



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Carolina dos Santos Cardoso

**Estudos de equilíbrio de adsorção de cinco contaminantes emergentes
utilizando quitosana, quitosana modificada com vanilina e sabugo de milho**

Florianópolis
2019

Carolina dos Santos Cardoso

**Estudos de equilíbrio de adsorção de cinco contaminantes emergentes
utilizando quitosana, quitosana modificada com vanilina e sabugo de milho**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em Química na área
de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Vitali.

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cardoso, Carolina

Estudos de equilíbrio de adsorção de cinco contaminantes emergentes utilizando quitosana, quitosana modificada com vanilina e sabugo de milho / Carolina Cardoso ; orientador, Luciano Vitali, 2019.

76 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Contaminantes emergentes. 3. Adsorção. 4. Quitosana. 5. Sabugo de milho. I. Vitali, Luciano . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III. Título.

Carolina dos Santos Cardoso

**Estudos de equilíbrio de adsorção de cinco contaminantes emergentes
utilizando quitosana, quitosana modificada com vanilina e sabugo de milho**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Gabrieli Bernardi, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Rodrigo Barcellos Hoff, Dr.
MAPA-SLAV/SJ

Prof. Luiz Augusto S. Madureira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em química.

Prof. Marcus Mandolesi Sá, Dr.
Coordenador(a) do Programa

Prof. Luciano Vitali, Dr.
Orientador(a)

Florianópolis, 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças para realizar esse trabalho.

À minha família por todo amor e suporte.

À Luiza por todo amor, carinho e apoio.

Ao professor Luciano Vitali pela amizade, por todos seus ensinamentos, pela paciência e por sempre estar disponível a me ajudar.

À Natalia Caon, por ter feito as análises de TGA.

Ao Heitor por ter realizado a análise de BET.

À Mayara pela amizade e por ter realizado as análises de Infra-Vermelho.

À Amanda e ao Carlos pelos ensinamentos no início do trabalho.

A todos meus amigos que acompanharam de perto a essa etapa da minha vida, em especial a Marina e a Cecília.

Aos amigos Labequianos, que com a amizade e convivência de vocês foi muito mais fácil finalizar esse trabalho. Em especial a Ana, Mayara, Guilherme, Kheyti, Riani, Samantha e Victor Rodrigues por sempre me ouvirem e me colocarem pra cima nos momentos difíceis e por estarem sempre disponíveis para tirar minhas dúvidas.

Ao professor Gustavo Micke pela amizade e por suas contribuições e ideias.

À banca, a Dr.^a Gabrieli Bernardi, ao professor Dr. Luiz Madureira e ao Dr. Rodrigo Barcellos Hoff por se disponibilizarem a ler e contribuir para esse trabalho.

Ao Jadir Carminatti, Henrique e a Andrezza Rozar da coordenação da pós graduação em química pelos auxílios prestados.

À UFSC, ao programa de Pós-graduação em Química, à CAPES e ao INCT.

Por fim, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

RESUMO

Os contaminantes emergentes (CEs) são compostos que tem sido muito estudados recentemente devido aos danos que eles podem causar ao meio ambiente, principalmente ao meio aquático. A principal fonte desses contaminantes são efluentes domésticos e não há uma etapa específica durante o tratamento de esgoto ou até mesmo do tratamento de água que remova os CEs de forma eficiente. Por isso é importante avaliar alternativas para remover esses compostos da água. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi estudar o potencial de três biossorventes, quitosana (QTS), quitosana modificada com vanilina (QTS-MOD) e sabugo de milho (SB), para remoção de cinco CEs (isoniazida, cortisol, bisfenol A, 17 α -etinilestradiol e triclosan) por processo de adsorção. A caracterização estrutural dos biossorventes envolveu análises de infra-vermelho, termogravimetria, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A avaliação das características adsorptivas dos biossorventes frente aos cinco CEs foi realizada em meio aquoso avaliando efeito do pH, atividade, cinética e isoterma de adsorção. Todas as análises quantitativas dos CEs nos ensaios de adsorção foram realizadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de arranjo de diodos na região do UV-Vis. O efeito do pH na adsorção dos contaminantes foi avaliado na faixa de pH de 5 a 10 e revelou que a adsorção é melhor em tampão 8 para a QTS-MOD e tampão 9 para QTS e SB. A avaliação da atividade revelou que na faixa de concentração de sal estudada, 0,0 a 1,0 mol L $^{-1}$, a melhor condição de adsorção ocorreu com 0,7 mol L $^{-1}$ de cloreto de sódio. Os estudos cinéticos de adsorção evidenciaram que o equilíbrio é alcançado rapidamente para a maioria dos CEs e o melhor ajuste de modelo cinético testado foi o modelo de pseudo segunda-ordem para todos os casos estudados. Os dados obtidos pelas isotermas de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de isoterma linear em que a constante de distribuição (K_D) apresentou os maiores valores para o 17 α -etinilestradiol e para o triclosan. Por fim, os resultados indicam que os biossorventes apresentam potencial para remoção dos CEs testados, sendo uma alternativa interessante devido à facilidade de obtenção e abundância desses materiais adsorventes.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; Adsorção; Quitosana modificada; Vanilina; Sabugo de milho.

ABSTRACT

Over the past few years emerging contaminants (ECs) have been deeply studied because of the several damages they can cause to the environment, especially water bodies. Domestic effluents are one of the main sources and along sewage and even water treatment and there is no specific step during sewage treatment or even water treatment that removes the ECs efficiently. Therefore, it is important to evaluate alternatives to get rid of these compounds from water. Thus, the goal of this work was to study the potential of three biosorbents, chitosan (CTS), vanillin-modified chitosan (CTSV) and corn cob (CC), for the removal of five ECs (isoniazid, cortisol, bisphenol A, 17 α -ethinylestradiol and triclosan), by adsorption process. Biosorbents structural characterization was achieved by infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry (TG), hydrogen magnetic nuclear resonance (RMN ^1H) and Brunauer-Emmett-Teller (BET). Biosorbents adsorptive performances for the five ECs was carried out in aqueous media and it was evaluated pH effect, activity, kinetic and adsorption isotherms. All quantitative analysis for ECs in the adsorption assays was done by High Performance Liquid Chromatography with diode array detector in the UV-Vis region. The pH effect in the adsorption of the contaminants was evaluated in a range of 5 to 10 and better results were found in buffers with pH 8 and 9 for CTVS and CTS, CC, respectively. The studied salt concentrations ranged from 0,0 to 1,0 mol L $^{-1}$ and activity evaluation indicated better adsorption condition in 0,7 mol L $^{-1}$ of NaCl. Adsorption kinetics studies pointed to a equilibrium condition that was reached quickly for the most of the CEs. The tested kinetic model which best fitted the results was the pseudo second order for all of the situations studied. The linear isotherm model was adequate for the adsorption isotherm data which showed biggest distribution constant (K_D) values for 17 α -ethinylestradiol and triclosan. At last, the results indicated that biosorbents presented good removal efficiency for the tested ECs, being an interesting alternative, due to the easiness of obtaining and abundance of these adsorbent materials.

Keywords: emerging contaminants; adsorption; chitosan-modified; corn cob.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de C_t/C_o (concentração do adsorbato no tempo t sobre a concentração inicial de adsorbato) em função do tempo (min).....	25
Figura 2. Ilustração dos gráficos de equilíbrio de adsorção conforme os modelos de Langmuir e Linear (MCKAY, 1996).	27
Figura 3. Esquema da preparação da quitosana pela quitina.....	29
Figura 4. Estrutura da Vanilina (modificador da QTS para adsorção dos CEs).....	30
Figura 5. Estrutura da celulose.....	31
Figura 6. Foto do sistema reacional da síntese da QTS-MOD. Legenda: 1 Suporte Universal, 2 - Garra, 3 - Condensador, 4 - Balão de fundo redondo 250 mL de três bocas, 5 - Banho termostatizado, 6 - Agitador Magnético 7 - Termômetro.....	37
Figura 7. Parte externa e interna do SB.....	38
Figura 8. Representação da reação da síntese da QTS-MOD, ocorrida entre a QTS e a Vanilina.	40
Figura 9. Imagens dos biossorventes: a) QTS b) QTS-MOD secos.....	41
Figura 10. Microscopia óptica dos biossorventes com aproximação de 1,5 vezes. (a) QTS, (b) QTS-MOD e (c) SB.	41
Figura 11. Espectros de Infravermelho dos adsorventes (a) QTS e QTS-MOD e (b) SB.....	43
Figura 12. Espectro de RMN ^1H da amostra QTS-MOD.....	44
Figura 13. Curva termogravimétrica (DTG): a) QTS e QTS-MOD e b) SB.....	45
Figura 14. Cromatograma de solução padrão 50 mg L^{-1} dos cinco analitos e seus respectivos espectros de UV. 1 - ISN, 2 - COR, 3 - BFA, 4 - EET e 5 - TCS. Condições de separação descrita em 4.3, detecção: 230 nm.....	47
Figura 15 - Quantidade adsorvida (q) de 1 mg g^{-1} de ISN (-■-), COR (-●-), BPA (-▲-), EET (-▼-) e TCS (-◆-) em diferentes pH, usando 30 mg de adsorvente, 24 horas de contato agitação 80 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pelas a) QTS, b) QTS-MOD c) SB d) Quantidade adsorvida (q) média geométrica.....	53
Figura 16. Diagrama de distribuição de cargas dos CEs. Dados: TCS, $pK_a = 7,9$; BFA, $pK_a = 9,6$; ISN, $pK_a = 1,8$	54
Figura 17 - Quantidade adsorvida (q) de mg g^{-1} de ISN (-■-), COR (-●-), BPA (-▲-), EET (-▼-) e TCS (-◆-) em função da atividade usando NaCl em diferentes concentrações, usando 30 mg de adsorvente, durante 24 horas sob agitação 80 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pelas a) QTS, b) QTS-MOD c) SB d) Quantidade adsorvida (q) média geométrica.....	56
Figura 18. Variação da concentração (C_t/C_o) de Isoniazida de ISN (-■-), COR (-●-), BPA (-▲-), EET (-▼-) e TCS (-◆-) em função do tempo a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, usando 300 mg de adsorvente, 100 mL de solução de 5 mg L^{-1} dos contaminantes e velocidade de agitação de 400 rpm. O pH e a atividade para cinética de adsorção da QTS e do SB foi 9 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente e para QTS-MOD foi 8 e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de alguns contaminantes emergentes de acordo com a classe e a representação química de sua estrutura (GOGOI et al., 2018; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).	18
Tabela 2. Valores de <i>pka</i> e log <i>P</i> para os CEs selecionados nesse estudo.	20
Tabela 3. Modelos cinéticos mais usados para descrever fenômenos de adsorção (VITALI et al., 2006; WU, 2001).	26
Tabela 4. Alguns modelos de isotermas usados para descrever processos de adsorção (SÁ et al., 2017; VITALI et al., 2006; MCKAY, 1996).	27
Tabela 5. Parâmetros termogravimétricos de degradação térmica da QTS, QTS-MOD e SB.	45
Tabela 6. Dados relativos à conformidade do sistema obtidos de uma injeção de 3 mg L ⁻¹ de ISN, COR, BFA, EET e TCS.	48
Tabela 7. Resultados da linearidade das curvas de calibração em tampão 8 das soluções padrão de ISN, COR, BFA, EET e TCS.	49
Tabela 8. Resultados da linearidade das curvas de calibração em tampão 9 das soluções padrão de ISN, COR, BFA, EET e TCS.	49
Tabela 9. Dados de precisão intra e inter-dia, avaliado em três níveis de concentração de soluções padrões da mistura de ISN, COR, BFA, EET e TCS.	50
Tabela 10. Dados de precisão instrumental com 10 injeções consecutivas de solução padrão 3 mg L ⁻¹ de ISN, COR, BFA, EET e TCS.	51
Tabela 11. Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) encontrados através da relação sinal/ruído dos cromatogramas das separações dos analitos de ISN, COR, BFA, EET e TCS.	52
Tabela 12 - Coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pela QTS.	60
Tabela 13 - Coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pela QTS-MOD	60
Tabela 14 - Coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pelo SB.	60
Tabela 15. Equações lineares do modelo de pseudo segunda-ordem da ISN, COR, BFA, EET e TCS para QTS, QTS-MOD e SB.	61
Tabela 16. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de ISN, COR, BFA, EET e TCS pelos bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB.	62
Tabela 17. Equações lineares e os respectivos coeficientes de correlação para a adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pelos bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB.	63
Tabela 18. Valores das constantes de distribuição da ISN, COR, BFA, EET e TCS para os bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB.	64
Tabela 19. Tabela de estudos de remoção de contaminantes por meio de adsorção.	65

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACN - Acetonitrila

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BFA - Bisfenol A

COR - Cortisol

CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência

DAD - Detector de arranjo de diodos (do inglês “*diode array detector*”)

EET - 17 α -etinilestradiol

IV - Infra-vermelho

ISN - Isoniazida

LD - Limite de detecção

LQ - Limite de quantificação

QTS - Quitosana

QTS-MOD - Quitosana modificada por vanilina

RPM - Rotações por minuto

R² - coeficiente de determinação

RMN - Ressonância magnética Nuclear

SB - Sabugo de milho

TGA - Termogravimetria

TCS - Triclosan

C_e - Concentração no equilíbrio

t - tempo

K_D - constante de distribuição

K_{ads} - constante de equilíbrio de adsorção

k_2 - constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem

k - constante de difusão intrapartícula

k_1 - constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem

q_m - quantidade máxima de adsorção

q_t - quantidade adsorvida

q_e - quantidade absorvida no equilíbrio

q - quantidade absorvida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1.1	Contaminantes emergentes	17
2.2	Sistemas de tratamento de água e esgoto brasileiro	22
2.2.1	Adsorção	23
2.2.2	Isotermas e cinéticas de adsorção	24
2.2.2.1	Biossorção	28
2.2.3	Remoção de contaminantes emergentes usando biossorventes	28
3	OBJETIVOS	32
3.1	OBJETIVO GERAL.....	32
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	33
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	33
4.3	DETERMINAÇÃO DOS CE _s POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA	35
4.4	PARÂMETRO ANALÍTICO DE MÉRITO	35
4.4.1	Conformidade do sistema	35
4.4.2	Linearidade	35
4.4.3	Limites de quantificação e detecção	36
4.4.4	Precisão	36
4.5	METODOLOGIAS DE PREPARO DOS BIOSSORVENTES.....	36
4.5.1	Modificação da quitosana com vanilina	36
4.5.2	Preparação do sabugo de milho	37
4.6	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	38
4.6.1	Dependência do pH na adsorção	38
4.6.2	Estudo do efeito da adição de sal na adsorção	38
4.6.3	Cinéticas de adsorção	39
4.6.4	Isotermas de adsorção	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	PREPARO DA QUITOSANA MODIFICADA COM VANILINA.....	40
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	41
5.2.1	Análise Morfológica	41
5.2.2	Área superficial dos biossorventes	42
5.2.3	Análise de infravermelho	42
5.2.4	Ressonância Magnética Nuclear da QTS-MOD	43
5.2.5	Análise termogravimétrica	44

5.3	MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DOS CES	46
5.3.1	Separação cromatográfica dos analitos	46
5.3.2	Conformidade do sistema	47
5.3.3	Linearidade	48
5.3.4	Precisão	50
5.3.5	Limites de Detecção e Quantificação	51
5.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES PELOS BIOSSORVENTES QTS, QTS-MOD e SB	52
5.4.1	Dependência do pH na adsorção	52
5.4.2	Estudo do efeito da adição de sal	55
5.4.3	Cinéticas de adsorção	57
5.4.4	Isotermas de Adsorção	62
5.4.5	Comparação com outros adsorventes	64
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	68
7	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ciclo da água por compostos considerados contaminantes emergentes (CEs) se caracteriza como um problema nos dias atuais por conta dos efeitos nocivos que esses compostos podem provocar aos recursos hídricos e à saúde humana. Os CEs podem estar presentes em redes de esgoto que não possuem tratamento para esses tipos de compostos. Uma vez lançados no meio ambiente, os CEs podem ser metabolizados pelos seres vivos atuando como desreguladores endócrinos e causarão desordens em várias esferas do meio ambiente. Há muitos estudos que relatam os problemas que esses compostos podem causar, mas ainda assim é pouco notório o que vem sendo feito por órgãos governamentais para resolver esse problema ambiental.

