



ANDRESSA CAMPOS MENDONÇA

**CASCAS RESIDUAIS DE PITAIA DE POLPA
VERMELHA (*Hylocereus polyrhizus*) COMO BIOSSORVENTE
PARA REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -
METILTESTOSTERONA**

**LAVRAS-MG
2022**

ANDRESSA CAMPOS MENDONÇA

**CASCAS RESIDUAIS DE PITAIA DE POLPA VERMELHA (*Hylocereus
polyrhizus*) COMO BIORSORVENTE PARA REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -
METILTESTOSTERONA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Profa. Dra. Luciana de Matos Alves Pinto
Orientadora

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS – MG
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Mendonça, Andressa Campos.

Cascas residuais de pitaia de polpa vermelha (*hylocereus
polyrhizus*) como biossorvente para remoção do hormônio 17 α -
metiltestosterona / Andressa Campos Mendonça. - 2022.

80 p.

Orientadora: Luciana de Matos Alves Pinto.

Coorientador: Guilherme Max Dias Ferreira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Resíduo. 3. Contaminante emergente. I. Pinto,
Luciana de Matos Alves. II. Ferreira, Guilherme Max Dias. III.
Título.

ANDRESSA CAMPOS MENDONÇA

CASCAS RESIDUAIS DE PITAIA DE POLPA VERMELHA (*Hylocereus polyrhizus*) COMO BIORSORVENTE PARA REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -METILTESTOSTERONA

RESIDUAL SHELLS OF RED PULP PITAYA (*Hylocereus polyrhizus*) AS A BIOSORVENT FOR 17 α -METHYLTESTOSTERONE HORMONE REMOVAL

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agroquímica, área de concentração Química/Bioquímica, para a obtenção do título de mestre.

APROVADA em 27 de setembro de 2022.

Dr. Lucas Bragança de Carvalho, EMBRAPA

Dr^a. Pricila Maria Batista Chagas, UFLA



Profa. Dra. Luciana de Matos Alves Pinto
Orientadora

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Coorientador

**LAVRAS - MG
2022**

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por essa vitória e por ter me sustentado durante toda jornada acadêmica.

À minha família pelo apoio e confiança e por terem estado de alguma forma presentes mesmo à distância.

À minha orientadora Luciana de Matos Alves Pinto, por todos esses anos de orientação, pela paciência, empatia e contribuição para realização desse trabalho.

Ao meu coorientador Guilherme Max Dias Ferreira, pela disponibilidade, paciência e conhecimento compartilhado.

À Adneia de Fátima Abreu Venceslau, pela disponibilidade, amizade e contribuição.

Ao pessoal do laboratório de bioquímica por toda ajuda e amizade, em especial à Adriene, Daniela e Maurício.

Ao programa de pós graduação em Agroquímica em especial aos professores, técnicos e pesquisadores que contribuíram para meu desenvolvimento ao longo das atividades acadêmicas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pelo financiamento deste trabalho.

Por fim, agradeço também à Universidade Federal de Lavras (UFLA), à Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ) e ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da UFLA, junto a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para realização dos experimentos.

Muito obrigada!

RESUMO

Os contaminantes emergentes, como os hormônios desreguladores endócrinos, são compostos detectados em baixas concentrações (ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$), e que provocam diversas perturbações ambientais, especialmente aos recursos hídricos. Devido à sua baixa solubilidade em água, esses poluentes tendem a se acumular naturalmente nos sólidos em solução, de tal forma que a adsorção é uma abordagem de tratamento promissora. Neste sentido, visando o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, que englobem o tratamento dos poluentes e também o reaproveitamento de resíduos agroindustriais, cascas residuais de pitaia de polpa vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) *in natura* (IN) e pós-tratamento alcalino (CT), foram investigadas quanto à eficiência de remoção do hormônio desregulador endócrino 17 α -metiltestosterona em solução aquosa. Efeitos da quantidade de biossorvente, da concentração inicial e do pH do meio foram avaliados e indicaram as melhores condições para realização dos estudos. As caracterizações apontaram mudanças na superfície do material após processo de tratamento alcalino, em que se observou a formação de microporos, além de alterações na composição e estabilidade térmica da biomassa. Análises de infravermelho após a adsorção revelaram a influência dos grupos funcionais -OH de fenóis e álcoois, C=O de ácidos carboxílicos e ésteres e ligações associadas a anéis aromáticos na remoção do hormônio. O processo de transferência de massa mostrou-se governado por uma cinética de pseudo-segunda ordem em que a etapa lenta correspondeu à formação de ligações químicas. O estudo isotérmico revelou alta eficiência em baixas concentrações atingindo o equilíbrio rapidamente, no qual a remoção ocorreu em sítios homogêneos com formação de monocamada. De acordo com ajuste ao modelo de Dubinin-Radushkevich para o material tratado, os microporos formados pela modificação química tiveram relevância na remoção da metiltestosterona. Estes resultados, associados às baixas concentrações em que os contaminantes emergentes são encontrados, sinalizam o biossorvente de pitaia como uma alternativa potencialmente vantajosa e de baixo custo para remoção do hormônio.

Palavras-chave: *Hylocereus*. Adsorção. Resíduo. Biomassa. Contaminante Emergente. Hormônio.

ABSTRACT

Emerging contaminants, such as endocrine disrupting hormones, are compounds detected in low concentrations (ng L^{-1} – $\mu\text{g L}^{-1}$), which cause various environmental disturbances, especially to water resources. Due to their low water solubility, these pollutants tend to naturally accumulate in solids in solution, so adsorption is a promising treatment approach. In this sense, aiming at the development of sustainable technologies, which include the treatment of pollutants and also the reuse of agro-industrial residues, residual peels of red pulp pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) *in natura* (IN) and after alkaline treatment (CT) were investigated. regarding the efficiency of removing the endocrine disrupting hormone 17 α -methyltestosterone in aqueous solution. Effects of the amount of biosorbent, the initial concentration and the pH of the medium were evaluated and indicated the best conditions for carrying out the studies. The characterizations showed changes in the surface of the material after the alkaline treatment process, in which the formation of micropores was observed, in addition to changes in the composition and thermal stability of the biomass. Infrared analysis after adsorption revealed the influence of -OH functional groups of phenols and alcohols, C=O of carboxylic acids and esters and bonds associated with aromatic rings on hormone removal. The mass transfer process was shown to be governed by a pseudo-second order kinetics in which the slow step corresponded to the formation of chemical bonds. The isothermal study revealed high efficiency at low concentrations, reaching equilibrium quickly, in which the removal occurred in homogeneous sites with monolayer formation. According to the adjustment to the Dubinin-Radushkevich model for the treated material, the micropores formed by the chemical modification were relevant in the removal of methyltestosterone. These results, associated with the low concentrations at which emerging contaminants are found, point to pitaya biosorbent as a potentially advantageous and low-cost alternative for removing the hormone.

Keywords: *Hylocereus*. Adsorption. Residue. Biomass. Emerging Contaminant. Hormone.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE.....	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Contaminantes emergentes	12
2.1.1 Desreguladores Endócrinos.....	13
2.1.2 Metiltestosterona.....	15
2.2 Adsorção	17
2.2.1 Cinética de adsorção	19
2.2.2 Isotermas de adsorção	21
2.3 Biossorção.....	27
2.3.1 Casca de pitaia como biossorvente.....	29
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	32
REFERÊNCIAS	33
SEGUNDA PARTE - ARTIGO	41
1. INTRODUÇÃO	44
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	45
2.1 Preparo do biossorvente	45
2.2 Caracterização do biossorvente.....	46
2.3 Efeito dos parâmetros iniciais de adsorção.	47
2.4 Estudos de adsorção.....	48
2.5 Modelagem isotérmica e cinética	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1 Caracterização do biossorvente.....	50
3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	50
3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	51
3.1.3 Análise termogravimétrica	52
3.1.4 Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	54
3.2 Parâmetros iniciais de adsorção	55
3.2.1 Efeito da quantidade do biossorvente	56
3.2.2 Efeito da concentração inicial de MT	56

3.2.3 Efeito do pH	57
3.3 Estudos de adsorção	59
3.3.1 Infravermelho pós adsorção com MT	59
3.3.2 Cinética de adsorção	61
3.3.3 Isotermas de adsorção	64
4. CONCLUSÃO	70
5. AGRADECIMENTOS.....	71
6. REFERÊNCIAS	72

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano gera por consequência uma grande quantidade de resíduos e poluentes. Um dos resultados das ações antrópicas são os chamados contaminantes emergentes que são compostos detectados em baixas concentrações (ng/L a µg/L) nas águas residuais, mas que por não serem tratados adequadamente, provocam diversas perturbações ao meio ambiente, causando problemas à saúde humana e à vida selvagem, especialmente dos animais aquáticos.

Esses poluentes incluem diversos produtos comumente utilizados como fármacos, produtos de higiene, pesticidas, hormônios entre outras substâncias desreguladoras endócrinas e têm alcançado grandes proporções no mundo todo, especialmente no Brasil. Diante disso, pesquisadores e empresas têm buscado soluções para a descontaminação ambiental, assim como encontrar um destino útil para as grandes quantidades de resíduos sólidos gerados industrialmente.

Considerando sua característica de baixa solubilidade em água, esses contaminantes tendem a se acumular naturalmente nos sólidos em solução, de tal forma que a adsorção é uma abordagem de tratamento promissora a ser explorada. Uma proposta interessante visando o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, que engloba o tratamento dos contaminantes e o reaproveitamento dos resíduos agroindustriais é a produção de biossorventes a partir de biomassa residual.

Grandes quantidades de resíduos, especialmente de cascas são geradas a partir de indústrias baseadas em frutas e vegetais, gerando desperdícios significativos de até 30% do total produzido, ocasionando problemas ambientais e econômicos. A pitaita é uma fruta exótica que tem seu mercado em expansão alcançado uma produção anual em 2017 de 1459 toneladas no Brasil, sendo a região sudeste a área de maior cultivo da fruta. A cultura vem sendo utilizada na fabricação de cosméticos, na elaboração de sorvetes, geleias e na produção de bebidas, principalmente sucos.

Considerando o grande potencial econômico e industrial da pitaita e as grandes quantidades de resíduos gerados, o objetivo deste trabalho foi o preparo de biossorventes a partir de cascas residuais de pitaita de polpa vermelha (*Hylocereus polyrhizus*), para sua avaliação na remoção do hormônio desregulador endócrino 17 α -metiltestosterona, de modo a contribuir no desenvolvimento de novos materiais biossorbitivos para a remoção de poluentes emergentes semelhantes.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminantes emergentes

Com a rápida urbanização, grandes quantidades de produtos químicos estão sendo usadas e descartadas cotidianamente, de modo que contaminantes emergentes são frequentemente detectados em amostras ambientais de muitos países. Apesar de serem detectados em concentrações muito baixas entre ngL^{-1} a mgL^{-1} nas estações de tratamento de efluentes (LUO; GUO; NGO; NGHIEM *et al.*, 2014), esses poluentes apresentam-se como um grande problema, pois possuem o potencial de causar efeitos adversos a vida selvagem e a saúde humana, mesmo em concentrações da ordem de ngL^{-1} e μgL^{-1} (PATEL; KHAN; SHAHANE; RAI *et al.*, 2020; ZHANG; GUO; SUN, 2021).

Os chamados contaminantes emergentes, são uma grande classe de substâncias químicas, também conhecidos como “compostos orgânicos traço” ou “contaminantes orgânicos traço”, em que a maioria deles ainda não estão regulamentados, mas que tem se tornado uma preocupação crescente devido ao aumento de sua detecção no meio ambiente. Esses contaminantes incluem produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, pesticidas, tensoativos, plastificantes, compostos perfluorados, entre outros compostos desreguladores endócrinos (WILKINSON; HOODA; BARKER; BARTON *et al.*, 2017).

A compreensão acerca dos contaminantes emergentes ainda é limitada, uma vez que a determinação direta desses agentes poluidores é bastante crítica, devido as concentrações dos contaminantes emergentes em matrizes ambientais serem muito baixas. Esses baixos níveis associados à complexidade da amostra pela diversidade dos compostos, dificulta muito sua detecção e remoção nas estações de tratamento de água convencionais (SCHMIDT, 2018).

Nos ecossistemas aquáticos, o impacto dessa categoria de poluente sobre as espécies vivas vêm se tornando causa de uma apreensão progressiva, pois podem produzir interferência hormonal, genotoxicidade, desregulação endócrina, perturbação, alteração sexual de organismos aquáticos, toxicidade imunológica e ocorrência de genes de resistência, incluindo resistência bacteriana. Portanto, a detecção e remediação desses compostos no meio ambiente é imperativa (BILAL; IQBAL, 2019; WANG; ZHANG; DONG; TAN, 2017).

Diversas técnicas analíticas estão sendo desenvolvidas para identificação mais clara dos contaminantes emergentes no meio ambiente. Entretanto, ainda há muita pesquisa a ser realizada

para descobrir meios de detecção eficientes e extinguir esse tipo de agente poluidor usando métodos de tratamento adequados. As estações de tratamento de água tradicionais não apresentam êxito na eliminação de grupos de contaminantes grandes com concentrações baixas, como os contaminantes emergentes, de modo que se faz necessário um tratamento de água adicional, que seja econômico (RATHI; KUMAR, 2021; WANG; ZHANG; DONG; TAN, 2017).

2.1.1 Desreguladores Endócrinos

Dentro das categorias de compostos que compõem os contaminantes emergentes, existem os chamados desreguladores endócrinos, que são compostos químicos naturais ou sintéticos capazes de perturbar o sistema endócrino dos organismos vivos, este sistema é responsável por regular as atividades fisiológicas e processos reprodutivos dos indivíduos, de modo que em resumo, os desreguladores endócrinos atuam aumentando ou interrompendo a produção hormonal (NIEMUTH; KLAPER, 2015; PATEL; KHAN; SHAHANE; RAI *et al.*, 2020).

As fontes de contaminação englobam produtos de limpeza e higiene pessoal, fármacos de diversas classes, hormônios naturais e seus subprodutos, além de diversas substâncias aplicadas na produção de plásticos e resinas, agrotóxicos, mas a principal origem desses compostos é o metabolismo incompleto em humanos e a excreção subsequente dos dejetos, resultando no descarte em águas superficiais, esgotos sanitários, lixiviados de aterro e efluentes industriais (NIEMUTH; JORDAN; CRAGO; BLANKSMA *et al.*, 2015).

As águas superficiais e subterrâneas são as principais fontes de água potável, no entanto, podem ser contaminadas por desreguladores endócrinos, que não são totalmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de água e esgoto. Monitoramentos para detecção de desreguladores endócrinos nas principais águas brasileiras, tanto em águas naturais, quanto em tratadas, apontam para a presença de uma ampla gama de compostos dessa natureza. A presença desses contaminantes em águas residuais é uma questão de intensa preocupação devido aos efeitos negativos que esses compostos podem ter na saúde de humanos e no ecossistema, especialmente o aquático (PONTELLI; NUNES; OLIVEIRA, 2016).

Apesar de serem encontrados em baixos níveis, os desreguladores endócrinos presentes no ambiente, são suficientes para causar efeitos adversos à saúde humana e de animais expostos

a esses contaminantes (GIULIVO; LOPEZ DE ALDA; CAPRI; BARCELÓ, 2016). Alguns distúrbios em humanos, incluindo obesidade, diabetes, resistência à insulina, gordura no sangue, lesão hepática e doenças cardiovasculares podem estar relacionados ao aumento dos desreguladores endócrinos no ambiente (DESAI; JELLYMAN; ROSS, 2015). A obesidade especialmente, vem sendo apontada por grande parte dos estudos, estar associada a essa classe de poluente emergente, principalmente quando a exposição ocorre na fase intrauterina. Este aspecto é considerado preocupante, uma vez que o excesso de peso apresenta-se como um fator de risco às principais doenças crônicas (PONTELLI; NUNES; OLIVEIRA, 2016).

Os efeitos adversos sobre os sistemas endócrinos de peixes e outros animais aquáticos são ainda maiores, pois podem ser acumulativos e os sintomas podem sobressair e serem perpetuados pelas próximas gerações, de modo que as sequelas podem ser irreversíveis (PATEL; KHAN; SHAHANE; RAI *et al.*, 2020). Uma das principais consequências provocada pelos desreguladores endócrinos sobre esses animais é a diferenciação sexual, que pode contribuir para um menor número de indivíduos de determinado sexo, provocando um desequilíbrio no ecossistema onde estão inseridos (NIEMUTH; KLAPER, 2015; PATEL; KHAN; SHAHANE; RAI *et al.*, 2020).

Legislativamente, no Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem como uma de suas competências estabelecer normas relativas ao controle e à manutenção do meio ambiente. Neste sentido, tem-se a Resolução 430/2011 que dispõe sobre condições, parâmetros e diretrizes para o lançamento de efluentes nos corpos d'água (BRASIL, 2011a). Já o Ministério da Saúde possui a Portaria 2.914, que dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano (BRASIL, 2011b). No entanto, os temas desreguladores endócrinos e contaminantes emergentes não são contemplados por nenhum dos órgãos. O mesmo padrão é observado nos demais países do mundo, entretanto alguns fármacos e desreguladores endócrinos fazem parte da lista de substâncias de atenção e prioridade, de algumas agências internacionais (LIMA; TONUCCI; LIBÂNIO; AQUINO, 2017).

Pesquisas envolvendo o monitoramento de diversos desreguladores endócrinos em águas brasileiras foram realizados em diferentes estados brasileiros, destacando os estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro. Os contaminantes mais comumente encontrados nas águas naturais foram o 4-n-nonifenol que é um subproduto da degradação de surfactante não iônico e o bisfenol-A que é um agente plastificante, atingindo concentrações de 1918 ng L⁻¹ e 13016 ng L⁻¹, respectivamente. Os hormônios encontrados em pílulas anticoncepcionais,

estradiol e etinilestradiol, também foram amplamente detectados, no qual apesar da pequena escala (ng L^{-1}) os valores nos grandes centros urbanos ultrapassam a média nacional e de outros países desenvolvidos como Estados Unidos, Espanha, Alemanha e Canadá. Isso pode ser explicado pela estrutura sanitária precária e menos desenvolvida no Brasil, assim como o baixo investimento para remoção de microcontaminantes. (LIMA; TONUCCI; LIBÂNIO; AQUINO, 2017)

No que tange à remoção dos desreguladores endócrinos, as operações unitárias de separação sólido-líquido comumente adotadas nas estações de tratamento de água são ineficientes ($< 50\%$) para a remoção da maioria dos microcontaminantes. O emprego de cloro na etapa de desinfecção apresenta eficácia variável e pode levar a formação de subprodutos tóxicos pouco conhecidos, dependendo da dose e estrutura do contaminante. Perante o exposto nota-se a importância de se tomar medidas preventivas que diminuam o acesso, o consumo e o descarte desses produtos químicos comerciais e que se faça o tratamento sanitário adequado dessa classe de substância, utilizando processos eficientes de remoção, contribuindo para minimizar os efeitos contrários dos desreguladores endócrinos (LIMA; TONUCCI; LIBÂNIO; AQUINO, 2017; PONTELLI; NUNES; OLIVEIRA, 2016).

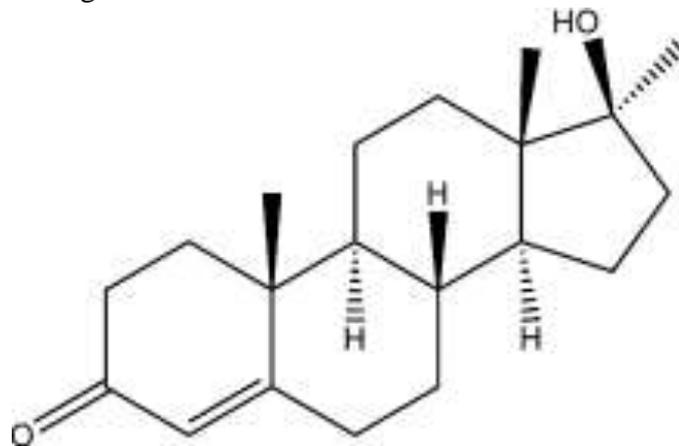
2.1.2 Metiltestosterona

A 17α -metiltestosterona (Figura 1) comumente chamada de metiltestosterona (MT) é um hormônio desregulador endócrino esteroide sintético de ação androgênica e anabolizante, derivado da testosterona (PUBCHEM, 2022). Assim como os demais hormônios esteroides, a metiltestosterona apresenta caracteristicamente um núcleo básico, derivado da estrutura do colesterol, sendo, portanto, um hormônio de natureza lipídica (ROCHA; AGUIAR; RAMOS, 2014), o que confere a essa molécula baixa solubilidade em água.

Muito utilizada na aquicultura de inversão sexual, a MT é encontrada na forma de creme ou pó, e possui um coeficiente de partição solo-água corrigido pela matéria orgânica do solo (K_{oc}) de 1600, de modo que indica uma baixa mobilidade do hormônio no solo, enquanto na água ocorre sua sorção e acúmulo em sedimentos e sólidos suspensos. (GUEDES-ALONSO; SOSA-FERRERA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2017; ONG; CHOTISUKARN; LIMPIYAKORN,

2012; PUBCHEM, 2022), sugerindo que a adsorção possa ser um caminho promissor para remoção deste contaminante emergente dos ambientes aquáticos.

Figura 1- Estrutura da 17 α -metiltestosterona.



Fonte: CARVALHO *et al.* (2019)

Os efeitos androgênicos da molécula de MT estão associados à diferenciação sexual e desenvolvimento de características masculinas (HANDELSMAN DJ, 2020; NASSAR; LESLIE, 2022), enquanto os efeitos anabólicos são relacionados a fixação de nitrogênio e consequente aumento da síntese proteica, especialmente nas células do tecido muscular esquelético, promovendo o aumento de massa muscular (HOWARD, 2019).

Ambientalmente, as implicações do hormônio metiltestosterona representam um grande risco, especialmente ao ecossistema aquático. Testes utilizando a MT, seja por tratamento via alimentação com incorporação do hormônio ou por imersão, revelaram alterações significativas em termos de crescimento, peso, masculinização, capacidade reprodutiva, entre outras alterações fisiológicas em camarões (JIN; YUE; FU; JIANG *et al.*, 2022), lagostas (SUSANTO; SUPONO; IKROM; 2018) e peixes como a perca prateada (FOTEDAR, 2017), garoupa (WANG; LIU; PENG; WANG *et al.*, 2017), hap azul elétrico (KARSLI; ARAL; YEŞILAYER, 2016), truta arco-íris (WEBER; LEEDS; SCHNEIDER, 2020), peixes ornamentais como o rabo de espada vermelho e peixe lutador siamês (JAMES; SAMPATH, 2006), peixe zebra (ANDERSEN; GOTO-KAZETO; TRANT; NASH *et al.*, 2006), o amarelo elétrico (KARSLI; ŞAHIN; ÖZ; ÖZ *et al.*, 2022) e as tilápias, que devido a piscicultura tem sido um dos principais alvos das práticas de indução hormonal (COSTA E SILVA; ALVARENGA; MATTA; ALVES *et al.*, 2022; NAGARAJU; DEVI; 2019).

