

# RESSALVA

Atendendo solicitação da autora o texto completo desta Tese será disponibilizado somente a partir de 01/08/2026.



Universidade Estadual Paulista  
"Júlio de Mesquita Filho"

Programa Interunidades

unesp 

Doutorado

Engenharia Civil e Ambiental

**CELY ROLEDO**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NO RIO PARAÍBA DO SUL POR  
BISFENOL A (BPA) E DA SUA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO**

Bauru  
2024

**CELY ROLEDO**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NO RIO PARAÍBA DO SUL POR  
BISFENOL A (BPA) E DA SUA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Área de Concentração Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Gonçalves dos Reis



Bauru  
2024

Roledo, Cely.

Avaliação da contaminação no rio Paraíba do Sul por Bisfenol A (BPA) e da sua remoção por adsorção / Cely Roledo. - Bauru, 2024

93 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia, Bauru  
Orientador: Adriano Gonçalves dos Reis

1. Bisfenol A. 2. Rio Paraíba do Sul. 3. Atividade Estrogênica. 4. *Moringa Oleifera*. 5. Adsorção. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE CELY ROLEDO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL, DA FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 01 dias do mês de agosto do ano de 2024, às 08:30 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de CELY ROLEDO, intitulada **AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR BISFENOL A (BPA) NO RIO PARAÍBA DO SUL E DA SUA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. ADRIANO GONÇALVES DOS REIS (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Unesp - Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de São José dos Campos, Prof. Dr. FLÁVIO TEIXEIRA DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Biotecnologia / Universidade de São Paulo (USP), Prof. Dr. GILSON ALVES QUINÁGLIA (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Faculdades Oswaldo Cruz, Prof.ª Dr.ª MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Unesp - Instituto de Ciência e Tecnologia - Câmpus de Sorocaba, Prof. Dr. KLEPER DE OLIVEIRA ROCHA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Unesp - Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. ADRIANO GONÇALVES DOS REIS



**PROPOSTA DE ALTERAÇÃO DO TÍTULO**

A COMISSÃO EXAMINADORA PROPÕE A ALTERAÇÃO DO TÍTULO DO TRABALHO DA ALUNA: **CELY ROLEDO** DE: "AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR BISFENOL A (BPA) NO RIO PARAÍBA DO SUL E DA SUA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO"

PARA: AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO NO RIO PARAÍBA DO SUL POR BISFENOL A (BPA) E DA SUA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO

Bauru, 01 de agosto de 2024.



Prof. Dr. <ADRIANO GONÇALVES DOS REIS>  
Orientador

Dedico essa tese aos meus pais, **Natalia Francisco Roledo** e **Agostinho Roledo** (*in memoriam*), com todo o meu amor, saudades e gratidão.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão a todos que contribuíram para esta pesquisa.

Aos meus pais, Natalia Francisco Roledo e Agostinho Roledo (*in memoriam*), e ao meu irmão, Ronaldo Roledo, pelo amor, apoio e incentivo nos momentos difíceis, bem como a toda a família pelo carinho.

Aos amigos, agradeço pela torcida e pela compreensão nos momentos difíceis de equilibrar trabalho, estudos e vida social. Em especial, agradeço ao Dr. Leandro Flores Nogueira, meu maior incentivador para iniciar esta jornada (a culpa é toda sua... rsrs), à Erica Cristina Oliveira Batista, pelo incentivo, torcida e presença nos momentos cruciais, e à Daniella Carrara Cesar, pelos cafés, por me ouvir e sempre ter uma palavra de carinho e apoio.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Adriano Gonçalves dos Reis, por tornar esta pesquisa possível, pelo apoio e amizade. Foi uma honra ser sua orientada.

Agradeço a todos da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, aos professores pelas contribuições e sugestões e aos funcionários pelo auxílio, em especial a Vanessa Rodrigues Pereira e Douglas Magrini Garrão pelo apoio nos experimentos.

Também agradeço o excelente trabalho da aluna de iniciação científica Victória Agnes Salgueiro Ferreira. Sua contribuição foi essencial para o andamento dessa pesquisa, muito obrigada pela sua dedicação.