Com o intuito de sugerir uma aplicação diferencial e possivelmente atribuir valor agregado a esses materiais naturais, levando em consideração a problemática apontada no trabalho, um bom material bioissorvente é a quitosana (QTS). Esse material possui grande disponibilidade na natureza e pode também ser utilizado com bioissorvente para remover os CEs. Além disso, a QTS pode ser modificada estruturalmente de diferentes maneiras com objetivos distintos. Considerando as características estruturais variadas dos CEs, a inserção de grupos funcionais na quitosana permitiria uma interação maior com esses compostos e conseqüentemente sua remoção da água seria interessante. Nesse sentido a vanilina, um composto aromático de origem natural, atóxico e presente em diversos alimentos e bebidas, tem potencial para formar um novo bioissorvente a base de quitosana modificada (QTS-MOD). Outro bioissorvente que é relativamente abundante por ser um resíduo de atividade agrícola é o sabugo de milho (SB). Esse material é constituído principalmente de celulose e lignina que são compostos que possuem em suas estruturas grupos hidroxilas que podem contribuir para uma remoção efetiva dos CEs. Diante do exposto, o presente trabalho trata da avaliação das propriedades adsorptivas de três bioissorventes, QTS, QTS-MOD e SB, em termos de efeito do pH, atividade, cinética de adsorção e isothermas de adsorção dos CEs pelos bioissorventes, o que permitirá determinar a melhor condição de adsorção e avaliar a capacidade de adsorção dos bioissorventes para uma futura aplicação em sistemas de filtração de água para a remoção dos CEs.

Baseado no que foi descrito a motivação do presente trabalho foi propor uma alternativa para remover esses contaminantes da água. Essa remoção pode se dar por meio da adsorção, ou mais especificamente, por meio da biossorção.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1.1 Contaminantes emergentes

A água é um constituinte importante para o ecossistema na Terra e um componente essencial para vida. Entretanto, devido ao crescimento populacional nas áreas urbanas a demanda de água tem aumentado a cada dia. Além disso, o desenvolvimento das indústrias químicas, cosméticas e farmacêuticas levou à produção de vários compostos que são consumidos e eliminados diariamente por milhões de pessoas em todo o mundo. Entre os principais compostos estão hormônios, antibióticos, desreguladores endócrinos, plastificantes, anti-inflamatórios, beta-bloqueadores, pesticidas, surfactantes, produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; BASHEER, 2018; HALMA-LEMEILLE; GOMEZ, 2016; BAYEN et al., 2013).

Esses compostos são denominados atualmente pela comunidade científica como contaminantes emergentes (CEs). A qualidade dos recursos hídricos está cada vez mais se deteriorando devido à presença desses compostos que muitas vezes são eliminados no ciclo da água e provocam impactos nocivos ao meio aquático e a saúde humana (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; BASHEER, 2018).

Os CEs que são frequentemente investigados incluem compostos endógenos como o 17- β -estradiol, estrona e estriol e também sintéticos como o 17 α -etinilestradiol, alquilfenóis, clorofenóis, como o triclosan e o metiltriclosan, o bisfenol A e diversos outros CEs que são encontrados geralmente em efluentes urbanos por conta do seu uso generalizado. Outra classe de CEs que é comumente encontrada no meio aquático, pelo mesmo motivo, são compostos farmacologicamente ativos (do inglês "*Pharmaceutically Active Compounds*"), dentre eles estão a penicilina, paracetamol e a isoniazida (GOGOI et al., 2018; HALMA-LEMEILLE; GOMEZ, 2016; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015; BAYEN et al., 2013). Na Tabela 1 se encontram alguns desses contaminantes e a representação de sua estrutura (GOGOI et al., 2018; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

Tabela 1. Exemplos de alguns contaminantes emergentes de acordo com a classe e a representação química de sua estrutura (GOGOI et al., 2018; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

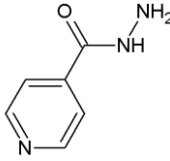
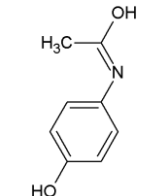
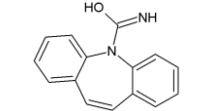
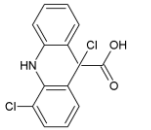
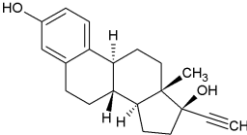
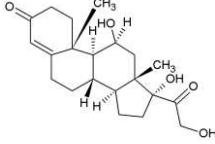
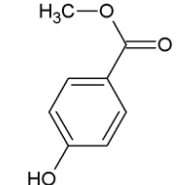
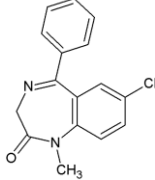
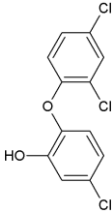
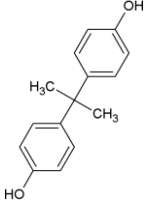
Classe	Estrutura química do contaminante
Antibiótico	 Isoniazida
Analgésico	 Paracetamol
Antiepiléptico	 Carbamazepina
Anti-inflamatório	 Diclofenaco
Hormônio	 17α-etinilestradiol

Tabela 1. *Continuação.*

Classe	Estrutura química do contaminante
Hormônio	 <p data-bbox="986 551 1094 577">Cortisol</p>
Conservante	 <p data-bbox="943 813 1134 846">Metilparabeno</p>
Hipnótico	 <p data-bbox="970 1111 1102 1144">Diazepam</p>
Antibacteriano	 <p data-bbox="975 1402 1102 1429">Triclosan</p>
Plastificante	 <p data-bbox="970 1682 1110 1704">Bisfenol A</p>

Os CEs escolhidos para realizar esse trabalho foram a isoniazida (ISN), o cortisol (COR), também chamado de hidrocortisona, o bisfenol A (BFA), 17 α -etinilestradiol (EET) e o triclosan (TCS). Esses contaminantes são compostos representativos das classes de CEs, como antibióticos, desreguladores endócrinos e compostos farmacologicamente ativos e de higiene pessoal.

O uso excessivo de antibiótico na medicina humana e animal levaram ao acúmulo de bactérias, que é impulsionada pelas atividades humanas tornando-se uma ameaça à saúde pública (ALMAKKI et al., 2019; HUGHES, 2014). A ISN é um antibiótico utilizado no tratamento da tuberculose, que é uma doença curável, entretanto, é décima causa de morte e a maior causa de morte por um agente infeccioso (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2018; VILCHÈZE; JACOBS, 2019).

A hidrocortisona sintética é um análogo ao hormônio natural do COR que possui propriedades que possibilitam o seu uso como anti-inflamatório para o tratamento de doenças de pele como artrite e colite (BRYAN, 2019).

Os plastificantes são compostos que são utilizados na produção de diversos produtos como plásticos, embalagens, resinas epóxicas, telefones celulares entre muitos outros. O BPA é um dos plastificantes mais encontrados em águas superficiais (AMERICAN DENTAL ASSOCIATION, 2016; TESTAI, 2016; YAMAZAKI, 2015).

O EET é um hormônio sintético de alta potência estrogênica e é um dos principais componentes de contraceptivos orais. Por conta disso, os poluentes e seus derivados são introduzidos no meio ambiente através de águas residuais (SCALLA-BENUZZI et al., 2018; HOLLIDAY et al., 2015; DE WIT et al., 2010).

O TCS é um composto antibacteriano que é utilizado em vários produtos cosméticos, dispositivos médicos e produtos domésticos. A toxicidade desse composto tornou-se recentemente foco de diversas pesquisas (TABARI et al., 2019). Na Tabela 2 estão apresentados os valores de pka e $\log P$ dos cinco CEs.

Tabela 2. Valores de pka e $\log P$ para os CEs selecionados nesse estudo.

Contaminante	pka	$\log P$
ISN	1,80	- 0,70
COR	12,59	1,61
BFA	9,60	3,32
EET	10,33	4,76
TCS	7,90	3,67

Fonte: DRUGBANK, 2019.

Um das principais fontes de CEs são os efluentes domésticos das estações de tratamento de esgoto, que de modo geral não são projetadas para remover esses compostos. Desse modo, quando o efluente é descartado em águas superficiais, ele pode se instaurar em águas subterrâneas e ficar adsorvido no solo ou nos sedimentos (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Em torno de dois milhões de toneladas de esgoto são descartados em água doce todos os dias (SOPHIA; LIMA, 2018).

Outras fontes de CEs podem ser por meio do descarte indevido de medicamentos, resíduos hospitalares, cosméticos e produtos farmacêuticos vencidos, resíduos agrícolas, plastificantes em aterros sanitários, entre outras. A rota que o contaminante vai percorrer depois do descarte vai depender de suas propriedades físico-químicas e da interação com a matriz em que ele se encontra. Essas substâncias podem sofrer vários fenômenos como adsorção, absorção, diluição, hidrólise, volatilização e oxidação. Isso leva à transformação do material no ambiente, em decorrência disso os CEs são encontrados em concentrações reduzidas (ng L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$) (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; GOGOI et al., 2018).

Mesmo em concentrações baixas, os CEs podem trazer risco para saúde humana e para o ecossistema aquático. Desreguladores endócrinos podem provocar anormalidades reprodutivas e sexuais à vida selvagem e em seres humanos, no qual os efeitos podem ser irreversíveis. Por isso é importante o gerenciamento de CEs em recursos hídricos (DU, 2015; NICHOLS, 2015; JUGAN et al., 2010; SOSA-FERREIRA et al., 2013).

Esses contaminantes são amplamente usados no mundo inteiro, inclusive no Brasil. Santos et al., (2018) investigaram a presença de CEs no litoral do Estado São Paulo, no qual foram encontrados nas áreas mais populosas da região como Santos, Guarujá e Praia Grande uma grande ocorrência de desreguladores endócrinos no período de alta temporada.

Pusceddu (2018) avaliaram o risco ambiental do ibuprofeno e do TCS em sedimentos marinhos perto de uma estação de tratamento de esgoto em Santos, nos quais apresentaram um alto risco ambiental e devem ser considerados em futuras legislações de gestão ambiental, políticas de resíduos e tratamentos de efluentes, a fim de diminuir os impactos ambientais causado por esses compostos.

Sposito (2018) realizaram a determinação de CEs em dois rios no estado de Mato Grosso do Sul. Um dos contaminantes mais encontrados foi o BFA por conta da atividade antrópica em torno dos locais de amostragem. A cafeína também foi encontrada em todas as amostras desse estudo e sua concentração foi significativa, sugerindo que há um influxo

contínuo de resíduos domésticos humanos no rio. Desse modo, a cafeína pode ser usada como um indicador de contaminação por esgoto em água superficial, uma vez que esse composto está relacionado ao consumo de café e é excretado pela urina (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015).

No Brasil várias cidades costeiras descartam seus efluentes através de emissários submarinos de esgoto devido ao seu custo relativamente baixo (ABESSA, 2012). Em São Paulo, por exemplo, que é o estado mais populoso do Brasil, a zona costeira é coberta por um número de diferentes emissários de esgoto com fluxos totais de $13,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, sendo que antes do descarte submarino o tratamento de esgoto consiste em apenas triagem, sedimentação de sólidos e cloração (SANTOS et al., 2018; CETESB, 2016).

Nessa circunstância tornou-se grande a preocupação nos últimos anos referente à presença desses contaminantes e o efeito que eles podem provocar ao meio ambiente e a saúde humana. Além disso, a pesquisa nessa área está em ascensão e é atraente para acadêmicos e pesquisadores e também importante para órgãos reguladores, uma vez que os CEs não são regulamentados efetivamente. Há iniciativas como na União Europeia (UE) e na América do Norte no preparo de uma lista de prioridades para reduzir a liberação desses compostos no meio ambiente. (BASHEER, 2018; MORALES-CASELLES, 2016; DECISÃO, 2015; SCHARER, 2015).

Porém, no Brasil também não existe limite regulatório para CEs, pois estes não são mencionados nos padrões de lançamento estipulados pela legislação nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual define uma concentração máxima permitida para os efluentes poderem ser lançados diretamente no corpo receptor. Além disso, também não são citados especificamente na resolução CONAMA nº 420/2009 em que diz somente que contaminantes são substâncias químicas presentes no ar, solo ou água decorrentes de atividades humanas e em concentrações que impossibilitam a utilização desses recursos para seus usos devido ao risco à saúde humana.

2.2 Sistemas de tratamento de água e esgoto brasileiro

Os tratamentos de esgoto e de água no Brasil não possuem uma etapa específica para a remoção dos CEs. Como por exemplo, em Florianópolis em que as etapas do processo de tratamento de água são divididas em quatro etapas. A primeira consiste na condução gravitacional da água bruta dos mananciais. A segunda etapa se baseia na clarificação em que há a remoção de particulados e de matéria orgânica por meio de agentes químicos

alcalinizantes e coagulantes, o qual reage formando precipitados flocosos. Os flocos formados são retidos em filtros compostos por leitos de seixos e areia de fluxo ascendente. A terceira etapa consiste na desinfecção, fluoretação e correção do pH final em que se adiciona cloro e flúor para a prevenção da cárie dentária corrigindo a acidez. Por último a etapa final consiste no armazenamento e distribuição de água em 15 reservatórios localizados na região metropolitana de Florianópolis. Em relação ao tratamento de esgoto em Florianópolis são utilizados lodos ativados, lagoas de estabilização e filtro biológico como tipos de tratamentos. O lodo ativado é um processo biológico onde o esgoto afluyente na presença de oxigênio dissolvido, agitação mecânica e pelo crescimento e atuação de microorganismos específicos flocula (material sólido). As lagoas de estabilização são um processo simples para tratar esgotos domésticos, no qual o objetivo principal é remover a matéria orgânica. Por fim os filtros biológicos são unidades de tratamento de esgoto destinado à oxidação biológica da matéria orgânica remanescente de decantadores (CASAN, 2019).

Desse modo, se observa que dos procedimentos convencionais empregados, não é observada uma etapa dedicada a remover os CEs no tratamento de esgoto bem como também no tratamento de água potável. Por isso se faz necessário introduzir uma etapa que remova os CEs da água residual e superficial. Uma solução para resolver esse problema seria a remoção destes compostos durante algum estágio do tratamento de água e ou do tratamento de efluentes por meio de uma filtração antes de dispor nas redes fluviais. A filtração poderia ser feita através de materiais adsorventes que podem reter esses contaminantes emergentes. Com base nisso, é importante estudar materiais que possam ser utilizados para remover com eficiência esses compostos.

2.2.1 Adsorção

Diferentes métodos foram criados para a remoção dos contaminantes emergentes da água que incluem oxidação, destilação, evaporação, osmose reversa, troca iônica, adsorção, etc. Dentre os processos citados a adsorção é considerado um dos processos mais apropriados para o tratamento de água. É considerado como um dos processos verdes para remoção dos CEs de águas residuais, por conta da sua facilidade de operação, acessibilidade, baixo custo de investimento, possibilidade de reutilização de materiais, dentre outras vantagens (ALI, 2014; ALI, 2010; GRUPTA, 2006; BHATNAGAR; MINOCHA, 2006).