Apesar do processo de indução hormonal fornecer características desejáveis comercialmente em determinadas espécies, do ponto de vista ecológico essa prática pode apresentar-se danosa, pois pode gerar resultados contrários ao esperado, como observado por Jin *et al.* (2022), em que o desenvolvimento gonadal de camarões foi atrasado pós tratamento com MT. Baghel, Lakra e Satyanarayana Rao (2004), obtiveram resultados em que a sobrevivência de camarões juvenis foi reduzida devido ao hormônio. Quanto aos peixes, Abduh *et al.* (2020) e Karsli *et al.* (2022) também detectaram a mortalidade do falso peixe palhaço e do amarelo elétrico, pós-tratamento com dosagens mais altas de metiltestosterona (4 mg L⁻¹ por imersão e acima de 20 mg kg⁻¹ via dieta, respectivamente), além da diminuição na produção de alevinos.

Logo, o efeito de masculinização, promovido pelo tratamento hormonal com metiltestosterona, interfere não só no equilíbrio natural de espécies aquáticas de determinado sexo no ambiente, como afeta a população desses animais como um todo, uma vez que pode prejudicar à reprodução e sobrevivência dos mesmos.

Portanto, faz-se necessário medidas preventivas e de tratamento para destinação correta das águas residuais contendo hormônios como a MT no meio ambiente. O uso de sistemas de circuito fechado para produção de peixes, com destinação responsável dos resíduos gerados, pode melhorar as práticas de manejo e desenvolvimento de uma aquicultura consciente. Para fins de tratamento, a adsorção é uma abordagem que deve ser explorada, uma vez que a os hormônios esteroidais em solução, tendem a se acumular em sólidos devido a sua baixa solubilidade em água. (ONG; CHOTISUKARN; LIMPIYAKORN, 2012)

2.2 Adsorção

A adsorção é uma abordagem com tendência a apresentar grande êxito no tratamento de contaminantes emergentes, incluindo os hormônios desreguladores endócrinos (ONG; CHOTISUKARN; LIMPIYAKORN, 2012). Adsorventes como, carvão ativado, biocarvões melhorados, nano adsorventes, adsorventes híbridos como compósitos de grafeno, argilominerais, híbridos magnéticos e entre outros, já foram estudados para remoção de poluentes emergentes e revelaram em geral uma eficiência de adsorção superior à 95% (RATHI; KUMAR, 2021).

A adsorção trata-se de um processo de transferência de massa em que um ou mais constituintes (sorvatos) de uma fase fluida são concentrados na interface de uma fase sólida

(sorvente), de modo que as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a superfície do sólido, por meio de forças atrativas (ARAÚJO, 2016; NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2014).

Existem dois tipos principais de adsorção, associados à natureza e as forças de interação envolvidas no processo: a quimissorção e a fisissorção (SIMS; HARMER; QUINTON, 2019). O processo químico de adsorção é específico, ocorrendo a formação de ligação por meio de transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e a molécula adsorvida. Enquanto na fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve interações relativamente fracas que podem ser atribuídas às interações de Van der Waalls, forças de London, interações dipolo-dipolo que são similares às forças de coesão molecular que são facilmente quebradas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Caracteristicamente, a quimissorção, apresenta a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, enquanto na fisissorção há a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas. Como as interações químicas são duas ordens de grandeza mais fortes que as físicas, a fisissorção apresenta baixa entalpia e ocorre em baixas temperaturas, abaixo do ponto de ebulição do adsorvato, podendo ser reversível e ocorre em toda superfície do adsorvente. Antagonicamente, a adsorção química é específica, localizada, possui alta entalpia, ocorre em todas as temperaturas e é irreversível (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2014).

De modo geral o processo de adsorção promove a estabilidade de distribuição energética em uma determinada temperatura, de modo que se atinge o equilíbrio de adsorção. Quando isto acontece, consideram-se iguais as velocidades de adsorção e dessorção do soluto na superfície sólida, indicando a eficiência da adsorção (OLIVEIRA, 2015).

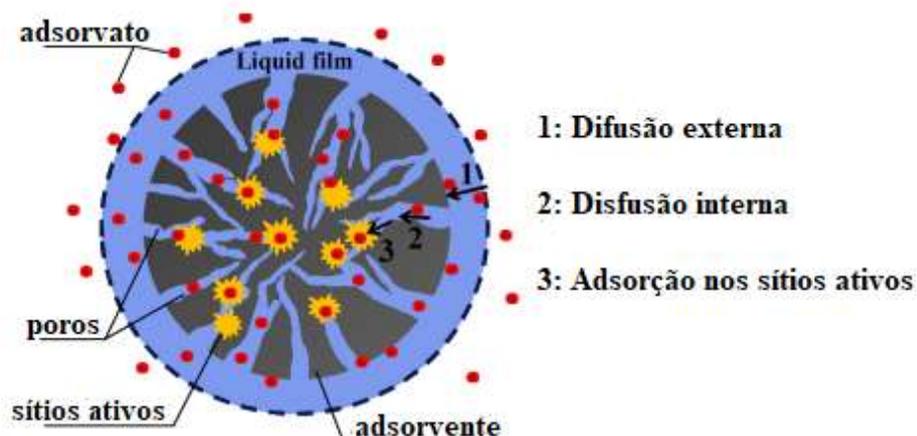
Diversos fatores e parâmetros influenciam no processo adsorptivo como um todo. Parâmetros ambientais, como pH, concentração inicial do adsorvato, temperatura, tempo de contato e quantidade de adsorvente são críticos para avaliar a capacidade adsorptiva. Características próprias do material, como área superficial e distribuição dos poros também apresentam efeitos no processo de remoção, assim como a estabilidade adsorvente/adsorvato, a capacidade de cada molécula de aderir à superfície, o grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a propriedade de sorção/regeneração que possibilita conjecturar sobre a aplicação prática do adsorvente (ZHOU; LU; ZHOU; LIU, 2019).

A espécie a ser adsorvida (adsorvato) também influi no fenômeno adsorptivo. As cargas, a hidrofobicidade, os grupos funcionais, o tamanho da molécula e a solvatação desses adsorvatos em solução, sugerem o mecanismo pelo qual a remoção ocorre, que inclui troca iônica, complexação, precipitação e adsorção física, além das ligações/interações envolvidas, como formações de ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, forças de Van der Waals, interações eletrostáticas e π - π (CHU; PHANG, 2019).

2.2.1 Cinética de adsorção

Importantes informações acerca da taxa de adsorção, a eficiência do adsorvente utilizado e os mecanismos de transferência de massa, são obtidos a partir do estudo da cinética de adsorção. São três, as etapas do processo cinético de transferência de massa, conforme mostra a Figura 2. A primeira é a difusão externa, em que ocorre a transferência do adsorvato através do filme líquido em volta do adsorvente. A força motriz desta etapa é a diferença de concentração entre o corpo da solução e a superfície do adsorvente. A segunda etapa é a difusão interna, que descreve a difusão do adsorvato nos poros do adsorvente. A terceira etapa é a adsorção nos sítios ativos do adsorvente (WANG; GUO, 2020b). Inúmeros modelos cinéticos são utilizados para esclarecer os mecanismos pelo qual ocorre a adsorção.

Figura 2- Etapas da transferência de massa.



Fonte: adaptado de Wang e Guo (2020b).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (PPO) é amplamente utilizado e foi o primeiro a ser usado para descrever a adsorção em sistemas de adsorção sólido-líquido.

Desenvolvido por Langergren em 1898, este modelo considera o número de sítios disponíveis para a adsorção diretamente proporcional a taxa de remoção (MIMURA; VIEIRA; MARTELLI; GORGULHO, 2010; RODRIGUES; SILVA, 2016) e baseia-se na capacidade dos sólidos, considerando que as interações são reversíveis. O modelo cinético de PPO é expresso pela equação de Langergren (LAGERGREN, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Equação 1})$$

Em que, o q_e (mg g^{-1}) corresponde à capacidade de adsorção no equilíbrio; k_1 (min^{-1}) à constante cinética de PPO e q_t (mg g^{-1}) é capacidade de adsorção no tempo t (min).

Integrando a Equação 1, condicionando-se $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtêm-se a equação não linearizada do modelo, com a qual é possível encontrar os valores de q_e e k_1 (RODRIGUES; SILVA, 2016):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 2})$$

O modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), considera que a taxa de adsorção está relacionada ao quadrado do número de sítios livres, sendo representado pela Equação 3 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Este modelo baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente e é comumente relacionado à adsorção química, envolvendo transferência de elétrons. O parâmetro k_2 é a constante cinética de PSO, expresso em $\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$ (HO; MCKAY, 1999).

Integrando a Equação 3 nas mesmas condições da Equação 1, obtêm-se:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{Equação 4})$$

A fim de determinar as etapas limitantes na cinética de adsorção pode ser aplicado o modelo proposto por Walter J. Weber e J. Carrell Morris em 1963. O modelo de difusão

intrapartícula (Equação 5), assim como os demais modelos de difusão interna, assume que a difusão do adsorvato dentro do adsorvente é a etapa lenta do processo, de modo que a difusão do adsorvato no filme líquido ao redor do adsorvente e a adsorção nos sítios ativos são instantâneas (WANG; GUO, 2020b; WEBER JR; MORRIS, 1963).

$$q_t = K_d t + C \quad (\text{Equação 5})$$

K_d corresponde ao coeficiente de difusão intrapartícula de Weber-Morris ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}$) e C é o coeficiente linear de Weber-Morris (mg g^{-1}). Os valores de C estão relacionados à espessura da camada limite, fornecendo uma ideia sobre o tamanho da resistência a difusão (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2014).

Esse modelo apesar de muito utilizado, apresenta algumas limitações, uma vez que não considera parâmetros importantes como porosidade, raio da partícula, além do comportamento cinético nos tempos iniciais, próximos de $t=0$, pois a equação envolve $t^{1/2}$. Assim como não descreve em sua equação a etapa de equilíbrio. Na prática, essas limitações ocasionam em multilinearidade no gráfico, pois em muitos casos dois ou mais fenômenos atuam no sistema, de modo que em perfis cinéticos com mais de uma inclinação de reta, ou seja, perfil diferente do linear, cada seguimento de reta gerado corresponde a uma etapa de adsorção.

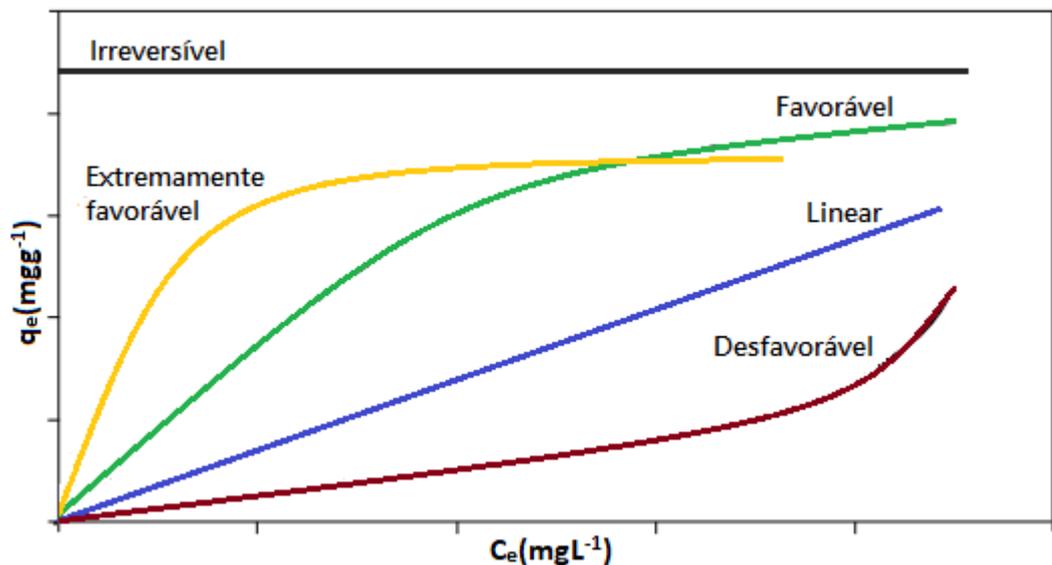
Como o equilíbrio é alcançado quando q_t (mg g^{-1}) não sofre mudanças com o passar do tempo e gera uma linha horizontal, alterando a inclinação do perfil cinético. Segundo este modelo, para a adsorção ser controlada apenas por difusão intrapartícula um segmento de reta aplicado aos estágios iniciais de adsorção, ou seja, na região de não equilíbrio, deve possuir coeficiente linear (C) igual a zero. Caso C for diferente de zero, o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2014).

2.2.2 Isotermas de adsorção

As isotermas são utilizadas para descrever os processos de transferência de massa que ocorre da fase fluida para a superfície do sólido adsorvente, em que se obtêm a quantidade adsorvida na superfície à uma temperatura constante (ESSANDOH; KUNWAR; PITTMAN; MOHAN *et al.*, 2015).

Existem basicamente, quatro perfis isotérmicos: linear, favorável/extremamente favorável, desfavorável e irreversível, conforme mostra a Figura 3. A isoterma linear expressa uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente e a concentração de equilíbrio do soluto na solução. A isoterma favorável/extremamente favorável apresenta uma alta remoção nas concentrações mais baixas de adsorvato, de modo que a quantidade adsorvida é maior que a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução. Já a isoterma desfavorável ocorre o contrário, ou seja, a remoção é baixa mesmo nas menores concentrações de adsorvato, de modo que a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida é superior. Finalmente, na isoterma irreversível o perfil é constante, indicando que a quantidade de adsorvato adsorvida é independente da concentração inicial do adsorvato na solução e conseqüentemente da concentração de equilíbrio (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2014).

Figura 3- Tipos de Isoterma



Fonte: Adaptado de McCabe, Smith e Harriott, (1993)

Há diversos modelos matemáticos bem estabelecidos e utilizados para descrever as isotermas de adsorção, entre esses tem-se os modelos de: Langmuir, Freundlich, Dubnin-Radushkevich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin. Sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais tradicionais encontrados na literatura.

2.2.2.1 Modelo isotérmico de Langmuir

O modelo isotérmico de Langmuir é aplicado a processos de adsorção assumindo que existe um número limitado de sítios no adsorvente e uma única molécula é adsorvida em cada sítio, sendo esses sítios com energia equivalente (homogêneos), de modo que, a adsorção ocorre em sítios específicos com formação de uma monocamada na superfície do sólido e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras (SAADI; SAADI; FAZAELI; FARD, 2015; WONG; SZETO; CHEUNG; MCKAY, 2008). A isoterma é representada pela seguinte Equação:

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{Equação 6})$$

em que: K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$), que expressa a de interação entre adsorvato e adsorvente; q_{\max} é capacidade adsortiva máxima (mg g^{-1}), q_e é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}). Sendo o valor de q_{\max} um parâmetro útil na comparação da eficiência adsortiva, uma vez que está associado a capacidade de adsorção limitante da monocamada (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WONG; SZETO; CHEUNG; MCKAY, 2008).

2.2.2.2 Modelo empírico de Freundlich

O modelo empírico proposto em 1907 por Freundlich, diferentemente de Langmuir considera a diferença energética entre os sítios, podendo ser aplicado à sistemas não ideais. O modelo é caracterizado pela heterogeneidade dos sítios, aplicando uma distribuição exponencial de calores de adsorção e é usado para descrever a adsorção em multicamadas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; WONG; SZETO; CHEUNG; MCKAY, 2008). A sua equação na forma não linearizada é apresentada pela Equação 7:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: k_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) $^{1/n}$ associada a capacidade de adsorção; n é a constante relacionada com a intensidade de adsorção; q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}).

O expoente $1/n$ é denominado fator de heterogeneidade e n é a constante empírica associada a força de interação adsorvato-adsorvente, que indica o quão favorável é o processo de adsorção, de modo que, quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre o adsorvato e o sólido adsorvente. Quando n é igual a 1, indica uma adsorção linear de modo que as energias são iguais em todos os sítios de adsorção. Já se $1/n$ for maior que 1, ou seja n menor que 1, o adsorvente possui maior afinidade pela fase líquida (DELLE SITE, 2001).

2.2.2.3 Equação de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) tem origem semi-empírica e é amplamente utilizada para descrição da adsorção em materiais microporosos, especialmente os de origem carbonácea. A equação do modelo pressupõe a existência de uma energia característica para o sólido e energias potenciais variáveis entre a fase fluida e as fases adsorvidas (NGUYEN; DO, 2001). É aplicada à processos de adsorção baseados no preenchimento dos microporos adsorventes em que descreve o mecanismo de adsorção com uma distribuição gaussiana da energia em superfícies não homogêneas (DĄBROWSKI, 2001; PICCIN; CADAVAL; DE PINTO; DOTTO, 2017).

Este modelo, assim como a maior parte dos modelos isotérmicos foi desenvolvido inicialmente para descrever equilíbrios de adsorção de compostos gasosos sobre adsorventes sólidos (NASCIMENTO; LIMA; VIDAL; MELO *et al.*, 2014), mas tem se mostrado útil para estimar a energia aparente e caracterizar a adsorção em alguns sistemas sólido-líquido (RANGABHASHIYAM; ANU; GIRI NANDAGOPAL; SELVARAJU, 2014; ZHOU, 2020).

A equação da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) na sua forma não linearizada é dada por:

$$q_e = q_m^{-K_{DR}\varepsilon^2} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: ε é o potencial de Polianyi; q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mol g^{-1}); q_m é a capacidade máxima de adsorção para formação de uma monocamada (mol g^{-1}) e K_{DR} é a

constante de Dubinin-Radushkevich associada a energia de adsorção. O potencial de Polianyi é expresso pela Equação 9:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

O K_{DR} , presente na Equação 8, está associado à energia média de adsorção (E), através da Equação 10:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 K_{DR}}} \quad (\text{Equação 10})$$

O valor do parâmetro “E” é expresso em kJ mol^{-1} , e fornece informações importantes sobre a energia de adsorção, revelando a natureza física ou química do processo (KHADIR; NEGARESTANI; GHIASINEJAD, 2020).

2.2.2.4 Isoterma de Sips

Em 1948, Sips deu o primeiro passo para estender a aplicação da isoterma de Langmuir, considerando o fator de heterogeneidade de superfície do sólido (SOHN; KIM, 2005). Ele combinou os modelos de Langmuir e Freundlich, de modo que as características específicas de cada modelo podem sobressair a depender da concentração do adsorvato.

O modelo prevê a capacidade de remoção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir, quando as concentrações do adsorvato são elevadas, enquanto em baixas concentrações a equação se reduz a Freundlich, de modo que descreve a adsorção nas superfícies heterogêneas contornando a limitação da concentração de adsorvato. Uma vez que a diferença energética dos sítios na superfície do adsorvente, promove a ocupação das áreas preferenciais na superfície do sólido (FAGUNDEZ; NETTO; DOTTO; SALAU, 2021; SANZ-SANTOS; ÁLVAREZ-TORRELLAS; CEBALLOS; LARRIBA *et al.*, 2021; SOHN; KIM, 2005). A equação não linearizada do modelo é dada por:

$$q_e = \frac{q_s k_S C_e^{\frac{1}{S}}}{1 + k_S C_e^{\frac{1}{S}}} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde: q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em (mg g^{-1}); q_s é a constante de capacidade máxima de adsorção, expressa em (mg g^{-1}); k_s a constante de equilíbrio (L mg^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}), e S é o parâmetro que caracteriza a heterogeneidade do sistema.

Se o valor de “S” tende a 1, então a equação será uma equação de Langmuir. Alternativamente, quanto menor o valor de S, mais heterogênea é a superfície adsorvente e a equação se reduz a isoterma de Freundlich (FAGUNDEZ; NETTO; DOTTO; SALAU, 2021; SRENSCEK-NAZZAL; NARKIEWICZ; MORAWSKI; WRÓBEL et al., 2015). Seguindo o trabalho pioneiro de Sips, diversas isotermas de adsorção semelhantes, contendo a heterogeneidade dos sítios de adsorção, foram desenvolvidas.

2.2.2.5 Modelo de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson (RP) é uma equação empírica de três parâmetros, que assim como a isoterma de Sips, pode ser aplicada a sistemas homogêneos e heterogêneos em amplas faixas de concentração, pois envolve características de Langmuir e de Freundlich (WANG; GUO, 2020a). Sendo assim, o mecanismo de adsorção é híbrido, de modo que, o comportamento isotérmico em baixas concentrações tende ao modelo de Langmuir, mas não se restringe a uma adsorção ideal na monocamada, o que o aproxima do modelo de Freundlich (WONG; SZETO; CHEUNG; MCKAY, 2008). O modelo é descrito pela Equação 12:

$$q_e = k_{RP} \frac{C_e}{1 + \alpha_{rp} C_e^\beta} \quad (\text{Equação 12})$$

em que k_{RP} (L mg^{-1}), α_{RP} ($\text{L}^\beta \text{g}^{-\beta}$) e β são os parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson, C_e é a concentração de sorvato no equilíbrio (mg L^{-1}). O parâmetro β é o expoente de Redlich-Peterson que está entre 1 e 0. Quando β tende a 1, a isoterma assume a forma de Langmuir e quando o sistema está sob altas concentrações de adsorvato, β tende a zero e o comportamento da isoterma tende à Freundlich (N'DIAYE; KANKOU, 2020).

2.2.2.6 Equação isotérmica de Temkin

Por fim, o modelo isotérmico de Temkin fundamenta-se no fato do calor de adsorção ou a força de interação do adsorvato pela superfície adsorvente decrescer, linearmente, com o aumento do recobrimento da superfície, diferentemente do que ocorre na isoterma de Freundlich que possui tendência de diminuição linear. De modo que, a isoterma de temkin só se aplica a uma faixa intermediária de concentração (KHADIR; NEGARESTANI; GHIASINEJAD, 2020)

A isoterma de Temkin é descrita pela seguinte Equação:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln(k_T C_e) \quad (\text{Equação 13})$$

Onde o q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente (mol g^{-1}); R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); k_T é a constante de ligação da isoterma de Temkin (L g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução (mol L^{-1}) e b_T é a constante de Temkin.

2.3 Bioadsorção

Vários métodos tradicionais são utilizados no tratamento de águas residuais, como coagulação química, filtração, floculação, ozonização, oxidação, degradação fotocatalítica, troca iônica, biodegradação, eletrólise e adsorção. Entre todos esses processos, a adsorção usando carvão ativado é um dos recursos mais importantes, confiável e eficaz para a remoção de poluentes do sistema aquático (KUMAR; BHARDWAJ; SHARMA; NEPOVIMOVA *et al.*, 2020; SENTHIL KUMAR; JANET JOSHIBA; FEMINA; VARSHINI *et al.*, 2019). Entretanto, a ampla aplicação de carvão ativado é restrita devido ao seu alto custo de fabricação e baixa capacidade de regeneração (DENIZ; YILDIZ, 2019); (RATHI; KUMAR, 2021; WONG; GHAFAR; NGADI; RAZMI *et al.*, 2020), além do baixo rendimento (ÜNER; BAYRAK, 2018). Nesse contexto, a atenção da comunidade científica voltou-se para a busca de fontes alternativas de adsorventes eficientes, de baixo custo e de geração verde renovável (DENIZ; YILDIZ, 2019).

A biossorção se refere à capacidade da biomassa viva ou morta de sequestrar poluentes orgânicos ou inorgânicos, por meio de ligação passiva (CHU; PHANG, 2019). O desenvolvimento sustentável propõe que os resíduos gerados nas etapas de produção sejam reduzidos e/ou reutilizados em outros processos industriais de forma economicamente viável (AMARAL; FEITEIRA; CRUZ; CRAVO *et al.*, 2016). Nesse contexto, diversos materiais naturais e resíduos agroindustriais são potenciais matérias primas para aplicação ambiental, na remoção de poluentes (KUMAR; BHARDWAJ; SHARMA; NEPOVIMOVA *et al.*, 2020; SENTHIL KUMAR; JANET JOSHIBA; FEMINA; VARSHINI *et al.*, 2019).