Agradeço ao ICT/UNIFESP de São José dos Campos pelas análises de MEV, tamanho de partícula e BET. Ao IEMAR/UNESP de São José dos Campos pela análise de FTIR. Ao Departamento de Química da FC/UNESP de Bauru pela análise de DRX.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cassiana Carolina Montagner e à doutoranda Ingrid Ruanna dos Santos Feitosa da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP pela realização da quantificação do bisfenol A nas amostras do rio Paraíba do Sul.

Agradeço imensamente à CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo e à Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental pela oportunidade e incentivo ao aperfeiçoamento profissional. Um especial agradecimento ao Carlos Roberto dos Santos, Maria Inês Zanoli Sato, Daniela Dayrell França, Deborah Arnsdorff Roubicek e Gilson Alves Quinágua pelo apoio na realização dessa pesquisa.

Agradeço também a todos os amigos e funcionários da Divisão de Laboratório de Taubaté pelo apoio e torcida.

Meus sinceros agradecimentos a todos.

## Resumo

Este estudo investigou a contaminação por Bisfenol A (BPA) no trecho paulista do rio Paraíba do Sul e propôs um tratamento avançado para sua remoção usando a casca da semente de *Moringa oleifera* como adsorvente. A contaminação por BPA foi quantificada em cinco pontos de captação de água para abastecimento público nos municípios de Santa Branca, Jacareí, São José dos Campos, Tremembé e Aparecida, além de um ponto na cidade de Queluz, ao longo de 2022, com concentrações variando de 11,1 a 116,9 ng L<sup>-1</sup>, e correlacionada com parâmetros físico-químicos, microbiológicos e bioanalíticos da qualidade da água. A atividade estrogênica foi confirmada em 50% das amostras analisadas, variando de 0,12 a 1,36 ng L<sup>-1</sup> de equivalente de estradiol, indicando a presença de múltiplos compostos que contribuem para os efeitos estrogênicos. A avaliação do índice de qualidade da água (IQA) revelou qualidade comprometida nos locais estudados, principalmente no período chuvoso. A correlação entre os parâmetros IQA, concentração de BPA e atividade estrogênica sugere que os compostos desreguladores endócrinos impactam a qualidade da água, condição exacerbada pela infraestrutura inadequada de tratamento de águas residuais. O estudo também investigou a remoção de BPA da água usando casca de semente de *Moringa oleifera* modificada (H-MOH300) como um adsorvente ecológico. As cascas das sementes foram ativadas quimicamente com ácido fosfórico e tratadas termicamente a 300°C. O processo de ativação resultou em um material com área superficial específica de BET de 380 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume total de poros de 0,282 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. O modelo de isoterma de Langmuir descreveu o processo de adsorção com maior precisão, mostrando capacidade máxima de adsorção de 27,5 mg g<sup>-1</sup> a 22°C. A análise termodinâmica revelou que a adsorção foi espontânea e endotérmica, impulsionada principalmente por interações eletrostáticas e  $\pi$ - $\pi$ . Estudos de regeneração indicaram que a H-MOH300 poderia ser efetivamente reutilizada, sugerindo seu potencial como adsorvente sustentável para remoção de BPA. Este trabalho destaca a necessidade de contínuo monitoramento de contaminantes emergentes em corpos hídricos e a utilidade dos resíduos agrícolas para a remediação ambiental, fornecendo uma solução econômica para a contaminação da água por poluentes emergentes, como o BPA.

**Palavras chaves:** Contaminantes Emergentes, Bisfenol A, rio Paraíba do Sul, Adsorção, Adsorvente de baixo custo, Carvão ativado, *Moringa oleifera*.