O processo de adsorção é um fenômeno que envolve a distribuição do adsorvato (compostos orgânicos) na superfície de um material sólido (adsorvente), ou seja, é um processo de superfície. A adsorção ocorre por mecanismos físicos e químicos, que são denominados de fisissorção e quimissorção, respectivamente (SOPHIA; LIMA, 2018)

Na quimissorção, o adsorvato se fixa na superfície do material sólido por meio de ligações iônicas ou covalentes, onde ocorre formação de monocamadas. É um processo irreversível, com alto calor de adsorção. Por outro lado, na fisissorção são formadas interações de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, no qual, o processo é reversível, formação de multicamadas e possui baixo calor de adsorção (SOPHIA; LIMA, 2018).

No processo de adsorção pode se variar diferentes parâmetros experimentais, como concentração de adsorvente, natureza do adsorvato, pH, tempo de contato, temperatura e outros (BASHEER, 2018).

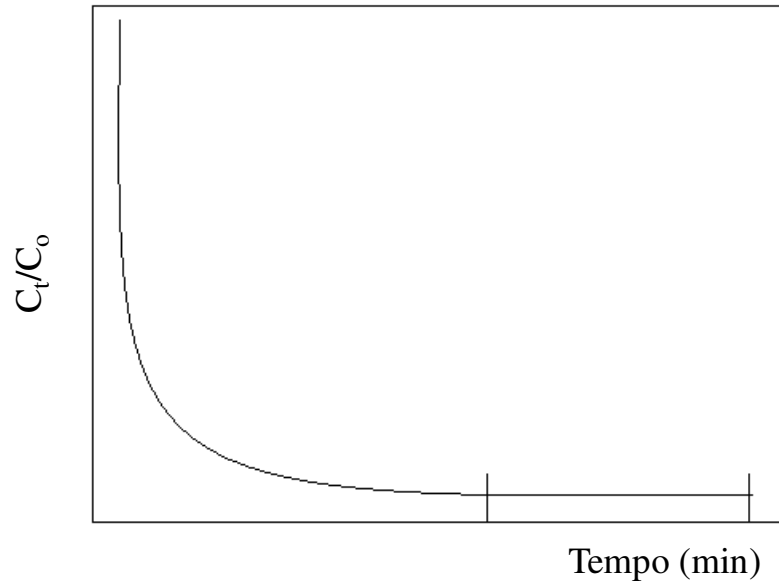
Uma etapa importante do processo de adsorção é a dessorção, uma vez que é útil para promover a reutilização do material adsorvente tornando o processo de adsorção mais sustentável (MCKAY, 1996).

2.2.2 Isotermas e cinéticas de adsorção

O processo de adsorção pode ser descrito pela cinética, em que consiste em fornecer um mecanismo de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e a taxa de adsorção, e pela isoterma que atribui um estado de equilíbrio no processo a uma temperatura constante (MCKAY, 1996).

Com base nos dados experimentais obtidos no ensaio de cinética de adsorção é possível construir um gráfico de razão entre concentração do adsorvato no tempo t sobre a concentração do adsorvato inicial (C_t/C_o) em função do tempo (min) como mostra a Figura 1 (VITALI et al., 2006; MCKAY, 1996).

Figura 1. Gráfico de C_t/C_o (concentração do adsorbato no tempo t sobre a concentração inicial de adsorbato) em função do tempo (min).



Observando o gráfico é possível indicar o início de um estágio constante, o tempo de equilíbrio de adsorção experimental no sistema, em que ocorre o máximo de adsorção do adsorbato no adsorvente em decorrência ao equilíbrio atingido pelo adsorbato na interface da solução e do adsorvente sólido (VITALI et al., 2006; MCKAY, 1996).

Para verificar o mecanismo de controle dos processos de adsorção, como a transferência de massa e a reação química, vários modelos cinéticos são empregados para avaliar os dados experimentais, no qual os mais usados são: pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula (WU, 2001). Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e segunda-ordem são empregados para processos de adsorção do adsorbato em uma solução líquida e está baseado na adsorção do sólido. Já o modelo de difusão intrapartícula atribuiu que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla o processo de adsorção (HO; MCKAY, 1998). As equações referentes aos modelos estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Modelos cinéticos mais usados para descrever fenômenos de adsorção (VITALI et al., 2006; WU, 2001).

Modelo Cinético	Equação	Gráfico linearizado
Pseudo primeira ordem	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	$\log (q_e - q_t)$ vs. t (min)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	t/q_t (min g mg ⁻¹) vs. t (min)
Difusão intrapartícula	$q_t = k \cdot t^{1/2}$	q_t mg g ⁻¹ vs $t^{1/2}$ (min ^{1/2})

k_1 (min⁻¹): constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida no tempo t (min); q_e (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem; k a constante de difusão intrapartícula.

O ajuste dos modelos cinéticos pode ser interpretado pela linearidade dos respectivos gráficos a partir dos dados experimentais da cinética de adsorção. Uma alta correlação dos dados experimentais ($R^2 = 0,9999$) indica que a cinética segue o respectivo modelo (VITALI et al., 2006).

A isoterma de adsorção é outro parâmetro importante a ser estudado durante o processo de adsorção, pois é útil na determinação da capacidade de adsorção de um material adsorvente, implicando numa avaliação do processo ser viável e na seleção adequada do adsorvente e das quantidades requeridas. Esse parâmetro está atrelado à relação de distribuição entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a sua concentração de equilíbrio na fase aquosa, em uma dada temperatura constante. Outro aspecto importante da isoterma é a construção de modelos isotérmicos para análise de processos de adsorção, no qual permite avaliação teórica e termodinâmica (BASHEER, 2018; FITZPATRICK, 1980). As isotermas de adsorção podem ser obtidas experimentalmente podendo se adequar a diferentes modelos. Um dos modelos de isoterma que descreve o fenômeno da adsorção é a isoterma Linear em que se observa que a quantidade adsorvida do adsorvato é proporcional a sua concentração em solução (GHARAIBEH, S. H.; ABU-EL-SHA'R, W. Y.; AL-KOFAHI, M. , 1988).

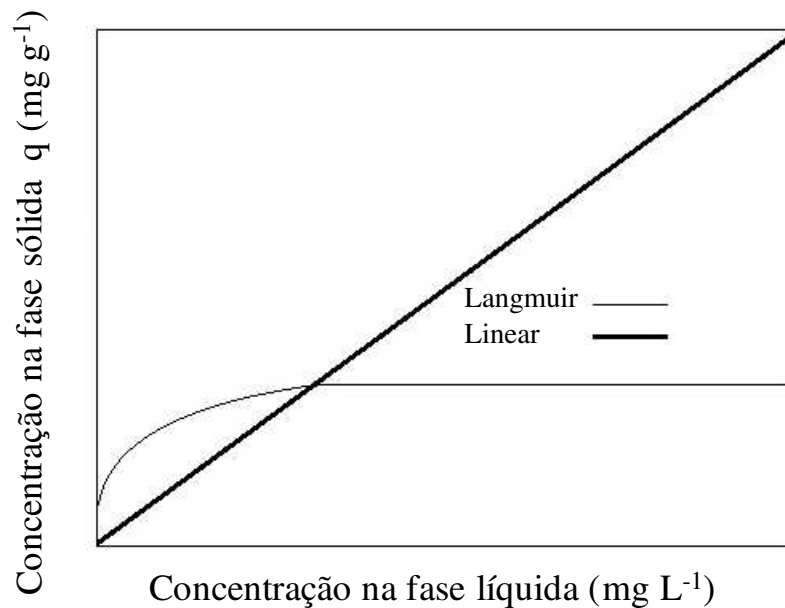
Outros modelos de isotermas são as de Freundlich e Langmuir. A isoterma de Langmuir é caracterizada por um estágio que indica a adsorção em monocamada, inferida pelos sítios energeticamente idênticos. Já a isoterma de Freudlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas (superfícies amorfas) e por esta razão não assume capacidade de adsorção em monocamada (ADAMSON, 1990). As equações relacionadas a cada modelo de isoterma citado estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Alguns modelos de isotermas usados para descrever processos de adsorção (SÁ et al., 2017; VITALI et al., 2006; MCKAY, 1996).

Modelo de isoterma	Equação	Gráfico linearizado
Linear	$q_e = k_D \cdot C_e$	q (mg g ⁻¹) vs C_e (mg L ⁻¹)
Langmuir	$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	C_e/q (g L ⁻¹) vs C_e (mg L ⁻¹)
Freundlich	$q = K_f C_e^{1/n}$	$\log q_e$ (mg kg ⁻¹) vs $\log C_e$ (mg L ⁻¹)

q_e (mg g⁻¹) é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e (mg L⁻¹) é a concentração do CE na solução em equilíbrio; K_D é a constante de distribuição; q é a quantidade adsorvida (mg g⁻¹), q_m é a quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹), K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção; n é a intensidade da adsorção; K_f é a constante isotérmica de Freundlich.

Figura 2. Ilustração dos gráficos de equilíbrio de adsorção conforme os modelos de Langmuir e Linear (MCKAY, 1996).



Na Figura 2 está ilustração dos gráficos de equilíbrio de adsorção dos modelos de isoterma Linear e de Langmuir. A linearização ($R^2 = 0,9999$) dos modelos através de dados experimentais de isoterma, assim como os dados de cinética, representa o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de isoterma de adsorção obtidos. Uma vez ajustado o modelo, é possível obter os valores dos parâmetros de adsorção e compreender o comportamento dos sistemas em estudo (VITALI et al., 2006).

2.2.2.1 Bioissorção

Como mencionado anteriormente adsorção é um processo em que há aderência física ou química de íons ou moléculas na superfície de um material. Pesquisadores consideram a bioissorção como uma subcategoria da adsorção, onde o adsorvente é uma matriz biológica (FOMINA; GADD, 2014).

A pesquisa e as aplicações de bioissorção se concentram principalmente em metais, mas recentemente o processo é considerado como uma potencial biotecnologia para a remoção de substâncias inorgânicas e orgânicas, presentes em resíduos e efluentes (MICHALAK, 2013; GADD, 2009; VOLESKY, 2007; KAUSHIK; MALIK, 2009; ASKU, 2005).

2.2.3 Remoção de contaminantes emergentes usando bioissorventes

Existe uma variedade de substratos biológicos que são utilizados na preparação de bioissorventes como biomassa microbiana (bactérias, fungos, algas), resíduos industriais, resíduos agrícolas (vegetais, palha de arroz, farelo de trigo, casca de soja), resíduos naturais e outros materiais como quitosana (QTS), celulose e etc (DHANKHAR, HOODA, 2011; PARK et al., 2010). Um grande desafio é selecionar bioissorventes que estão disponíveis e são promissores e baratos. Para utilização em grande escala, como em indústrias, por exemplo, o bioissorvente deve ter uma boa relação custo-benefício e facilidade de ser obtido. A capacidade bioissorviva de um bioissorvente depende das suas condições experimentais (pH, força iônica, etc) e de seu pré-tratamento (PARK et al., 2010).

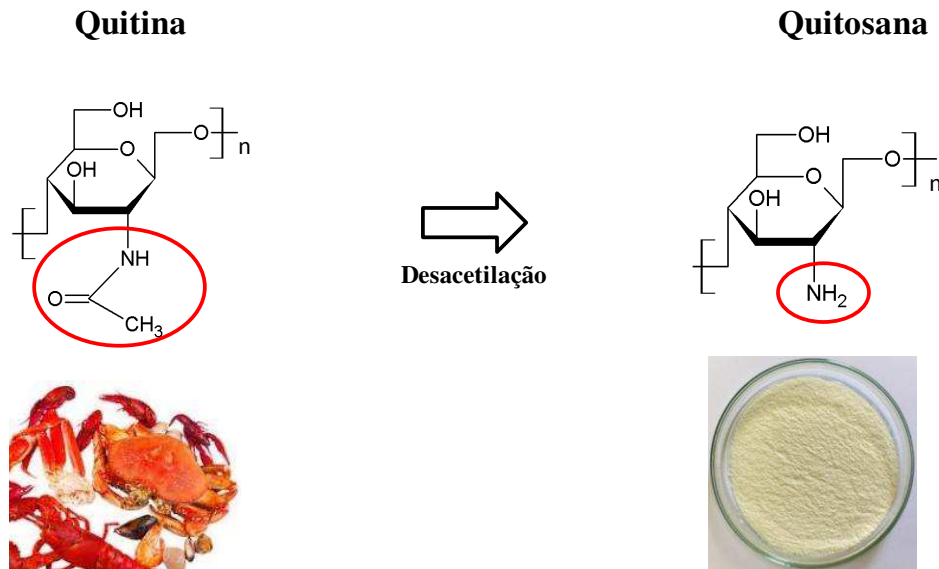
A eficiência de um bioissorvente pode ser melhorada através de uma modificação química em sua estrutura com a inserção de grupos funcionais em sua superfície, onde a modificação se dá melhor principalmente se o material possuir longas cadeias poliméricas (LI; WANG; LIU, 2016; VIJAYARAGHAVAN E YUN, 2008; WAN NGAH, HANAFIAH, 2008; O'CONNELL et. al., 2008;)

Com base no que foi apresentado esse trabalho promoveu uma aplicação diferenciada a um material de fonte natural e a um resíduo agrícola, no qual então utilizou a QTS e o sabugo de milho (SB) como material bioissorvente para remoção de CEs.

A QTS é bom exemplo de material bioissorvente que poderia ser utilizado para remoção de contaminantes, devido sua alta disponibilidade na natureza e boa reatividade para inserção de modificadores em sua estrutura (LI; WANG; LIU, 2016; VASCONCELOS et al., 2009; VITALI et al., 2006; WU, 2001).

Esse biossorvente é um tipo de polissacarídeo que pode ocorrer livremente na natureza nas paredes celulares de certos fungos. No entanto, é predominantemente preparado pela reação de desacetilação da quitina (Figura 3) que está muito presente entre invertebrados marinhos e insetos (LARANJEIRA, 2009; MCKAY, 1996).

Figura 3. Esquema da preparação da quitosana pela quitina.



Fonte: próprio autor.

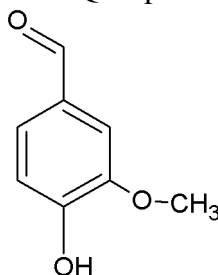
A estrutura da QTS possui uma alta porcentagem de grupos hidroxila e amina distribuída em suas cadeias poliméricas que podem atuar na remoção dos compostos de interesse (KYZAS, BIKIARIS, 2015; LARANJEIRA, 2009). Esse material vem sendo amplamente utilizado com diferentes modificadores em estudos de remoção de metais de soluções aquosas, assim como também há estudos do seu uso com modificadores para a adsorção de compostos orgânicos, como no caso do estudo de Li e colaboradores (2016), o qual utilizou grupamentos amina da QTS para explorar a reação de base de Schiff, que é a reação de uma amina primária com um aldeído, como a vanilina para adsorção de ftalatos (VASCONCELOS et al., 2009; VITALI, 2008; WU, 2001).

Os grupos aminos da QTS podem ser submetidos a uma reação de formação de base de Schiff através da condensação com um aldeído formando um novo grupo funcional, a imina. A reação ocorre devido ao ataque nucleofílico dos pares de elétrons do nitrogênio das aminas primárias da estrutura da QTS ao carbono eletrofílico do aldeído (LI; WANG; LIU,

2016). Visando a eficiência da adsorção dos contaminantes estudados, que possuem em suas estruturas anéis aromáticos, diferentes aldeídos contendo anel aromático podem ser empregados a fim de modificar a QTS. Nesse presente trabalho foi utilizada a vanilina para a síntese da QTS modificada, sendo um novo biossorvente denominado QTS-MOD.