Muitas biomassas vegetais já foram estudadas como possíveis biossorbentes de baixo custo, como: casca de cacau modificada por plasma (TAKAM; TARKWA; ACAYANKA; NZALI *et al.*, 2020); algodão (WANASSI; BEN HARIZ; GHIMBEU; VAULOT *et al.*, 2017); Sementes de bagas brasileiras (GEORGIN; FRANCO; NETTO; ALLASIA *et al.*; 2020); semente de chia (DA SILVA; PIETROBELLI, 2019); palha de milho e bainha do palmito pupunha (HONORATO; MACHADO; CELANTE; BORGES *et al.*, 2015); fibra de banana, de coco e serragem (KARTHIK; MUTHEZHILAN; JAFFAR HUSSAIN; RAMALINGAM *et al.*, 2016); cascas de banana, pepino e batata (STAVRINOU; AGGELOPOULOS; TSAKIROGLOU, 2018); casca de atemoia (VENCESLAU; MENDONÇA; CARVALHO; FERREIRA *et al.*, 2021), entre outros.

A constituição dos resíduos vegetais é muito importante no processo de remoção dos contaminantes. A parede celular da biomassa é composta principalmente por polissacarídeos, lipídios e proteínas, estes apresentam grupos funcionais como ácidos carboxílicos, ésteres, fenóis, aminas e amidas que podem favorecer a interação eletrostática destes com diversas moléculas orgânicas, especialmente cátions. A presença de celulose, hemicelulose e pectina, por outro lado, favorecem as interações hidrofóbicas, ligação de hidrogênio e forças de Van der Waals (MICHALAK; CHOJNACKA; WITEK-KROWIAK, 2013; SRINIVASAN; VIRARAGHAVAN, 2010), sendo bastante vantajosas nos casos em que a molécula de sorvato é eletricamente neutra.

Desta forma, os resíduos agroindustriais são biossorbentes naturalmente prontos para aplicação aos diversos tipos de efluentes, ou que requerem modificações simples (KARIĆ; MAIA; TEODOROVIĆ; ATANASOVA *et al.*, 2022). Essas modificações podem ser alcançadas principalmente por meio de tratamento com ácidos, bases e agentes oxidantes, que promovem, em geral, a hidrólise da lignina, hemicelulose e descristalização da celulose, ocasionando o

aumento da porosidade e conseqüentemente da área superficial, com aumento dos sítios ativos e aprimoramento das propriedades de troca iônica, além da disponibilidade de mais grupos funcionais, que geralmente, aumentam a eficiência adsortiva (THAKUR; SHARMA; GULERIA; SANGAR *et al.*, 2020).

Entre as modificações químicas mais utilizadas para melhoramento do processo de adsorção, o tratamento alcalino a base de hidróxido de sódio (NaOH) é um dos que produz na biomassa as características físico-químicas mais interessantes, como o surgimento de novos grupos hidroxila, que são uteis para remoção das mais variadas classes de contaminantes, o que se confirma em estudos, no qual a modificação comumente gera uma maior capacidade adsortiva (MAHMOOD-UL-HASSAN; SUTHAR; RAFIQUE; AHMAD *et al.*, 2015, RASLI; AHMAD; LAZIM; HAMZAH, 2017; THAKUR; SHARMA; GULERIA; SANGAR *et al.*, 2020).

O desenvolvimento dos bioadsorventes modificados quimicamente também são vantajosos economicamente em relação aos adsorventes tradicionais, considerando o menor gasto energético durante o processo de síntese e perdas insignificantes em termos de rendimento do material, comparado, por exemplo, aos carvões ativados, que ainda que possam ser produzidos a partir de resíduos, são necessárias etapas de carbonização e ativação (WONG; GHAFAR; NGADI; RAZMI *et al.*, 2020). Processos esses, que são onerosos devido as altas temperaturas utilizadas, em geral superiores a 600°C para obtenção de carvões ativados de melhor qualidade (NASRULLAH; SAAD; BHAT; KHAN *et al.*, 2019), além das consideráveis perdas de material em termos de rendimento pós carbonização (ÜNER; BAYRAK, 2018).

Portanto, os bioadsorventes são uma alternativa economicamente viável não só em termos de síntese, mas também da quantidade, devido a abundância dos resíduos, que com um tratamento simples e sem perdas, permite com que o material seja facilmente utilizado em escala industrial.

2.3.1 Casca de pitaia como bioadsorvente

O crescimento acelerado da população mundial aumentou a demanda por alimentos. Este fenômeno representa um grande desafio para os fabricantes de alimentos em maximizar os recursos alimentares ou vegetais existentes (CHEOK; MOHD ADZAHAN; ABDUL RAHMAN; ZAINAL ABEDIN *et al.*, 2018). Frutas e vegetais são os produtos alimentares mais utilizados nas culturas hortícolas. Com a mudança nos hábitos alimentares e o aumento da

população, a produção e o processamento de safras hortícolas, expandiu exponencialmente para atender à crescente demanda (KUMAR; BHARDWAJ; SHARMA; NEPOVIMOVA *et al.*, 2020).

Uma grande quantidade de resíduos de casca é gerada a partir de indústrias baseadas em frutas e vegetais, os processamentos por si só geram um desperdício significativo, que chega a 25-30% do total produzido, levando a uma grande perda nutricional, econômica e problemas ambientais. O desenvolvimento de uma solução sustentável para o gerenciamento de resíduos de frutas e vegetais tornou-se extremamente importante no cenário atual (KUMAR; BHARDWAJ; SHARMA; NEPOVIMOVA *et al.*, 2020).

A pitaia é uma cactácea também chamada de fruta do dragão em que os principais gêneros são *Hylocereus* e *Stenocereus*. Dentro do gênero *Hylocereus*, encontram-se diversas espécies, as maiormente cultivadas são: *H. undatus* (pitaia vermelha de polpa branca) e *H. polyrhizus* (pitaia vermelha de polpa vermelha) (Figura 4). O gênero é originário das Américas e encontra-se bem distribuído em alguns países da América Latina, entre eles o Brasil (GARCÍA-CRUZ; DUEÑAS; SANTOS-BUELGAS; VALLE-GUADARRAMA *et al.*, 2017).

Nacionalmente, a produção anual de pitaia em 2017 foi de 1459 toneladas, sendo a região sudeste a área de maior concentração da fruta. São Paulo é o estado brasileiro considerado o maior produtor de pitaia com cerca de 586 toneladas em 2017. O estado de Minas Gerais aparece em terceiro lugar no ranking com aproximadamente 181 toneladas da fruta produzidas nesse mesmo ano (IBGE, 2022). A fruta apresenta um grande potencial para exploração econômica, devido aos seus componentes nutricionais, alto valor comercial e sua rusticidade, adaptando-se às condições desfavoráveis, como o déficit hídrico (CORDEIRO; DA SILVA; MIZOBUTSI; MIZOBUTSI *et al.*, 2015).

Figura 2- Frutos de pitáia de polpa vermelha (*H. polyrhizus*) e polpa branca (*H. undatus*).



Fonte: Veja Saúde (2019).

As pitaias ganharam relevância no mercado nos últimos anos devido ao aumento do consumo de frutas frescas e exóticas. Na indústria a fruta é cada vez mais utilizada na fabricação de cosméticos, na elaboração de sorvetes, também como fonte de pigmentos naturais no processamento de alimentos e na produção de bebidas, principalmente sucos, devido aos frutos apresentarem excelentes propriedades nutricionais e antioxidantes (HUA; CHEN; TEL ZUR; WANG *et al.*, 2018).

Os resíduos gerados, especialmente as cascas de pitáia, configuram-se como excelente insumo para a indústria farmacêutica, pois é fonte para extração de betalaínas, pectinas, flavonoides e fenóis naturais (HUA; CHEN; TEL ZUR; WANG *et al.*, 2018), que são bioativos benéficos para a saúde (CHEOK; MOHD ADZAHAN; ABDUL RAHMAN; ZAINAL ABEDIN *et al.*, 2018), além de valores significativos de fibras e minerais, como o cálcio, o potássio e o ferro (CORDEIRO; DA SILVA; MIZOBUTSI; MIZOBUTSI *et al.*, 2015). Outra aplicação que vem sendo estudada é a utilização da casca desse fruto como biossorvente (FATHORDOOBADY; MIRHOSSEINI; SELAMAT; MANAP, 2016; GARCÍA-CRUZ; DUEÑAS; SANTOS-BUELGAS; VALLE-GUADARRAMA *et al.*, 2017).

A casca da pitáia já foi avaliada como um possível biossorvente para remoção de corantes e alguns íons metálicos em meio aquoso (AHMAD; EUSOFF; ADEGOKE; BELLO, 2021; LIM; PRIYANTHA; LATIP; LU *et al.*, 2020; SARAVANAN; KUMAR; VARJANI; KARISHMA *et al.*, 2021; SARAVANAN; KUMAR; VO; SWETHA *et al.*, 2021; VENKATA SUBBAIAH; WEN; GOLLAKOTA; WEN *et al.*, 2022), entretanto ainda não são encontrados

estudos acerca do seu potencial para remoção de contaminantes emergentes como fármacos e desreguladores endócrinos.

No presente trabalho a casca de pitaiá de polpa vermelha (*H. polyrhizus*) foi investigada como material bioissorvente na forma *in natura* e após tratamento alcalino com NaOH, a fim de avaliar a eficiência de remoção do desregulador endócrino 17 α -metiltestosterona em solução aquosa. O tratamento alcalino é responsável por promover a clivagem das ligações ésteres na superfície das cascas para gerar mais grupos hidroxila (RASLI; AHMAD; LAZIM; HAMZAH, 2017).

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Devido ao aumento do consumo de frutas frescas e exóticas, as pitaiás vem ganhando espaço comercial nos últimos anos, sendo cada vez mais utilizadas nas indústrias de cosméticos, na indústria alimentícia para elaboração de sorvetes, bebidas e pigmentos naturais, além de fornecer insumos para a indústria farmacêutica, gerando grandes quantidades de resíduos, especialmente de cascas.

Considerando o princípio ambiental de reaproveitamento dos resíduos, buscando encontrar um destino útil aos rejeitos de alimentos, aliado ao desenvolvimento econômico e tecnológico sustentável, bioissorventes foram produzidos a partir de cascas residuais de pitaiá e investigados quanto à remoção do hormônio desregulador endócrino metiltestosterona (contaminante emergente).

Uma parte do material foi utilizado como bioissorvente em sua forma *in natura* (IN) e a outra foi submetida a um tratamento alcalino (CT), que conferiu à superfície do bioissorvente mudanças significativas na morfologia, porosidade, estabilidade térmica e composição da biomassa. A partir dos estudos foi possível identificar as principais características dos bioissorventes, revelando a presença de diversos grupos funcionais que estão relacionados à remoção da metiltestosterona por meio do estabelecimento de ligações de hidrogênio.

Os pHs ótimos para remoção da metiltestosterona pelos bioissorventes foram em pH 3 e pH 7 para o bioissorvente IN e CT, respectivamente. O estudo cinético do perfil de remoção do hormônio mostrou uma adsorção rápida alcançando o equilíbrio em 120 minutos, para todas as temperaturas analisadas, com um processo de transferência de massa de natureza química, segundo melhor ajuste a equação de pseudo-segunda ordem.

Quanto ao mecanismo, acredita-se que a adsorção ocorreu majoritariamente para ambos os materiais analisados com a formação de monocamadas e sítios energeticamente homogêneos, revelado através dos bons ajustes aos modelos isotérmicos de Sips, Temkin, Dubnin-Raduskecich e Redlich-Peterson com características do modelo de Langmuir na maior parte das temperaturas. A capacidade máxima de biossorção foi comparável à de outros adsorventes produzidos a partir de biomassa, com valores de 1,93 mg g⁻¹ (IN) e 1,23 mg g⁻¹ (CT) na temperatura de 25 °C.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. A.; EUSOFF, M. A.; ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S. **Sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted dragon fruit peel as adsorbent.** *Environmental Technology & Innovation*, 24, Nov 2021.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review.** *Journal of hazardous materials*, 393, p. 122383, 2020.
- AMARAL, C. N. R.; FEITEIRA, F. N.; CRUZ, R. C.; CRAVO, V. O. *et al.* **Removal of basic violet 3 dye from aqueous media using a steel industry residue as solid phase.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, n. 4, p. 4184-4193, 2016. Article.
- ANDERSEN, L.; GOTO-KAZETO, R.; TRANT, J. M.; NASH, J. P. *et al.* **Short-term exposure to low concentrations of the synthetic androgen methyltestosterone affects vitellogenin and steroid levels in adult male zebrafish (*Danio rerio*).** *Aquatic Toxicology*, 76, n. 3-4, p. 343-352, 2006.
- ARAÚJO, N. K. C. D. **Estudo da eficiência dos adsorventes de Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃ para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina.** 2016.
- BILAL, M.; IQBAL, H. M. N. **An insight into toxicity and human-health-related adverse consequences of cosmeceuticals — A review.** *Science of The Total Environment*, 670, p. 555-568, 2019/06/20/ 2019.
- BRASIL. (2011a) **Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA.** Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União, Brasília. Disponível em: <http://conama.mma.gov.br/atos-normativos-sistema>. Acesso em: 14 ago. 2022.
- BRASIL. (2011b) **Ministério da Saúde.** Portaria n.º 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Brasília. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html. Acesso em: 14 ago. 2022.

CARVALHO, L. B.; CHAGAS, P. M. B.; MARQUES, T. R.; RAZAFITIANAMAHARAVO, A. *et al.* **Removal of the synthetic hormone methyltestosterone from aqueous solution using a β -cyclodextrin/silica composite.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, n. 6, p. 103492, 2019.

CHEMICALBOOK. **17-Methyltestosterone.** Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4213510.htm. Acesso em: 07 jul. 2022

CHEOK, C. Y.; MOHD ADZAHAN, N.; ABDUL RAHMAN, R.; ZAINAL ABEDIN, N. H. *et al.* **Current trends of tropical fruit waste utilization.** Critical reviews in food science and nutrition, 58, n. 3, p. 335-361, 2018.

CHU, W.-L.; PHANG, S.-M. **Biosorption of heavy metals and dyes from industrial effluents by microalgae.** In: Microalgae biotechnology for development of biofuel and wastewater treatment: Springer, 2019. p. 599-634.

CORDEIRO, M. H. M.; DA SILVA, J. M.; MIZOBUTSI, G. P.; MIZOBUTSI, E. H. *et al.* **Physical, chemical and nutritional characterization of pink pitaya of red pulp.** Revista Brasileira de Fruticultura, 37, n. 1, p. 20-26, 2015. Article.

COSTA E SILVA, R. Z.; ALVARENGA, É. R.; MATTA, S. V.; ALVES, G. F. D. O. *et al.* **Masculinization protocol for Nile tilapia (*O. niloticus*) in Biofloc technology using 17- α -methyltestosterone in the diet.** Aquaculture, 547, p. 737470, 2022/01/30/ 2022.

DA SILVA, D. C. C.; PIETROBELLI, J. M. T. D. A. **Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, n. 2, 2019. Article.

DELLE SITE, A. **Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants.** A review. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 30, n. 1, p. 187-439, 2001.

DENIZ, F.; YILDIZ, H. **Taguchi DoE methodology for modeling of synthetic dye biosorption from aqueous effluents: parametric and phenomenological studies.** International journal of phytoremediation, 21, n. 11, p. 1065-1071, 2019.

DESAI, M.; JELLYMAN, J. K.; ROSS, M. G. **Epigenomics, gestational programming and risk of metabolic syndrome.** International Journal of Obesity, 39, n. 4, p. 633-641, 2015/04/01 2015.

DĄBROWSKI, A. **Adsorption—from theory to practice.** Advances in colloid and interface science, 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

ESSANDOH, M.; KUNWAR, B.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. *et al.* **Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar.** Chemical Engineering Journal, 265, p. 219-227, 2015/04/01/ 2015.

FATHORDOOBADY, F.; MIRHOSSEINI, H.; SELAMAT, J.; MANAP, M. Y. A. **Effect of solvent type and ratio on betacyanins and antioxidant activity of extracts from *Hylocereus polyrhizus* flesh and peel by supercritical fluid extraction and solvent extraction.** Food Chemistry, 202, p. 70-80, 2016/07/01/ 2016.

FOTEDAR, R. **Masculinization of silver perch (*Bidyanus bidyanus* Mitchell 1838) by dietary supplementation of 17 α -methyltestosterone.** The Egyptian Journal of Aquatic Research, 43, n. 1, p. 109-116, 2017.

GARCÍA-CRUZ, L.; DUEÑAS, M.; SANTOS-BUELGAS, C.; VALLE-GUADARRAMA, S. *et al.* **Betalains and phenolic compounds profiling and antioxidant capacity of pitaya (*Stenocereus* spp.) fruit from two species (*S. Pruinusus* and *S. stellatus*).** Food Chemistry, 234, p. 111-118, 2017/11/01/ 2017.

GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; NETTO, M. S.; ALLASIA, D. *et al.* **Treatment of water containing methylene by biosorption using Brazilian berry seeds (*Eugenia uniflora*).** Environmental Science and Pollution Research, 2020.

GIULIVO, M.; LOPEZ DE ALDA, M.; CAPRI, E.; BARCELÓ, D. **Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer.** A review. Environmental Research, 151, p. 251-264, 2016/11/01/ 2016.

GUEDES-ALONSO, R.; SOSA-FERRERA, Z.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. **Determination of steroid hormones in fish tissues by microwave-assisted extraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry.** Food Chemistry, 237, p. 1012-1020, 2017/12/15/ 2017.

HANDELSMAN DJ. **Androgen Physiology, Pharmacology, Use and Misuse.** [Updated 2020 Oct 5]. In: Feingold KR, Anawalt B, Boyce A, et al., editors. Endotext. South Dartmouth (MA): MD. Text.com, Inc.; 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK279000/>. Acesso em: 02 ago. 2022.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** Process Biochemistry, 34, n. 5, p. 451-465, 1999/07/01/ 1999.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P. *et al.* **Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 19, n. 7, p. 705-710, 2015. Article.

HOWARD, E. E. **Integrated Role of Intramuscular Inflammation, Dietary Protein, and Testosterone Supplementation in the Regulation of Skeletal Muscle Mass during Muscle Wasting Conditions.** 2019.

HUA, Q. Z.; CHEN, C. B.; TEL ZUR, N.; WANG, H. C. *et al.* **Metabolomic characterization of pitaya fruit from three red-skinned cultivars with different pulp colors.** Plant Physiology and Biochemistry, 126, p. 117-125, May 2018.

JAMES, R.; SAMPATH, K. **Effect of dietary administration of methyltestosterone on the growth and sex reversal of two ornamental fish species.** Indian J. Fish, 53, n. 3, p. 283-290, 2006.

JIN, S.; YUE, D.; FU, H.; JIANG, S. *et al.* **Effects of dietary supplementation with 17 β -estradiol and 17 α -methyltestosterone on growth performance and gonadal development of the juvenile oriental river prawn (*Macrobrachium nipponense*).** Aquaculture Reports, 23, p. 101042, 2022/04/01/ 2022.

KARIĆ, N.; MAIA, A. S.; TEODOROVIĆ, A.; ATANASOVA, N. *et al.* **Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in)organic pollutants in wastewater treatment.** Chemical Engineering Journal Advances, 9, p. 100239, 2022/03/15/ 2022.

KARSLI, Z.; ARAL, O.; YEŞİLAYER, N. **The effects of different proportions of the 17 β -estradiol and 17 α -methyltestosterone on growth, sex reversal and skin colouration of the electric blue hap (*S. cianochromis ahli T rewavas, 1935*).** Aquaculture Research, 47, n. 2, p. 640-648, 2016.

KARSLI, Z.; ŞAHİN, D.; ÖZ, M.; ÖZ, Ü. *et al.* **The Effect of Dietary Supplementation of 17 α -Methyltestosterone and 17 β -Estradiol Hormones on Growth, Sex Conversion and Reproduction in Electric Yellow Cichlid (*Labidochromis caeruleus*).** Pakistan Journal of Zoology, 54, n. 1, p. 213, 2022.

KARTHIK, R.; MUTHEZHILAN, R.; JAFFAR HUSSAIN, A.; RAMALINGAM, K. *et al.* **Effective removal of Methylene Blue dye from water using three different low-cost adsorbents.** Desalination and Water Treatment, 57, n. 23, p. 10626-10631, 2016. Article.

KHADIR, A.; NEGARESTANI, M.; GHIASINEJAD, H. **Low-cost sisal fibers/polypyrrole/polyaniline biosorbent for sequestration of reactive orange 5 from aqueous solutions.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, n. 4, p. 103956, 2020/08/01/ 2020.

KUMAR, H.; BHARDWAJ, K.; SHARMA, R.; NEPOVIMOVA, E. *et al.* **Fruit and Vegetable Peels: Utilization of High Value Horticultural Waste in Novel Industrial Applications.** Molecules, 25, n. 12, p. 2812, 2020.

LAGERGREN, S. K. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances.** Sven. Vetenskapskad. Handlingar, 24, p. 1-39, 1898.

LIM, L. B. L.; PRIYANTHA, N.; LATIP, S. A. A.; LU, Y. C. *et al.* **Converting *Hylocereus undatus* (white dragon fruit) peel waste into a useful potential adsorbent for the removal of toxic Congo red dye.** Desalination and Water Treatment, 185, p. 307-317, May 2020.

LIMA, D. R. S.; TONUCCI, M. C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. D. **Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção.** Engenharia Sanitaria e Ambiental, 22, n. 6, p. 1043-1054, 2017-12 2017.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D. *et al.* **A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment.** *Science of the total environment*, 473, p. 619-641, 2014.

MAHMOOD-UL-HASSAN, M.; SUTHAR, V.; RAFIQUE, E.; AHMAD, R. *et al.* **Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, n. 7, p. 470, 2015/06/27 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** McGraw-hill New York, 1993.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. **State of the art for the biosorption process—a review.** *Applied biochemistry and biotechnology*, 170, n. 6, p. 1389-1416, 2013.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. D. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.** *Química Nova*, 33, p. 1279-1284, 2010.

MLALILA, N.; MAHIKA, C.; KALOMBO, L.; SWAI, H. *et al.* **Human food safety and environmental hazards associated with the use of methyltestosterone and other steroids in production of all-male tilapia.** *Environmental Science and Pollution Research*, 22, n. 7, p. 4922-4931, 2015/04/01 2015.

NAGARAJU, M.; DEVI, G. S. **Impact of 17 α -Methyl testosterone on growth performance of Tilapia mossambica.** *The American Journal of Science and Medical Research*, 5(1), p. 1-5, 2019.

NASCIMENTO, R. F. D.; LIMA, A. C. A. D.; VIDAL, C. B.; MELO, D. D. Q. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 256 p. p. 2014

NASRULLAH, A.; SAAD, B.; BHAT, A. H.; KHAN, A. S. *et al.* **Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal.** *Journal of Cleaner Production*, 211, p. 1190-1200, 2019/02/20/ 2019.