## Abstract

This study investigated Bisphenol A (BPA) contamination in the São Paulo stretch of the Paraíba do Sul River and proposed an advanced treatment for its removal using *Moringa oleifera* seed husk as an adsorbent. BPA contamination was quantified at five water catchment sites for public drinking water supply in the municipalities of Santa Branca, Jacareí, São José dos Campos, Tremembé, and Aparecida, as well as one site in the city of Queluz throughout 2022, with concentrations ranging from 11.1 to 116.9 ng L<sup>-1</sup>, and correlated with physicochemical, microbiological, and bioanalytical water quality parameters. Estrogenic activity was confirmed in 50% of the analyzed samples, ranging from 0.12 to 1.36 ng L<sup>-1</sup> estradiol-equivalent, indicating the presence of multiple compounds contributing to estrogenic effects. The water quality index (WQI) evaluation revealed compromised quality at the studied locations, particularly during the rainy season. The correlation between WQI parameters, BPA concentration, and estrogenic activity suggests that endocrine-disrupting compounds impact water quality, exacerbated by inadequate wastewater treatment infrastructure. The study also investigated the removal of BPA from water using modified *Moringa oleifera* seed husk (H-MOH300) as an eco-friendly adsorbent. The seed husks were chemically activated with phosphoric acid and thermally treated at 300°C. The activation process resulted in a material with a BET specific surface area of 380 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and a total pore volume of 0.282 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. The Langmuir isotherm model best described the adsorption process, showing a maximum adsorption capacity of 27.5 mg g<sup>-1</sup> at 22°C. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption was spontaneous and endothermic, primarily driven by electrostatic and  $\pi$ - $\pi$  interactions. Regeneration studies indicated that H-MOH300 could be effectively reused, suggesting its potential as a sustainable adsorbent for BPA removal. This work highlights the need for continuous monitoring of emerging contaminants in water bodies and the utility of agricultural residues for environmental remediation, providing an economical solution for water contamination by emerging pollutants such as BPA.

**Keywords:** Emerging Contaminants, Bisphenol A, Paraíba do Sul River, Adsorption, Low-cost adsorbent, Activated carbon, *Moringa oleifera*.

## Sumário

<b>RESUMO</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>III</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	5
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
<b>3 ARTIGO SOBRE A CONTAMINAÇÃO DE BPA DO RIO PARAÍBA DO SUL</b> .....	<b>6</b>
3.1 A COMPREHENSIVE STUDY ON BISPHENOL A AND ESTROGENIC ACTIVITY IN THE PARAÍBA DO SUL RIVER, SÃO PAULO, BRAZIL.....	6
3.2 MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO SOBRE A CONTAMINAÇÃO DE BPA DO RIO PARAÍBA DO SUL .	32
<b>4 ARTIGO SOBRE O ADSORVENTE DESENVOLVIDO</b> .....	<b>41</b>
4.1 EMERGING CONTAMINANT BISPHENOL A REMOVAL FROM WATER VIA MODIFIED <i>MORINGA OLEIFERA</i> SEED HUSK BIOMASS AS AN ECO-FRIENDLY ADSORBENT .....	41
4.2 MATERIAL SUPLEMENTAR DO ARTIGO SOBRE O ADSORVENTE DESENVOLVIDO .....	71
<b>5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>78</b>
5.1 PRINCIPAL.....	78
5.2 RECOMENDAÇÕES.....	78
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>80</b>
<b>7 ANEXOS</b> .....	<b>83</b>
7.1 COMPROVANTE DE SUBMISSÃO DO ARTIGO SOBRE A CONTAMINAÇÃO COM BPA DO RIO PARAÍBA DO SUL	83

# 1 INTRODUÇÃO

Um grande número e quantidade de substâncias são produzidos e consumidos pelo mundo para melhorar a qualidade de vida das pessoas, e resíduos dessas substâncias atingem o meio ambiente contaminando o solo, a água e a atmosfera (MONTAGNER et al., 2019). A crescente urbanização e industrialização contribuem para um aumento significativo da poluição ambiental, especialmente em recursos hídricos.

Algumas dessas substâncias são classificadas como contaminantes emergentes, ou seja, substâncias naturais ou sintéticas que comumente não são monitoradas, mas são encontradas no meio ambiente e podem causar conhecidos ou suspeitos efeitos adversos à saúde humana ou animal (RICHARDSON; KIMURA, 2016). São exemplos de contaminantes emergentes: agrotóxicos, fármacos, hormônios, produtos de higiene pessoal, plastificantes, entre outros (SILVA; COLLINS, 2011).

Entre os poluentes emergentes, o bisfenol A (BPA) tem recebido atenção especial devido às suas propriedades como desregulador endócrino e ampla utilização na produção de plásticos e resinas epóxi. O BPA pode ser encontrado em produtos do cotidiano, como garrafas plásticas, revestimentos internos de latas de alimentos, equipamentos médicos e papéis térmicos, o que facilita sua disseminação no meio ambiente através de resíduos industriais e domésticos (OHORE; ZHANG, 2019).

