 334,54 | 5,98 x 10 ⁻³ | 77,44 |
| | E2 | 200,0 | 305,45 | 6,55 x 10 ⁻³ | 68,74 |
| | EE2 | 200,0 | 290,91 | 6,87 x 10 ⁻³ | 98,44 |
| TSI | BPA | 200,0 | 407,27 | 4,91 x 10 ⁻³ | 78,64 |
| | E1 | 200,0 | 349,09 | 5,73 x 10 ⁻³ | 68,14 |
| | E2 | 200,0 | 374,18 | 5,35 x 10 ⁻³ | 70,18 |
| | EE2 | 200,0 | 319,49 | 6,26 x 10 ⁻³ | 65,01 |
| TSA | BPA | 20,0 | 219,22 | 7,37 x 10 ⁻³ | 42,97 |
| | E1 | 20,0 | 232,72 | 6,01 x 10 ⁻³ | 33,38 |
| | E2 | 20,0 | 230,79 | 8,66 x 10 ⁻³ | 33,30 |
| | EE2 | 20,0 | 276,36 | 7,24 x 10 ⁻³ | 79,59 |
| TSI | BPA | 20,0 | 305,45 | 6,55 x 10 ⁻³ | 95,08 |
| | E1 | 20,0 | 261,81 | 7,64 x 10 ⁻³ | 49,34 |
| | E2 | 20,0 | 290,90 | 6,88 x 10 ⁻³ | 50,65 |
| | EE2 | 20,0 | 319,20 | 6,27 x 10 ⁻³ | 36,81 |

A partir da Tabela 8 pode-se inferir que a interação entre os IE e as amostras de turfa ocorre lentamente para todos interferentes, numa taxa de $4,91 \times 10^{-3}$ a $8,66 \times 10^{-3}$ cm min⁻¹, e independe da concentração de IE.

4.3.5 Dessorção em coluna

O processo de dessorção é importante uma vez que a regeneração do sorvente (turfa) é necessária para que a mesma seja considerada uma alternativa mais econômica na remoção de interferentes endócrinos de sistemas aquáticos. Os ensaios de dessorção foram feitos utilizando água bidestilada e uma solução 0,01 mol L⁻¹ de ácido clorídrico (HCl) e os resultados estão representados, respectivamente, nas Figuras 22 e 23.

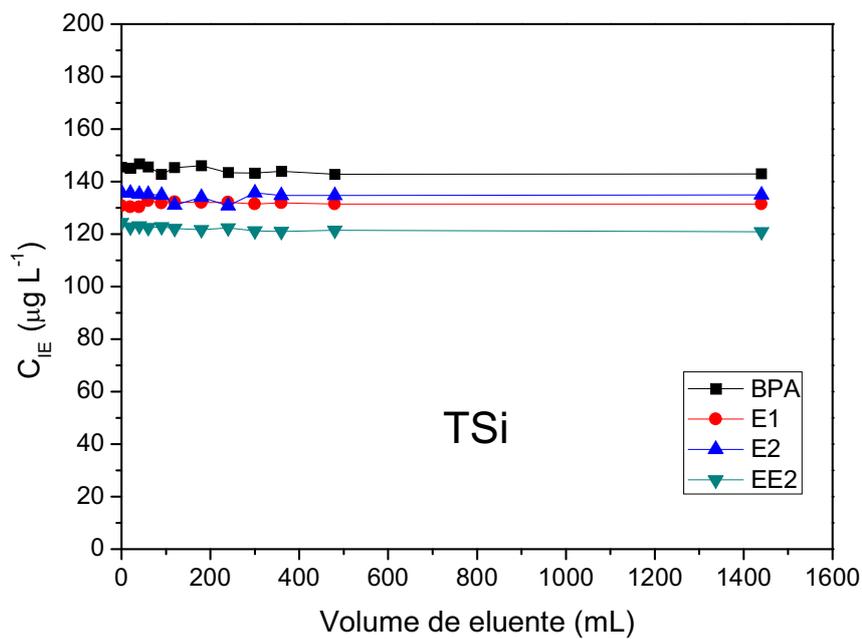
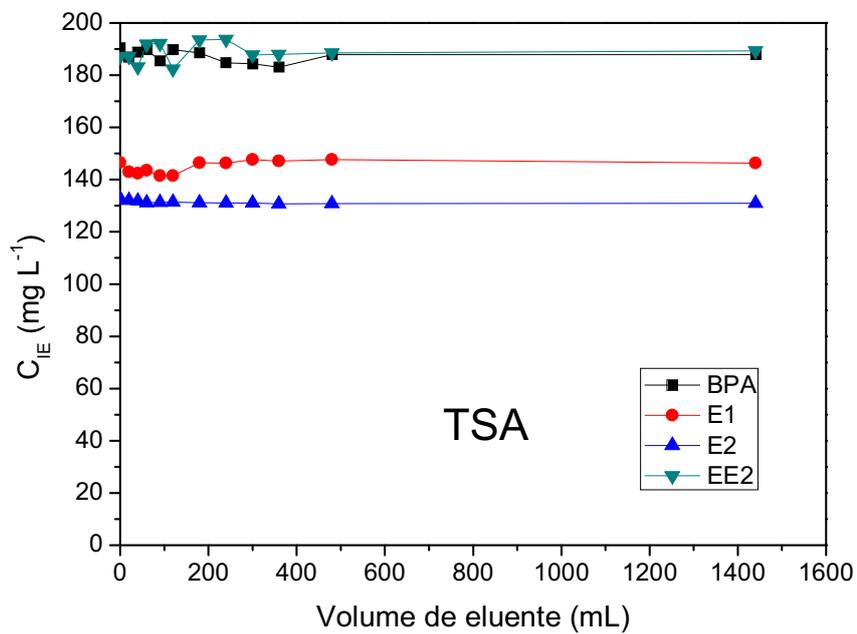