NASSAR GN, LESLIE SW. **Physiology, Testosterone.** [Updated 2022 Jan 4]. In: StatPearls. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2022. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK526128/>. Acesso em: 02 ago. 2022

NGUYEN, C.; DO, D. D. **The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description.** *Carbon*, 39, n. 9, p. 1327-1336, 2001/08/01/ 2001.

NIEMUTH, N. J.; JORDAN, R.; CRAGO, J.; BLANKSMA, C. *et al.* **Metformin exposure at environmentally relevant concentrations causes potential endocrine disruption in adult male fish.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34, n. 2, p. 291-296, Feb 2015.

NIEMUTH, N. J.; KLAPER, R. D. **Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish.** *Chemosphere*, 135, p. 38-45, 2015.

N'DIAYE, A. D.; KANKOU, M. S. A. **Modeling of adsorption isotherms of pharmaceutical products onto various adsorbents: A short review.** *J. Mater. Environ. Sci*, 11, n. 8, p. 1264-1276, 2020.

OLIVEIRA, L. H. D. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados.** 2015.

ONG, S. K.; CHOTISUKARN, P.; LIMPIYAKORN, T. **Sorption of 17 α -Methyltestosterone onto Soils and Sediment.** *Water, Air, & Soil Pollution*, 223, n. 7, p. 3869-3875, 2012/09/01 2012.

PATEL, N.; KHAN, M. Z. A.; SHAHANE, S.; RAI, D. *et al.* **Emerging Pollutants in Aquatic Environment: Source, Effect, and Challenges in Biomonitoring and Bioremediation- A Review.** *Pollution*, 6, n. 1, p. 99-113, 2020.

PICCIN, J. S.; CADAVAL, T. R. S. A.; DE PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. **Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations.** *In: Bonilla-Petriciolet, A.; Mendoza-Castillo, D. I., et al (ed.). Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.* Cham: Springer International Publishing. p. 19-51. 2017.

PONTELLI, R. C. N.; NUNES, A. A.; OLIVEIRA, S. V. W. B. D. **Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade?.** *Ciência & Saúde Coletiva*, 21, n. 3, p. 753-766, 2016-03 2016.

PUBCHEM. **Methyltestosterone.** Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information, Methyltestosterona. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyltestosterone>. Acesso em: 06 jul. 2022.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. **Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, n. 1, p. 398-414, 2014/03/01/ 2014.

RASLI, S.; AHMAD, I.; LAZIM, A. M.; HAMZAH, A. **Extraction and characterization of cellulose from agricultural residue-oil palm fronds.** *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21, n. 5, p. 1065-1073, 2017.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S. **Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater.** *Environmental Pollution*, 280, p. 116995, 2021/07/01/ 2021.

ROCHA, M.; AGUIAR, F.; RAMOS, H. **O uso de esteroides androgênicos anabolizantes e outros suplementos ergogênicos—uma epidemia silenciosa.** *Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo*, 9, n. 2, p. 98-105, 2014.

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. **What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics?** Chemical Engineering Journal, 306, p. 1138-1142, 2016/12/15/ 2016.

SAADI, R.; SAADI, Z.; FAZAELI, R.; FARD, N. E. **Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media.** Korean Journal of Chemical Engineering, 32, n. 5, p. 787-799, 2015.

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; VARJANI, S.; KARISHMA, S. *et al.* **Effective removal of Cr(VI) ions from synthetic solution using mixed biomasses: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study.** Journal of Water Process Engineering, 40, Apr 2021.

SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; VO, D. V. N.; SWETHA, S. *et al.* **Ultrasonic assisted agro waste biomass for rapid removal of Cd(II) ions from aquatic environment: Mechanism and modelling analysis.** Chemosphere, 271, May 2021.

SCHMIDT, T. C. **Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, 410, n. 17, p. 3933-3941, 2018/07/01 2018.

SENTHIL KUMAR, P.; JANET JOSHIBA, G.; FEMINA, C. C.; VARSHINI, P. *et al.* **A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater.** Desalination and Water Treatment, 172, p. 395-416, 2019. Article.

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. **The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide.** Polymers, 11, n. 3, p. 410, 2019.

SOHN, S.; KIM, D. **Modification of Langmuir isotherm in solution systems—definition and utilization of concentration dependent factor.** Chemosphere, 58, n. 1, p. 115-123, 2005/01/01/ 2005.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review.** Journal of environmental management, 91, n. 10, p. 1915-1929, 2010.

STAVRINO, A.; AGGELLOPOULOS, C. A.; TSAKIROGLOU, C. D. **Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, n. 6, p. 6958-6970, 2018/12/01/ 2018.

SUSANTO, G. N.; SUPONO; IKROM, F. D., **Sex reversal of juvenile freshwater crayfish (*Cherax quadricarinatus*) influenced by steroid extract of sea cucumber and 17 α -methyltestosterone hormone at different temperatures.** AIP Publishing LLC. 020027. 2018

TAKAM, B.; TARKWA, J. B.; ACAYANKA, E.; NZALI, S. *et al.* **Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified**

biomass: the key role of adsorbate specificity. Environmental Science and Pollution Research, 27, n. 16, p. 20500-20515, 2020. Article.

THAKUR, V.; SHARMA, E.; GULERIA, A.; SANGAR, S. *et al.* **Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption.** Materials Today: Proceedings, 32, p. 608-619, 2020/01/01/ 2020.

ÜNER, O.; BAYRAK, Y. **The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from Arundo donax.** Microporous and Mesoporous Materials, 268, p. 225-234, 2018/09/15/ 2018

VEJA SAUDE. Thaís Manarin. **Pitayas rosa e branca qual a mais nutritiva.** Publicado em: 23 jan. 2019. Disponível em: <https://saude.abril.com.br/alimentacao/pitayas-rosa-e-branca-qual-a-mais-nutritiva/>. Acesso em: 7 jun. 2022.

VENCESLAU, A. D. F. A.; MENDONÇA, A. C.; CARVALHO, L. B.; FERREIRA, G. M. D. *et al.* **Removal of methylene blue from an aqueous medium using atemoya peel as a low-cost adsorbent.** Water, Air, & Soil Pollution, 232, n. 11, p. 1-18, 2021.

VENKATA SUBBAIAH, M.; WEN, H.-Y.; GOLLAKOTA, A. R. K.; WEN, J.-C. *et al.* **Carboxylate-functionalized dragon fruit peel powder as an effective adsorbent for the removal of Rhodamine B (cationic dye) from aqueous solution: adsorption behavior and mechanism.** International Journal of Phytoremediation, p. 1-15, 2022.

WANASSI, B.; BEN HARIZ, I.; GHIMBEU, C. M.; VAULOT, C. *et al.* **Carbonaceous adsorbents derived from textile cotton waste for the removal of Alizarin S dye from aqueous effluent: kinetic and equilibrium studies.** Environmental Science and Pollution Research, 24, n. 11, p. 10041-10055, Apr 2017.

WANG, J.; GUO, X. **Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method.** Chemosphere, 258, p. 127279, 2020/11/01/ 2020a.

WANG, J.; GUO, X. **Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods.** Journal of Hazardous materials, 390, p. 122156, 2020b.

WANG, M.; ZHANG, D. Q.; DONG, J. W.; TAN, S. K. **Constructed wetlands for wastewater treatment in cold climate—A review.** Journal of Environmental Sciences, 57, p. 293-311, 2017.

WANG, Q.; LIU, Y.; PENG, C.; WANG, X. *et al.* **Molecular regulation of sex change induced by methyltestosterone-feeding and methyltestosterone-feeding withdrawal in the protogynous orange-spotted grouper.** Biology of Reproduction, 97, n. 2, p. 324-333, 2017.

WEBER, G. M.; LEEDS, T. D.; SCHNEIDER, R. P. **Sex reversal of female rainbow trout by immersion in 17 α -methyltestosterone.** Aquaculture, 528, p. 735535, 2020/11/15/ 2020.

WEBER JR, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of the sanitary engineering division, 89, n. 2, p. 31-59, 1963.

WILKINSON, J.; HOODA, P. S.; BARKER, J.; BARTON, S. *et al.* **Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field.** Environmental Pollution, 231, p. 954-970, 2017/12/01/ 2017.

WONG, S.; GHAFAR, N. A.; NGADI, N.; RAZMI, F. A. *et al.* **Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste.** Scientific reports, 10, n. 1, p. 1-13, 2020.

WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. **Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan.** Adsorption, 14, n. 1, p. 11-20, 2008.

ZHANG, Y. Q.; GUO, S. S.; SUN, Q. **Research progress on lyophilization for pretreatment of emerging organic contaminants in environmental samples.** Chinese Journal of Chromatography, 39, n. 8, p. 827-834, Aug 2021.

ZHOU, X. **Correction to the calculation of Polanyi potential from Dubinin-Rudushkevich equation.** Journal of Hazardous Materials, 384, p. 121101, 2020/02/15/ 2020.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. **Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review.** Environmental Pollution, 252, p. 352-365, 2019/09/01/ 2019.

SEGUNDA PARTE - ARTIGO

ARTIGO

Normas do Periódico (versão preliminar)

CASCAS DE PITAIA DE POLPA VERMELHA (*Hylocereus polyrhizus*) COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -METILTESTOSTERONA

Andressa Campos Mendonça¹, Adneia de Fátima Abreu Venceslau¹, Guilherme Max Dias Ferreira¹, Luciana Matos Alves Pinto^{1*}

¹ Department of Chemistry, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras/MG, Brazil.

* Author for correspondence: Department of Chemistry, Universidade Federal de Lavras (UFLA), P.O. Box 3037, 37.200-900, Lavras/MG, Brazil.

Tel.: + 55 35 3829-1892, E-mail: luca@ufla.br (L. M. A. Pinto), ORCID # 0000-0001-6013-0163

Resumo: Cascas residuais de pitáia de polpa vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) *in natura* (IN) e pós tratamento alcalino (CT), foram investigadas quanto à eficiência de remoção do hormônio desregulador endócrino 17 α -metiltestosterona (MT) em solução aquosa. Efeitos da quantidade de bioissorvente, da concentração inicial e do pH do meio foram avaliados e indicaram as melhores condições para realização dos estudos. As caracterizações apontaram mudanças na superfície do material após processo de tratamento alcalino, em que se observou a formação de microporos, além de alterações na composição e estabilidade térmica da biomassa. Análises de infravermelho após a adsorção revelaram a influência dos grupos funcionais -OH de fenóis e álcoois, C=O de ácidos carboxílicos e ésteres, além de C=C de aromáticos na remoção do hormônio. O processo de transferência de massa ocorreu rapidamente atingindo o equilíbrio em 120 minutos e mostrou-se governado por uma cinética de pseudo-segunda ordem em que a etapa lenta correspondeu à formação de interações intermoleculares de alta intensidade, como as ligações de hidrogênio. O estudo isotérmico revelou melhor eficiência adsorptiva em baixas concentrações à temperatura ambiente, em que o $q_{\text{máx}}$ foi de 1,93 e 1,23 mg g⁻¹ para a biomassa IN e CT, respectivamente. A adsorção ocorreu em sítios homogêneos com formação de monocamada e os microporos formados pela modificação química tiveram relevância na remoção da metiltestosterona, conforme ajuste ao modelo de Dubinin-Radushkevich para o material CT. Estes resultados, associados às baixas concentrações em que os contaminantes emergentes são encontrados, sinalizam o bioissorvente de pitáia como uma alternativa potencialmente vantajosa e de baixo custo para remoção do hormônio.

Palavras-chave: *Hylocereus*, adsorção, resíduo, biomassa, contaminante emergente, hormônio.

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento populacional provoca um aumento das atividades industriais que, por consequência, produz uma grande quantidade de resíduos e poluentes. Os contaminantes emergentes; são uma classe de substâncias químicas, que apesar de serem detectados em baixas concentrações no meio ambiente, tem se tornado um grande problema, pois possuem o potencial de causar efeitos adversos a vida selvagem e a saúde humana, mesmo em concentrações da ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (Patel et al., 2020; Zhang et al., 2021).

Essas moléculas poluidoras não são em sua maioria regulamentadas por órgão de controle ambiental, e incluem diversos compostos químicos, como produtos farmacêuticos, de higiene pessoal, pesticidas, tensoativos, compostos desreguladores endócrinos, como os hormônios naturais e sintéticos, dentre outros (Wilkinson et al., 2017). Nos últimos anos, a detecção dessa classe de poluente tem aumentado em diversos países, estimulando pesquisadores e empresas a buscarem soluções para a descontaminação ambiental, especialmente dos recursos hídricos, uma vez que; esses compostos afetam o sistema endócrino de peixes e outros animais aquáticos (Patel et al., 2020).

O contaminante emergente 17α -metiltestosterona (Figura 1) comumente chamado de metiltestosterona (MT) é um hormônio desregulador endócrino esteroide sintético de ação androgênica e anabolizante, derivado da testosterona (Pubchem, 2022). Ambientalmente, as implicações deste hormônio representam um grande risco, especialmente ao sistema aquático, pois afetam a sobrevivência, a capacidade reprodutiva e o desenvolvimento natural das espécies (Abduh et al., 2020; Jin et al., 2022; Karlı et al., 2022).

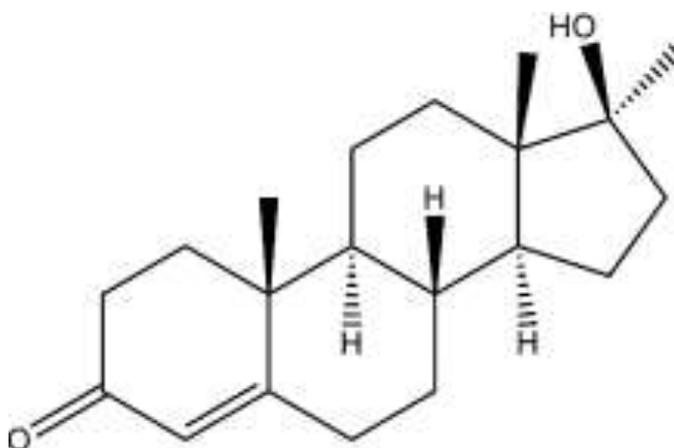


Figura 1- Estrutura da 17α -metiltestosterona.

Considerando a baixa solubilidade em água de compostos como a MT, tais moléculas tendem a se acumular nos sólidos presentes em meios aquáticos. Para fins de tratamento, essa característica faz da adsorção uma abordagem a ser explorada em processos de tratamento de efluentes contendo o contaminante (Ong et al., 2012). Considerando a relevância ambiental e econômica, a utilização de biomassa residual para produção de biossorventes é uma abordagem ainda mais vantajosa, pois engloba tanto o tratamento dos contaminantes, quanto o reaproveitamento dos resíduos, de modo a dar-lhes um destino útil.

Os resíduos agroindustriais são biossorventes naturalmente prontos para aplicação aos diversos tipos de efluentes, ou que requerem modificações simples (Karić et al., 2022). Essas modificações podem ser alcançadas através de tratamentos ácidos, básicos ou com agentes oxidantes que costumam aprimorar as propriedades adsorptivas dos materiais (Thakur et al., 2020), sendo o tratamento alcalino um dos que produzem características físico-químicas mais interessantes (Rasli et al., 2017; Thakur et al., 2020).

Dentre os inúmeros resíduos vegetais que podem ser utilizados como biossorventes, as cascas de frutas e vegetais são vantajosas devido à grande quantidade gerada pelas indústrias, de modo que a alternativa promove o gerenciamento sustentável do resíduo, dando-lhe um destino útil (Kumar et al., 2020). Desta forma, devido ao crescente aumento do mercado de frutas exóticas como as pitaias (Hua et al., 2018), as cascas residuais deste fruto podem ser uma opção interessante de insumo para produção de biossorvente de baixo custo para remediação ambiental de contaminantes emergentes, como a MT.

O presente trabalho teve como objetivo contribuir no desenvolvimento e estudo de novos materiais biossorbitivos, que auxiliem na remoção de poluentes emergentes desreguladores endócrinos de águas residuais. A casca de pitaias de polpa vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) foi avaliada na remoção do hormônio desregulador endócrino (MT), empregado neste estudo como composto modelo de contaminante. Estudos de adsorção incluindo efeito do pH e estudos de cinética e equilíbrio foram conduzidos em diferentes temperaturas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo do biossorvente

As cascas das frutas de pitaias de polpa vermelha da espécie *Hylocereus Polyrhizus* foram cedidas pelo Setor de Fruticultura da Universidade Federal de Lavras. A cultura da safra 2020/2021

foi produzida no pomar da própria universidade, situada na cidade de Lavras/MG (Brasil) conforme as coordenadas geográficas 21°13' 45" S e 44°58'53.832" W, sendo a coleta dos frutos efetuada em fevereiro de 2021. Após a despulpagem dos frutos, as cascas foram utilizadas para o preparo dos bioissorventes, de acordo com a metodologia adaptada de Carvalho e colaboradores (Carvalho et al., 2018). As cascas foram sanitizadas e secas em estufa a 60 °C durante 12 horas, em seguida foram trituradas em moinho de facas e efetuou-se o controle granulométrico do material com peneira de 60 mesh (abertura de 0,250 mm). Uma parte desse material foi armazenado em frascos hermeticamente fechados para posteriores análises, sendo reconhecido neste trabalho como bioissorvente “*in natura* (IN)”. A outra porção das cascas pulverizadas foi submetida a um tratamento químico alcalino, em que 20,0 g do material foram mantidos em 40,0 mL de uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹ sob agitação por 12 horas e em seguida filtrado à vácuo, lavado abundantemente com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 70 °C por 48 horas. Efetuou-se o controle granulométrico novamente, com peneira de 60 mesh e este material denominado de “com tratamento (CT)” foi armazenado para as posteriores análises.

2.2 Caracterização do bioissorvente

Os bioissorventes preparados foram caracterizados através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do material.

Para as análises morfológicas os bioissorventes foram dispostos em *stubs* de alumínio e recobertas com ouro coloidal em atmosfera de argônio sob vácuo durante 180 segundos, em evaporador Balzers Sputter Coater SCD 050. Após esse procedimento, foram obtidas as micrografias eletrônicas usando um microscópio de varredura LEO EVO 40XVP.

A obtenção dos espectros de FTIR, foi realizada em um espectrômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000, empregando-se janelas de KBr. Os bioissorventes preparados, a 17 α -metiltestosterona e os materiais após adsorção do composto modelo sobre os adsorventes foram analisados. Neste último caso, os materiais foram submetidos ao processo de adsorção seguindo as condições ideais previamente estabelecidas, sob rotação de 120 rpm e temperatura ambiente (25 \pm 2 °C). Após filtrados os adsorventes foram secos em estufa a 60 °C por 12 h e seguiram para análise. Os espectros foram obtidos com resolução de 8 cm⁻¹ e número de acumulações igual a 32 scans na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹.

As curvas termogravimétricas foram obtidas sob atmosfera de N_2 , com fluxo do gás de 30 mL min^{-1} para uma massa inicial de cerca de 5 mg de cada bioissorvente. Foi utilizado um aparelho Shimadzu Modelo 60 AH, com temperaturas variando entre 25 e $700 \text{ }^\circ\text{C}$ à uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) preparou-se uma solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e ajustou-se o pH inicial (para valores inteiros de 1 a 12) com soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 10,0 mg dos materiais adsorventes foram adicionados às soluções preparadas e permaneceram em agitação constante por 24 h à $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após filtração, o pH final da solução foi mensurado.

2.3 Efeito dos parâmetros iniciais de adsorção.

Diversos fatores e parâmetros influenciam no processo bioissorativo como um todo. Parâmetros ambientais, como pH, concentração inicial do adsorvato, e quantidade de bioissorvente são críticos para avaliar a capacidade adsortiva do material (Takam et al., 2020) e foram estudados para a remoção da MT pelos bioissorventes preparados.

O efeito da quantidade do bioissorvente de pitaita na capacidade de remoção do hormônio foi investigada para cinco doses diferentes dos adsorventes (5,00; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg), usando 10,0 mL de solução de MT na concentração de 10 mg L^{-1} , que foi a concentração limite definida para este trabalho devido a baixa solubilidade do composto.

Para avaliação do efeito da concentração inicial de MT na adsorção, foram preparadas soluções nas concentrações de 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e as massas de bioissorventes utilizadas para cada ensaio foram de 10,0 mg e 15,0 mg para o material IN e para o CT, respectivamente, conforme resultado obtido da análise da dosagem dos adsorventes.

O efeito do pH foi estudado para uma faixa de pH de 2 a 12, empregando uma concentração inicial de MT de 2 mg L^{-1} e massas de 10,0 mg de bioissorvente IN e 15,0 mg do CT. Todos os testes foram conduzidos utilizando um volume de 10,0 mL de solução de MT, em temperatura ambiente ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), sob agitação constante de 150 rpm durante 12 horas. A quantificação da MT no equilíbrio foi realizada por espectrofotometria na região do ultravioleta visível utilizando espectrofotômetro Biochrom Libra S12 e as curvas analíticas da MT foram avaliadas nos diferentes valores de pH.

2.4 Estudos de adsorção

Em todos os ensaios de adsorção a MT foi quantificada por espectrofotometria de absorção molecular UV-visível no seu comprimento de onda de máxima absorção igual a 249 nm. Os testes foram feitos em triplicata e a quantidade de MT adsorvida no equilíbrio q_e (mg g⁻¹) foi calculada utilizando a seguinte Equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (1)$$

em que q_e (mg g⁻¹) corresponde à quantidade do desregulador endócrino adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente, m (g); C_i e C_e (mg L⁻¹) são as concentrações inicial e no equilíbrio respectivamente; e V (L) é o volume da solução. O percentual de remoção foi obtido empregando-se a Equação 2:

$$\% \text{ de remoção} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Os estudos de cinética de adsorção; foram conduzidos em banhos termostatizados nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ± 2 °C, sob agitação constante de 150 rpm. Para este fim, preparou-se uma solução de MT na concentração 1 mg L⁻¹ em pH 3,00. 100 mL desta solução foram transferidos para erlenmeyers, onde foram adicionados 100 mg do bioissorvente IN. Em intervalos de tempo pré-determinados, alíquotas de 1,00 mL da solução foram coletadas, centrifugadas durante 5 min a 150 rpm e efetuada a leitura no espectrofotômetro UV-vis para determinação da concentração de MT. O mesmo processo foi aplicado para o bioissorvente CT, utilizando 150 mg de adsorvente e pH de 7,00.

Para os ensaios de equilíbrio de adsorção, 10,0 mg do bioissorvente IN e 15,0 mg do bioissorvente CT foram dispersos em 10,0 mL da solução de MT, em diferentes concentrações iniciais (0,50; 1,00; 2,00; 40,0; 6,00; 8,00 e 10,0 mg L⁻¹), sendo o pH inicial da solução igual a 3,00 para o material IN e 7,00 para o CT. O estudo foi conduzido sob agitação constante de 150 rpm, nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 ± 2 °C. Ao final do tempo de equilíbrio de 120 minutos o sobrenadante foi recolhido para quantificação da MT.

2.5 Modelagem isotérmica e cinética

Para os estudos cinéticos, foram utilizadas as equação não lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (PSO) (Ho e McKay, 1999) e o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Wang e Guo, 2020b; Weber e Morris, 1963). Os modelos isotérmicos de Langmuir (Langmuir, 1916), Freundlich (Freundlich, 1906), Dubnin-Radushkevich (Dubinin, 1947, 1960), Sips (Saadi et al., 2015; Sips, 1948), Redlich-Peterson (Redlich e Peterson, 1959) e Temkin (Khadir et al., 2020) também foram utilizados para a descrição do equilíbrio de adsorção.