O impacto do BPA na saúde humana e ambiental é amplamente documentado. Estudos mostram que a exposição ao BPA está associada a efeitos adversos no sistema reprodutivo, desenvolvimento embrionário, sistema nervoso e equilíbrio hormonal (ZHOU et al., 2017; OHORE; ZHANG, 2019)

Devido a esses riscos, a presença de BPA em corpos d'água, especialmente aqueles utilizados para abastecimento de água potável, é uma preocupação significativa. No Brasil, a contaminação por BPA é particularmente preocupante em regiões altamente industrializadas e urbanizadas, especialmente nos estados de São Paulo (MARTINI et al., 2021; MADEIRA et al., 2023), Rio de Janeiro (LOPES et al., 2016; SABINO et al., 2021), e Minas Gerais (CORRÊA et al., 2021; RAMOS et al., 2021).

Montagner et al. (2019) avaliaram a contaminação no estado de São Paulo de 58 contaminantes emergentes entre 2006 e 2015. Compostos como cafeína, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol, BPA, atrazina, carbendazina, entre outros, foram considerados de

interesse prioritário dentre os contaminantes estudados devido à frequência de detecção e número de amostras positivas acima do critério de qualidade da água.

A região do Vale do Paraíba paulista, com 39 municípios e situada no eixo das duas maiores metrópoles brasileiras (São Paulo e Rio de Janeiro), é considerada um dos principais eixos de desenvolvimento do estado de São Paulo (OLIVEIRA; QUINTAIROS, 2011). Esta região é parte da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, que se estende por territórios pertencentes a três estados da região sudeste: São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais (CEIVAP, 2022).

Há diversos fatores que contribuem para a degradação da qualidade das águas da bacia do rio Paraíba do Sul, tais como: a disposição inadequada do lixo; desmatamento indiscriminado; retirada de recursos minerais para a construção civil sem a devida recuperação ambiental; uso indevido e não controlado de agrotóxicos; entre outros. Com relação ao saneamento básico, a situação de degradação é crítica: 1 bilhão de litros de esgotos domésticos, praticamente sem tratamento, são despejados diariamente nos rios da bacia do Paraíba do Sul, pois muitos dos municípios da bacia não contam com estação de tratamento de esgotos (CEIVAP, 2022).

Estudos recentes sobre contaminantes emergentes na bacia hidrográfica do Paraíba do Sul demonstraram contaminação por BPA. Fernandes (2018) em seu estudo sobre o rio Paraíba do Sul na região metropolitana no Rio de Janeiro encontrou concentrações para BPA de 123 a 1581 ng L<sup>-1</sup>, em 58% das amostras coletadas. Chaves (2016) obteve efetiva detecção de BPA em 16,7% das amostras coletadas no rio Paraíba do Sul na cidade de Aparecida – SP, com concentrações entre 32 e 88 ng L<sup>-1</sup>. Outro estudo realizado nas cidades de Guararema, São José dos Campos, Taubaté e Pindamonhangaba, apresentou resultados positivos para BPA em 58% das amostras coletadas no rio Paraíba do Sul sendo a maior concentração de 276 ng L<sup>-1</sup> (SOUZA et al., 2011). Tais estudos demonstram que o BPA é um contaminante emergente de interesse também na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Porém, não há estudos correlacionando esta contaminação com outros parâmetros de qualidade da água.

O processo convencional de tratamento de água de abastecimento, conhecido por ciclo completo, é composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação e filtração, o qual apresenta baixas taxas de remoção do BPA. No Brasil, estudos demonstram taxas de remoção de BPA na faixa de 30% para o tratamento de ciclo completo (LIMA et al., 2017; FERNANDES, 2018), e considerando que cerca de 75% do

volume de água tratada no país é pelo ciclo completo (IBGE, 2017), é provável de se encontrar este contaminante na água potável onde a fonte estiver contaminada.

Para enfrentar o desafio da contaminação por BPA na água, diversas abordagens têm sido investigadas, incluindo processos de degradação enzimática, oxidação avançada, oxidação com permanganato, tratamento fotocatalítico e osmose reversa (OHORE; ZHANG, 2019). No entanto, essas tecnologias muitas vezes enfrentam limitações significativas, como altos custos operacionais, consumo elevado de energia e geração de subprodutos tóxicos (TURSI et al., 2018; MPATANI et al., 2021).