Figura 22 – Dessorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração de IE $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pH 6,0, $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, massa de turfa 2 g, água bidestilada, fluxo $1,0 \text{ mL min}^{-1}$.

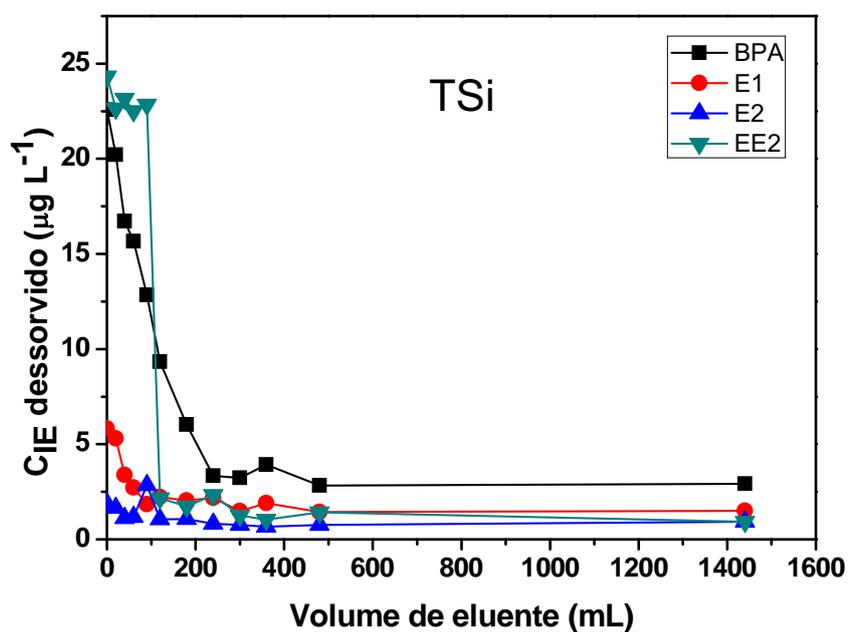
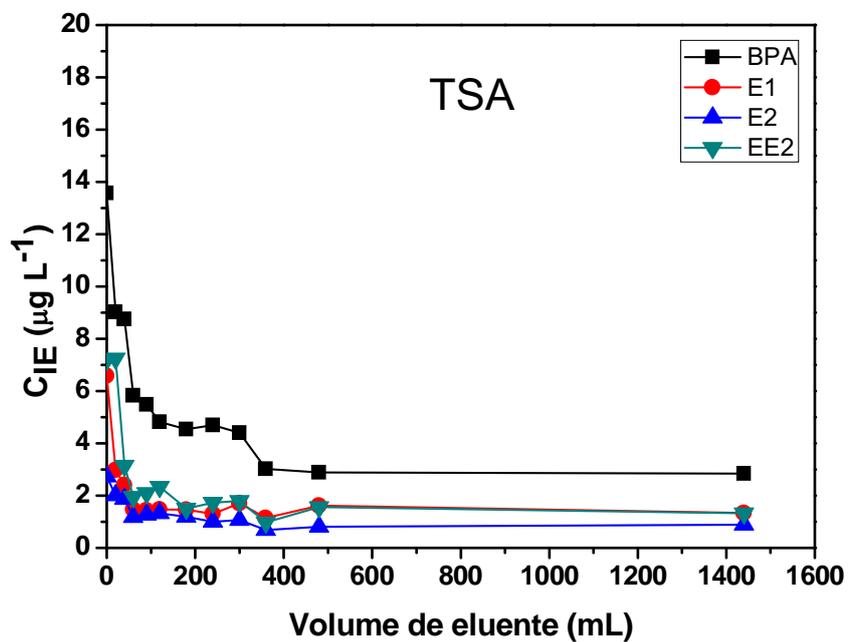


Figura 23 – Dessorção em coluna de BPA, E1, E2 e EE2 por turfa coletada em Santo Amaro das Brotas (a) e Serra de Itabaiana (b). Condições: Concentração da solução de IE 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, pH 6,0, 25 ± 1 °C, massa de turfa 2 g, $[\text{HCl}] = 0,01$ mol L^{-1} , fluxo 1,0 mL min^{-1} .