Apesar do método de regressão linear ser o mais amplamente aplicado, devido a sua simplicidade, a comparação dos parâmetros dos modelos é comprometida estatisticamente, uma vez que após a linearização as variáveis (x e y) não representam a mesma quantidade, de modo que este processo pode propagar erros nas variáveis, resultando em estimativas tendenciosas e imprecisas dos parâmetros. Portanto, o uso de regressão não linear com obtenção de mais de um parâmetro estatísticos foi utilizado (Guo e Wang, 2019; Moussout et al., 2018; Simonin, 2016).

A avaliação da qualidade do ajuste de cada modelo (cinético ou isotérmico) aos dados experimentais foi determinada através dos parâmetros estatísticos obtidos mediante regressão não linear. Esses parâmetros compreendem os valores do coeficiente de determinação (R^2), do chi-quadrado (χ^2) e da soma dos quadrados dos resíduos (SQRes), que representa a distância quadrática entre os valores de “q” observados para a cinética ou isoterma e seus valores ajustados pelos respectivos modelos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do bioissorvente

3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica dos bioissorventes foi realizada mediante uso de microscópio eletrônico de varredura (MEV) nas ampliações de 100 (200 μm) e 300x (100 μm), conforme mostra a Figura 2.

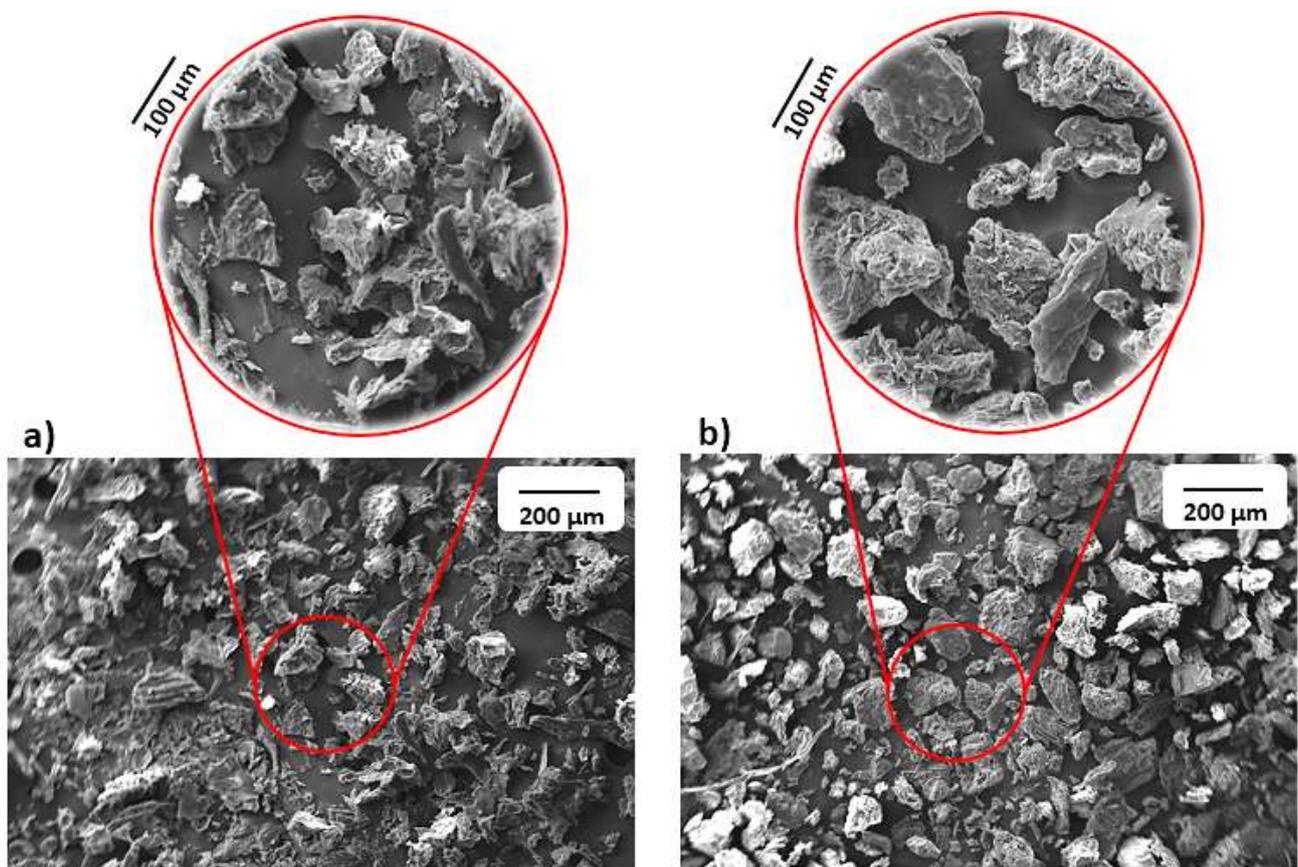


Figura 2- Micrografias sob aumentos de 100 e 300X das superfícies dos bioissorventes de pitaia a) IN e b) CT.

De acordo com a Figura 2-a, o bioissorvente IN, apresenta características de superfície heterogênea, com uma textura de aspecto lascado, saliente, com poucas cavidades espalhadas e desiguais em formato, tamanho e profundidade. Após modificação química (Figura 2-b), a superfície da casca de pitaia apresentou-se mais homogênea, com maior regularidade de tamanhos e formas.

Nota-se também a presença de maior rugosidade e numerosas cavidades pequenas, mais definidas e ordenadas, indicativas da formação de microporos.

É reconhecido que o uso de agentes modificantes básicos promove o visível inchaço da matriz celulósica, devido ao processo de descristalização da celulose, de modo a aumentar a área superficial interna e produzir maior uniformidade de poros (Thakur et al., 2020). Mashkoor e Nasar (2019) também obtiveram resultados semelhantes com o mesmo tratamento, em que claramente observou-se o desenvolvimento de diversos microporos no bioissorvente preparado a partir de casca de *Luffa aegyptica* (bucha ou esponja vegetal).

3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Com a finalidade de identificar os grupos funcionais presentes na superfície do bioissorvente de casca de pitaiá, com e sem modificação alcalina, a técnica de infravermelho foi empregada.

Várias bandas apareceram no espectro FTIR do bioissorvente IN (Figura 3). A banda larga em 3224 cm^{-1} e a banda em 3579 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento vibracional de -OH intra e intermolecular de grupos fenólicos e álcoois encontrados tipicamente em celulose e lignina (Uddin et al., 2017), após o tratamento alcalino, as bandas sofreram mudança de intensidade e se deslocaram para 3146 e 3626 cm^{-1} respectivamente, indicando uma mudança na composição da casca de pitaiá.

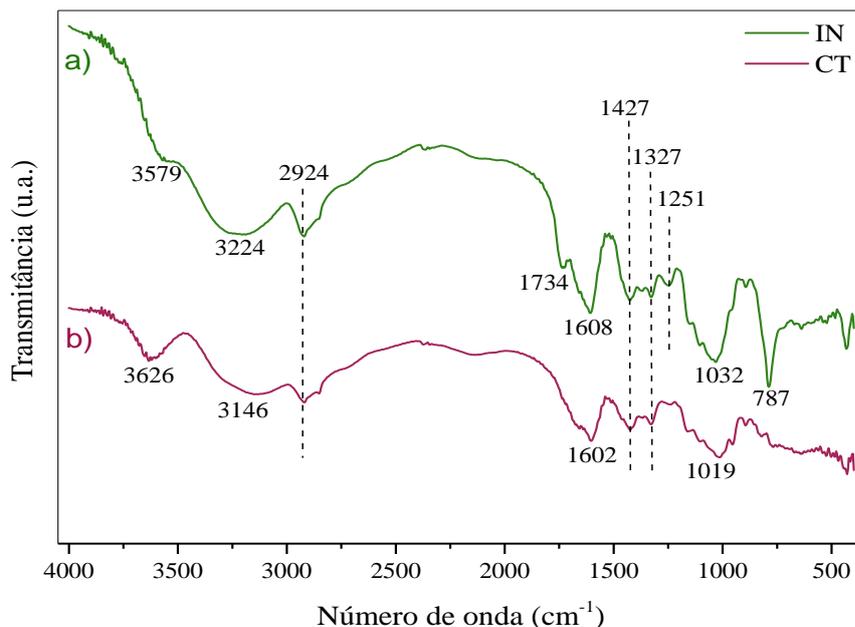


Figura 3- Espectros de infravermelho (FTIR) - (a) Material bioissorvente IN, e (b) CT.

Em torno de 2924 cm^{-1} aparecem as bandas de estiramento das ligações C-H de grupos alquila assimétricos e simétricos, que estão presentes em todos os constituintes das fibras lignocelulósicas dos resíduos vegetais (El Oudiani et al., 2017) O pequeno ombro em torno de 1734 cm^{-1} no espectro do material *in natura*, indica o estiramento C=O de grupos de ácidos carboxílicos ou ésteres (Jawad et al., 2018; Mallampati et al., 2015) da hemicelulose e lignina (Rahman et al., 2017). O processo de tratamento alcalino contribuiu para o desaparecimento deste pico no espectro do material CT, indicando que a hemicelulose e lignina foram removidos durante o tratamento químico (Md Salim et al., 2021) e/ou que os grupos carboxílicos foram convertidos em grupos carboxilatos na superfície do material.

Os estiramentos das ligações C=C de anéis aromáticos em ambos os biossorbentes são representados pelas bandas em torno de 1608 e 1602 cm^{-1} , para o material IN e CT, respectivamente. Essas bandas costumam ser encontradas em diversas cascas de frutas (Mallampati et al., 2015)

A banda fraca em 1427 cm^{-1} está associado a deformação de CH_2 adjacente a carbonila, presente em lignina, celulose e carboidratos (Boukir et al., 2019). Os pequenos picos em 1327 e 1251 cm^{-1} podem estar associados à vibrações de C–O em ácidos carboxílicos, álcoois ou grupos éster (Jawad et al., 2018). Após o tratamento alcalino, a banda em 1251 cm^{-1} foi suprimida, podendo estar associada a eliminação parcial de lignina e hemicelulose e também a alteração nos grupos carboxílicos e hidroxilas, que podem ser desprotonados através do tratamento. Os estiramentos na região de 1032 e 1019 cm^{-1} também correspondem à vibrações de C-O, mas associados à ligação axial em fenóis de celulose e hemicelulose (Mohtar et al., 2015).

O pico que aparece em 787 cm^{-1} no espectro do material IN, é relativo a presença de anéis aromáticos na estrutura da casca de pitaiá, em que a banda vibracional está associada a deformação angular de C-H de aromáticos que podem ser monossustituídos, dissustituídos e trissustituídos (Severino et al., 2021). No perfil espectral do material CT esse pico não aparece, sugerindo a solubilização das porções às quais estão associados esses grupos.

3.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi empregada para caracterização térmica dos biossorbentes de casca de pitaiá IN (Figura 4-a) e com tratamento alcalino (Figura 4-b), uma vez que se trata de uma

técnica utilizada com sucesso na diferenciação dos estágios de perda de umidade e dos conteúdos lignocelulósicos da biomassa (Rego et al., 2019).

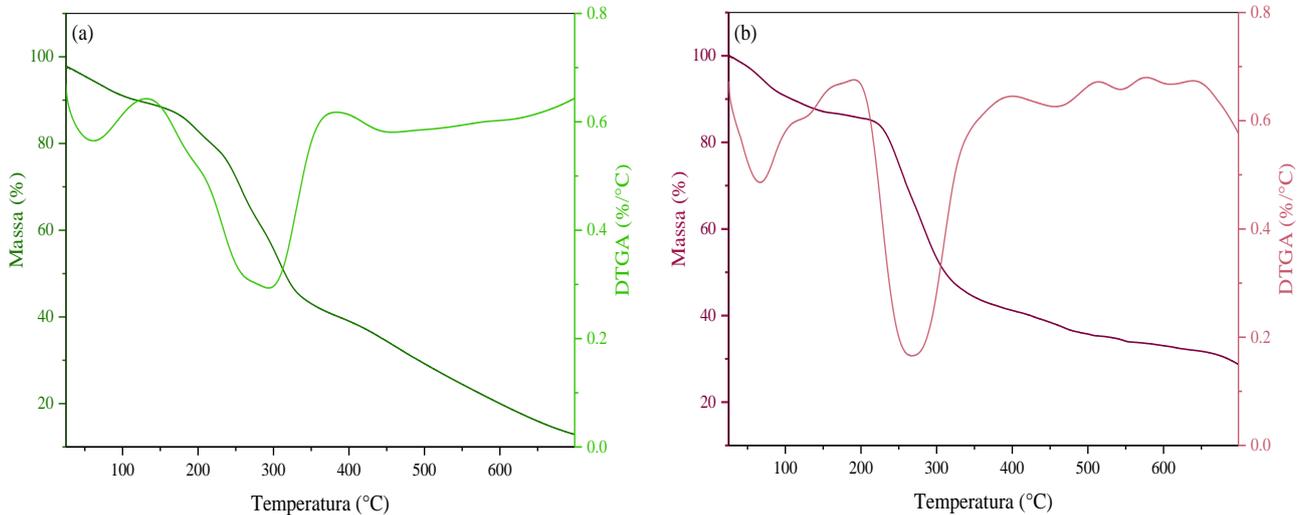


Figura 4- Termogramas do bioissorvente de pitaya a) IN e b) CT.

O primeiro pico observado nas curvas de DTGA de ambos os materiais, corresponde a perda dos compostos voláteis e da umidade, que ocorreu até 100,35 °C, para o bioissorvente IN, e até 86 °C para o material tratado.

Em temperaturas superiores a 182,47 °C iniciou-se a decomposição dos conteúdos lignocelulósicos do material *in natura* com a degradação de celulose e hemicelulose até 326 °C. A presença de hemicelulose é detectada pela deformação de sobreposição do pico de DTGA da celulose (Díez et al., 2020). O mesmo perfil não é observado para o DTGA do material após tratamento, sugerindo a eliminação da hemicelulose pelo processo químico.

A decomposição da celulose é a etapa em que ocorre a maior perda de massa do material e para o material tratado ocorre entre 218,67 e 318,82 °C. Já a decomposição da lignina ocorreu a partir de 326 °C para o material IN chegando ao final da análise com 12,83% de cinzas, enquanto para o material CT a lignina começa a ser degradada em 318 °C, restando 28,84% em cinzas.

Por se tratar de uma estrutura aromática complexa, com a presença de ligações fortes e diversas ramificações, a degradação da lignina é lenta e ocorre em uma ampla faixa de temperatura (Jaffar et al., 2020). Pelas curvas de DTGA nota-se que a sua degradação é mais significativa à partir dos 440 °C e apresenta-se maior para o material IN, uma vez que o tratamento alcalino produz alta

deslignificação da biomassa, assim como a hidrólise incompleta das hemiceluloses e descrystalização da celulose (Thakur et al., 2020).

A degradação em porcentagem de massa perdida de umidade/componentes voláteis, compostos celulósicos e lignina ao longo do aquecimento foi de 12,55%, 43,12% e 31,50% para o material *in natura* e 14,97%, 37,55% e 18,64% para o material tratado, respectivamente. Portanto, os perfis de decomposição térmica dos biossorbentes foram especialmente distintos, confirmando que o tratamento alcalino modificou a composição e estabilidade térmica da biomassa.

3.1.4 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O pH_{pcz} é importante para o estudo de adsorção, pois fornece informações acerca da distribuição das cargas na superfície do adsorvente nos diferentes valores de pHs. Essa distribuição depende da composição e características próprias de cada material.

A Figura 5 apresenta o pH_{pcz} de ambos os materiais biossorbentes. Para o material IN o pH_{pcz} corresponde à 4,52, o que associado à baixa variação do pH (Δ pH) inferior ao pH_{pcz}, reflete a acidez da fruta de pitaita, devido à abundância de ácidos carboxílicos presentes no material (Jawad et al., 2018), como apontado nos resultados de FTIR (seção 3.1.2). Para o material CT o valor de pH_{pcz} aumentou para 8,80, refletindo a mudança química dos grupos funcionais desprotonáveis na superfície da casca.

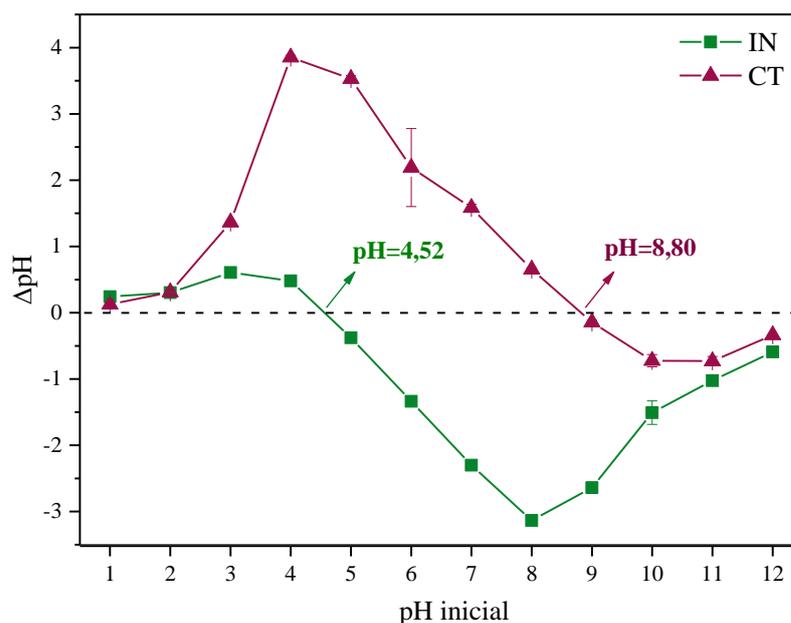


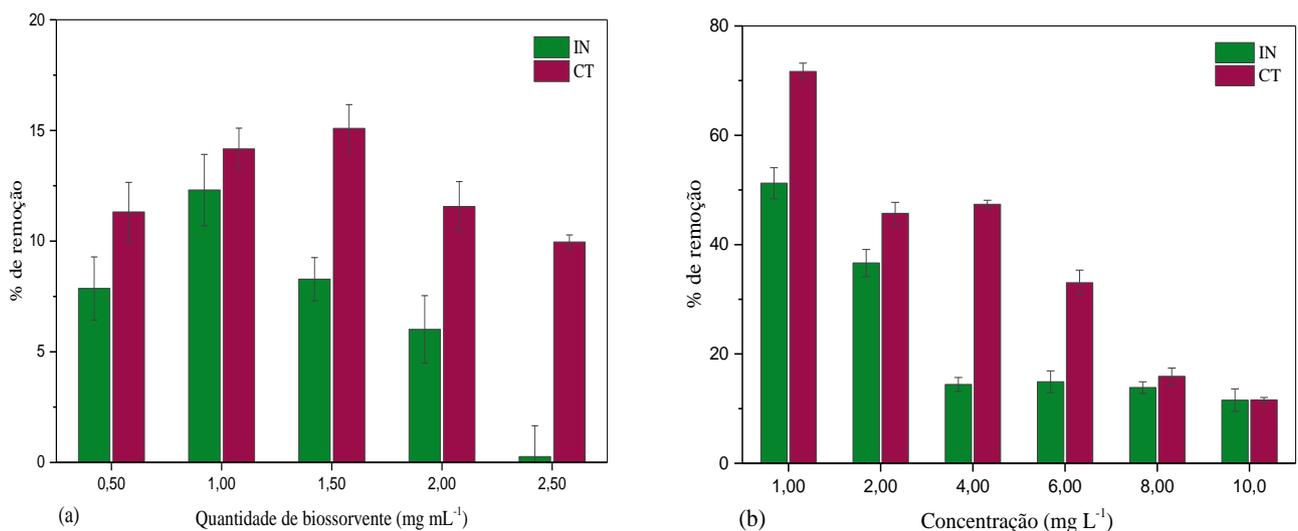
Figura 5- pH_{pcz} dos biossorbentes de casca de pitaia IN e CT.

No valor de pH igual ao pH_{pcz} a carga elétrica da superfície de cada biossorbente é nula. Enquanto nos valores de pH abaixo do pH_{pcz} , a superfície da casca de pitaia é carregada positivamente devido a protonação, favorecendo desta forma a adsorção de espécies aniônicas. Quando, o pH da solução está acima do pH_{pcz} , a superfície da casca de pitaia fica carregada negativamente, devido à remoção dos prótons, e, assim, a adsorção dos cátions torna-se favorável.

Como a metiltestosterona (MT) é uma molécula neutra, que apresenta um próton que não é facilmente liberado, é esperado que o processo de adsorção seja favorecido em pH próximo ao pH_{pcz} de cada biossorbente.

3.2 Parâmetros iniciais de adsorção

A relação da porcentagem de remoção com a concentração de MT, a quantidade de adsorbente e o pH do meio, fornece informações importantes sobre o aspecto experimental e econômico do processo adsorptivo, o que pode auxiliar na minimização dos desperdícios, na viabilização do método e no aumento da eficácia do processo. A variação da porcentagem de remoção diante desses parâmetros iniciais encontra-se na Figura 6.



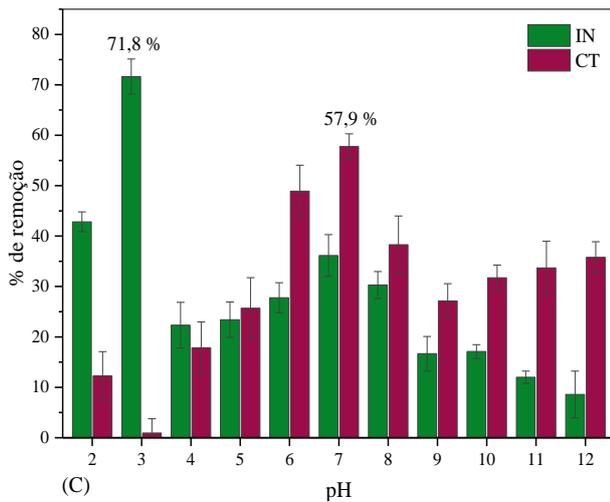


Figura 6- Parâmetros iniciais de adsorção (n=3) para tempo de contato de 12 h, em agitação constante de 150 rpm, volume inicial da solução de 10,0 mL e temperatura de 25 ± 2 °C - (a) Efeito da quantidade de bioadsorvente ($C_i=10,0$ mg L⁻¹, pH natural da solução ($6,74 \pm 0,2$)), (b) Efeito da concentração inicial de MT (quantidades de 10,0 e 15,0 mg dos bioadsorventes IN e CT respectivamente, pH natural da solução ($6,74 \pm 0,2$)), e (c) Efeito do pH ($C_i=2$ mg L⁻¹, 10,0 mg do bioadsorvente IN e 15,0 mg do CT).

3.2.1 Efeito da quantidade do bioadsorvente

O efeito da quantidade de bioadsorvente de pitaita, sobre o percentual de remoção do hormônio metiltestosterona (Figura 6-a), foi investigado na concentração de 10 mg L⁻¹. Ao aumentar a dosagem dos bioadsorventes, a quantidade adsorvida também aumentou até a quantidade de 1,00 mg mL⁻¹ para o material IN e 1,50 mg mL⁻¹ para o material CT. Nas dosagens superiores, a remoção de MT diminuiu para ambos os bioadsorventes, apresentando uma redução mais abrupta para o bioadsorvente IN, que apresentou porcentagem de remoção próxima de zero em 2,50 mg mL⁻¹.