Em contraste, a adsorção tem se destacado como uma técnica promissora devido à sua eficiência (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2014). Entretanto, a aplicação em larga escala de carvão ativado comercial também é limitada pelo seu alto custo e pela alta necessidade energética para regeneração (MPATANI et al., 2021). Pesquisas recentes em adsorção têm se concentrado na busca de métodos alternativos para reduzir o custo de produção dos carvões ativados comercialmente disponíveis (RECK et al., 2018) já que o custo operacional do tratamento de água pode aumentar em até 100% adicionando um sistema de adsorção por carvão ativado ao ciclo completo (MIERZWA et al., 2008).

Nesse contexto, a utilização de resíduos agrícolas como adsorventes de baixo custo e ecologicamente favoráveis surge como uma alternativa promissora. Estudos sobre o processo de adsorção para a remoção de BPA têm apresentado resultados encorajadores, como por exemplo, a adsorção com carvão ativado da *Musa acuminata*, com capacidade máxima de adsorção ( $q_{m\acute{a}x}$ ) de 1,30 mg g<sup>-1</sup> (RAHMAT et al., 2019); a adsorção com carvão ativado da biomassa da *Tithonia diversifolia*, com  $q_{m\acute{a}x}$  de 15,69 mg g<sup>-1</sup> (SUPONG et al., 2019); e adsorção com a superfície modificada da celulose da Vassoura espanhola, com  $q_{m\acute{a}x}$  de 4,86 mg g<sup>-1</sup> (TURSI et al., 2018). Portanto, o processo de adsorção com adsorventes naturais de baixo custo se apresenta como uma proposta viável de tratamento de água para a remoção do BPA.

A *Moringa oleifera*, uma planta amplamente cultivada em regiões tropicais (MPATANI et al., 2020), é conhecida por suas múltiplas aplicações, incluindo o uso de suas sementes como coagulante natural em tratamentos de água e esgoto (RIBEIRO et al., 2019; CHALES et al., 2022; BATISTA et al., 2023). Contudo, a utilização das cascas das sementes de *Moringa oleifera* como adsorventes ainda é pouco explorada. Essas cascas, frequentemente descartadas como resíduos, possuem potencial para serem transformadas em materiais adsorventes eficientes após modificações químicas e térmicas com o objetivo

de aumentar sua área superficial, propriedade essencial para uma efetiva adsorção (YANG et al., 2020).

Portanto, devido à importância da atuação como desregulador endócrino do BPA e sua identificação na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, uma região altamente povoada, urbana e industrializada, este estudo fez um mapeamento da contaminação de BPA e atividade estrogênica nos pontos de captação de água para abastecimento público ao longo do trecho paulista do rio Paraíba do Sul correlacionando com outros parâmetros de qualidade da água e avaliou sua remoção via tratamento avançado utilizando biomassa da casca da semente da *M. oleifera* modificada como adsorvente ecológico, tornando um estudo ímpar na literatura.

Essa tese é apresentada na forma de dois artigos científicos. O primeiro avalia a concentração de BPA e a atividade estrogênica em diferentes pontos do rio Paraíba do Sul – trecho paulista, correlacionando esses dados com o índice de qualidade da água e a infraestrutura de tratamento de efluentes na região. O segundo artigo explora o potencial da casca de semente de *Moringa oleifera* modificada como um adsorvente de baixo custo para a remoção de BPA, avaliando a eficiência do processo de adsorção, características termodinâmicas e cinéticas, e a viabilidade de reutilização do adsorvente.

Ao abordar esses dois aspectos, esta tese contribui para a compreensão dos desafios e das soluções na gestão de contaminantes emergentes, em especial o bisfenol A, promovendo abordagens sustentáveis e inovadoras para o seu monitoramento e sua remoção de águas contaminadas. Esta tese se enquadra aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU nº 6 (Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos) e nº 12 (Consumo e produção responsáveis), e nas áreas de tecnologia prioritárias definidas pelo MCTIC de Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável (setor V – Tratamento de Poluição) e de Tecnologias para Qualidade de Vida (setor II – Saneamento Básico).

## 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 5.1 Principal

Esta tese apresentou uma abordagem abrangente para entender e mitigar a contaminação por bisfenol A (BPA) em corpos d'água, com foco em duas frentes: a avaliação da contaminação no rio Paraíba do Sul e o desenvolvimento de um adsorvente ecológico utilizando cascas de sementes de *Moringa oleifera*.