A partir das Figuras 22 e 23 pode-se verificar que a água milli-Q praticamente não foi capaz de dessorver os interferentes das colunas empacotadas com as duas amostras de turfas, entretanto uma dessorção superior a 70 % é evidenciada para todos os interferentes em estudo para ambas amostras de turfa, quando utilizada uma solução 0,01 mol L⁻¹ de ácido clorídrico. Esta maior eficiência na dessorção pode ser observada na Tabela 9, a qual reúne as porcentagens de sorção e dessorção para as amostras e interferentes em estudo. Podemos observar ainda que tanto o EE2 quanto o BPA foram mais dessorvidos do que E1 e E2 nas condições estudadas.

Tabela 9 – Porcentagens de sorção e dessorção em coluna de quatro interferentes endócrinos BPA (Bisfenol A), E1 (estrona), E2 (17β-estradiol) e EE2 (17α-etinilestradiol) por amostras de turfa TSA e TSI.

| Turfa | IE | Sorção | Porcentagem | |
|-------|-----|--------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | Dessorção Água bidestilada | Dessorção Ácido clorídrico |
| TSA | BPA | 98,4 | 5,2 | 80,6 |
| | E1 | 77,4 | 6,0 | 76,5 |
| | E2 | 78,7 | 1,5 | 75,3 |
| | EE2 | 98,4 | 2,7 | 85,0 |
| TSI | BPA | 78,6 | 7,8 | 73,1 |
| | E1 | 68,1 | 0,8 | 61,4 |
| | E2 | 73,2 | 2,2 | 70,2 |
| | EE2 | 93,0 | 4,0 | 83,1 |

4.4 Experimentos de Fitorremediação

A quantidade de sementes germinadas, porcentagem de germinação, tamanho das raízes e parte aérea, bem como a massa fresca e seca de todos experimentos de fitorremediação realizados estão sumarizados na Tabela 10, em valores médios. Através destes podemos verificar que todos experimentos realizados com a água do rio Morelli (na presença e na ausência dos IE) apresentaram uma diferença significativa em todos os parâmetros medidos, este fato

pode estar relacionado com a salinidade impedindo assim o desenvolvimento das espécies estudadas.

Tabela 10 – Dados biométricos dos experimentos realizados com as espécies LO e RA em todas condições estudadas.

| | Controle | | | | Amostras | | | |
|--|----------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|-------|
| | Milli-Q | MON | LS* | RM** | Milli-Q | MON | LS* | RM** |
| <i>Lolium perenne</i> (BPA, LIN, EE2; 1, 1, 0,1 mg L ⁻¹) | | | | | | | | |
| n de sementes germinadas | 30,00 | 32,67 | 32,00 | 7,67 | 36,25 | 32,25 | 33,00 | 7,00 |
| % germinação | 75,00 | 81,67 | 80,00 | 19,17 | 90,63 | 80,63 | 82,50 | 17,50 |
| tamanho das raízes | 2,85 | 2,95 | 3,62 | 1,17 | 2,60 | 2,13 | 2,46 | 1,14 |
| tamanho da parte aérea | 2,30 | 2,74 | 3,52 | 1,05 | 2,19 | 2,34 | 2,35 | 1,00 |
| peso fresco | 0,39 | 0,48 | 0,47 | 0,07 | 0,27 | 0,37 | 0,35 | 0,09 |
| peso seco | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,02 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,03 |
| <i>Lolium perenne</i> (BPA, LIN, EE2; 10, 10, 1 mg L ⁻¹) | | | | | | | | |
| n de sementes germinadas | 34,00 | 31,33 | 29,33 | 5,12 | 31,50 | 28,50 | 24,50 | 4,13 |
| % germinação | 85,00 | 78,33 | 73,33 | 12,80 | 78,75 | 71,25 | 61,25 | 10,32 |
| tamanho das raízes | 3,28 | 2,32 | 2,57 | 0,55 | 2,02 | 1,58 | 2,68 | 0,39 |
| tamanho da parte aérea | 3,17 | 2,78 | 2,90 | 0,83 | 2,66 | 2,68 | 3,54 | 0,87 |
| peso fresco | 0,39 | 0,48 | 0,47 | 0,07 | 0,27 | 0,37 | 0,35 | 0,09 |
| peso seco | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,02 | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,03 |
| <i>Raphanus sativus</i> (BPA, LIN, EE2; 1, 1, 0,1 mg L ⁻¹) | | | | | | | | |
| n de sementes germinadas | 17,00 | 12,33 | 16,33 | 14,33 | 14,33 | 9,33 | 6,33 | 6,00 |
| % germinação | 85,00 | 61,67 | 81,67 | 71,67 | 71,25 | 41,25 | 40,00 | 30,00 |
| tamanho das raízes | 3,95 | 3,16 | 7,83 | 2,07 | 2,92 | 1,72 | 2,79 | 1,49 |
| tamanho da parte aérea | 3,35 | 3,34 | 4,87 | 1,36 | 2,56 | 1,83 | 2,65 | 1,47 |
| peso fresco | 1,73 | 1,42 | 2,00 | 0,89 | 1,39 | 0,56 | 0,74 | 0,40 |
| peso seco | 0,18 | 0,15 | 0,17 | 0,19 | 0,17 | 0,10 | 0,11 | 0,08 |
| <i>Raphanus sativus</i> (BPA, LIN, EE2; 10, 10, 1 mg L ⁻¹) | | | | | | | | |
| n de sementes germinadas | 18,33 | 19,67 | 16,33 | 10,67 | 18,75 | 13,00 | 13,75 | 11,25 |
| % germinação | 91,67 | 98,33 | 81,67 | 53,33 | 93,75 | 65,00 | 68,75 | 56,25 |
| tamanho das raízes | 5,57 | 4,75 | 5,77 | 1,69 | 3,95 | 1,62 | 3,51 | 1,56 |
| tamanho da parte aérea | 3,52 | 3,75 | 4,25 | 1,60 | 3,18 | 1,83 | 3,09 | 1,69 |
| peso fresco | 2,36 | 2,50 | 1,79 | 1,02 | 2,11 | 1,06 | 1,24 | 0,81 |
| peso seco | 0,22 | 0,22 | 0,19 | 0,17 | 0,20 | 0,13 | 0,18 | 0,15 |