A elevação da porcentagem de remoção com o aumento da dosagem de adsorvente tem sido observada na literatura e se deve, geralmente, ao fato de que o aumento da quantidade de material adsorvente aumenta o número de sítios de adsorção, ampliando a área superficial (Uddin et al., 2017). Entretanto, elevadas dosagens de biomassa podem favorecer a agregação de partículas de adsorvente levando a redução na área de superfície disponível, e conseqüente redução no número de sítios disponíveis para adsorção (Semerjian, 2010; Singh e Bhateria, 2020).

Portanto, as quantidades de 1,00 e 1,50 mg mL⁻¹ para os bioadsorventes IN e CT, respectivamente, foram as que geraram maior remoção para o hormônio metiltestosterona e foram empregadas para os demais estudos.

3.2.2 Efeito da concentração inicial de MT

O efeito da concentração inicial do hormônio sobre a eficiência da adsorção é outro importante parâmetro que foi analisado. O percentual de remoção em função do aumento da concentração de MT,

seguiu o esperado para ambos os materiais, em que a maior porcentagem de remoção foi observada para a menor concentração de MT (Figura 6-b).

O percentual de remoção (Equação 2) tende a diminuir com o aumento da concentração inicial do hormônio, pois os sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente são ocupados pelas moléculas de MT presentes, até que não haja mais sítios disponíveis e o material esteja saturado (Ahmad et al., 2021; Islam et al., 2017). Observa-se que o biossorvente IN manteve a porcentagem de remoção estável em torno de 14% a partir da concentração de 4 mg L^{-1} , indicando que ainda havia sítios de adsorção disponíveis na superfície da biomassa, já o material CT seguiu um decaimento gradativo da eficiência de remoção a partir de 4 mg L^{-1} , sugerindo a saturação dos sítios disponíveis.

3.2.3 Efeito do pH

A biossorção é um processo que sofre grande influência do pH do meio, uma vez que a remoção do poluente é dependente das cargas superficiais do material, da ionização ou dissociação do adsorvato e também da alteração de grupos funcionais de superfície (Saleh et al., 2020) que podem interagir.

Os resultados da Figura 6-C indicaram que o processo de remoção de MT foi fortemente afetado pelo pH da solução, apresentando maior eficiência em valores de pHs 3 para o material IN, e próximos a neutralidade para o material CT, onde as cargas superficiais dos biossorventes eram positivas (pH_{pzc} iguais a 4,52 e 8,80, respectivamente, para IN e CT).

Devido à natureza neutra e não ionizável da molécula de MT na faixa de pH investigada, esperava-se que seu processo de remoção fosse beneficiado em torno do pH_{pzc} de cada material. Essa hipótese foi confirmada, uma vez que o material IN teve seu máximo de remoção em pH 3,00 (71,9%), enquanto o pH de máxima adsorção para o material CT foi de 7,00 (57,9%), valores levemente menores do que seus respectivos pH_{pzc}. O tratamento de efluentes em pH neutro é benéfico do ponto de vista econômico e de aplicação, uma vez que não há necessidade de alteração do pH, mostrando uma vantagem para o material CT em relação ao IN.

É interessante destacar que a porcentagem de remoção em pH 3,00, onde o biossorvente IN apresenta seu valor máximo de remoção é o mesmo valor de pH em que o material CT apresentou praticamente nenhuma capacidade de remoção. Nesse sentido, verifica-se mais uma vez o efeito da alteração química nos grupos funcionais presentes na superfície da casca de pitaita, conforme os resultados de infravermelho (seção 3.1.2), além de possível competição pelos sítios de adsorção.

Moléculas orgânicas neutras interagem com as superfícies de materiais adsorventes por diferentes forças (Xiao e Pignatello, 2014) e considerando a baixa solubilidade em água da MT e sua dificuldade de sofrer ionização independentemente do pH, devido ao seu pKa elevado de $15,13 \pm 0,60$ (Adnan e Pliankarom, 2016) a formação de ligação de hidrogênio junto as interações hidrofóbicas podem ser um provável caminho para o favorecimento da adsorção.

A MT é uma molécula com núcleo esteroidal que apesar de ter carga líquida neutra, apresenta um grupo funcional hidroxila na posição C-17 e uma cetona conjugada a uma ligação dupla em C-3, os quais viabilizam o estabelecimento de ligações de hidrogênio (Carvalho et al., 2019). Dada a natureza desses grupos polares, a MT pode atuar tanto como doadora como acceptora de ligação de hidrogênio.

Em valores de pH mais de uma unidade menor que o pH_{pcz} , em que a protonação da superfície adsorvente apresenta extensão razoável, aliado a alta disponibilidade de grupos hidroxila ativos nos biomateriais lignocelulósicos (Kumar et al., 2017), grupos protonados na superfície dos materiais adsorventes podem atuar como doadores de ligação de hidrogênio para MT, favorecendo o estabelecimento de um maior número dessas interações e explicando as capacidades máximas de remoção dos materiais naqueles valores de pH levemente abaixo do pH_{pcz} . Essa capacidade, entretanto, é compensada no limite em que o excesso de H^+ no meio também prejudica a interação da molécula de MT com sítios de adsorção, conforme perfil observado para o material CT com a redução nos valores de pH.

3.3 Estudos de adsorção

3.3.1 Infravermelho pós adsorção com MT

A Figura 7 apresenta o espectro e as principais bandas identificadas para a molécula de metiltestosterona

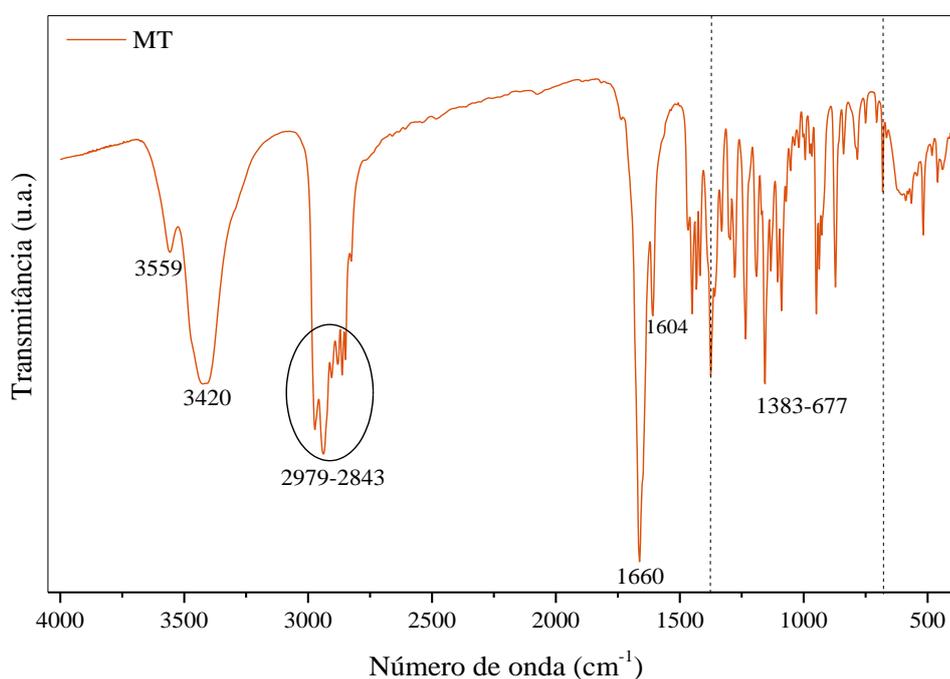


Figura 7- Espectro de infravermelho do hormônio MT.

A banda forte em 3420 cm^{-1} , corresponde ao alongamento de grupos hidroxila ($-\text{OH}$) associados à cadeia, característico de álcoois esteroides, o pequeno desdobramento desta banda em 3559 cm^{-1} pode estar associado a existência de moléculas de água na superfície das partículas (Jones e Herling, 1954; Neves et al., 2017). Os picos entre 2979 e 2843 cm^{-1} estão associados ao alongamento dos grupos metílicos ($-\text{CH}_3$) presentes na estrutura da metiltestosterona (Savaris et al., 2018; Jones & Herling, 1954).

A faixa estreita em 1660 cm^{-1} , indica o alongamento vibracional do grupo $\text{C}=\text{O}$ α,β -insaturado, característico dos esteroides como o hormônio testosterona (Neves et al., 2017) e seu derivado sintético MT. Em 1604 cm^{-1} encontra-se a banda correspondente a vibração da ligação $\text{C}=\text{C}$ (Savaris et al., 2018). Os picos de absorção entre 1383 e 677 cm^{-1} , são característicos de esteroides como a

metiltestosterona, e estão associadas às vibrações de deformação C-H e vibrações de estiramento C-C e C-O. Pequenas mudanças na estrutura química da molécula podem afetar consideravelmente as bandas formadas nesta região do espectro, uma vez que geralmente ocorrem acoplamentos fortes entre as vibrações (Jones et al., 1953).

Com intuito de elucidar as interações químicas entre os sítios ativos dos adsorventes e a molécula de metiltestosterona, obteve-se os espectros de FTIR dos materiais após processo biossortivo, conforme Figura 8. As bandas que sofreram alteração encontram-se detalhadas na Tabela 1.

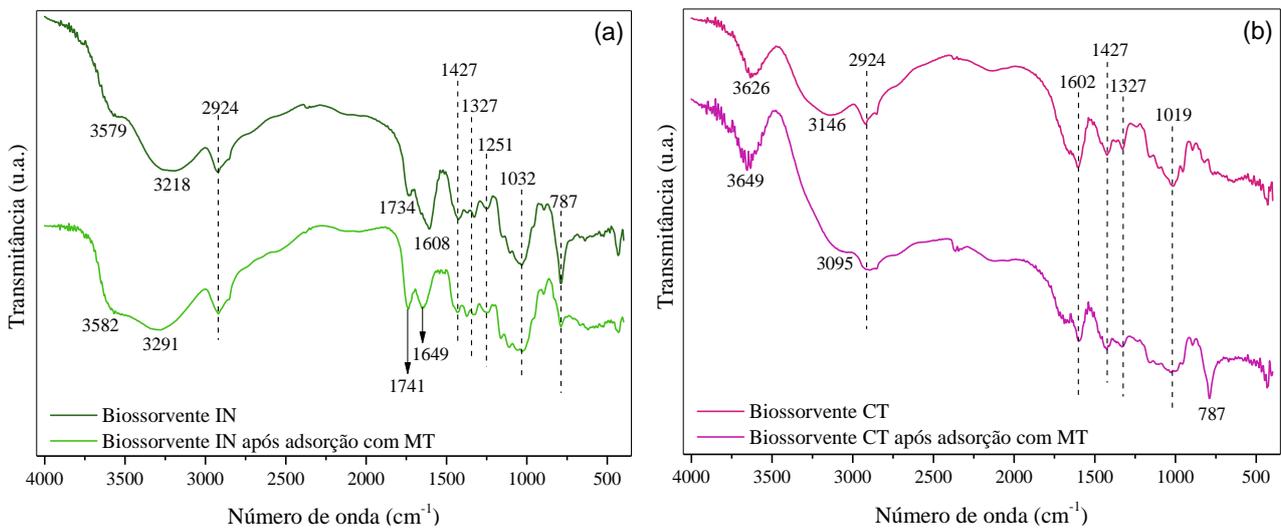


Figura 8- Espectros de infravermelho do biossorvente de pitáia a) IN e b) CT, após adsorção com MT 1 mg L⁻¹, em pH inicial = 3,00 para o material IN e pH= 7,00 para o CT.

Tabela 1- Deslocamentos de bandas observados nos espectros de infravermelho após adsorção com metiltestosterona.

Biossorvente <i>in natura</i>		Biossorvente tratado alcalinamente	
Número de onda (cm ⁻¹)			
Antes	Pós adsorção	Antes	Pós adsorção
3579	3582	3626	3649
3218	3291	3146	3095
1734	1741	Sem banda	787
1608	1649		

As alterações nas posições dos máximos de algumas bandas sugerem interações específicas entre a MT e grupos funcionais dos biossorventes no processo de adsorção. Os deslocamentos das bandas relacionadas aos estiramentos de OH para ambos os biossorventes, em torno de 3600-3090 cm⁻¹

¹, sugere que este grupo funcional participou dos processos de adsorção da MT, provavelmente através da formação de ligação de hidrogênio.

No material IN, os picos em 1734 cm^{-1} e 1608 cm^{-1} , associados ao estiramento de C=O de ácidos carboxílicos ou ésteres e C=C de anéis aromáticos, respectivamente, também sofreram alteração quanto ao número de onda, indicando que esses grupos participaram da remoção do hormônio.

No material CT, após a adsorção com MT, há o reaparecimento de uma banda em 787 cm^{-1} , banda que estava presente no biossorvente IN e que desapareceu após o tratamento alcalino. Esta banda é relativa à presença de C-H de anéis substituídos, de modo que o seu ressurgimento no espectro após a adsorção é um indicativo da presença da MT na superfície do adsorvente.

3.3.2 Cinética de adsorção

O estudo cinético de adsorção revela o efeito do tempo de contato sobre a remoção de um determinado soluto/contaminante em uma dada temperatura. A partir da análise do perfil gerado é possível obter informações importantes acerca do processo adsorptivo, como a taxa de adsorção, a eficiência do adsorvente e os mecanismos de transferência de massa (Wang e Guo, 2020b). Os perfis cinéticos obtidos para adsorção de MT dos biossorventes de cascas de pitaita encontram-se na Figura 9. Os ensaios foram realizados na concentração de $1,00\text{ mg L}^{-1}$, utilizando um volume de $100,0\text{ mL}$ de solução do hormônio ao longo de 300 minutos de contato, sob agitação constante de 150 rpm , nas temperaturas de $25, 35, 45$ e $55 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

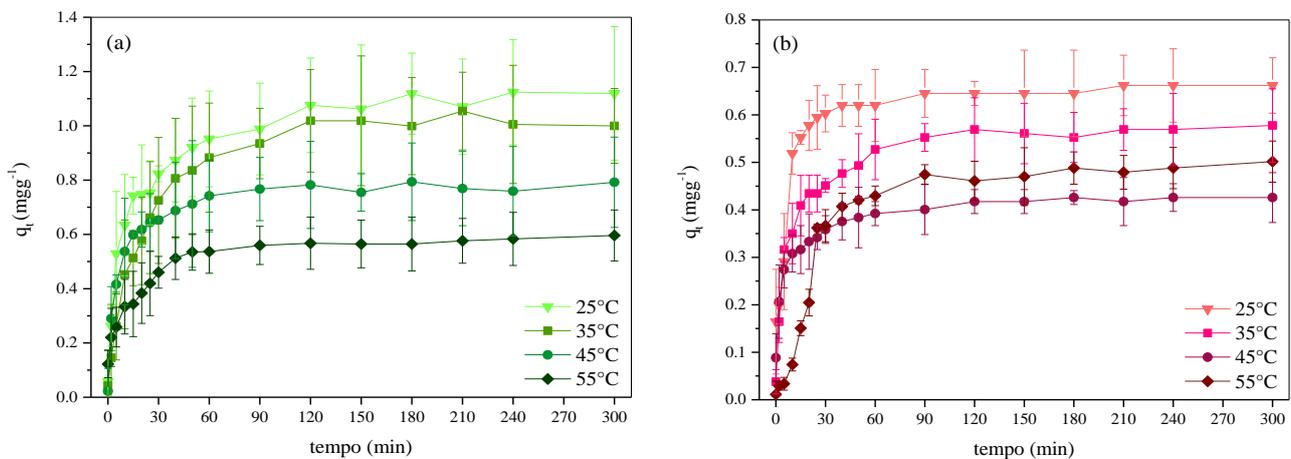


Figura 9- Cinética de adsorção para remoção de MT pelo biossorvente a) IN ($1,00\text{ mg mL}^{-1}$, $\text{pH}=3$) e b) CT ($1,50\text{ mg mL}^{-1}$, $\text{pH}=7$).

O equilíbrio de adsorção foi alcançado rapidamente para ambos os materiais biossorventes, de modo que, em 120 minutos, para todas as temperaturas analisadas, a quantidade adsorvida com o tempo já havia se tornado constante, indicando o alcance de um estado metaestável ou de equilíbrio.

Nota-se que o aumento da temperatura promoveu a diminuição da capacidade de adsorção dos materiais. Esse resultado sugere que o processo pelo qual a metiltestosterona se adsorve na superfície dos biossorventes de casca de pitaiá é exotérmico.

Os parâmetros cinéticos de ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de PPO, PSO e de difusão intrapartícula, estão apresentados na Tabela 2 e na Tabela 3, para os biossorventes IN e CT, respectivamente.

Tabela 2- Parâmetros cinéticos de adsorção e ajuste aos modelos cinéticos quanto a remoção do hormônio MT sobre o biossorvente IN

IN NATURA					
Pseudo-primeira ordem					
T (°C)	q_e (mg g⁻¹)	k₁ (min⁻¹)	χ²	R²	SQRes
25 °C	1,03	0,079	0,00941	0,89635	0,15048
35 °C	0,99	0,045	0,00195	0,98117	0,03114
45 °C	0,74	0,136	0,00292	0,93002	0,04679
55 °C	0,56	0,0740	0,00345	0,8338	0,05514
Pseudo-segunda ordem					
T (°C)	q_e (mg g⁻¹)	k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	χ²	R²	SQRes
25 °C	1,11	0,111	2,67x10 ⁻³	0,9706	0,04269
35 °C	1,10	0,057	7,63x10 ⁻⁴	0,99262	0,01222
45 °C	0,78	0,282	4,77x10 ⁻⁴	0,98858	0,00764
55 °C	0,59	0,216	2,02x10 ⁻³	0,90255	0,03233
Difusão intrapartícula (região de não equilíbrio)					
T (°C)	C (mg g⁻¹)	k_a (mg g⁻¹ min^{-1/2})	χ²	R²	SQRes
25 °C	0,28	0,085	0,01322	0,84453	0,14542
35 °C	0,11	0,095	0,00673	0,92949	0,07405
45 °C	0,16	0,091	0,00639	0,86477	0,05113
55 °C	0,13	0,059	0,000128	0,99257	0,00103

Tabela 3- Parâmetros cinéticos de adsorção e ajuste aos modelos cinéticos para a remoção de MT pelo biossorvente CT.

COM TRATAMENTO					
Pseudo-primeira ordem					
T (°C)	q_e (mg g⁻¹)	k₁ (min⁻¹)	χ²	R²	SQRes
25 °C	0,64	0,153	0,00153	0,94138	0,02442
35 °C	0,53	0,108	0,00217	0,90358	0,03467
45 °C	0,40	0,214	0,00103	0,88547	0,0164
55 °C	0,49	0,036	0,00138	0,95932	0,02215
Pseudo-segunda ordem					
T (°C)	q_e (mg g⁻¹)	k₁ (min⁻¹)	χ²	R²	SQRes
25 °C	0,64	0,153	0,00153	0,94138	0,02442
35 °C	0,53	0,108	0,00217	0,90358	0,03467
45 °C	0,40	0,214	0,00103	0,88547	0,0164
55 °C	0,49	0,036	0,00138	0,95932	0,02215
Difusão intrapartícula (região de não equilíbrio)					
T (°C)	C (mg g⁻¹)	kd (mg g⁻¹ min^{-1/2})	χ²	R²	SQRes
25 °C	0,20	0,068	0,00622	0,80865	0,05602
35 °C	0,12	0,058	0,00284	0,87281	0,02558
45 °C	0,13	0,049	0,00124	0,89096	0,00867
55 °C	0,04	0,062	0,00392	0,87937	0,03925

Tomando por base os maiores valores de coeficiente de determinação (R^2) e os menores valores das somas dos quadrados dos resíduos (SQRes) e do qui-quadrado (χ^2) obtidos por regressão não linear para as diferentes temperaturas, o modelo que melhor descreve o processo cinético de adsorção foi determinado. Nota-se que os perfis cinéticos obtidos experimentalmente ajustaram-se melhor ao modelo de PSO, nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, ($R^2 \geq 0,9706$, $SQRes \leq 0,04269$ e $\chi^2 \leq 0,00267$) para o material IN, e ($R^2 \geq 0,94819$, $SQRes \leq 0,02129$ e $\chi^2 \leq 0,00133$) para o biossorvente CT.

Esse resultado apresenta concordância com os estudos utilizando a casca de pitaita para a adsorção de diferentes corantes e íons metálicos (Mallampati et al., 2015), e do corante vermelho congo (Lim et al., 2020) e azul de metileno (Ahmad et al., 2021; Jawad et al., 2018; Priyantha et al., 2015). Quanto ao adsorvato, a remoção de MT utilizando outros tipos de adsorventes também indicaram melhor ajuste ao modelo de PSO (Carvalho et al., 2019; Henrique et al., 2019).

Diversos trabalhos vêm seguindo a ideia proposta por Ho e Mckay (1999), que correlacionaram o modelo de PSO ao fenômeno de adsorção química (Al-Senani e Al-Fawzan, 2018; Jasper et al., 2020;

Tang et al., 2020), de modo que, se pode inferir que o processo de remoção da MT pelos bio sorventes de casca de pitaita pode passar por um mecanismo de adsorção que envolva uma etapa lenta com formação de interações intermoleculares de intensidade elevada, como é o caso de algumas ligações de hidrogênio.

Na temperatura mais alta avaliada (55 °C), os bio sorventes divergiram em relação à etapa limitante da velocidade de adsorção. O material IN teve melhor ajuste ao modelo de difusão intrapartícula, enquanto o bio sorvente CT ajustou-se melhor ao modelo de PPO.

O modelo da difusão intrapartícula propõe que a etapa limitante é a difusão das moléculas no interior dos poros do material. Entretanto, como o perfil observado para o material IN na temperatura de 55 °C (Figura 7-a) não é uma reta conforme prediz o modelo de difusão intrapartícula, pode-se dizer que a adsorção é controlada por várias etapas (Wang e Guo, 2020b), sendo que o controle do processo por difusão no interior do adsorvente pode ter sido favorecido pela temperatura, devido ao aumento da energia cinética do sistema (Al-Ghouti et al., 2005; Raganati et al., 2019).

Priyantha, Lim e Dahri (2015) encontraram resultados semelhantes em que a remoção de azul de metileno por bio sorvente de casca de pitaita, seguiu uma cinética de PSO, com processo de difusão intrapartícula envolvido, mas não como a etapa determinante da velocidade de adsorção.

Com relação à cinética de PPO, tendo em vista que a principal consideração do modelo é que a taxa de remoção é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis na superfície do adsorvente (Mimura et al., 2010; Rodrigues e Silva, 2016) e que o modelo costuma representar a condição de que existem poucos sítios ativos ou que moléculas/íons adsorvidos podem estar ocupando os sítios ativos do material (Wang e Guo, 2020b), o perfil de remoção lento, observado para o material tratado (CT) nos tempos iniciais à 55 °C (Figura 7-b), pode estar associado a indisponibilidade dos sítios ativos.

Sugere-se assim, que o aumento da temperatura de adsorção pode ter provocado a liberação de moléculas que estavam obstruindo alguns sítios de adsorção, ocasionando o atraso da ocupação dos mesmos pelas moléculas de MT. Esse efeito refletiu na diminuição da constante de velocidade de PPO (K_1), comparativo ao K_1 observado para as demais temperaturas analisadas, conforme apresentado na Tabela 3.