Os resultados evidenciam que o BPA e outros compostos que são desreguladores endócrinos é uma preocupação significativa para a qualidade da água, exacerbada por uma infraestrutura de tratamento de esgoto inadequada, como é o caso do trecho paulista do rio Paraíba do Sul.

Essa pesquisa também demonstrou a viabilidade do uso de resíduos agrícolas, especificamente a biomassa de casca da semente de *Moringa oleifera* ativada quimicamente com ácido fosfórico e termicamente a 300°C, como um adsorvente eficaz para a remoção de BPA. Este adsorvente mostrou boa capacidade de adsorção e potencial para reutilização, oferecendo uma solução sustentável e de baixo custo para a remediação de águas contaminadas.

### 5.2 Recomendações

Com base nos achados desta tese, são feitas as seguintes recomendações:

1. **Melhoria da Infraestrutura de Tratamento de Efluentes:** É essencial investir no aumento da cobertura de tratamento de efluentes, diminuindo a carga orgânica remanescente que chega aos corpos hídricos que são usados como fonte de água para abastecimento público. Isso inclui a modernização de estações de tratamento de esgoto existentes e a construção de novas instalações.
2. **Monitoramento Contínuo:** Implementar programas de monitoramento contínuo da qualidade da água para detectar a presença de BPA e outros poluentes emergentes. Este monitoramento deve ser realizado em múltiplos pontos dos corpos d'água e incluir análises regulares para avaliar os níveis de contaminação e sua relação com outros parâmetros de qualidade da água.

3. **Incentivo à Pesquisa e Desenvolvimento:** Apoiar pesquisas que explorem novas tecnologias e materiais para a remoção de contaminantes emergentes. O desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, como a casca de sementes de *Moringa oleifera*, deve ser incentivado por meio de financiamento e colaborações interdisciplinares.
4. **Valorização de Resíduos Agrícolas:** Promover estudos para o uso de resíduos agrícolas, como a casca de sementes de *Moringa oleifera*, em aplicações ambientais. Programas de reciclagem e reutilização de resíduos podem não só ajudar na remediação ambiental, mas também fornecer uma fonte adicional de renda para comunidades agrícolas.

As conclusões e recomendações desta tese ressaltam a necessidade de ações coordenadas entre governos, indústria, academia e sociedade para enfrentar os desafios da contaminação por poluentes emergentes. A combinação de monitoramento rigoroso e tecnologias de remediação ecológicas podem contribuir significativamente para a proteção dos recursos hídricos e da saúde pública.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATISTA, G.S. et al. *Moringa oleifera* Seed Addition Prior to Sludge Thickening for Supernatant Quality Improvement: Analyses of Clarification Performance and Toxicity, **Sustainability**. 15, 2023. <https://doi.org/10.3390/su15097288>.

BAUTISTA-TOLEDO, M. I. et al. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338-350, 2014.

CEIVAP. Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul. **Dados Gerais**. Disponível em: <https://www.ceivap.org.br/dados-gerais>. Acesso em: 03 Mai 2022.

CHALES, G.G. et al. Impact of *Moringa oleifera* Seed-Derived Coagulants Processing Steps on Physicochemical, Residual Organic, and Cytotoxicity Properties of Treated Water, **Water** 14, 2058, 2022. <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/13/2058>.

CHAVES, K. S. Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A,  $\beta$ -estradiol,  $17\alpha$ -etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul. 2015. 133 p. **Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena**, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

CORRÊA, J. M. M. et al. Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 23, p. 30242–30254, 2021.

FERNANDES, J. G. Ocorrência de poluentes emergentes nos rios Pirai, Paraíba do Sul, Guandu e na água de abastecimento da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. 2018. 104 p. **Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena**, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2017**. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/30/84366>. Acesso em: 25 mai 2021.

LIMA, D. R. S. et al. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

LOPES, V.S.A., et al. Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil, **Marine Pollution Bulletin**, 110(1), 572-577, 2016.

MADEIRA, C.L. et al. Uncovering the impact of agricultural activities and urbanization on rivers from the Piracicaba, Capivari, and Jundiá basin in São Paulo, Brazil: A survey of pesticides, hormones, pharmaceuticals, industrial chemicals, and PFAS. **Chemosphere**, 341(September), 2023. 139954, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139954>

MARTINI, G. DE A. et al. Emerging contaminant occurrence and toxic effects on zebrafish embryos to assess the adverse effects caused by mixtures of substances in the environment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 16, p. 20313–20329, 2021.