* LS – Lago Sassano; **RM – Rio Morelli

Os resultados dos experimentos de remoção dos interferentes BPA, LIN e EE2 realizados em dois níveis de concentração com as espécies *Lolium perenne* (LO) e *Raphanus sativus* (RA) e em quatro meios distintos são mostrados, respectivamente, nas Figuras 24 e 25. Podemos observar através destas que a maior remoção foi evidenciada nos experimentos que utilizou-se a menor concentração dos IE.

Na Figura 24 é observada uma ordem de remoção (BPA > EE2 > LIN) para as duas concentrações nos quatro meios estudados, exceto para o experimento realizado com a água do lago Sassano no qual os percentuais de remoção do BPA e EE2 são, praticamente, semelhantes. Podemos visualizar também na Figura 24 que nos meios contendo água milli-Q e água do lago Sassano a espécie LO removeu mais IE em relação aos meios contendo NOM e água do rio Morelli. Este fato pode ser possivelmente atribuído à capacidade da NOM interagir mais com os compostos hidrofóbicos (EE2 e LIN) tornando-os não disponíveis para interações com LO, bem como a água do rio Morelli possui uma quantidade de sais elevada, uma vez que a condutividade elétrica medida foi de 20 mS cm^{-1} , afetando o crescimento das espécies LO e RA nos experimentos.

Nos resultados dos experimentos realizados com a espécie RA (Figura 25) observa-se que não houve diferenças significativas na remoção de LIN e EE2 em relação aos meios estudados, exceto quando utilizou-se a água do rio Morelli. Apesar das espécies em estudo não terem uma boa germinação com a água do rio Morelli, foram capazes de remover uma certa quantidade de Interferentes. Este tipo de estudo é relevante, no sentido que poucos trabalhos na literatura abordam a fitorremediação de uma mistura de compostos e em condições naturais, visando uma possível utilização para remediação de áreas contaminadas com IE.