3.3.3 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é essencial para a compreensão do processo adsorptivo, e o método mais eficiente para esse estudo é através da obtenção das isotermas de adsorção. A Figura 10

apresenta os perfis isotérmicos da adsorção da MT pelos biossorventes de casca de pitaia em diferentes temperaturas.

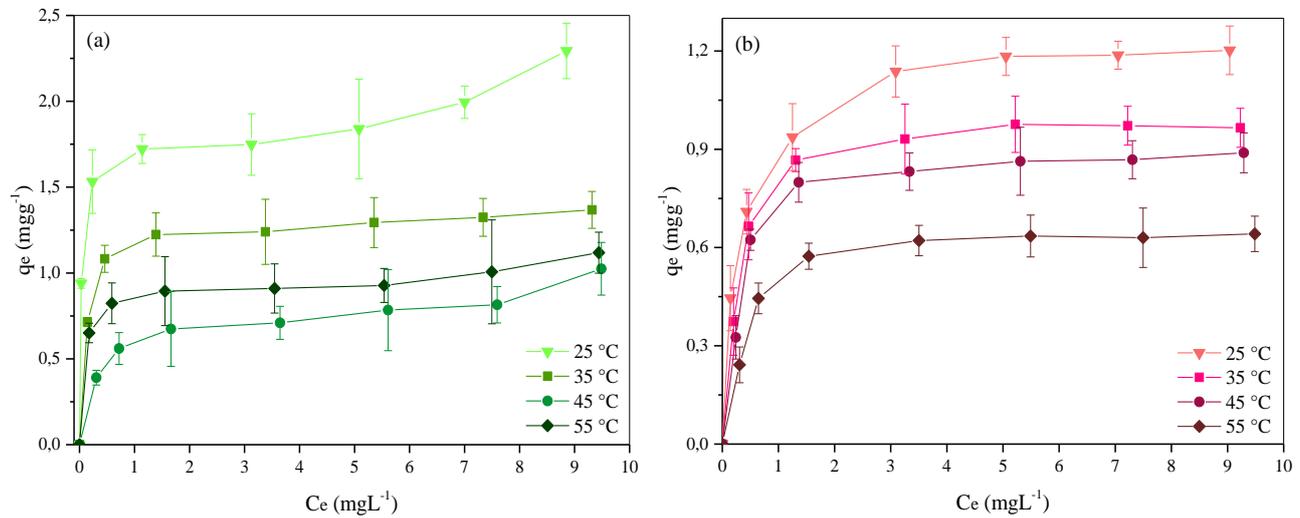


Figura 10- Isotermas de adsorção para remoção de MT através dos biossorventes de pitaia a) IN (1,00 mg mL^{-1} , pH=3) e b) CT (1,50 mg mL^{-1} , pH=7), obtidas sob tempo de contato de 120 minutos.

A quantidade de MT adsorvida por grama de biossorvente (q_e) aumentou com o aumento da concentração inicial do hormônio formando um platô horizontal a medida que os sítios de adsorção foram sendo ocupados. Essa característica convexa das isotermas faz referência a uma isoterma do tipo LH-2 da classificação das isotermas de adsorção sólido-líquido proposta por Giles *et. al* (1960), de modo que o ponto em que os sítios de adsorção estão saturados corresponde a cobertura do material para formação de uma monocamada (Al-Ghouti e Da'ana, 2020; Piccin et al., 2017).

Este perfil de isoterma em geral costuma ser melhor descrito pela isoterma de Langmuir e o platô formado estabelece-se na capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) (Piccin et al., 2017).

Para o material IN (Figura 10-a), em algumas temperaturas nota-se um ponto de inflexão nas concentrações mais altas, podendo estar relacionado a uma isoterma tipo LH-3 que descreve a adsorção em sólidos macroporosos ou não porosos, associado a adsorção em monocamada ou multicamada. O platô nesse caso compreende a cobertura para formação da monocamada e a partir do ponto de inflexão inicia-se a formação de multicamadas (Inglezakis et al., 2018). Desta forma, além da interação adsorvato-adsorvente há também a presença de afinidade adsorvato-adsorvato (Piccin et al., 2017).

Entretanto, as formas isotérmicas por si só não são suficientes para compreensão do processo de adsorção, de tal modo que o uso de modelos matemáticos com significados físicos são importantes na obtenção de informações sobre a capacidade máxima de adsorção, os mecanismos pelo qual o

processo ocorre, o desempenho e as propriedades dos adsorventes (Wang e Guo, 2020a). Assim, os dados experimentais foram ajustados às equações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Dubnin-Radushkevich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin, cujos parâmetros dos modelos e os parâmetros de avaliação da qualidade do ajuste (R^2 , SQRes e χ^2), estão apresentados na Tabela 4 e Tabela 5 para os materiais IN e CT, respectivamente.

Tabela 4- Parâmetros isotérmicos e ajuste aos modelos para remoção de MT pelo biossorvente IN.

IN NATURA						
Langmuir						
T (°C)	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	χ^2	R^2	SQRes	
25 °C	1,93	26,45	0,0366	0,93008	0,21963	
35 °C	1,34	8,25	9,80486x10 ⁻⁴	0,99547	0,00588	
45 °C	0,90	2,11	0,00682	0,92982	0,04093	
55 °C	0,99	9,52	0,00450	0,96269	0,02698	
Freundlich						
T (°C)	N	K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{-1/n} g ⁻¹)	χ^2	R^2	SQRes	
25 °C	8,19	1,62	0,01956	0,96264	0,11736	
35 °C	8,57	1,07	0,00731	0,96623	0,04384	
45 °C	4,38	0,55	0,00370	0,96195	0,02219	
55 °C	9,17	0,82	0,00238	0,98026	0,01427	
Dubinin-Radushkevich						
T (°C)	qm (mol g ⁻¹)	K_{DR} (J ² mol ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ^2	R^2	SQRes
25 °C	1,92	8,28x10 ⁻⁹	10,98	0,03526	0,93264	0,21156
35 °C	1,30	1,89x10 ⁻⁸	7,27	0,00138	0,99360	0,00830
45 °C	0,82	5,58x10 ⁻⁸	4,24	0,01022	0,89481	0,06134
55 °C	0,97	1,62x10 ⁻⁸	7,84	0,00539	0,95528	0,03234
Sips						
T (°C)	qs (mg g ⁻¹)	K_S (L mg ⁻¹)	S	χ^2	R^2	SQRes
25 °C	1,86	104,26	0,92	0,01883	0,96403	0,09414
35 °C	1,32	9,64	0,98	0,00104	0,99519	0,00521
45 °C	0,70	28,01	0,83	0,00437	0,95503	0,02185
55 °C	0,93	54,69	0,92	0,00269	0,97764	0,01347
Redlich-Peterson						
T (°C)	K_{RP} (L mg ⁻¹)	α_{RP} (L ^{β} g ^{-β})	β	χ^2	R^2	SQRes
25 °C	138,91	81,27	0,91	0,0191	0,96351	0,09550
35 °C	12,09	9,25	0,99	0,00107	0,99506	0,00534
45 °C	18,10	31,23	0,79	0,00441	0,95466	0,02203
55 °C	42,62	49,96	0,91	0,00271	0,97748	0,01357
Temkin						
T (°C)	b_T (mol g ⁻¹)	K_T (L mol ⁻¹)	χ^2	R^2	SQRes	
25 °C	14301,37	6259,67	0,01805	0,96552	0,10831	

35 °C	20119,51	3018,11	0,00546	0,97476	0,03278
45 °C	18462,86	49,13	0,00404	0,95847	0,02422
55 °C	29187,50	7362,58	0,00239	0,98015	0,01435

Com base nos valores dos parâmetros de ajuste para o biossorvente IN (Tabela 4), observa-se que o modelo de Temkin apresentou melhor ajuste aos dados experimentais na temperatura de 25 °C, enquanto em 35 °C o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou, seguidos por um melhor ajuste para o modelo de Sips.

A isoterma de Sips é um modelo de 3 parâmetros que prevê a capacidade de remoção em monocamada e também descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, considerando a diferença energética dos sítios a depender da concentração do adsorvato, já que se trata de um modelo proposto pela combinação das equações de Langmuir e Freundlich. O parâmetro *S* da isoterma revela a qual dos modelos os dados mais se aproximam, sendo que quanto mais próximo de 1, maior a tendência ao modelo de Langmuir (Fagundez et al., 2021; Sanz-Santos et al., 2021; Sohn & Kim, 2005).

Considerando o valor de *S* da isoterma de Sips de 0,98 junto ao ótimo ajuste a isoterma de Langmuir, o processo de remoção da MT na temperatura de 35 °C segue a isoterma de Langmuir ($q_{\text{máx}} = 1,34$), que assume-se: i) uma adsorção localizada e limitada a uma monocamada de moléculas do contaminante na superfície do biossorvente IN, ii) superfície homogênea e com energia de adsorção uniforme para todos os sítios e iii) indica normalmente uma adsorção de caráter químico, mas que também pode ser aplicada a adsorção física (Fagundez et al., 2021; Saadi et al., 2015; Srenscek-Nazzal et al., 2015).

A equação de Temkin, por outro lado, melhor ajustada para a temperatura de 25°C, é uma equação empírica caracterizada por considerar a interação adsorvato-adsorvente com possibilidade de formação de múltiplas camadas, no qual os extremos de concentração são desconsiderados e a força de interação ou o calor de adsorção diminui linearmente com o aumento do recobrimento da superfície, sendo as energias de interação uniformemente distribuídas (Al-Ghouti e Da'ana, 2020; Khadir et al., 2020; Oyelude et al., 2015; Wang e Guo, 2020a).

Considerando ainda o bom ajuste dos dados experimentais, nesta mesma temperatura (25°C), ao modelo de Sips, sendo o parâmetro *S*= 0,92, tendendo ao modelo de Langmuir, o ponto em comum e que explica a descrição dos dados experimentais pelos modelos de Temkin e de Sips, é a condição de homogeneidade da superfície, de modo que as energias de adsorção são distribuídas igualmente entre os sítios. Assim, sugere-se que a adsorção à 25°C ocorreu com a formação de uma monocamada, com energia de interação distribuída uniformemente na superfície do material IN, e ao aumentar a

concentração de MT essa energia diminui linearmente, uma vez que o recobrimento da superfície é aumentado.

Já nas temperaturas de 45 e 55 °C o modelo de Freundlich obteve de modo geral os melhores ajustes para remoção de MT a partir do bioissorvente IN, com maiores valores de R^2 e menores valores de SQRes e χ^2 . Este modelo parte de uma equação empírica sem significado físico que pode se aplicar a adsorção química e física, e não se restringe a formação de monocamadas, podendo ser utilizado para descrever a adsorção em multicamadas. Tem sido atribuído também a sistemas em que há diferença energética de interação entre o adsorvato e os sítios, de modo que as entalpias de adsorção são distribuídas exponencialmente (Al-Ghouti e Da'ana, 2020; Wong et al., 2008; Zaheer et al., 2019).

Logo, os ajustes aos diferentes modelos matemáticos sugerem que a variação da temperatura altera a natureza dos sítios disponíveis para adsorção, de modo que a superfície do bioissorvente IN parece apresentar sítios energeticamente homogêneos e heterogêneos de adsorção. Nas temperaturas mais baixas, a adsorção em monocamada com sítios de mesma natureza é favorecida, enquanto nas temperaturas mais altas, os sítios preferenciais são ocupados e a interação entre as moléculas de MT é favorecida, com a possibilidade de disponibilização de novos sítios de adsorção, como sugeriram os resultados de cinética de adsorção.

Tabela 5- Parâmetros isotérmicos e ajuste aos modelos para remoção de MT pelo bioissorvente CT.

COM TRATAMENTO						
Langmuir						
T (°C)	q_{máx} (mgg⁻¹)	K_L (Lmg⁻¹)	χ²	R²	SQRes	
25 °C	1,23	3,30	1,06x10 ⁻³	0,99448	0,00636	
35 °C	1,02	3,49	8,06x10 ⁻⁴	0,99371	0,00484	
45 °C	0,92	3,19	1,91x10 ⁻³	0,98174	0,01149	
55 °C	0,68	2,41	8,33x10 ⁻⁴	0,98503	0,00500	
Freundlich						
T (°C)	N	K_F (mg^{1-(1/n)} L^{-1/n} g⁻¹)	χ²	R²	SQRes	
25 °C	4,99	0,83	0,00643	0,96652	0,03860	
35 °C	5,69	0,71	0,00918	0,92833	0,05509	
45 °C	5,63	0,63	0,00910	0,91323	0,05459	
55 °C	5,23	0,45	0,00465	0,91642	0,02790	
Dubinin-Radushkevich						
T (°C)	qm (molg⁻¹)	K_{DR} (J²mol⁻²)	E(kJmol⁻¹)	χ²	R²	SQRes
25 °C	1,15	3,60x10 ⁻⁸	5,27	5,21x10 ⁻³	0,97289	3,13x10 ⁻²
35 °C	0,97	3,98x10 ⁻⁸	5,01	1,40x10 ⁻⁴	0,99890	8,43x10 ⁻⁴
45 °C	0,88	4,51x10 ⁻⁸	4,71	5,32x10 ⁻⁴	0,99492	3,19x10 ⁻³
55 °C	0,64	6,02x10 ⁻⁸	4,08	4,55x10 ⁻⁵	0,99918	2,73x10 ⁻⁴
Sips						

T (°C)	q_s (mgg ⁻¹)	K_s (Lmg ⁻¹)	S	χ^2	R^2	SQRes
25 °C	1,17	5,14	0,94	$7,25 \times 10^{-4}$	0,99623	0,00362
35 °C	1,10	2,38	1,07	$5,34 \times 10^{-4}$	0,99583	0,00267
45 °C	1,01	2,05	1,09	$1,78 \times 10^{-3}$	0,98307	0,00888
55 °C	0,81	1,28	1,16	$5,51 \times 10^{-4}$	0,99009	0,00276

<i>Redlich-Peterson</i>						
T (°C)	K_{RP} (Lmg ⁻¹)	α_{RP} (L ^{β} g ^{-β})	β	χ^2	R^2	SQRes
25 °C	5,18	4,64	0,95	$6,36 \times 10^{-4}$	0,99669	0,00318
35 °C	2,91	2,56	1,06	$4,23 \times 10^{-4}$	0,99670	0,00211
45 °C	2,28	2,11	1,08	$1,5 \times 10^{-3}$	0,98571	0,00749
55 °C	1,20	1,38	1,12	$3,65 \times 10^{-4}$	0,99344	0,00182

<i>Temkin</i>						
T (°C)	b_T (molg ⁻¹)	K_T (Lmol ⁻¹)	χ^2	R^2	SQRes	
25 °C	14568,08	96,35	0,00250	0,98700	0,01500	
35 °C	18733,57	139,24	0,00607	0,95258	0,03645	
45 °C	20380,83	121,08	0,0066	0,93704	0,03961	
55 °C	25802,62	70,59	0,00323	0,94189	0,01940	

Para o material biossorvente CT, em 25 °C o modelo isotérmico que melhor descreveu os dados experimentais foi de Redlich-Peterson, sendo seguido do modelo de Sips e Langmuir, em que os parâmetros de ajuste para esses modelos foram de $R^2 > 0,99$, SQRes $< 0,0063$ e $\chi^2 < 0,001$.

A isoterma de Redlich-Peterson, assim como o modelo de Sips é uma equação empírica de três parâmetros, que se aplica a sistemas homogêneos e heterogêneos, pois envolve características de Langmuir e de Freundlich (Wang e Guo, 2020a). Desta forma, tomando por base o parâmetro “ β ” de Redlich-Peterson junto ao parâmetro “S” de Sips é possível indicar as características que sobressaem, de modo que a isoterma assume a forma de Langmuir quando β e S tende a 1 (N'diaye e Kankou, 2020). Sendo β entre 0,95 e 1,12 e S entre 0,94 e 1,16 para as quatro temperaturas analisadas, portanto próximos a 1, a remoção de MT pelo biossorvente CT segue os pressupostos de Langmuir.

Para as temperaturas a partir de 35 °C, o modelo de Dubinin-Radushkevich apresentou melhor ajuste em relação a Redlich-Peterson, Sips e Langmuir que também renderam bons parâmetros de ajuste ($R^2 \geq 0,98174$; SQRes $\leq 0,01149$ e $\chi^2 \leq 0,00191$).

O modelo isotérmico de Dubinin-Radushkevich, é uma equação semiempírica em que o processo de remoção segue um mecanismo de preenchimento dos poros (Al-Ghouti e Da'ana, 2020), sendo o sólido microporoso e pressupondo uma distribuição gaussiana da energia sobre a superfície heterogênea (Dąbrowski, 2001; Piccin et al., 2017). O modelo também pode ser usado para estimar a porosidade característica e a energia média de adsorção (E) que ajuda a diferenciar a adsorção em física ou química. (Khadir et al., 2020; Saadi et al., 2015).

Desta forma, a adsorção do hormônio pelo material CT seguiu a formação de uma monocamada com a presença de sítios homogêneos, em que o aumento da temperatura favoreceu o preenchimento dos poros do sólido, especialmente dos microporos que foram criados pelo processo de tratamento alcalino conforme indicado pelo resultado da morfologia do material na seção 3.1.1. Com base nos valores de “E” entre 4,08 e 5,27 kJ mol⁻¹, o processo de adsorção da MT na superfície do adsorvente CT apresenta natureza física ($E < 8$ kJ mol⁻¹) para todas as temperaturas avaliadas (Chabani et al., 2006).

Existem poucos trabalhos encontrados na literatura utilizando biossorventes para remoção de MT. Trabalhos utilizando a planta aquática *Salvinia cucullata* (Adnan e Thanasupsin, 2016) e conchas de *Mytella falcata* pirolisadas (Henrique et al., 2021), são os poucos exemplos encontrados para remoção do hormônio e apresentaram $q_{m\acute{a}x}$ de 7,77 e 0,78 mg g⁻¹, respectivamente.

O parâmetro $q_{m\acute{a}x}$, que indica a capacidade máxima de adsorção dos biossorventes, obtido pelo modelo de Langmuir apresentou maiores valores na temperatura de 25 °C, sendo 1,93 mg g⁻¹ para o biossorvente IN e 1,23 mg g⁻¹ para o material CT, apresentando propriedades de remoção da mesma ordem de grandeza que os encontrados na literatura, além de se revelar bastante favoráveis para adsorção em baixas concentrações de adsorvato. Destaca-se ainda, que apesar de o material CT ter apresentado menor capacidade de remoção comparado ao IN, no primeiro caso a remoção ocorre em pH neutro, o que é favorável em diversas aplicações ambientais.

Desta forma, considerando que a MT é um hormônio desregulador endócrino classificado como contaminante emergente, de modo que é encontrado na natureza em concentrações da ordem de ng L⁻¹ à µg L⁻¹ e que provoca diversos danos à vida selvagem e a saúde humana mesmo nessas condições (Patel et al., 2020; Zhang et al., 2021; Zhong et al., 2017), os biossorventes de casca residual de pitaia devido a sua maior eficiência de remoção em baixos níveis de MT (76,58 % para material IN e 56,76 % para CT, na concentração de 1 mg L⁻¹ à 25 °C), pode ser um promissor remediador ambiental de contaminantes emergentes quimicamente semelhantes.

4. CONCLUSÃO

Os biossorventes preparados a partir da casca residual de pitaia de polpa vermelha (*Hylocereus polyrhizus*) foram caracterizados, mostrando-se que a modificação química promovida pelo tratamento alcalino alterou a porosidade, com a formação de microporos no material, bem como promoveu alterações na composição e estabilidade térmica do material. A avaliação dos parâmetros

iniciais de adsorção indicou uma melhor condição de remoção em 1 mg L^{-1} para ambos os materiais, e proporção de $1,00 \text{ mg mL}^{-1}$ em $\text{pH}= 3$ para o material IN e $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em $\text{pH}= 7$ para o CT. Estudos de adsorção do hormônio MT indicaram que grupos funcionais -OH de fenóis e álcoois e C=O de ácidos carboxílicos e ésteres presentes na superfície dos materiais estão relacionados a remoção do hormônio através da formação de ligações de hidrogênio. Os melhores ajustes à cinética de pseudo-segunda ordem indicaram um processo de transferência de massa que perpassa por quimissorção. A adsorção ocorreu rapidamente, alcançando o equilíbrio em 120 minutos, para todas as temperaturas analisadas. A análise isotérmica revelou melhor eficiência adsortiva em baixas concentrações à temperatura ambiente, alcançando 76,58 % e 56,76 % de remoção para o material IN e CT, respectivamente. Para a maior parte das temperaturas analisadas, ambos os materiais apresentaram uma adsorção em monocamada com sítios homogêneos, sendo que o material CT teve adsorção ocorrendo em microporos, conforme indicou o melhor ajuste ao modelo de Dubinin-Radushkevich. As baixas concentrações em que os contaminantes emergentes são encontrados nas águas, junto à abundância dos resíduos e o baixo custo para produção dos adsorventes a partir de biomassa, tornam as cascas de pitaita uma boa alternativa na remoção de desreguladores endócrinos como a MT.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras, à Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento de equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica e Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ/UFLA).

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código Financeiro 001.

6. REFERÊNCIAS

- Abduh, M. Y., Thuong, N. P., Abol-Munafi, A. B., & Norazmi-Lokman, N. H. (2020). Producing false clownfish (*Amphiprion ocellaris*) male broodstock by administering 17 α -methyltestosterone to protandrous hermaphrodite juveniles. *Aquaculture, Aquarium, Conservation & Legislation*, 13(2), 746-759.
- Adnan, F., & Pliankarom, S. (2016). *Removal of 17 α -methyltestosterone from aqueous solution through active plant based reactor.*
- Adnan, F., & Thanasupsin, S. P. (2016). Kinetic studies using a linear regression analysis for a sorption phenomenon of 17 α -methyltestosterone by *Salvinia cucullata* in an active plant reactor. *Environmental Engineering Research*, 21(4), 384-392.
- Ahmad, M. A., Eusoff, M. A., Adegoke, K. A., & Bello, O. S. (2021). Sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted dragon fruit peel as adsorbent. *Environmental Technology & Innovation*, 24, Article 101917. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101917>
- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M. N. M., & Allen, S. (2005). Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 6-13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002>
- Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.
- Al-Senani, G. M., & Al-Fawzan, F. F. (2018). Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(3), 187-194. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ejar.2018.07.006>
- Amaral, C. N. R., Feiteira, F. N., Cruz, R. C., Cravo, V. O., Cassella, R. J., & Pacheco, W. F. (2016). Removal of basic violet 3 dye from aqueous media using a steel industry residue as solid phase [Article]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4184-4193. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.023>
- Andersen, L., Goto-Kazeto, R., Trant, J. M., Nash, J. P., Korsgaard, B., & Bjerregaard, P. (2006). Short-term exposure to low concentrations of the synthetic androgen methyltestosterone affects vitellogenin and steroid levels in adult male zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology*, 76(3-4), 343-352.
- Araújo, N. K. C. d. (2016). Estudo da eficiência dos adsorventes de Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃ para remoção de BTX presente em água contaminada com gasolina.
- Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2019). An insight into toxicity and human-health-related adverse consequences of cosmeceuticals — A review. *Science of The Total Environment*, 670, 555-568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.261>
- Boukir, A., Fellak, S., & Doumenq, P. (2019). Structural characterization of *Argania spinosa* Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). *Heliyon*, 5(9), e02477.
- Carvalho, L., Chagas, P., & Pinto, L. (2018). *Caesalpinia ferrea* Fruits as a Biosorbent for the Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Medium. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3952-5>
- Carvalho, L. B., Chagas, P. M. B., Marques, T. R., Razafitianamaharavo, A., Pelletier, M., Nolis, P., . . . Pinto, L. d. M. A. (2019). Removal of the synthetic hormone methyltestosterone from aqueous solution using a β -cyclodextrin/silica composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103492.