MIERZWA, J. C. et al. Tratamento de água para abastecimento público por ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 78-87, 2008.

MONTAGNER, C. C. et al. Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 30, No. 3, 614-632, 2019.

MPATANI, F.M. et al. Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review, **Sci. Total Environ.** 780, 146629, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146629>.

MPATANI, F.M. et al. Uptake of micropollutant-bisphenol A, methylene blue and neutral red onto a novel bagasse- $\beta$ -cyclodextrin polymer by adsorption process. **Chemosphere** 259, 127439, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.12743>

OHORE, O. E.; ZHANG, S. Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review. **Scientific African**, vol. 5, article e00135, 2019.

OLIVEIRA, E.A.A.Q.; QUINTAIROS, P.C.R. Estudo das disparidades econômicas e tecnológicas no desenvolvimento regional desequilibrado do Vale do Paraíba. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 7, n. 2, p. 256-281, Taubaté, SP, 2011.

RAHMAT, N. A. et al. Isotherm and kinetics studies for the adsorption of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon of *Musa acuminata*. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 495, 2019.

RAMOS, R. L. et al. Phenolic compounds seasonal occurrence and risk assessment in surface and treated waters in Minas Gerais—Brazil. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115782, 2021.

RECK, I. M. et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and *Moringa oleifera* seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85-97, 2018.

RIBEIRO, J.V.M. et al. *Moringa oleifera* seed as a natural coagulant to treat low-turbidity water by in-line filtration, **Ambient. e Agua - An Interdiscip. J. Appl. Sci.** 14, 1, 2019. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2442>

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y.; Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, 88, 546, 2016.

SABINO, J. A. et al. Occurrence of organic micropollutants in an urbanized sub-basin and ecological risk assessment. **Ecotoxicology**, v. 30, n. 1, p. 130–141, 2021.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

SOUZA, R. R. et al. Xenoestrógenos fenólicos nas águas do rio Paraíba do Sul, SP. In: **Água: Impactos das mudanças climáticas sobre os recursos hídricos**. UNICAMP: Sao Paulo, SP. P. 287-295, 2011.

SUPONG, A. et al. Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 13, 2019.

TURSI, A. et al. Removal of Endocrine Disrupting Chemicals from Water: Adsorption of Bisphenol-A by Biobased Hydrophobic Functionalized Cellulose. **International Journal of Environmental Research Public Health**, v. 15, 2419, 2018. doi:10.3390/ijerph15112419.

YANG, Q. et al. Batch interaction of emerging tetracycline contaminant with novel phosphoric acid activated corn straw porous carbon: Adsorption rate and nature of mechanism, **Environmental Research**. 181, 108899, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108899>

ZHOU, Y. et al. Neurotoxicity of low bisphenol a (BPA) exposure for young male mice: implications for children exposed to environmental levels of BPA, **Environmental Pollution**. 229, 40–48, 2017. doi:10.1016/j.envpol.2017.05.043.

## 7 ANEXOS

### 7.1 Comprovante de submissão do artigo sobre a contaminação com BPA do rio Paraíba do Sul



Cely Roledo <cely.roledo@gmail.com>

---

#### Submission Confirmation for A Comprehensive Study on Bisphenol A and Estrogenic Activity in the Paraíba do Sul River, São Paulo, Brazil

---

Journal of Water and Health <em@editorialmanager.com>  
Responder a: Journal of Water and Health <jwh@iwap.co.uk>  
Para: Cely Roledo <cely.roledo@gmail.com>

8 de junho de 2024 às 11:56

Dear M.Sc Roledo,

Your submission entitled "A Comprehensive Study on Bisphenol A and Estrogenic Activity in the Paraíba do Sul River, São Paulo, Brazil" has been received by Journal of Water and Health.

You will be able to check on the progress of your submission by logging into Editorial Manager as an author.

The URL is:

<https://www.editorialmanager.com/jwh/>.

The manuscript reference number for this submission will be sent to you in a separate e-mail.

We have emailed all those you listed as co-authors asking them to verify that they are a co-author of the paper. Please ask your co-authors to look out for the e-mail. If your paper is accepted, we cannot proceed with publication without verification from all co-authors.

Thank you for submitting your work to this journal.

With Best Wishes,

Journal of Water and Health  
IWA Publishing

---

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/jwh/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.