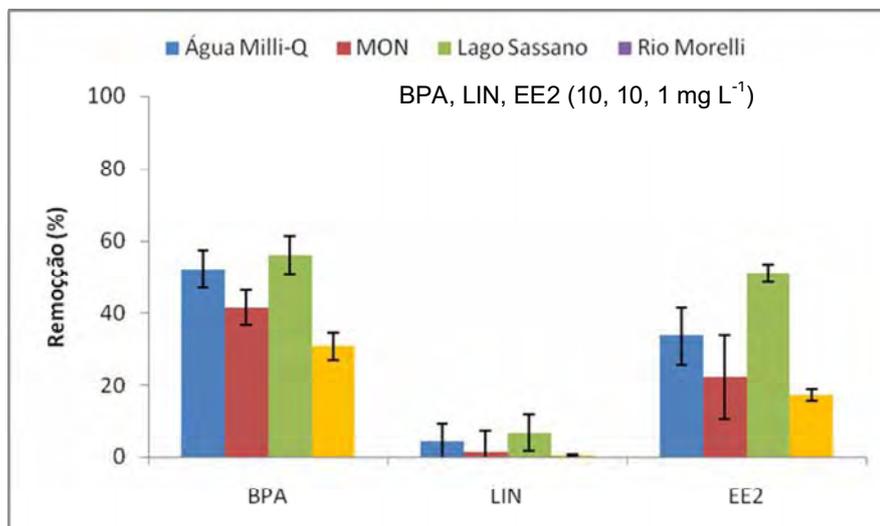
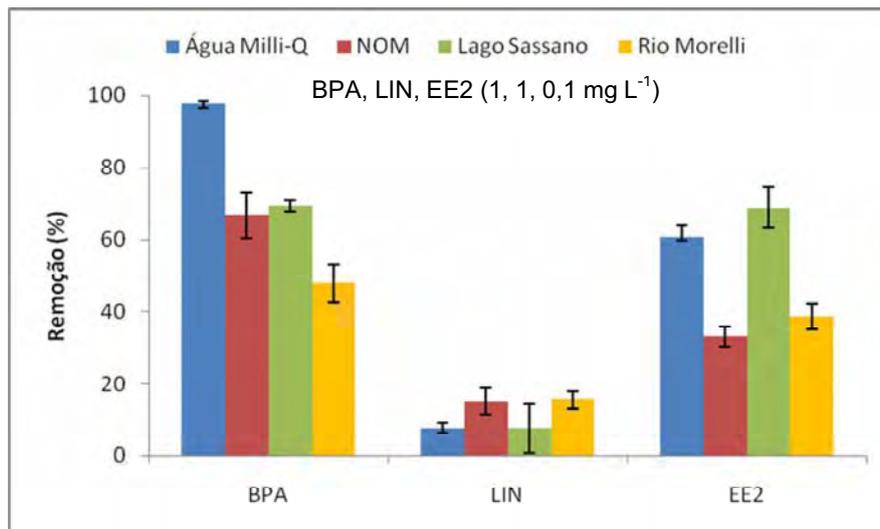


Figura 24 – Remoção de BPA, LIN e EE2 por *Lolium perenne* de quatro sistemas diferentes (água milli-Q, solução de 20 mg L⁻¹ de MON, água do lago Sassano e água do rio Morelli) em dois níveis de concentração dos IE: a) 1; 1; 0,1 mg L⁻¹ e b) 10; 10; 1 mg L⁻¹.

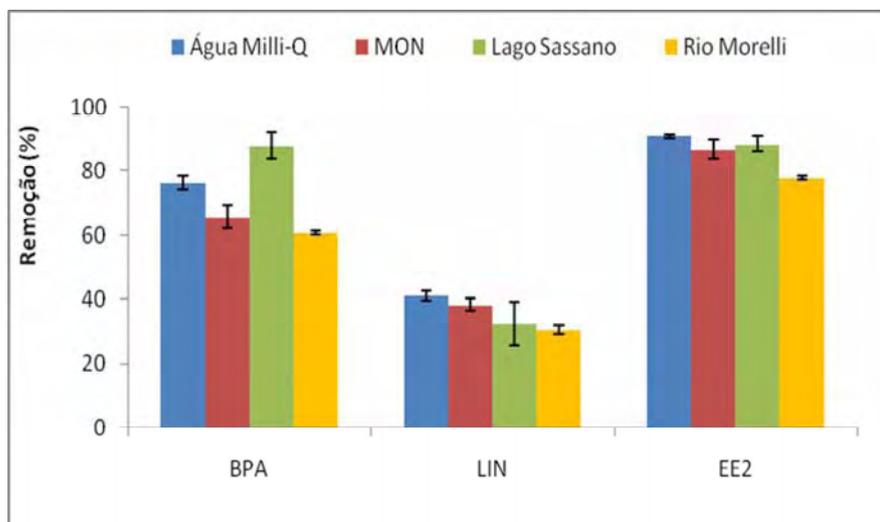
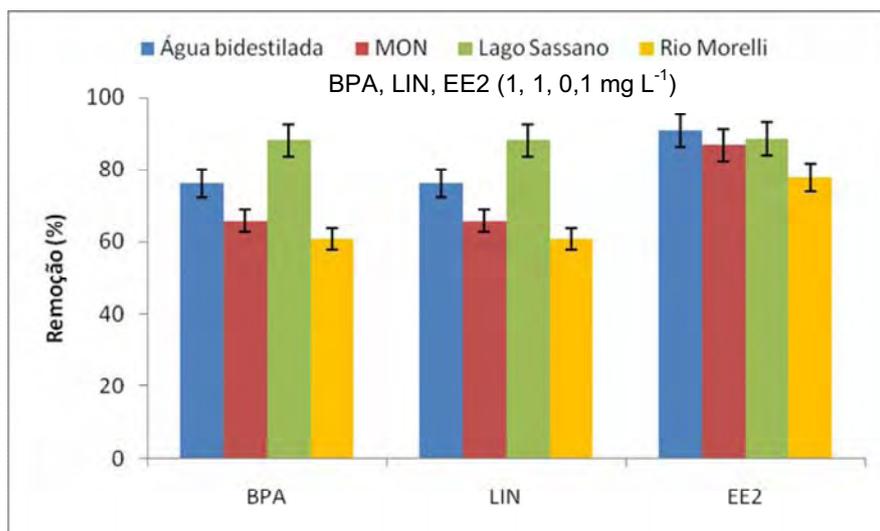