A vanilina é um composto aromático muito presente em alimentos, bebidas, perfumes e produtos farmacêuticos, sendo um material de fácil obtenção (LI; WANG; LIU, 2016). A sua produção ocorre principalmente por meio de guaiacol, uma matéria-prima petroquímica. Além dessa síntese, tem-se a lignina que também é uma matéria-prima muito atraente para a produção da vanilina devido à sua estrutura aromática única e pela sua produção ser mais sustentável e econômica. Estudos veem sendo feito a fim de melhorar o rendimento a partir da lignina (WANG et al., 2018). A estrutura da Vanilina está apresentada na Figura 4.

Figura 4. Estrutura da Vanilina (modificador da QTS para adsorção dos CEs).



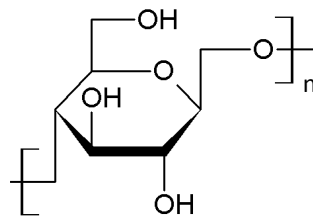
A remoção dos contaminantes por QTS modificada com vanilina pode acontecer por conta das interações de ligação de hidrogênio, e Van der Waals, levando em consideração os grupos funcionais do polímero, do modificador e dos contaminantes estudados (LIGOR, et al., 2014).

Na busca de sustentabilidade, é necessário encontrar novas aplicações para os resíduos de biomassa que são produzidos em grandes quantidades e não são muito explorados (REHMAN et al., 2013). A produção de novos materiais a partir da biomassa residual possibilita uma aplicação comercial gerando produtos de alto valor agregado a partir de resíduos agrícolas (PURKAIT et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2009; ALEMDAR; SAIN, 2008). Um exemplo de biossima residual é o sabugo de milho, no qual vários pesquisadores utilizaram o resíduo da planta de milho pós-colheita (LONGARESI et al., 2019). Alguns trabalhos utilizaram esse material para obtenção de produtos químicos como xilitol, etanol, fibra celulósica têxtil e para a produção de nanocristais de celulose (NASCIMENTO et al., 2016; LATIF; RAJOKA, 2001; LIU et al., 2010; REDDY; YANG, 2005).

O milho é um dos alimentos mais produzidos no mundo. A cultura do milho no Brasil possui uma produção muito elevada. A produção chega a média a 2,87 t/ha. A colheita no país em 2019 deve ultrapassar 95 milhões de toneladas, o que impulsionará a produção de grãos no país. Entretanto, com a produção elevada são geradas grandes quantidades de resíduos agrícolas. Dessa forma escolheu-se o sabugo de milho como material bioissorvente, pois esse está disponível em grandes quantidades no Brasil. As características destes resíduos são heterogêneas e dependem do resultado da colheita e da área onde é desenvolvido (AGRICULTURA, 2019; PADILLA et al., 2019; TAKADA et al., 2018; BRASIL, 2016; RABEMANOLONTSOA, 2013).

O sabugo de milho é composto principalmente de celulose. A celulose é o principal componente estrutural das paredes celulares das plantas (Figura 5). É um polímero semicristalino linear envolvido por dois componentes principais, que são a hemicelulose e a lignina e que são amorfas (REHMAN et al., 2013). Esses compostos possuem em sua estrutura também alta porcentagem de grupos hidroxilas, além dos anéis aromáticos no caso da lignina, que podem também atuar na remoção dos contaminantes (AGRICULTURA, 2019; PADILLAA et al., 2019; TAKADA et al., 2018; BRASIL, 2016; RABEMANOLONTSOA, 2013).

Figura 5. Estrutura da celulose.



Fonte: próprio autor.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características de adsorção de cinco compostos considerados contaminantes emergentes pelos bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB, por meio de estudos de equilíbrio de adsorção em meio aquoso, a fim de verificar seu possível emprego em métodos de remoção desses contaminantes de águas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os bioissorventes sabugo de milho e quitosana modificada com vanilina;
- Caracterizar os bioissorventes por análises de infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), análise termogravimétrica (TGA) e pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET);
- Desenvolver um método analítico apropriado para monitorar os CEs ao longo dos experimentos de adsorção por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
- Avaliar o efeito do pH na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS em cada bioissorvente, a fim de determinar o pH ideal para adsorção;
- Avaliar o efeito da atividade na adsorção de ISN, COR, BFA, EET e TCS em cada bioissorvente usando cloreto de sódio como aditivo;
- Verificar qual modelo cinético de adsorção para ISN, COR, BFA, EET e TCS se ajusta melhor aos dados experimentais determinando o tempo necessário para que cada bioissorvente alcance o equilíbrio de adsorção;
- Avaliar qual o modelo de isoterma de adsorção de ISN, COR, BFA, EET e TCS pelos bioissorventes descreve melhor os dados experimentais para cada um dos diferentes sistemas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados eram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura deionizada em sistema Mili-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). A acetonitrila utilizada como fase móvel possui grau de pureza HPLC ($\geq 99\%$ Tedia, São Paulo, Brasil). O metanol utilizado nos procedimentos cromatográficos ($\geq 99\%$) foi adquirido de Honeywell, São Paulo, Brasil. O etanol usado nos experimentos era de grau analítico (Dinâmica, São Paulo, Brasil). As soluções padrões individuais em água de ISN, COR, BFA, EET e TCS com concentração de 100 mg L^{-1} , foram preparadas a partir de padrões com alto grau de pureza da Sigma-Aldrich (São Paulo, SP, Brasil). O padrão BFA foi cedido pelo Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA).

A QTS utilizada é da Companhia Purifarma (São Paulo, SP, Brasil) com grau de Odesacetilação de 90% e massa molar média 122,7 kDa. A vanilina usada para síntese da modificação da quitosana foi adquirida da Sigma-Aldrich (São Paulo, SP, Brasil). O sabugo de milho foi disponibilizado por produtores de Frederico Westphalen, RS, Brasil.

O cloreto de sódio empregado nos ensaios de adsorção foi adquirido Synth, (São Paulo, Brasil).

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados com diversos instrumentos:

- A pesagem das massas foi feita em uma balança analítica modelo AX2008, marca Shimadzu;
- Um agitador magnético com aquecimento foi utilizado na síntese da QTS-MOD e no ensaio da cinética de adsorção, marca VELP científica;
- O moinho foi usado para moer o biossorvente SB, marca IKA;
- Um banho de ultra-som foi utilizado para auxiliar na solubilização das soluções padrões e na lavagem dos tubos de vidro, marca Cristófoli;

- Um pHmetro foi empregado para preparar as soluções tampões e monitorar o pH das durante os ensaios de adsorção, modelo B-474, marca microNal;
- Uma micro-centrífuga para tubos de 1,5 mL de eppendorf para retirar alíquotas sobrenadantes, marca MiniSpin® plus;
- Uma incubadora para agitação e controle da temperatura foi empregada para os ensaios de adsorção, modelo MO-ARK, marca MS major science;
- Banho termostatzado para controlar a temperatura no ensaio de cinética de adsorção, modelo Stern, marca Siefer;
- Os espectros de infravermelho para caracterização dos biossorventes foram obtidos usando um equipamento (PerkinElmer Spectrum Two FT-IR) utilizando UATR como acessório de amostragem, disponível no Instituto Federal de Santa Catarina;
- A análise de ressonância magnética nuclear foi realizada para a caracterização da QTS-MOD, no qual a amostra foi solubilizada em dimetilsulfóxido (DMSO). O equipamento (Bruker 400 Spectrometer) está disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC;
- As análises termogravimétricas dos biossorventes foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA-50 Shimadzu), disponível também na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, no qual se utilizou uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o SB e uma faixa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ para QTS e QTS-MOD sob atmosfera de nitrogênio 50 mL min^{-1} . Os parâmetros cinéticos foram determinados usando o software associado ao TGA-50;
- Microscópio óptico para fazer as imagens das partículas dos materiais adsorventes, modelo SMZ-168, marca Motic;
- A área superficial de um dos adsorventes foi medida em um instrumento Nova 2200e Quantachrome localizado no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais no Departamento de Química da UFSC;
- O monitoramento dos contaminantes emergentes foi realizado utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo 1200 Series obtido da Agilent Technologies (Waldbronn, Alemanha), equipado com degaseificador, bomba quaternária, um forno para coluna com controle de temperatura, um detector de arranjo de diodos e um injetor automático. O controle e aquisição dos dados foram realizados utilizando o software Chemstation;

- Os programas Origin e Excel foram utilizados no tratamento estatístico, confecção de gráficos e plotagem das curvas.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS CEs POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Um sistema HPLC Agilent Technologies 1200 Serie (Waldbronn, Alemanha) foi utilizado para o monitoramento dos contaminantes emergentes. As separações foram feitas empregando uma coluna Synergi 4 μ Polar-RP 80A (150 x 2.0 mm ID, 4 μ m tamanho de partícula; *Phenomenex*, EUA), condicionada a 25 °C. A fase móvel empregada consistiu de um gradiente (A) água e (B) acetonitrila, em 0 min 90% de B e 10% de A; 4-5 min 10% de A e 90% de B e 6-10 min 90% de A e 10% de B. A taxa de fluxo utilizada foi de 0,5 mL min⁻¹ e o volume de injeção das amostras e dos padrões foi de 20 μ L. Os analitos foram monitorados em comprimento de onda 230 nm e 264 nm.

4.4 PARÂMETRO ANALÍTICO DE MÉRITO

Alguns dos principais parâmetros do método foram avaliados incluindo linearidade, limites de detecção e quantificação e precisão (RIBANI et al., 2004). Além disso, foi verificada também a conformidade do sistema de separação cromatográfica.

4.4.1 Conformidade do sistema

A conformidade do sistema foi avaliada considerando os seguintes parâmetros: fator de retenção, número de pratos teóricos e resolução, usando uma solução padrão de 3,0 mg L⁻¹ de ISN, COR, BFA, ETT e TCS.

4.4.2 Linearidade

Foram construídas curvas de calibração de soluções padrões de uma mistura de ISN, COR, BFA, ETT e TCS para avaliar a linearidade. As curvas foram preparadas em duplicata no pH 8 e no pH 9 em nove níveis de concentração, na faixa de 0,2 a 7,0 mg L⁻¹. Os parâmetros das curvas de calibração foram obtidos através do método matemático de

regressão linear e foram avaliados com ajuste de valores acima de 0,99 do coeficiente de determinação (R^2).

4.4.3 Limites de quantificação e detecção

Os limites de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram obtidos pela razão sinal/ruído, no qual, o LD corresponde a 3,3 vezes e LQ é 10 vezes a relação sinal/ruído de uma solução padrão de 3,0 mg L⁻¹ de ISN, COR, BFA, ETT e TCS.

4.4.4 Precisão

A análise da precisão intra-dia foi realizada a partir de três injeções consecutivas em triplicata de soluções padrões de ISN, COR, BFA, ETT e TCS (0,2, 3,0 e 7,0 mg L⁻¹). A precisão inter-dia foi determinada da mesma forma, porém esta foi realizada em três dias diferentes durante duas semanas.

A precisão instrumental foi determinada através da injeção de uma solução padrão 3 mg L⁻¹ dos analitos dez vezes, consecutivamente. Esse parâmetro foi avaliado pelo coeficiente de variação (obtido pela expressão a baixo) para a área dos picos dos analitos e dos seus respectivos tempos de retenção.

$$CV (\%) = \frac{D}{M}$$

onde D é o desvio padrão absoluto e o M é a média aritmética das áreas dos analitos.

4.5 METODOLOGIAS DE PREPARO DOS BIODISSOLVENTES

4.5.1 Modificação da quitosana com vanilina

A modificação da QTS foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito por Li, Wang e Liu (2016). Na Figura 6 está apresentado o sistema reacional empregado na modificação.

Figura 6. Foto do sistema reacional da síntese da QTS-MOD. Legenda: 1 Suporte Universal, 2 - Garra, 3 - Condensador, 4 - Balão de fundo redondo 250 mL de três bocas, 5 - Banho termostaticado, 6 - Agitador Magnético 7 - Termômetro.



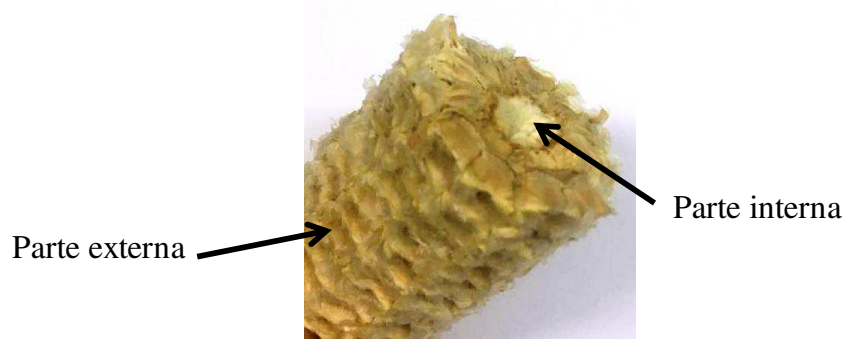
Fonte: próprio autor.

A síntese da quitosana modificada foi adaptada do trabalho de Li, Wang e Liu (2016), no qual se adicionou 10 g de QTS em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo pedras de ebulição, uma solução de 100 mL 2:3 de etanol, água e vanilina. O sistema foi mantido sob agitação de 200 rpm a 85 °C por 6 horas em banho termostaticado. Posteriormente o material modificado foi filtrado, lavado com etanol e seco em estufa a 40 °C por 24 horas. Após a secagem o material foi lavado em torno de 30 vezes com cloreto de sódio e água ultra pura.

4.5.2 Preparação do sabugo de milho

A preparação do do sabugo de milho para os ensaios de adsorção foi feita a partir de 13 espigas de milho. Primeiro foi feita a remoção da parte externa e em seguida a parte interna (Figura 7) da espiga com um material cortante. Posteriormente o material obtido foi lavado com água fervente três vezes, depois foi lavado com etanol em banho de ultrasom durante 20 minutos e por fim foi lavado duas vezes com água ultra pura. Em seguida, o material foi seco em estufa a 45 °C para posterior moagem.

Figura 7. Parte externa e interna do SB.



Fonte: próprio autor.