- Chabani, M., Amrane, A., & Bensmaili, A. (2006). Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, 125(2), 111-117.
- Cheok, C. Y., Mohd Adzahan, N., Abdul Rahman, R., Zainal Abedin, N. H., Hussain, N., Sulaiman, R., & Chong, G. H. (2018). Current trends of tropical fruit waste utilization. *Critical reviews in food science and nutrition*, 58(3), 335-361.
- Chu, W.-L., & Phang, S.-M. (2019). Biosorption of heavy metals and dyes from industrial effluents by microalgae. In *Microalgae biotechnology for development of biofuel and wastewater treatment* (pp. 599-634). Springer.
- Cordeiro, M. H. M., Da Silva, J. M., Mizobutsi, G. P., Mizobutsi, E. H., & Da Mota, W. F. (2015). Physical, chemical and nutritional characterization of pink pitaya of red pulp [Article]. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 37(1), 20-26. <https://doi.org/10.1590/0100-2945-046/14>
- Costa e Silva, R. Z., Alvarenga, É. R., Matta, S. V., Alves, G. F. d. O., Manduca, L. G., Silva, M. A., . . . Turra, E. M. (2022). Masculinization protocol for Nile tilapia (*O. niloticus*) in Biofloc technology using 17- α -methyltestosterone in the diet. *Aquaculture*, 547, 737470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2021.737470>
- Da Silva, D. C. C., & Pietrobelli, J. M. T. D. A. (2019). Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies [Article]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), Article 103008. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103008>
- Delle Site, A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30(1), 187-439.
- Deniz, F., & Yildiz, H. (2019). Taguchi DoE methodology for modeling of synthetic dye biosorption from aqueous effluents: parametric and phenomenological studies. *International journal of phytoremediation*, 21(11), 1065-1071.
- Desai, M., Jellyman, J. K., & Ross, M. G. (2015). Epigenomics, gestational programming and risk of metabolic syndrome. *International Journal of Obesity*, 39(4), 633-641. <https://doi.org/10.1038/ijo.2015.13>
- Dubinin, M. M. (1947, 1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal.
- Dubinin, M. M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60(2), 235-241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>
- Díez, D., Urueña, A., Piñero, R., Barrio, A., & Tamminen, T. (2020). Determination of Hemicellulose, Cellulose, and Lignin Content in Different Types of Biomasses by Thermogravimetric Analysis and Pseudocomponent Kinetic Model (TGA-PKM Method). *Processes*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/pr8091048>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.
- El Oudiani, A., Msahli, S., & Sakli, F. (2017). In-depth study of agave fiber structure using Fourier transform infrared spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 164, 242-248. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.091>
- Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2015). Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*, 265, 219-227. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.006>
- Fagundez, J. L. S., Netto, M. S., Dotto, G. L., & Salau, N. P. G. (2021). A new method of developing ANN-isotherm hybrid models for the determination of thermodynamic parameters in the

- adsorption of ions Ag^+ , Co^{2+} and Cu^{2+} onto zeolites ZSM-5, HY, and 4A. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106126>
- Fathordoobady, F., Mirhosseini, H., Selamat, J., & Manap, M. Y. A. (2016). Effect of solvent type and ratio on betacyanins and antioxidant activity of extracts from *Hylocereus polyrhizus* flesh and peel by supercritical fluid extraction and solvent extraction. *Food Chemistry*, 202, 70-80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.121>
- Fotedar, R. (2017). Masculinization of silver perch (*Bidyanus bidyanus* Mitchell 1838) by dietary supplementation of 17α -methyltestosterone. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 43(1), 109-116.
- Freundlich, H. (1906). Adsorption in solution. vol. 57. *Phys Chem*, 384-410.
- García-Cruz, L., Dueñas, M., Santos-Buelgas, C., Valle-Guadarrama, S., & Salinas-Moreno, Y. (2017). Betalains and phenolic compounds profiling and antioxidant capacity of pitaya (*Stenocereus* spp.) fruit from two species (*S. Prinosus* and *S. stellatus*). *Food Chemistry*, 234, 111-118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.174>
- Georgin, J., Franco, D. S. P., Netto, M. S., Allasia, D., Oliveira, M. L. S., & Dotto, G. L. (2020). Treatment of water containing methylene by biosorption using Brazilian berry seeds (*Eugenia uniflora*). *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08496-8>
- Giulivo, M., Lopez de Alda, M., Capri, E., & Barceló, D. (2016). Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research*, 151, 251-264. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.07.011>
- Guedes-Alonso, R., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2017). Determination of steroid hormones in fish tissues by microwave-assisted extraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 237, 1012-1020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.065>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>
- Henrique, D. C., Quintela, D. U., Ide, A. H., Duarte, J. L. S., & Meili, L. (2019). AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE DO USO DE CONCHAS DE *Mytella falcata* NA ADSORÇÃO DO HORMÔNIO 17α -METILTESTOSTERONA.
- Henrique, D. C., Quitela, D. U., Ide, A. H., Lins, P. V. S., Perazzini, M. T. B., Perazzini, H., . . . Meili, L. (2021). Mollusk shells as adsorbent for removal of endocrine disruptor in different water matrix. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105704. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105704>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Honorato, A. C., Machado, J. M., Celante, G., Borges, W. G. P., Dragunski, D. C., & Caetano, J. (2015). Biosorption of methylene blue using agro-industrial residues [Article]. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19(7), 705-710. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p705-710>
- Howard, E. E. (2019). Integrated Role of Intramuscular Inflammation, Dietary Protein, and Testosterone Supplementation in the Regulation of Skeletal Muscle Mass during Muscle Wasting Conditions.

- Hua, Q. Z., Chen, C. B., Tel Zur, N., Wang, H. C., Wu, J. Y., Chen, J. Y., . . . Qin, Y. H. (2018). Metabolomic characterization of pitaya fruit from three red-skinned cultivars with different pulp colors. *Plant Physiology and Biochemistry*, 126, 117-125. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.02.027>
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G., & Kazemian, H. (2018). Insights into the S-shaped sorption isotherms and their dimensionless forms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 272, 166-176. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.026>
- Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 279-285.
- Jaffar, M. M., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2020). Pyrolysis-catalytic hydrogenation of cellulose-hemicellulose-lignin and biomass agricultural wastes for synthetic natural gas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145, 104753. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104753>
- James, R., & Sampath, K. (2006). Effect of dietary administration of methyltestosterone on the growth and sex reversal of two ornamental fish species. *Indian J. Fish*, 53(3), 283-290.
- Jasper, E. E., Ajibola, V. O., & Onwuka, J. C. (2020). Nonlinear regression analysis of the sorption of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions onto an agro-waste derived activated carbon. *Applied Water Science*, 10(6), 132. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01218-y>
- Jawad, A. H., Kadhum, A. M., & Ngoh, Y. S. (2018). Applicability of dragon fruit (*Hylocereus polyrhizus*) peels as low-cost biosorbent for adsorption of methylene blue from aqueous solution: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies [10.5004/dwt.2018.21976]. *Desalin. Water Treat.*, 109, 231-240. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21976>
- Jin, S., Yue, D., Fu, H., Jiang, S., Xiong, Y., Qiao, H., . . . Wu, Y. (2022). Effects of dietary supplementation with 17 β -estradiol and 17 α -methyltestosterone on growth performance and gonadal development of the juvenile oriental river prawn (*Macrobrachium nipponense*). *Aquaculture Reports*, 23, 101042. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2022.101042>
- Jones, R. N., & Herling, F. (1954). CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES IN THE INFRARED SPECTRA OF STEROIDS¹. *The Journal of Organic Chemistry*, 19(8), 1252-1268.
- Jones, R. N., Katzenellenbogen, E., & Dobriner, K. (1953). The infrared absorption spectra of the steroid sapogenins. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 158-166.
- Karić, N., Maia, A. S., Teodorović, A., Atanasova, N., Langergraber, G., Crini, G., . . . Đolić, M. (2022). Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in)organic pollutants in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100239. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100239>
- Karsli, Z., Aral, O., & Yeşilayer, N. (2016). The effects of different proportions of the 17 β -estradiol and 17 α -methyltestosterone on growth, sex reversal and skin colouration of the electric blue hap (*S. cianochromis ahli T rewavas, 1935*). *Aquaculture Research*, 47(2), 640-648.
- Karsli, Z., Şahin, D., Öz, M., Öz, Ü., & Aral, O. (2022). The Effect of Dietary Supplementation of 17 α -Methyltestosterone and 17 β -Estradiol Hormones on Growth, Sex Conversion and Reproduction in Electric Yellow Cichlid (*Labidochromis caeruleus*). *Pakistan Journal of Zoology*, 54(1), 213.
- Karthik, R., Muthezhilan, R., Jaffar Hussain, A., Ramalingam, K., & Rekha, V. (2016). Effective removal of Methylene Blue dye from water using three different low-cost adsorbents [Article].

- Desalination and Water Treatment*, 57(23), 10626-10631.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1039598>
- Khadir, A., Negarestani, M., & Ghiasinejad, H. (2020). Low-cost sisal fibers/polypyrrole/polyaniline biosorbent for sequestration of reactive orange 5 from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103956.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103956>
- Kumar, H., Bhardwaj, K., Sharma, R., Nepovimova, E., Kuča, K., Dhanjal, D. S., . . . Kumar, D. (2020). Fruit and Vegetable Peels: Utilization of High Value Horticultural Waste in Novel Industrial Applications. *Molecules*, 25(12), 2812.
- Kumar, R., Sharma, R. K., & Singh, A. P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents-Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications-A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62-93.
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Langmuir, I. (1916). THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Lim, L. B. L., Priyantha, N., Latip, S. A. A., Lu, Y. C., & Mahadi, A. H. (2020). Converting *Hylocereus undatus* (white dragon fruit) peel waste into a useful potential adsorbent for the removal of toxic Congo red dye. *Desalination and Water Treatment*, 185, 307-317.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25390>
- Lima, D. R. S., Tonucci, M. C., Libânio, M., & Aquino, S. F. d. (2017). Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção [Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in Brazilian waters: occurrence and removal techniques]. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 22(6), 1043-1054. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522017165207>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., . . . Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment*, 473, 619-641.
- Mahmood-ul-Hassan, M., Suthar, V., Rafique, E., Ahmad, R., & Yasin, M. (2015). Kinetics of cadmium, chromium, and lead sorption onto chemically modified sugarcane bagasse and wheat straw. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7), 470.
<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4692-2>
- Mallampati, R., Xuanjun, L., Adin, A., & Valiyaveetil, S. (2015). Fruit Peels as Efficient Renewable Adsorbents for Removal of Dissolved Heavy Metals and Dyes from Water [10.1021/acssuschemeng.5b00207]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3(6), 1117-1124.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00207>
- Md Salim, R., Asik, J., & Sarjadi, M. S. (2021). Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark. *Wood Science and Technology*, 55(2), 295-313.
- Michalak, I., Chojnacka, K., & Witek-Krowiak, A. (2013). State of the art for the biosorption process—a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 170(6), 1389-1416.
- Mimura, A. M. S., Vieira, T. V. d. A., Martelli, P. B., & Gorgulho, H. d. F. (2010). Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . *Química Nova*, 33, 1279-1284.
- Mohtar, S. S., Busu, T. N. Z. T. M., Noor, A. M. M., Shaari, N., Yusoff, N. A., Bustam, M. A., . . . Mat, H. B. (2015). Extraction and characterization of lignin from oil palm biomass via ionic liquid dissolution and non-toxic aluminium potassium sulfate dodecahydrate precipitation processes. *Bioresource technology*, 192, 212-218.

- Moussout, H., Ahlafi, H., Aazza, M., & Maghat, H. (2018). Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. *Karbala International Journal of Modern Science*, 4(2), 244-254. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>
- Nagaraju, M., & Devi, G. S. Impact of 17 α -Methyl testosterone on growth performance of *Tilapia mossambica*.
- Nagaraju, M., & Devi, G. S. (2019). Impact of 17 α -Methyl testosterone on growth performance of *Tilapia mossambica*. *The American Journal of Science and Medical Research*, 5(1), 1-5.
- Nascimento, R. F. d., Lima, A. C. A. d., Vidal, C. B., Melo, D. d. Q., & Raulino, G. S. C. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. (F. I. Universitária, Ed.).
- Nasrullah, A., Saad, B., Bhat, A. H., Khan, A. S., Danish, M., Isa, M. H., & Naeem, A. (2019). Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1190-1200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094>
- Neves, D. B. J., Talhavini, M., Braga, J. W. B., Zacca, J. J., & Caldas, E. D. (2017). Detection of counterfeit Durateston® using Fourier transform infrared spectroscopy and partial least squares-discriminant analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28, 1288-1296.
- Nguyen, C., & Do, D. D. (2001). The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39(9), 1327-1336. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7)
- Niemuth, N. J., Jordan, R., Crago, J., Blanksma, C., Johnson, R., & Klaper, R. D. (2015). METFORMIN EXPOSURE AT ENVIRONMENTALLY RELEVANT CONCENTRATIONS CAUSES POTENTIAL ENDOCRINE DISRUPTION IN ADULT MALE FISH. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34(2), 291-296. <https://doi.org/10.1002/etc.2793>
- Niemuth, N. J., & Klaper, R. D. (2015). Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere*, 135, 38-45.
- N'diaye, A. D., & Kankou, M. S. A. (2020). Modeling of adsorption isotherms of pharmaceutical products onto various adsorbents: A short review. *J. Mater. Environ. Sci*, 11(8), 1264-1276.
- Oliveira, L. H. d. (2015). Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes funcionalizados.
- Ong, S. K., Chotisukarn, P., & Limpiyakorn, T. (2012). Sorption of 17 α -Methyltestosterone onto Soils and Sediment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(7), 3869-3875. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1155-z>
- Oyelude, E. O., Frimpong, F., & Dawson, D. (2015). Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash. *J Mater Environ Sci*, 6(4), 1126-1136.
- Patel, N., Khan, M. Z. A., Shahane, S., Rai, D., Chauhan, D., Kant, C., & Chaudhary, V. K. (2020). Emerging Pollutants in Aquatic Environment: Source, Effect, and Challenges in Biomonitoring and Bioremediation- A Review. *Pollution*, 6(1), 99-113. <https://doi.org/10.22059/poll.2019.285116.646>
- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., de Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017). Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, & H. E. Reynel-Ávila (Eds.), *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 19-51). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1_2
- Pontelli, R. C. N., Nunes, A. A., & Oliveira, S. V. W. B. d. (2016). Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade?

- [Impact on human health of endocrine disruptors present in environmental water bodies: is there an association with obesity?]. *Ciência & Saúde Coletiva*, 21(3), 753-766. <https://doi.org/10.1590/1413-81232015213.25212015>
- Priyantha, N., Lim, L. B. L., & Dahri, M. K. (2015). Dragon fruit skin as a potential biosorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Int. Food Res. J.*, 22(5), 2141-2148.
- Raganati, F., Alfe, M., Gargiulo, V., Chirone, R., & Ammendola, P. (2019). Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO₂ adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 372, 526-535. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.165>
- Rahman, M. R., Hamdan, S., Lai, J. C. H., Jawaid, M., & Yusof, F. (2017). Physico-mechanical, thermal and morphological properties of furfuryl alcohol/2-ethylhexyl methacrylate/halloysite nanoclay wood polymer nanocomposites (WPNCs). *Heliyon*, 3(7), e00342. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00342>
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri Nandagopal, M. S., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 398-414. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>
- Rasli, S., Ahmad, I., Lazim, A. M., & Hamzah, A. (2017). Extraction and characterization of cellulose from agricultural residue-oil palm fronds. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 21(5), 1065-1073.
- Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, 116995. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116995>
- Redlich, O., & Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of physical chemistry*, 63(6), 1024-1024.
- Rego, F., Soares Dias, A. P., Casquilho, M., Rosa, F. C., & Rodrigues, A. (2019). Fast determination of lignocellulosic composition of poplar biomass by thermogravimetry. *Biomass and Bioenergy*, 122, 375-380. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.037>
- Rocha, M., Aguiar, F., & Ramos, H. (2014). O uso de esteroides androgénicos anabolizantes e outros suplementos ergogénicos—uma epidemia silenciosa. *Revista Portuguesa de Endocrinologia, Diabetes e Metabolismo*, 9(2), 98-105.
- Rodrigues, A. E., & Silva, C. M. (2016). What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? *Chemical Engineering Journal*, 306, 1138-1142. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787-799.
- Saleh, H. A. M., Mantasha, I., Qasem, K. M. A., Shahid, M., Akhtar, M. N., AlDamen, M. A., & Ahmad, M. (2020). A two dimensional Co (II) metal-organic framework with bey topology for excellent dye adsorption and separation: Exploring kinetics and mechanism of adsorption. *Inorganica Chimica Acta*, 512, 119900.
- Sanz-Santos, E., Álvarez-Torrellas, S., Ceballos, L., Larriba, M., Águeda, V. I., & García, J. (2021). Application of Sludge-Based Activated Carbons for the Effective Adsorption of Neonicotinoid Pesticides. *Applied Sciences*, 11(7), 3087.
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Varjani, S., Karishma, S., Jeevanantham, S., & Yaashikaa, P. R. (2021). Effective removal of Cr(VI) ions from synthetic solution using mixed biomasses: Kinetic,

- equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Water Process Engineering*, 40, Article 101905. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101905>
- Saravanan, A., Kumar, P. S., Vo, D. V. N., Swetha, S., Ngueagni, P. T., Karishma, S., . . . Yaashikaa, P. R. (2021). Ultrasonic assisted agro waste biomass for rapid removal of Cd(II) ions from aquatic environment: Mechanism and modelling analysis. *Chemosphere*, 271, Article 129484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129484>
- Savaris, D. L., Matos, R. d., & Lindino, C. A. (2018). Degradation of 17 α -methyltestosterone by hydroxyapatite catalyst. *Revista Ambiente & Água*, 13.
- Schmidt, T. C. (2018). Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(17), 3933-3941. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1015-9>
- Semerjian, L. (2010). Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 236-242. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.074>
- Senthil Kumar, P., Janet Joshiba, G., Femina, C. C., Varshini, P., Priyadharshini, S., Arun Karthick, M. S., & Jothirani, R. (2019). A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater [Article]. *Desalination and Water Treatment*, 172, 395-416. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24613>
- Severino, H. G. d. S., Pinto, C. B. D., Spigolon, A. L. D., Mello, C. S. B. d., Silva, T. F. d., & Leal, K. Z. (2021). Evaluation of the chemical composition and structure of asphaltenes from three offshore brazilian biodegraded heavy oils. *Química Nova*, 44, 391-401.
- Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254-263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Sims, R. A., Harmer, S. L., & Quinton, J. S. (2019). The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. *Polymers*, 11(3), 410.
- Singh, R., & Bhatia, R. (2020). Experimental and modeling process optimization of lead adsorption on magnetite nanoparticles via isothermal, kinetics, and thermodynamic studies. *ACS omega*, 5(19), 10826-10837.
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The journal of chemical physics*, 16(5), 490-495.
- Sohn, S., & Kim, D. (2005). Modification of Langmuir isotherm in solution systems—definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere*, 58(1), 115-123. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.091>
- Srinivasan, A., & Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of environmental management*, 91(10), 1915-1929.
- Stavrinou, A., Aggelopoulos, C. A., & Tsakiroglou, C. D. (2018). Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 6958-6970. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.063>
- Takam, B., Tarkwa, J. B., Acayanka, E., Nzali, S., Chesseu, D. M., Kamgang, G. Y., & Laminsi, S. (2020). Insight into the removal process mechanism of pharmaceutical compounds and dyes on plasma-modified biomass: the key role of adsorbate specificity [Article]. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(16), 20500-20515. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08536-3>
- Tang, J., Zhang, Y.-F., Liu, Y., Li, Y., & Hu, H. (2020). Efficient ion-enhanced adsorption of congo red on polyacrolein from aqueous solution: Experiments, characterization and mechanism

- studies. *Separation and Purification Technology*, 252, 117445. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117445>
- Thakur, V., Sharma, E., Guleria, A., Sangar, S., & Singh, K. (2020). Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption. *Materials Today: Proceedings*, 32, 608-619. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.756>
- Uddin, M. T., Rahman, M. A., Rukanuzzaman, M., & Islam, M. A. (2017). A potential low cost adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 7(6), 2831-2842. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0542-4>
- Venkata Subbaiah, M., Wen, H.-Y., Gollakota, A. R. K., Wen, J.-C., Shu, C.-M., Lin, K.-Y. A., . . . Wen, J.-H. (2022). Carboxylate-functionalized dragon fruit peel powder as an effective adsorbent for the removal of Rhodamine B (cationic dye) from aqueous solution: adsorption behavior and mechanism. *International Journal of Phytoremediation*, 1-15. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2064817>
- Wanassi, B., Ben Hariz, I., Ghimbeu, C. M., Vaulot, C., Ben Hassen, M., & Jeguirim, M. (2017). Carbonaceous adsorbents derived from textile cotton waste for the removal of Alizarin S dye from aqueous effluent: kinetic and equilibrium studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(11), 10041-10055. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8410-1>
- Wang, J., & Guo, X. (2020a). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, J., & Guo, X. (2020b). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*, 390, 122156.
- Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- Wilkinson, J., Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S., & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, 231, 954-970. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
- Wong, S., Ghafar, N. A., Ngadi, N., Razmi, F. A., Inuwa, I. M., Mat, R., & Amin, N. A. S. (2020). Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Scientific reports*, 10(1), 1-13.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H., & McKay, G. (2008). Effect of temperature, particle size and percentage deacetylation on the adsorption of acid dyes on chitosan. *Adsorption*, 14(1), 11-20.
- Xiao, F., & Pignatello, J. J. (2014). Effect of adsorption nonlinearity on the pH-adsorption profile of ionizable organic compounds. *Langmuir*, 30(8), 1994-2001.
- Zaheer, Z., Aisha, A. L. A., & Aazam, E. S. (2019). Adsorption of methyl red on biogenic Ag@ Fe nanocomposite adsorbent: Isotherms, kinetics and mechanisms. *Journal of Molecular Liquids*, 283, 287-298.
- Zhang, Y. Q., Guo, S. S., & Sun, Q. (2021). Research progress on lyophilization for pretreatment of emerging organic contaminants in environmental samples. *Chinese Journal of Chromatography*, 39(8), 827-834. <https://doi.org/10.3724/sp.j.1123.2021.02034>
- Zhong, M., Yin, P., & Zhao, L. (2017). Nonylphenol and octylphenol in riverine waters and surface sediments of the Pearl River Estuaries, South China: occurrence, ecological and human health risks. *Water Science and Technology: Water Supply*, 17(4), 1070-1079.

- Zhou, X. (2020). Correction to the calculation of Polanyi potential from Dubinin-Rudushkevich equation. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121101>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352-365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>
- Üner, O., & Bayrak, Y. (2018). The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 268, 225-234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.037>