Figura 25 – Remoção de BPA, LIN e EE2 por *Raphanus sativus* de quatro sistemas diferentes (água milli-Q, solução de 20 mg L⁻¹ de MON, água do lago Sassano e água do rio Morelli) em dois níveis de concentração dos IE: a) 1; 1; 0,1 mg L⁻¹ e b) 10; 10; 1 mg L⁻¹.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir de experimentos de sorção dos IE e amostras de sedimento mostraram que houve uma maior interação entre os interferentes endócrinos com a amostra de sedimento contendo maior teor de MO (S_2), principalmente em valores de pH mais baixos (pH3).

A interação entre os IE e as amostras de sedimento foi muito bem explicada pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem ($r > 0,999$). Os valores de k foram menores em experimentos utilizando um sedimento com maior teor de matéria orgânica (S_2) e os valores de K_F variaram de 4,2 - 7,4 $\times 10^{-2}$ para S_2 , e 1,7 $\times 10^{-3}$ - 3,1 $\times 10^{-2}$ onde a interação dos IE com o sedimento diminuiu na seguinte ordem $EE2 > E2 > E1 > BPA$. Os valores de K_{OC} foram maiores para a amostra S_1 , sendo um indicativo de uma maior mobilidade dos IE neste sedimento, comparado com a amostra S_2 .

Estes resultados demonstram que a disponibilidade dos interferentes endócrinos pode estar diretamente relacionada à presença de material orgânico em amostras de sedimento, conseqüentemente, estudos do tipo aqui apresentados são importantes para uma melhor compreensão da mobilidade, transporte e/ou reatividade de contaminantes emergentes em sistemas aquáticos.

A caracterização físico-química das amostras de turfa mostraram que há uma diferença significativa tanto na composição quanto na forma das amostras coletadas em Santo Amaro das Brotas (TSA) e na Serra de Itabaiana (TSI).

Os resultados obtidos a partir de experimentos, em batelada, de sorção dos IE e duas turfas mostraram que houve uma maior interação entre os interferentes endócrinos com a amostra TSA contendo maior teor de MO, maior quantidade de C-alifáticos, principalmente em pH 6,0.

As interações IE-turfas foram muito bem explicadas pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem ($r > 0,99$), apresentando uma cinética lenta para todas ($k < 1,03 \times 10^{-3} \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). A partir dos valores dos coeficientes n e b , podemos inferir que as interações IE-turfas são reversíveis, exceto nos experimentos realizados com a amostra TSA e os interferentes E1 e EE2, onde

os valores de b encontrados foram, respectivamente, 1,50 e 13,94, indicando um processo de sorção irreversível.

Os resultados de sorção obtidos a partir dos experimentos em coluna mostraram que com uma concentração de $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada IE, não foi observada saturação das colunas preparadas com as duas amostras de turfa, exceto para o EE2 o qual satura a amostra de turfa TSA e o BPA a amostra TSI, enquanto nos experimentos com a concentração de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada IE foi observada saturação das colunas de turfa para todos os interferentes estudados.

Os resultados de dessorção mostraram que a água bidestilada praticamente não foi capaz de dessorver os interferentes das colunas empacotadas com as duas amostras de turfas, entretanto uma dessorção superior a 70 % é evidenciada para todos os interferentes em estudo para ambas colunas, quando utilizada uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico, exceto para a estrona na coluna contendo a amostra TSI.

Estes resultados demonstram que as turfas podem ser uma alternativa economicamente interessante para a remoção de interferentes endócrinos de sistemas aquáticos, uma vez que são capazes de sorver grandes quantidades de interferentes e apresentam uma boa capacidade em dessorvê-los.

Os resultados obtidos através dos experimentos de fitorremediação mostraram que a espécie RA foi mais eficiente na remoção dos IE, principalmente em valores de concentração dos IE mais baixos. A germinação das duas espécies foram menores quando foi utilizada a água do rio Morelli como meio. A fitorremediação é uma alternativa em potencial para remoção dos IE, bem como de outros compostos emergentes, devido apresentar uma diversidade de espécies que podem ser utilizadas a depender das características do ambiente e dos compostos a ser remediados e por se tratar de um processo viável economicamente e natural.