4.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.6.1 Dependência do pH na adsorção

O estudo para avaliar o efeito do pH na adsorção dos contaminantes emergentes pela QTS foi realizado na faixa de pH 5 - 10. No preparo dos tampões foram utilizados os seguintes reagentes: ácido acético/acetato de sódio (pH 5 e 6), tris(hidroximetil)aminometano/ácido clorídrico (pH 7 e 8) e hidróxido de amônio/cloreto de amônio (pH 9 e 10). Todas as soluções tampões foram preparadas em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e misturadas em proporções adequadas a fim de obter o pH desejado. Amostras de 30 mg de QTS foram colocadas em contato com 10,0 mL de solução tamponada em diferentes pH (5, 6, 7, 8, 9 e 10) e sem tampão, contendo 1 mg L^{-1} de ISN, COR, BFA, EET e TCS em frascos de vidro com tampa rosqueável. A solução com o material adsorvente foi submetida sob agitação de 80 rpm no período de 24 horas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Foram retiradas das soluções alíquotas do sobrenadante antes e depois da agitação e acondicionadas em tubos de vidro para posterior análise no HPLC. O mesmo procedimento foi realizado para QTS-MOD e SB. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.6.2 Estudo do efeito da adição de sal na adsorção

Para avaliar o efeito da adição de sal no sistema de adsorção dos contaminantes emergentes pela QTS adicionaram-se diferentes concentrações de cloreto de sódio. Amostras de 30 mg de QTS foram colocadas em contato com 10,0 mL de solução tamponada ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de amônio/cloreto de amônio) em diferentes concentrações de cloreto de sódio (0,0, 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 1 mol L^{-1}) contendo 1 mg L^{-1} de ISN, COR, BFA, EET e

TCS em frascos de vidro com tampa rosqueável. A solução com o material adsorvente foi submetida sob agitação de 80 rpm no período de 24 horas a 25 °C. Foram retiradas da solução alíquotas do sobrenadante antes e depois da agitação e acondicionadas em tubos de vidro para posterior análise no HPLC. Por fim, a adição de sal foi avaliada calculando-se a atividade referente a cada condição testada. O mesmo procedimento foi realizado para QTS-MOD e SB. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.6.3 Cinéticas de adsorção

Para estudar a cinética de adsorção dos CEs uma amostra de 300 mg de QTS foi colocada em contato com 100,0 mL de solução tamponada ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de amônio/cloreto de amônio) e em concentração ideal de sal ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$) para adsorção, contendo 5 mg L^{-1} de ISN, COR, BFA, EET e TCS. A solução foi agitada a 400 rpm e a temperatura foi mantida a 25 °C em um banho termostatizado. Alíquotas de 1000 uL foram retiradas e centrifugadas, o sobrenadante (500 uL) foi condicionado para em posterior análise por HPLC e o restante da alíquota foi agitado em vortex e devolvido a solução de adsorção. As alíquotas foram retiradas da nos tempos de adsorção entre 0 a 180 minutos. O mesmo procedimento foi realizado para QTS-MOD e SB. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.6.4 Isotermas de adsorção

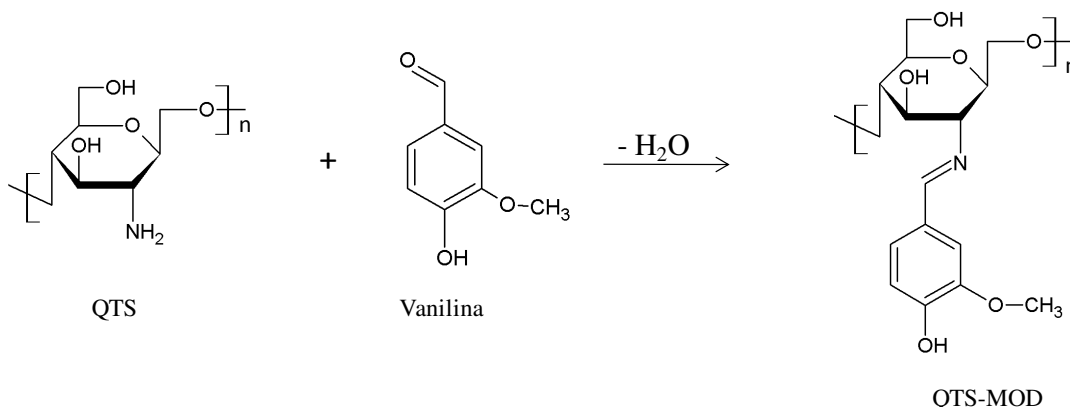
Os experimentos de equilíbrio de adsorção para QTS foram realizados em duplicata em tubos de vidro com tampas rosqueável. Amostras contendo entre 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70, e 100 mg de QTS foram colocadas em contato com 10,0 mL de solução tamponada ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de amônio/cloreto de amônio), concentração de sal ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$) e tempo de equilíbrio ideal para adsorção (30 minutos) contendo 20 mg L^{-1} de ISN, COR, BFA, EET, TCS. As soluções com o material adsorvente foram submetidas à agitação de 80 rpm a 25 °C. Foram retiradas da soluções alíquotas do sobrenadante antes e depois da agitação e acondicionadas em tubos de vidro para posterior análise no HPLC. O mesmo procedimento foi realizado para QTS-MOD e SB, entretanto o tempo de equilíbrio para os dois biossorventes em 60 minutos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DA QUITOSANA MODIFICADA COM VANILINA

A síntese foi realizada para a obtenção de um bioissorvente modificado baseado na reação de obtenção de bases de Schiff, no qual um aldeído e uma amina se condensam formando um novo grupo funcional imina. A QTS-MOD foi sintetizada de acordo com o esquema apresentado na Figura 8, no qual o par de elétrons das aminas primárias da estrutura polimérica da QTS provoca um ataque nucleofílico ao carbono eletrofílico do aldeído. O sucesso da modificação da QTS se deve ao favorecimento da reação pela adição em excesso de vanilina frente a QTS (3:1) e pela alta temperatura reacional (85 °C).

Figura 8. Representação da reação da síntese da QTS-MOD, ocorrida entre a QTS e a Vanilina.



Fonte: próprio autor.

Após a síntese verificou-se a mudança de coloração do sólido, de uma cor amarelo fraco para marrom como apresentado na Figura 9, sendo esse um indicativo da ocorrência da reação.

Figura 9. Imagens dos bioissorventes: a) QTS b) QTS-MOD secos.



Fonte: próprio autor.

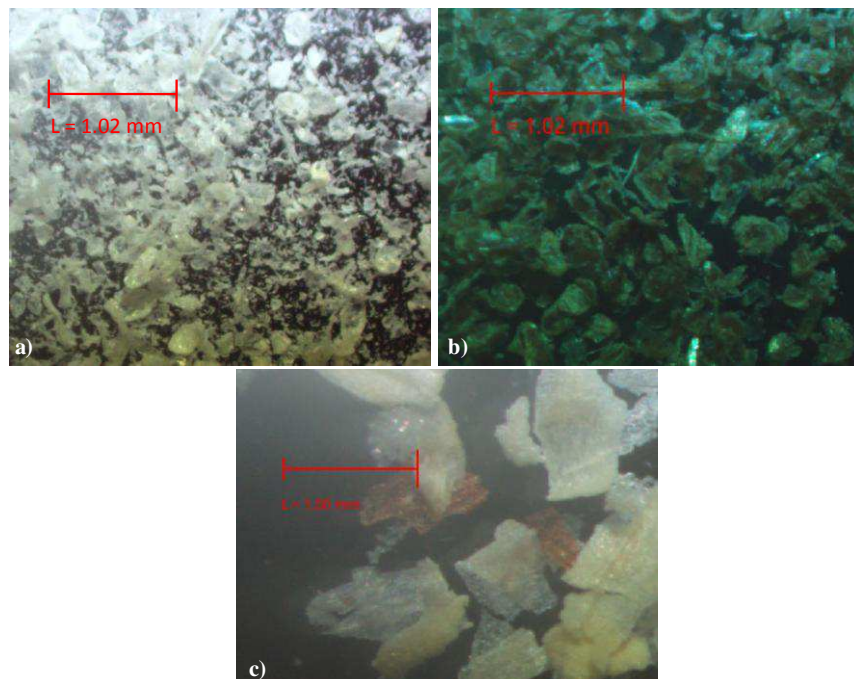
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

A caracterização dos bioissorventes, QTS, QTS-MOD e SB foram realizadas com o sólido de cada material, empregando as técnicas de IV, RMN, TGA e BET.

5.2.1 Análise Morfológica

As análises do tamanho das partículas dos bioissorventes foram realizadas a partir de imagens feitas em um Microscópio Óptico, onde foi empregado uma lente de 1,5 vezes de aumento. As imagens obtidas estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10. Microscopia óptica dos bioissorventes com aproximação de 1,5 vezes. (a) QTS, (b) QTS-MOD e (c) SB.



Fonte: próprio autor.

As imagens possibilitam indicar que a QTS (a) e a QTS-MOD (b) possuem similaridade em termos de forma, tamanho e homogeneidade, mas apresentam diferenças na coloração como evidenciado visualmente. A QTS usada como material de partida apresenta-se na forma de flocos, mesma forma do produto obtido na síntese o que indica uma alteração apenas na superfície do material sólido usado como suporte. Enquanto isso, o sabugo de milho moído possui uma heterogeneidade entre as partículas sólidas do material, apresentando partículas com tamanhos bem distintos. Isso se deve ao fato de o material moído ser obtido de duas partes diferentes que compõe o sabugo de milho, um da parte externa (casca) com formato mais retangular e outro da parte interna (miolo) mais esponjosa, conforme imagem apresentada na seção experimental 4.5.2.

Em relação ao tamanho das partículas a QTS e QTS-MOD possuem tamanho de partícula muito menor que as do SB. As quitosanas possuem tamanhos menores que 0,5 mm e já o SB possui tamanho de partícula maior que 1,00 mm.

5.2.2 Área superficial dos bioissorventes

Através do método de BET foi determinada a área superficial específica do SB, no qual o valor obtido foi de $54,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Segundo Mckay (1996), bons adsorventes possuem áreas de 100 a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, assim como nanotubos de carbono que possuem área superficial que variam de 300 a $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (THUE et al., 2017; PRAUCHNER et al., 2016).

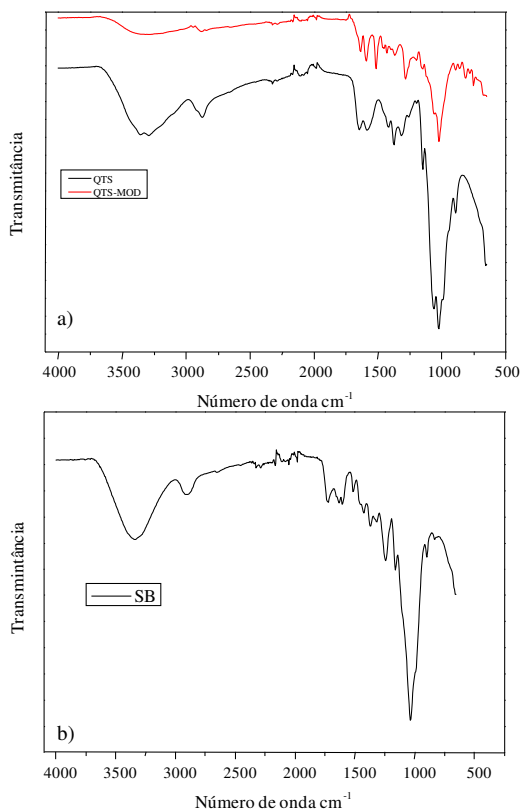
Já para a QTS, numa faixa de tamanho de partícula de 250 – 355 μm o valor de área superficial obtido foi de $1,12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (KWOK et al., 2014).

5.2.3 Análise de infravermelho

Os espectros de infravermelho dos bioissorventes estão apresentados na Figura 11. No espectro da QTS são observados as bandas vibracionais específicas de N-H e grupos O-H do polímero em $3200\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ e 1575 cm^{-1} para grupos C-N, de acordo com os valores encontrados no trabalho de Soliman et al., (2013).

Para QTS-MOD o resultado mostra a banda característica da base de Schiff referente às vibrações de estiramento da ligação C=N em 1638 cm^{-1} , de acordo também com os resultados encontrados por Li, Wang e Liu (2016), onde foram realizados estudos referentes à QTS modificada com vanilina.

Figura 11. Espectros de Infravermelho dos adsorventes (a) QTS e QTS-MOD e (b) SB.

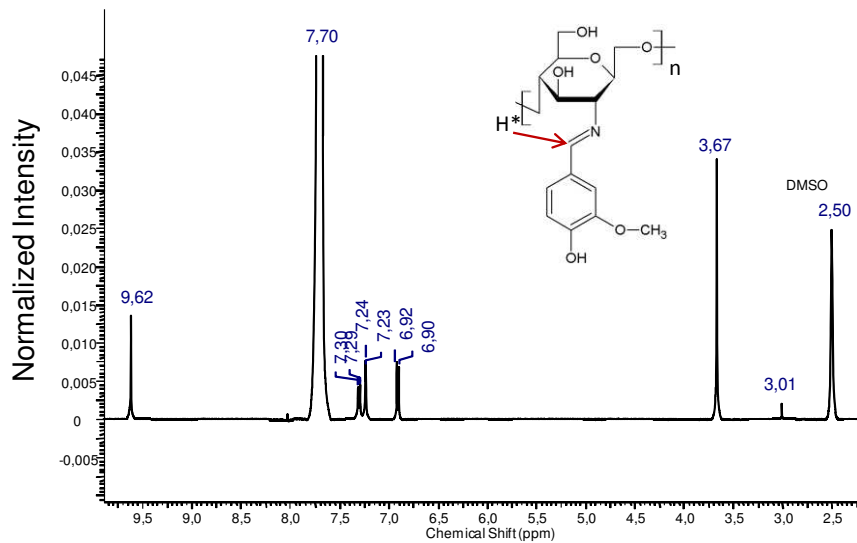


Assim como no trabalho de Padilla et al., (2019), foi obtido um espectro de IV do SB, com bandas vibracionais específicas de 3343 cm⁻¹ associado aos grupos O-H de fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos, em 2900 cm⁻¹ do agrupamento C-H alifático, 1740 cm⁻¹ do alongamento C=O e por fim 1042 cm⁻¹ referente a ligação C-O dos polissacarídeos presentes na estrutura do material.

5.2.4 Ressonância Magnética Nuclear da QTS-MOD

O espectro de RMN ¹H está apresentado na Figura 12, o qual indica o sinal do deslocamento químico em 9,62 ppm para a QTS-MOD que é referente ao hidrogênio característico da ligação imínica das bases de Schiff, assim como foi observado por Soliman et al., (2013). Essa análise complementa as informações sobre a caracterização do QTS-MOD indicando o sucesso na obtenção do produto da síntese.

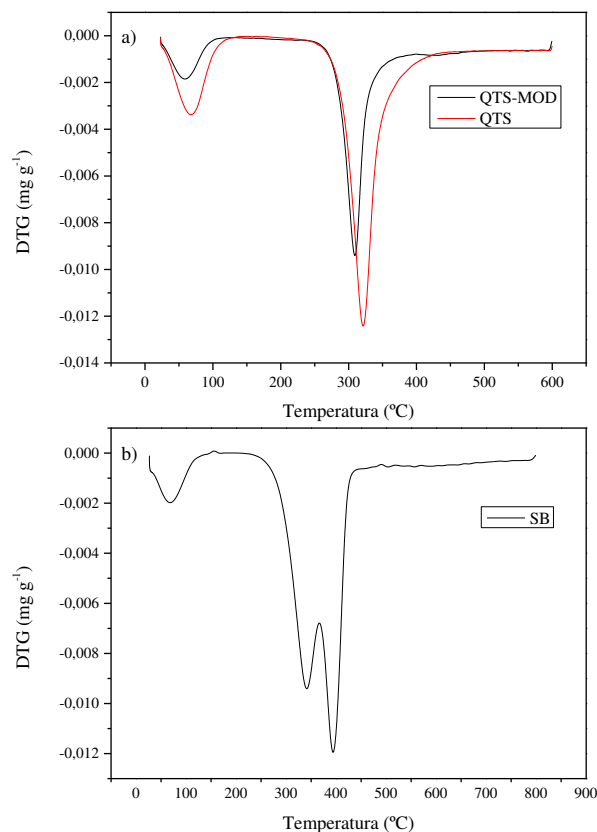
Figura 12. Espectro de RMN ^1H da amostra QTS-MOD.



Fonte: próprio autor.

5.2.5 Análise termogravimétrica

A Figura 13 ilustra as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos três biossorventes, onde é possível observar as taxas máximas de degradação. Para QTS, QTS-MOD e SB os picos de perda de massa até 150 °C podem ser referentes à perda da água, à presença de algum aldeído remanescente da síntese e a etanol remanescente do processo de lavagem do material, respectivamente. Na Tabela 5 estão apresentados os dados de degradação térmica de cada material.