REFERÊNCIAS

- ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Review of analytical methods for the determination of estrogens and progestogens in waste waters. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, p. 437-447, 2001.
- ALLEN, H.; FU, G.; DENG, B. Analysis of acid - volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p. 1441-1453, 1993.
- [BAILEY, S. E.](#); [OLIN, T. J.](#); [BRICKA, R. M.](#); [ADRIAN, D. D.](#) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 622 p.
- BEVILACQUA, J. E. **Estudo sobre a estabilidade de amostras de sedimento do rio Tietê, SP**. 1996. 171 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v. 34, n. 16, p. 3907-3916, 2000.
- BURBA, P. Labile/inert species in aquatic humic substances an ion-exchange study. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 348, p. 301-311, 1994.
- BURBA, P.; ROCHA, J. C.; KLOCKOW, D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances investigations by means of ion exchange-based flow procedure. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 349, p. 800-807, 1994.
- BURBA, P.; ROCHA, J. C.; SCHULTE, A. Cellulose TETPA: a chelating collector designed for multielement preconcentration in flow systems. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 346, p. 414-419, 1993.
- CAI, Q.; MOB, C.; ZENGA, Q.; WU, Q.; FÉRARD, J.; ANTIZAR-LADISLAO, B. Potential of *Ipomoea aquatica* cultivars in phytoremediation of soils contaminated with di-*n*-butyl phthalate. **Environmental and Experimental Botany**, v. 62, p. 205-211, 2008.
- CUNHA, B. B. **Avaliação da adsorção de vanádio com amostras de turfa**. 2008. 51 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Núcleo de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2008.
- DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals. in STW Effluent. 1.

chemical fractionation and *in vitro* biological screening. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 1549-1558, 1998.

DUONG, C. N.; RA, J. S.; SCHLENK, D.; KIM, S. D.; CHOI, H. K.; KIM, S. D. Sorption of estrogens onto different fractions of sediment and its effect on vitellogenin expression in male Japanese medaka. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 59, n. 1, p. 147-156, 2010.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Procedure for the derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: metals mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc)**. Washington, D C. Office of Research and Development, 2005. 121 p.

GATTULLO, C. E.; BÄHRS, H.; STEINBERG, C. E. W.; LOFFREDO, E. Removal of bisphenol A by the freshwater green alga *Monoraphidium braunii* and the role of natural organic matter. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 501-506, 2012.

GIANNINI, P. C. F.; RICCOMINI, C. Sedimentos e processos sedimentares. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2003. p. 167-190.

HATCHER, P. G.; BREYER, J. A.; DENNIS, L. N. MACIEL, G. E.; Solid-state ¹³C NMR of sedimentary humic substances: new revelations on their composition. In: CHRISTMAN, R. F.; GJESSING, E. T. (Ed.). **Aquatic and terrestrial humic materials**. Ann Arbor: Ann Arbor Science, 1983. p. 37-82.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

IMAI, S.; SHIRAISHI, A.; GAMO, K.; WATANABE, I.; OKUHATA, H.; MIYASAKA, H.; IKEDA, K.; BAMBA, T.; HIRATA, K. Removal of phenolic endocrine disruptors by *Portulaca oleracea*. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 103, n. 5, p. 420-426, 2007.

JEANNOT, R.; SABIK, H.; SAUVARD, E.; DAGNAC, T.; DOHRENDORF, K. Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 974, p. 143-159, 2002.

JESUS, A. M. D.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; COSTA, A. S.; MARQUES, J. J. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1/3, p. 13-21, 2011.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid estrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **Science of the Total Environment**, v. 256, p. 163-173, 2000.
JOSEPH, L.; ZAIB, Q.; KHAN, I. A.; BERGE, N. D.; PARK, Y. G.; SALEH, N. B.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol from landfill

leachate using single-walled carbon nanotubes. **Water Research**, v. 45, p. 4056-4068, 2011.

KOLPIN, D. W.; FURLOG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 1202-1205, 2002.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter**: its nature, its role in soil formation and in soil fertility. New York: Pergamon Press, 1966. 544 p.

LOFFREDO, E.; SENESI, N. Sorption and release of endocrine disruptor compounds onto/from surface and deep horizons of two sand soils. **Developments in Soil Science**, v. 28A, p. 143-159, 2002.

LOFFREDO, E.; GATTULLO, E. C.; TRAVERSA, A.; SENESI, N. Potential of various herbaceous species to remove the endocrine disruptor bisphenol A from aqueous media. **Chemosphere**, v. 80, p. 1274-1280, 2010.

MARTHUR, S. P.; FARNHAM, R. S. Geochemistry of humic substances in natural and cultivated peatlands In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. (Ed.). **Humic substances in soil, sediment and water**: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 53-85.

McINTYRE, B. S.; BARLOW, N. J.; SAR, M.; WALLACE, D. C.; FOSTER, P. M. D. Effects of in utero *Linuron Exposure* on rat Wolffian Duct development. **Reproductive Toxicology**, v. 16, p. 131-139, 2002.

McLELLAN, J. K.; ROCK, C. A. Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 1, p. 1-14, 1986.

MENDONÇA, A. G. R. **Turfa**: interações com espécies metálicas e estudo de parâmetros que influenciam na utilização em setores agrícolas. 2010. 120 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

MOZETO, A. A. Sedimentos e particulados lacustres: amostragem e análises biogeoquímicas. In: BICUDO, C. E. M.; BICUDO, D. C. (Ed.). **Amostragem em Limnologia**. São Carlos: RiMa, 2004. p. 295-320.

NASCIMENTO, R. L. D. **Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica de rio Tietê, SP**. 2003. 142 p. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

NEALE, P. A.; ESCHER, B. I.; SCHÄFER, A. I. pH dependence of steroid hormone-organic matter interactions at environmental concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 1164-1173, 2009.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 129, p. 158-163, 2006.

PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade espacial e disponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP)**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. The legacy of the polychlorinated biphenyls (PCBs). **Química Nova**, v. 24, p. 390-398, 2001.

PILON-SMITS, E. Phytoremediation. **Annual Review of Plant Biology**, v. 56, p. 15-39, 2005.

RAY, J. A.; KUSHNIR, M. M.; BUNKER, A.; ROCKWOOD, A. L.; MAIKLE, A. W. Direct measurement of free estradiol in human serum by equilibrium dialysis-liquid chromatography-tandem mass spectrometry and reference intervals of free estradiol in women. **Clinica Chimica Acta**, v. 413, p. 1008-1014, 2012.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 138 p.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; BURBA, P. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-hyphan. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 2, p. 239-243, 1997.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; MARCO, M.; ALDA, M. J. L.; BARCELÓ, D. Biosensors for environmental monitoring of endocrine disruptors: a review article. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, p. 588-598, 2004.

ROMÃO, L. P. C.; LEAD, J. R.; ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; ROSA, A. H.; MENDONÇA, A. G. R.; RIBEIRO, A. S. Structure and properties of Brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 714-720, 2007.

ROSA, A. H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**. 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, 2000.

ROSA, A. H.; VICENTE, A. A.; ROCHA, J. C.; TREVISAN, H. C. A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 368, p. 730-733, 2000.

ROSA, A. H.; OLIVEIRA, L. C.; BELLIN, I. C.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C.; DIAS FILHO, N. L. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. **Thermochemica Acta**, v. 433, n. 1/2, p. 77-82, 2005.

SACHER, F.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H.; BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. **Journal of Chromatography A**, v. 938, p. 199-203, 2001.

SANCHES, S. M.; CAMPUS, S. X.; VIEIRA E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v. 32, n. 1, p. 49-56, 2007.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319 p.

SCHNITZER, M.; SKINNER, S. I. M. Alkali versus acid extraction of soil organic matter. **Soil Science**, v. 105, p. 392-396, 1968.

SCHULTEN, H. R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, p. 62-73, 1995.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. 1255 p.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, p. 187-196, 2007.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. New York: Academic Press, 1995. 345 p.

STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. **Humus chemistry**. New York: Wiley & Sons, 1982. p. 26-53.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. **Cycles of soil, carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York: John Wiley, 1985. 380 p.

SUN, K.; GAO, B.; ZHANG, Z.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; XING, B. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fractions in soil and sediment. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3520-3526, 2010.

SUN, W. L.; NI, J. R.; XU, N.; SUN, L. Y. Fluorescence of sediment humic substances and its effect on the sorption of selected endocrine disruptors. **Chemosphere**, v. 66, p. 700-707, 2007.

SUSARLA, S.; MEDINA, V. F.; McCUTCHEON, S. C. Phytoremediation: an ecological solution to organic chemical contamination. **Ecological Engineering**, v.18, p. 647-658, 2002.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: SSSA, 1996. p. 1011-1069.

VANDENBERG, L. N.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. V. Human exposure to bisphenol A (BPA). **Reproductive Toxicology**, v. 24, p. 139-177, 2007.

VIRARAGHAVAN, T. Peat-based onsite waste-water systems. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v. 1. p. 1-10, 1993.

WEBER, W. J. Jr.; DIGIANO, F. A. **Process dynamics in environmental systems**. New York: Wiley, 1996. 924 p.

YING, G.; KOOKANA, R. S.; RU, Y. Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. **Environment International**, v. 28, p. 545-551, 2002.

ZENG, G.; ZHANG, C.; HUANG, G.; YU, J.; WANG, Q.; LI, J.; XI, B.; LIU, H. Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, central-south China. **Chemosphere**, v. 65, p. 1490-1499, 2006.

ZHANG, Y. J.; BRYAN, N. D.; LIVENS, F. R.; JONES, M. N. Complexing of metal ions by humic substances. In: GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. (Ed.). **Humic and fulvic: isolation, structure and environmental role**. Washington: American Chemical Society, 1996. p. 194-206.