Figura 13. Curva termogravimétrica (DTG): a) QTS e QTS-MOD e b) SB.**Tabela 5.** Parâmetros termogravimétricos de degradação térmica da QTS, QTS-MOD e SB.

Amostra	T _i ^a (°C)	T _{máx} ^b (°C)	% perda de massa (m/m)
QTS	295	319	53
QTS-MOD	213	289	52
SB	202	341*/394**	80

^a Temperatura inicial de degradação.

^b Temperatura de máxima velocidade de degradação.

*T_{máx} primeiro pico

** T_{máx} segundo pico

Através das derivadas das curvas termogravimétricas é possível notar que a temperatura de degradação da QTS é maior que a da QTS-MOD, ou seja, houve um decréscimo da estabilidade térmica da QTS-MOD. Isso pode estar relacionado com o fato de a modificação em que houve a diminuição das ligações de hidrogênio na QTS por conta da formação da imina. Essa diferenciação observada nas análises de DTG entre a QTS e QTS-MOD corrobora para indicar a obtenção do produto da síntese.

Para o SB a derivada da curva termogravimétrica permitiu observar dois sinais máximos de degradação térmica assim como observado por Padilha et al., (2019). A temperatura inicial de degradação começou em 211 °C e as temperaturas máximas de velocidade de degradação foram observadas em 341 °C para o primeiro pico e para o segundo 394 °C. Segundo os autores o primeiro sinal refere-se à hemicelulose e o segundo à celulose, levando em consideração que a degradação térmica ocorre na ordem: hemicelulose > celulose > lignina, que são constituintes do SB (TAKADA et al., 2018).

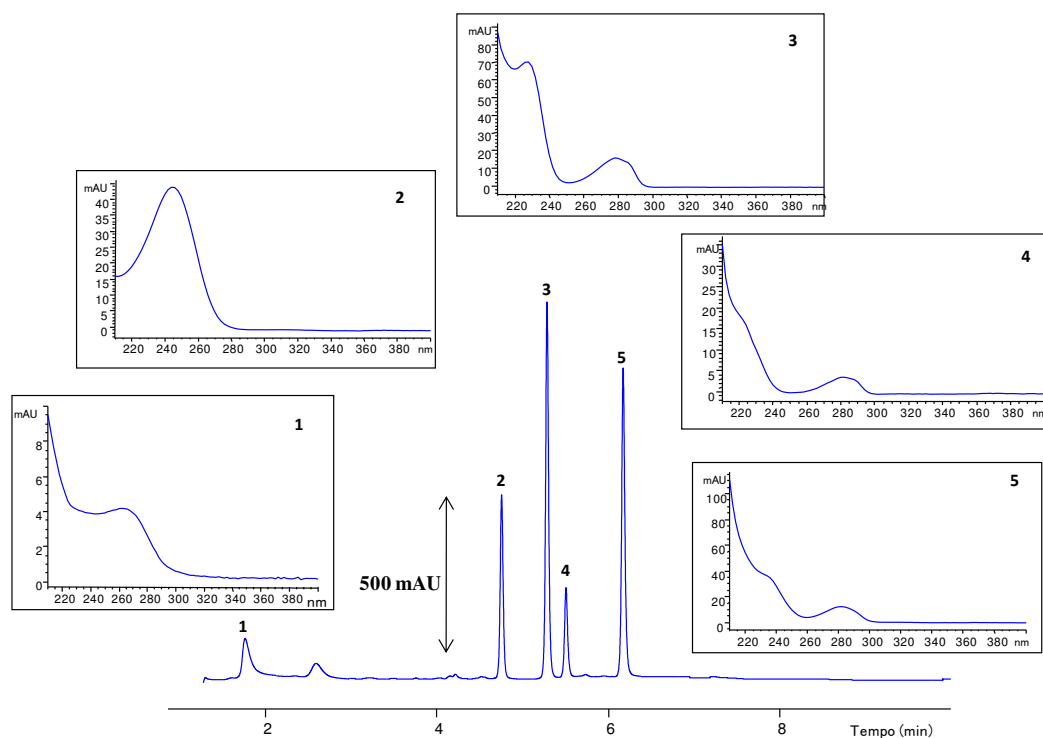
5.3 MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DOS CES

5.3.1 Separação cromatográfica dos analitos

O método de separação cromatográfica desenvolvido foi utilizado para a avaliação dos fenômenos adsorptivos nos biossorventes estudados em soluções sintéticas usando padrões dos CEs. Nesse estudo foi utilizada uma coluna em fase reversa composta por fenil ligado por éter com terminação polar, a qual é indicada para a separação de compostos aromáticos polares.

Para propiciar uma eluição rápida e efetiva de todos os componentes foi utilizada uma estratégia de eluição por gradiente que está descrito no item 4.3, no qual a força de eluição foi aumentando com o aumento da proporção de ACN na fase móvel promovendo a separação dos analitos. A corrida cromatográfica foi fixada em 10 minutos, onde os últimos quatro minutos foram direcionados para o condicionamento da fase estacionária assegurando uma reprodutibilidade adequada para o método. Os comprimentos de onda utilizados para monitorar os analitos de acordo com a sua absorvidade foram 264 nm para ISN e 230 nm para COR, BFA, ETT e TCS. O perfil foi reproduzido em todas as análises. O cromatograma modelo de todas as análises está apresentado na Figura 14.

Figura 14. Cromatograma de solução padrão 50 mg L⁻¹ dos cinco analitos e seus respectivos espectros de UV. 1 - ISN, 2 - COR, 3 - BFA, 4 - EET e 5 – TCS. Condições de separação descrita em 4.3, detecção: 230 nm.



A diferença de polaridade dos contaminantes possibilitou uma boa separação dos cinco analitos. De acordo com o cromatograma acima, a ISN foi o analito que eluiu primeiro em 1,7 min, ou seja, interagiu menos com a fase estacionária e o analito que interagiu mais com a coluna foi o TCS que eluiu em 6,1 min.

5.3.2 Conformidade do sistema

A conformidade do sistema foi avaliada a fim de dar maior confiabilidade aos dados obtidos garantindo a qualidade da análise (RIBANI et al., 2004). Os parâmetros de conformidade avaliados nesse trabalho encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Dados relativos à conformidade do sistema obtidos de uma injeção de 3 mg L⁻¹ de ISN, COR, BFA, EET e TCS.

Parâmetro	ISN	COR	BFA	EET	TCS
Tempo de Retenção ^a	1,70	4,70	5,20	5,40	6,10
Numero de pratos ^b	753	3050	2592	4000	2851
Resolução ^c	17,30	2,96	1,22	4,21	-
Fator de retenção ^d	0,70	3,70	4,20	4,40	5,10

^aTempo de retenção dos analitos obtido do software HP Chemstation®, versão B.04.03

^bNúmero de pratos calculado de acordo com a equação $N = 16(tr/w)^2$ $N = 16(\frac{t_R}{w})^2$, onde t_R = tempo de retenção e w = largura do pico na linha de base.

^cResolução calculada de acordo com a equação $Rs = 2 \frac{t_{Rb} - t_{Ra}}{w_a + w_b}$, no qual t_{Rb} e t_{Ra} são os tempo de retenção dos picos adjacentes e w_a e w_b são as larguras dos picos na linha de base.

^dFator de retenção (k) calculado de acordo com a equação $k = \frac{t_R - t_0}{t_0}$, onde t_R é tempo de retenção e o t_0 é o tempo de retenção de um composto não retido na coluna.

De acordo com os dados obtidos, o método desenvolvido para monitorar os analitos durante os ensaios de adsorção se mostrou adequado apresentando bons resultados para resolução (R_s) com valores acima de 1, em que os picos estão no mínimo razoavelmente separados (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2014). Número de pratos (N) acima de 2000 com boa eficiência e o fator de retenção (k) com valores maiores que 2 indicam separação mais adequada (RIBANI et al., 2004). No entanto, o fator de retenção da ISN se mostrou baixo (0,70) e isso pode ser justificado pela baixa eficiência expressa pelo número de pratos 753.

5.3.3 Linearidade

Foram construídas curvas de calibração em duplicata de solução padrão dos cinco analitos. Foram gerados gráficos de regressão linear para cada um dos compostos no qual os parâmetros obtidos estão ilustrados na Tabela 7, referente a curvas de calibração utilizando tampão 8 e na Tabela 8 estão os resultados referentes ao pH 9.

Tabela 7. Resultados da linearidade das curvas de calibração em tampão 8 das soluções padrão de ISN, COR, BFA, EET e TCS.

Parâmetros	Analitos				
	ISN	COR	BFA	ETT	TCS
Linearidade - Faixa de calibração (mg L ⁻¹)	0,2 – 7,0	0,2 – 7,0	0,2 – 7,0	0,2 – 7,0	0,2 – 7,0
Linearidade – Inclinação (L mg ⁻¹)*	24,0	25,5	58,5	14,6	38,3
Desvio padrão - inclinação*	3,7	4,7	2,7	0,2	4,0
Linearidade-intercepto*	-3,0	-30,7	5,0	1,0	-4,0
Desvio padrão - intercepto*	0	44,7	10,0	0,2	4,0
Linearidade- coeficiente de determinação (R ²)*	0,998	0,995	0,996	0,997	0,998

(*) Curvas de calibração com nove níveis de concentração dos analitos em duplicata.

Tabela 8. Resultados da linearidade das curvas de calibração em tampão 9 das soluções padrão de ISN, COR, BFA, EET e TCS.

Parâmetros	Analitos				
	ISN	COR	BFA	ETT	TCS
Linearidade - Faixa de calibração (mg L ⁻¹)	0,2 - 7,0	0,2 -7,0	0,2 - 7,0	0,2 - 7,0	0,2 - 7,0
Linearidade – Inclinação (L mg ⁻¹)	22,2	24,6	60,1	15,7	40,6
Desvio padrão - inclinação*	9,6	0,8	2,3	0,5	3,6
Linearidade-intercepto*	- 0,8	1,0	6,7	1,0	2,1
Desvio padrão - intercepto*	1,7	1,5	0,1	1,7	2,5
Linearidade- coeficiente de determinação (R ²)*	0,999	0,999	0,998	0,999	0,999

(*) Curvas de calibração com nove níveis de concentração dos analitos em duplicata.

As curvas analíticas mostraram-se adequadas, apresentando ótima correlação das concentrações com as respectivas áreas. O coeficiente de determinação (R²) de todas as curvas de calibração apresentou um ajuste ideal dos dados com valores acima de 0,99, considerados adequado (INMETRO 2003; RIBANI et al., 2004).

5.3.4 Precisão

A precisão foi avaliada com soluções padrão contendo os cinco analitos em 3 níveis de concentrações diferentes. Nesse trabalho foram avaliados a precisão intra-dia, inter-dia e a precisão instrumental, os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 9 e 10.

Tabela 9. Dados de precisão intra e inter-dia, avaliado em três níveis de concentração de soluções padrões da mistura de ISN, COR, BFA, EET e TCS.

Concentração (mg L ⁻¹)	Analito	Intra-dia (CV %)*		Inter-dia (CV %)**	
		Área	Tempo	Área	Tempo
0,2	ISN	1,30	0,33	14,80	3,46
	COR	9,62	0,05	6,30	0,72
	BFA	0,39	0,02	4,42	0,50
	EET	1,05	0,02	7,00	1,80
	TCS	3,23	0,03	0,72	0,27
3,0	ISN	4,00	0,13	15,87	1,73
	COR	3,58	0,05	3,10	0,55
	BFA	1,80	1,07	2,27	0,58
	EET	2,38	0,10	5,29	0,24
	TCS	0,95	0,05	6,10	3,10
7,0	ISN	1,10	0,50	0,92	1,15
	COR	2,70	0,01	2,56	0,28
	BFA	1,24	0,05	2,30	0,24
	EET	1,25	0,30	3,09	0,22
	TCS	1,45	0,06	4,28	0,16

CV calculado das áreas dos picos e tempos de retenção dos analitos. *n = 9; **n = 27

Tabela 10. Dados de precisão instrumental com 10 injeções consecutivas de solução padrão 3 mg L⁻¹ de ISN, COR, BFA, EET e TCS.

Analitos	*CV %	
	Área	Tempo
ISN	2,74	1,05
COR	6,52	0,28
BFA	3,57	0,17
EET	4,54	0,11
TCS	4,56	0,15

CV calculado das áreas dos picos e tempos de retenção dos analitos.* n = 10

Observando os resultados obtidos, a precisão intra-dia apresentou coeficientes menores que 10,0% para a área e 1,0% para o tempo de retenção. A precisão inter-dia gerou valores inferiores a 7,0 para área e 4,0 para o tempo, exceto para ISN que apresentou em dois pontos valores próximo a 15% de CV para área. Com relação a precisão instrumental o CV obtido para área apresenta coeficientes menores que 6,5% e para o tempo 1,0%. De maneira geral, como os valores de CV obtidos foram menores que 11% (AOAC, 2016), considerou-se que a precisão do método é adequada para as análises dos CEs por HPLC.

5.3.5 Limites de Detecção e Quantificação

Os valores de LD e LQ determinados para ISN, COR, BFA, EET e TCS através da relação sinal/ruído nos cromatogramas estão apresentados na Tabela 11. Os resultados para os cinco analitos mostram valores de LD abaixo de 0,054 mg L⁻¹ e de LQ abaixo de 0,163 mg L⁻¹, sendo estes considerados adequados com os níveis de concentração que os CEs serão testados no estudos de adsorção pelos biossorventes.

Tabela 11. Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) encontrados através da relação sinal/ruído dos cromatogramas das separações dos analitos de ISN, COR, BFA, EET e TCS.

Analito	LQ (mg L⁻¹)	LD (mg L⁻¹)
ISN	0,163	0,054
COR	0,090	0,030
BFA	0,014	0,007
EET	0,130	0,043
TCS	0,085	0,028

5.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES PELOS BIOSSORVENTES QTS, QTS-MOD e SB

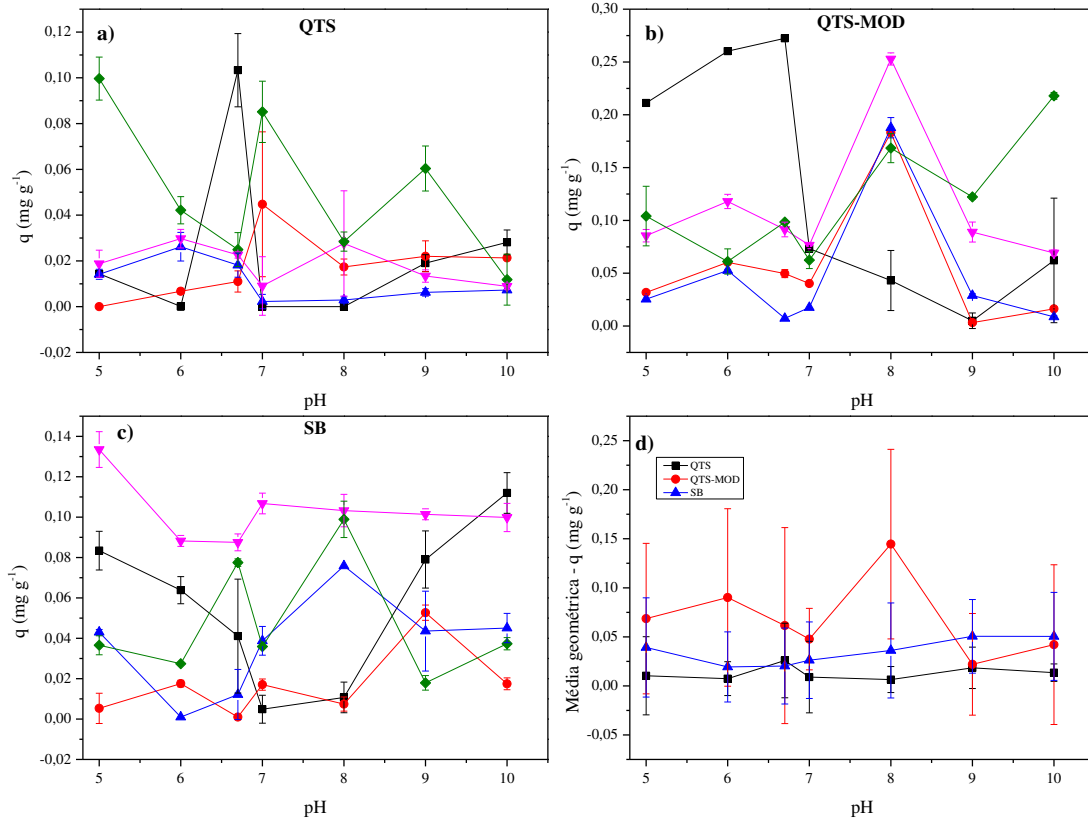
5.4.1 Dependência do pH na adsorção

Esse efeito foi estudado com o objetivo de definir o pH ótimo de adsorção de cada CE pelos sólidos, pois esse parâmetro pode afetar tanto a estrutura dos analitos, quanto dos biossorventes, tendo em vista que alguns são ionizáveis dependendo do pH do meio. A resposta relativa ao efeito do pH foi estudada empregando a quantidade adsorvida (q) acordo com da Equação 1:

$$q = \frac{C_0 - C_F}{m \text{ (g)}} \times V \text{ (L)} \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração inicial; C_f é a concentração final do adsorbato em solução; V é o volume da solução preparada e m massa do adsorvente empregado. O efeito do pH na adsorção dos contaminantes emergentes por cada biossorvente está ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Quantidade adsorvida (q) de 1 mg g⁻¹ de ISN (-■-), COR (-●-), BPA (-▲-), EET (-▼-) e TCS (-◆-) em diferentes pH, usando 30 mg de adsorvente, 24 horas de contato agitação 80 rpm a 25 °C pelas a) QTS, b) QTS-MOD c) SB d) Quantidade adsorvida (q) média geométrica.

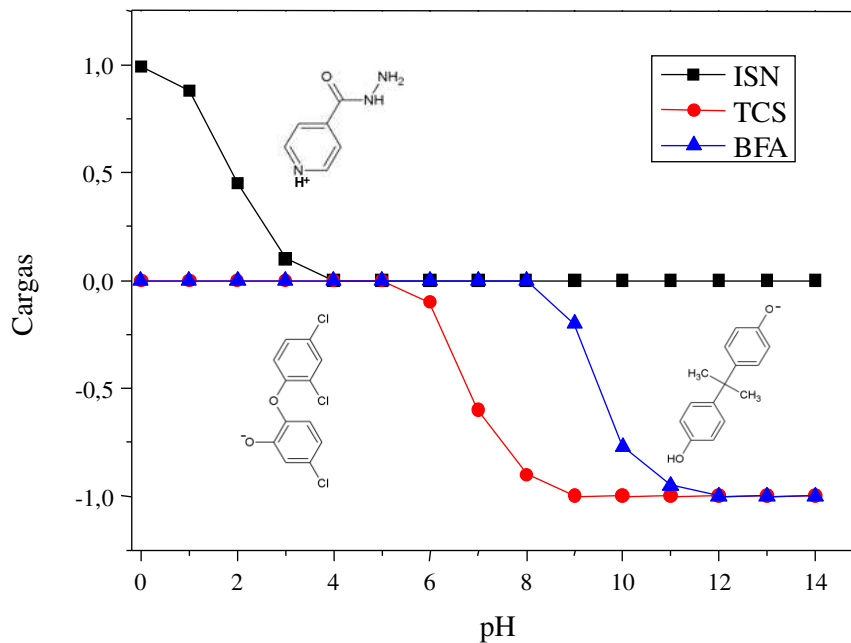


Fonte: próprio autor.

Primeiramente a análise de cada biossorvente foi realizada individualmente. No caso da QTS de modo geral a magnitude do (q) foi baixa (com valores máximos até 0,10 mg g⁻¹) para todos os contaminantes. Observando o diagrama de distribuição de carga dos CEs na Figura 16 é possível notar que o pH não influenciou na adsorção da ISN, uma vez que seu pka é 1,8, ou seja, o analito estava neutro em toda faixa de pHs testado. Além disso, o pH também não influenciou na adsorção do ETT e do COR. De acordo com o diagrama o BFA está neutro até pH 8,0 a partir disso possui carga negativa. No entanto, as cargas não foram suficientes para provocar adsorção por interação eletrostática visto que não houve um aumento significativo do valor de q . O TCS teve um efeito maior do pH, em virtude dos valores maiores de q para este analito. Observando o diagrama para o TCS é possível notar que na maioria dos pHs testados este possui carga negativa o que pode ter influenciado na

adsorção por interação eletrostática. A QTS possui grupos aminos em sua estrutura e pK_a 6,5, que também pode influenciar na adsorção dos analitos, uma vez que esse biossorvente pode estar carregado positivamente em meio ácido (DING et al., 2019).

Figura 16. Diagrama de distribuição de cargas dos CEs. Dados: TCS, $pK_a = 7,9$; BFA, $pK_a = 9,6$; ISN, $pK_a = 1,8$.



Para a QTS-MOD a magnitude do (q) aumentou quando comparada a QTS, chegando em valores maiores que $0,15 \text{ mg g}^{-1}$. O biossorvente modificado com anéis aromáticos provindos da vanilina proporcionou interação π - π com as moléculas orgânicas adsorvidas dos contaminantes. Para todos os analitos o pH em que houve a maior capacidade adsortiva foi em pH 8, em exceção a ISN, que apresentou um (q) maior no ensaio sem tampão.

Por último, o SB possui valores de (q) intermediários a QTS e a QTS-MOD, ou seja, a influência desse parâmetro também não é representativa. Através das análises de caracterização e assim como Takada et al. (2018) comentam um dos constituintes presentes na estrutura do sabugo de milho, é a celulose que possui inúmeros grupos hidroxilas. Desse modo, supostamente o que promoveu a adsorção dos analitos com o biossorvente foi interação de hidrogênio.

Para seleccionar o pH ótimo de adsorção de cada biossorvente foi adotada uma condição de compromisso. Para que não houvesse a priorização de alguns analitos, avaliou-se média geométrica do q dos analitos num determinado pH para cada biossorvente estudado, uma vez que está sendo avaliado o q do conjunto de analitos. Assim, o pH selecionado para as análises posteriores foi o pH 8 para QTS-MOD e 9 para o SB, conforme a Figura 15 (d). Ainda que o maior valor para QTS tenha sido em (q) geométrico (sem tampão) optou-se controlar o pH em 9, pois dependendo das condições a QTS sem tampão pode capturar próton da solução e mudar o pH do meio, além do que a diferença entre o q do ensaio (sem tampão) e do tampão 9 é bem pequena. Então os pH escolhidos para os ensaios seguintes de adsorção foram, tampão 8 para QTS-MOD e 9 para QTS e SB, o que condiz com as condições de lançamento de efluentes de sistema de tratamento de esgoto sanitário que são de pH entre 5 e 9 estipulados pela legislação nº 430/2011 CONAMA, permitindo que em uma possível futura aplicação dos adsorventes o pH não precise ser corrigido para uma boa adsorção dos CEs avaliados.

5.4.2 Estudo do efeito da adição de sal

O efeito da adição de sal no sistema de adsorção dos contaminantes pelos biossorventes foi avaliado considerando a atividade referente à presença de cloreto de sódio em diferentes concentrações. A Figura 17 ilustra a variação da quantidade adsorvida (q) em função da atividade (mol L^{-1}). A atividade foi obtida a partir das equações 2, 3 e 4 que determinam a força iônica, o coeficiente de atividade (equação de *Davis*), e a atividade, respectivamente (BUTLER, 1998).

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (2)$$

onde I é força iônica (mol L^{-1}), C_i é a concentração molar (mol L^{-1}) das espécies iônicas e Z_i é a carga das espécies.

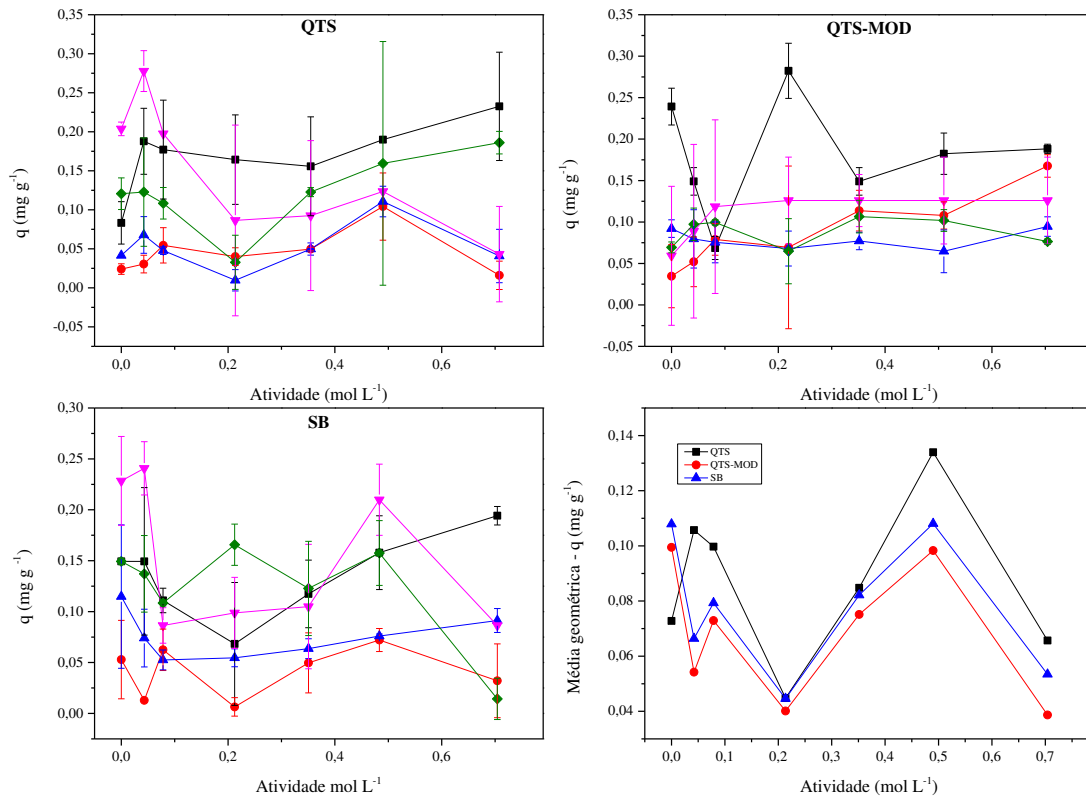
$$\log f = - A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0,2I \quad (3)$$

onde f é o coeficiente de atividade, A é uma constante dependente da temperatura e da constante dielétrica do solvente e em 25 °C e em água o valor de $A = -0,512$, Z é a carga das espécies iônicas e I é a força iônica (mol L^{-1}).

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (4)$$

onde, a_i é a atividade (mol L^{-1}), f_i é o coeficiente de atividade obtido pela equação de *Davis* e a concentração molar (mol L^{-1}) do cloreto de sódio.

Figura 17 - Quantidade adsorvida (q) de mg g^{-1} de ISN (-■-), COR (-●-), BPA (-▲-), EET (-▼-) e TCS (-◆-) em função da atividade usando NaCl em diferentes concentrações, usando 30 mg de adsorvente, durante 24 horas sob agitação 80 rpm a 25 °C pelas a) QTS, b) QTS-MOD c) SB d) Quantidade adsorvida (q) média geométrica.



Um possível efeito a ser observado com a adição de cloreto de sódio e o aumento da atividade seria o efeito salting-out, o qual provocaria um aumento da quantidade adsorvida nos bissorventes, pois, segundo Endo, Pfennigsdorff e Goss (2012) soluções aquosas contendo Na^+ e Cl^- apresentam o efeito, que provoca o deslocamento do equilíbrio da partição de analitos orgânicos neutros em direção de fases não aquosas. Entretanto, na faixa de concentração de sal avaliada observa-se por meio dos gráficos que o aumento da atividade

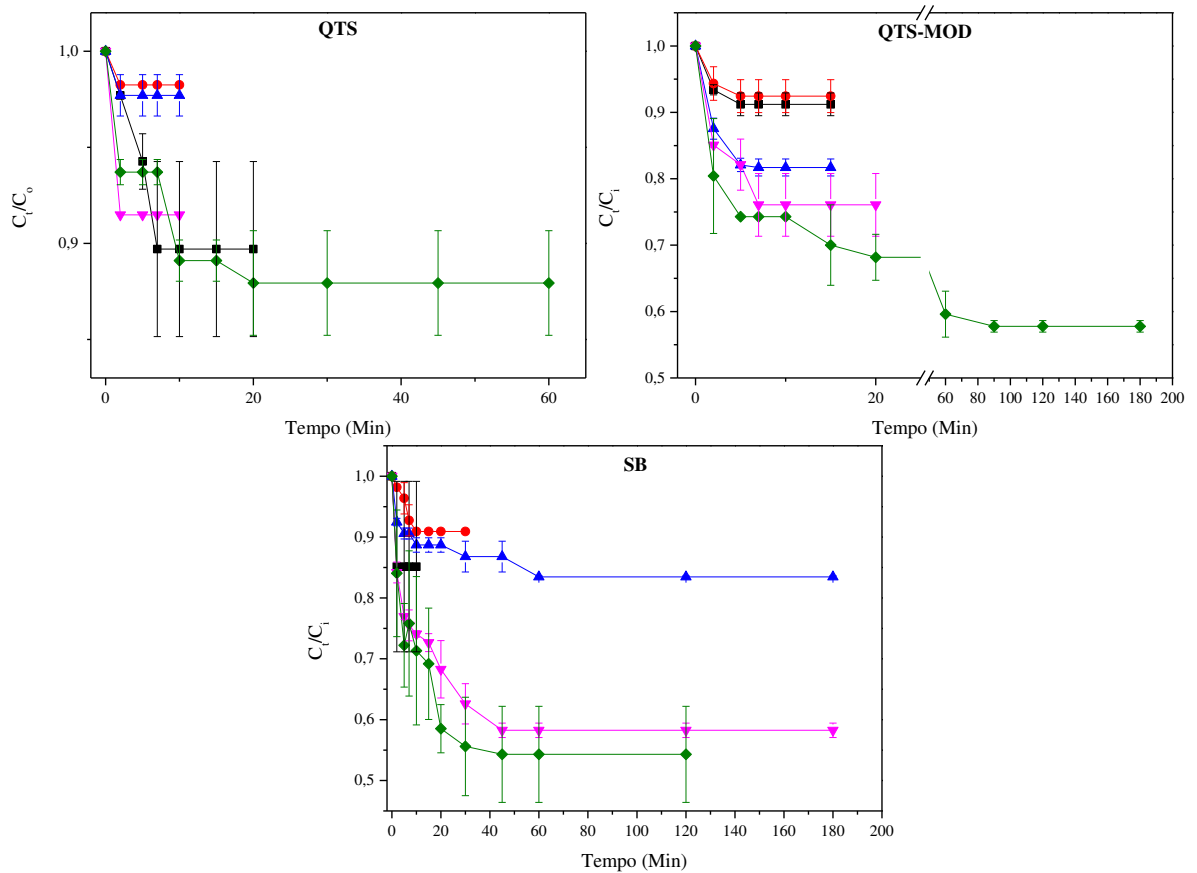
molar não promoveu um aumento significativo da magnitude dos valores de q , em que a magnitude para os três materiais apresentou valores maiores que $0,20 \text{ mg g}^{-1}$.

Mesmo que tenha variado pouca a quantidade adsorvida, optou-se por adicionar sal nos ensaios de adsorção posteriores e novamente adotou-se uma condição compromisso na escolha da concentração do sal. Desse modo avaliou-se a média geométrica do q de todos os analitos numa determinada concentração de sal ou atividade para cada biossorvente estudado, Figura 17 (d). Sendo assim, atividade selecionada foi de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na qual promoveu o maior q geométrico para todos os biossorventes. Esse valor de atividade corresponde a 4 % de salinidade, que condiz com a Resolução do CONAMA nº 357/2005 que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e que define águas salinas com salinidade igual ou superior a 3%.

5.4.3 Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção dos contaminantes foram realizadas para todos os biossorventes para determinar o tempo de contato necessário para o sistema alcançar o equilíbrio de adsorção. Os ensaios foram realizados em pH e concentração de sal otimizados para todos os sistemas. A partir dos estudos cinéticos de adsorção foi possível construir gráficos de C_t/C_o , em que C_t e C_o são as concentrações dos contaminantes no tempo t e a concentração inicial, respectivamente, versus tempo que estão apresentados na Figura 18.

Figura 18. Variação da concentração (C_t/C_0) de Isoniazida de ISN (-■-), COR (-●-), BPA (-▲-), EET (-▼-) e TCS (-◆-) em função do tempo a 25 °C, usando 300 mg de adsorvente, 100 mL de solução de 5 mg L⁻¹ dos contaminantes e velocidade de agitação de 400 rpm. O pH e a atividade para cinética de adsorção da QTS e do SB foi 9 e 0,5 mol L⁻¹ respectivamente e para QTS-MOD foi 8 e 0,5 mol L⁻¹.



As curvas cinéticas de adsorção dos contaminantes pelos biossorventes demonstraram que a remoção ocorreu rapidamente, sendo o tempo de equilíbrio máximo de 60 minutos. A cinética de adsorção dos CEs em QTS e QTS-MOD se deu em menos de 25 minutos para todos os contaminantes, com exceção somente de TCS que atingiu o equilíbrio em 20 minutos na QTS e em 60 minutos para QTS-MOD. Para o SB, a adsorção da ISN e COR atingiu o equilíbrio em menos de 25 minutos, para o TCS, se deu em 45 minutos e o BFA e o EET atingiram o equilíbrio em 60 minutos.

Para verificar qual o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção dos biossorventes, os dados cinéticos foram tratados empregando equações lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, no qual a avaliação desses modelos foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs. t , (t/q_t) vs. t e q_t vs. $t^{1/2}$, respectivamente (WU; TSENG; JUANG, 2001). A equação linear do modelo cinético de pseudo primeira-ordem é definida por:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (4)$$

onde k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo primeira-ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t min, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg g^{-1} . O gráfico de $\log (q_e - q_t)$ em função de t fornece os valores de k_1 e q_e .

A equação do modelo cinético de pseudo segunda-ordem é dado por (WU; TSENG; JUANG, 2001):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5)$$

onde k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem. A partir do coeficiente angular e linear do gráfico (t/q_t) em função de t , k_2 e q_e podem ser obtidos.

Por último, o modelo cinético de difusão intrapartícula, consiste em um modelo simples no qual a velocidade de difusão intrapartícula pode ser obtida pela linearização da curva, representada pela equação (WU; TSENG; JUANG, 2001):

$$q_t = k \cdot t^{1/2}$$

onde a constante de difusão intrapartícula k pode ser obtida pelo gráfico q_t em função de $t^{1/2}$.

Após a construção dos gráficos de cada modelo com os dados experimentais cinéticos de cada contaminante e bioissorvente foram obtidos os coeficientes de correlação que estão apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12 - Coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pela QTS.

Analitos	Coeficiente de Determinação (R ²)		
	^a Primeira- ordem	^b Segunda- ordem	^c Difusão intra-p.
ISN	0,989	0,998	0,381
COR	-	0,993	0,640
BFA	-	0,999	0,173
EET	-	0,999	0,175
TCS	0,738	0,969	0,851

(a, c) utilizou 13 níveis para a construção dos gráficos dos modelos cinéticos. O valor de níveis de b variou entre os analitos e avaliou-se que não foram suficientes para garantir a confiabilidade dos resultados.

Tabela 13 - Coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pela QTS-MOD

Analitos	Coeficiente de Determinação (R ²)		
	^a Primeira- ordem	^b Segunda- ordem	^c Difusão intrap.
ISN	-	0,999	0,238
COR	-	0,999	0,238
BFA	-	0,999	0,326
EET	-	0,999	0,568
TCS	0,448	1,00	0,745

(a, c) utilizou 13 níveis para a construção dos gráficos dos modelos cinéticos. O valor de níveis de b variou entre os analitos e avaliou-se que não foi um valor suficiente para garantir a confiabilidade dos resultados.

Tabela 14 - Coeficientes de correlação para os três modelos cinéticos testados na adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pelo SB.

Analitos	Coeficiente de Determinação (R ²)		
	^a Primeira- ordem	^b Segunda- ordem	^c Difusão intrap.
ISN	-	0,999	0,999
COR	0,829	0,997	0,428
BFA	0,719	0,995	0,731
EET	0,934	0,998	0,703
TCS	0,857	0,985	0,757

(a, b e c) utilizou 13 níveis para a construção dos gráficos dos modelos cinéticos.

Com base nos dados obtidos a equação de segunda ordem em todos os casos foi a que promoveu o melhor ajuste dos dados ($R^2 = 0,999$), dentre os três modelos cinéticos testados. Este mecanismo foi citado em vários outros estudos de adsorção (SOPHIA; LIMA, 2018; DAI et al., 2016; CALDEIRA et al., 2015). Na Tabela 15 estão apresentados as equações lineares dos CEs em cada bioissorvente de pseudo segunda-ordem. Esse resultado aponta uma quimiossorção como etapa determinante do mecanismo de adsorção e não uma transferência de massa em solução. Desse modo a velocidade de adsorção é dependente da quantidade de CE na superfície do bioissorvente e da quantidade adsorvido no equilíbrio.

Tabela 15. Equações lineares do modelo de pseudo segunda-ordem da ISN, COR, BFA, EET e TCS para QTS, QTS-MOD e SB.

Modelo cinético	ISN	COR	BFA	EET	TCS
	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$y = ax + b$
QTS Pse.2ª ordem	$y = 5,0 x + 7,2$	$y = 17,3 x + 84,4$	$y = 29,2 x + 8 \times 10^{14}$	$y = 7,7 x - 5 \times 10^{-14}$	$y = 4,9 x + 33,23$
QTS-MOD Pse.2ª ordem	$y = 5,3 x + 0,4$	$y = 8,3 x + 0,7$	$y = 3,4 x + 1,5$	$y = 2.1 x + 4,8$	$y = 3,5 x + 5 \times 10^{-14}$
SB Pse.2ª ordem	$y = 3,8 x$	$y = 7,1 x + 16,02$	$y = 3,9 x + 22$	$y = 1,6 x + 6,8$	$y = 1,5 x + 11,20$

A partir do tratamento dos dados cinéticos de adsorção utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi possível calcular os parâmetros cinéticos de adsorção, nos quais estão apresentados na Tabela 16. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e) calculada a partir da equação de pseudo-segunda ordem pode ser comparada com o valor determinado experimentalmente.

Tabela 16. Parâmetros cinéticos calculados a partir do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção de ISN, COR, BFA, EET e TCS pelos bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB.

	QTS			QTS-MOD			SB		
	k_2^a	$q_{ecal.}^b$	q_{exp}^b	k_2	$q_{ecal.}$	$q_{exp.}$	k_2	$q_{ecal.}$	$q_{exp.}$
ISN	3,470	0,200	0,195	54,000	0,200	0,180	0	0,250	0,260
COR	3,660	0,057	0,055	96,000	0,120	0,120	0,319	0,140	0,140
BFA	$1,08 \times 10^{16}$	0,034	0,034	7,400	0,300	0,290	0,672	0,260	0,250
EET	$-1,00 \times 10^{15}$	0,130	0,130	0,940	0,470	0,450	0,332	0,670	0,630
TCS	0,752	0,200	0,285	$2,38 \times 10^{14}$	0,290	0,600	0,200	0,670	0,670

^a constante de velocidade de adsorção em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

^b quantidade adsorvida no equilíbrio calculado (q_{ecal}) e experimental ($q_{exp.}$) em mg g^{-1} .

O erro relativo da comparação desses parâmetros para QTS variou de 0% para a adsorção do BFA até 28,57 % para a adsorção do TCS, confirmando a adequação dos dados experimentais ao modelo de pseudo segunda-ordem. Para QTS-MOD o erro relativo variou de 0% para a adsorção do BFA a 52% para a adsorção do TCS. Por último o SB obteve a menor variação do erro relativo de 0% para a adsorção do COR e TCS a 6,34 % do EET.

Em relação a constante de velocidade de adsorção k_2 calculadas empregando o modelo de pseudo segunda-ordem, o menor valor de constante encontrado para QTS foi o EET - $1,00 \times 10^{15} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e o maior foi para o BFA $1,08 \times 10^{16} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Para QTS-MOD o menor valor dentre os analitos foi para o EET com valor de $0,940 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e o maior valor foi para o TCS $2,38 \times 10^{14} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Por fim para o SB o menor valor foi para ISN e para o maior foi o BFA $0,672 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

5.4.4 Isotermas de Adsorção

Os ensaios de isotermas de adsorção dos contaminantes pelos bioissorventes foram realizados em pH, concentração de sal e tempo de equilíbrio ideais para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido.

A análise dos resultados possibilitou concluir que os dados se ajustam ao modelo de isoterma linear, uma vez que se observou uma variação linear entre q_e versus C_e . Na Tabela 17 estão apresentadas as equações lineares de cada contaminante pelos bioissorventes frente ao modelo ajustado.

Tabela 17. Equações lineares e os respectivos coeficientes de correlação para a adsorção da ISN, COR, BFA, EET e TCS pelos bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB.

	ISN	COR	BFA	EET	TCS
Isoterma Linear	$y = ax + b$ R^2	$y = ax + b$ R^2	$y = ax + b$ R^2	$y = ax + b$ R^2	$y = ax + b$ R^2
QTS	$y = 0.940x - 11.67$ $R^2 = 0,870$	$y = 0.131x - 2.536$ $R^2 = 0,913$	$y = 0.645x - 14.49$ $R^2 = 0,971$	$y = 0.392x - 4.955$ $R^2 = 0,977$	$y = 0.402x - 6.241$ $R^2 = 0,993$
QTS-MOD	$y = 0.895x - 12.22$ $R^2 = 0,841$	$y = 2.727x - 46.21$ $R^2 = 0,941$	$y = 0.124x - 0.979$ $R^2 = 0,916$	$y = 0.234x - 2.008$ $R^2 = 0,808$	$y = 0.358x - 1.581$ $R^2 = 0,971$
SB	$y = -0.767x + 9.828$ $R^2 = 0,865$	$y = 1.718x - 28.07$ $R^2 = 0,901$	$y = 0.538x - 8.475$ $R^2 = 0,785$	$y = 3.066x - 21.21$ $R^2 = 0,816$	$y = 0.981x - 11.61$ $R^2 = 0,902$

O ajuste do modelo linear levou em consideração uma variação de 0,8 a 1,0 relação ao coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9999$) adequado para o ajuste do modelo. O único analito que não se adequou a essa condição foi o BFA para o SB. Esse ajuste descreve que a remoção dos contaminantes pelos bioissorventes é diretamente proporcional à concentração dos analitos em solução e sugere que a adsorção dos contaminantes pode ser atribuída à ambos os processos de fisiossorção e quimiossorção (GHARAIBEH; ABU-EL-SHA'R; AL-KOFAHI, 1998; ARICAN; GOKCAY; YETIS, 2002). Essa relação é descrita pela equação abaixo:

$$q_e = k_D \cdot C_e \quad (5)$$

onde q_e e C_e são a quantidade adsorvida (mg g^{-1}) e a concentração do contaminante em solução (mg L^{-1}), ambas no equilíbrio e K_D é a constante de distribuição (GHARAIBEH; ABU-EL-SHA'R; AL-KOFAHI, 1998). Na Tabela 18 estão apresentados os valores de K_D .

Tabela 18. Valores das constantes de distribuição da ISN, COR, BFA, EET e TCS para os bioissorventes QTS, QTS-MOD e SB.

	QTS	QTS-MOD	SB
	K_D	K_D	K_D
ISN	0,017	0,015	0,017
COR	0,011	0,029	0,021
BFA	0,021	0,047	0,025
EET	0,034	0,067	0,081
TCS	0,032	0,197	0,101

K_D é a constante de distribuição em $L g^{-1}$

Com base nos resultados K_D é possível inferir quais contaminantes que possuem maior capacidade adsorptiva pelos bioissorventes estudados, que são eles o BFA, EET e TCS. Seguindo uma ordem crescente de remoção para a QTS, obteve-se o seguinte resultado: COR > ISN > BFA > TCS > EET. Já para o bioissorvente modificado e para o SB a remoção apresentou a seguinte ordem ISN > COR > BFA > EET > TCS. O fato do BFA, EET e TCS serem os analitos que mais adsorveram pode ser justificado pelos seus valores de log P serem maiores quando comparado com a ISN e o COR, principalmente a ISN que é hidrofílica possuindo um log P no valor de -0,70, que sugere que esses compostos tem preferência por soluções aquosas em vez de aderir à superfície dos bioissorventes. A interações π - π dos anéis da vanilina na QTS-MOD podem ter promovido uma melhor retenção do BFA, EET e TCS, devido a estes analitos serem moléculas orgânicas aromáticas. Já as interações dos três analitos com SB pode ocorrer por interação de ligações de hidrogênio e por a interação π - π entre os anéis aromáticos dos analitos e da lignina (VILLAESCUSA et al., 2011; FENGEL; WEGENER, 1984).

5.4.5 Comparação com outros adsorventes

A remoção dos CEs de ambientes aquáticos vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisa, existindo uma boa quantidade de trabalhos na literatura que empregam diferentes tecnologias. A adsorção que é o centro desse trabalho é um dos modos que mais se discute na literatura na para remoção de CEs, seja por adsorventes convencionais, bioissorventes ou nano-adsorventes. Na Tabela 19 encontram-se alguns destes trabalhos.

Tabela 19. Tabela de estudos de remoção de contaminantes por meio de adsorção.

Adsorventes	Analitos	pH	Modelo Cinético	Modelagem Isotérmica	Referência
Carvão ativado Casca de coco Nanotubos de carvão	Sulfametoxazol	-	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	(CALDEIRA et al., 2015)
Nano-adsorvente de Fe ₃ O ₄	Piperacilina Tazobactam Sulfametoxazol Trimetoprima	-	-	Langmuir Freundlich Temkin	(STAN et al., 2017)*
Mesoporos magnéticos nanosilica	Cloranfenicol	-	Pseudo-segunda ordem	Freundlich	(DAI et al., 2016)
Nanopartículas de MgO nanocompósitos de ZnO-MgO	Linezolida	10	Pseudo-segunda ordem	Langmuir	(FAKHI et al., 2015)**
Nanotubos de carbono	Bisfenol A e 17 α -Ethinilestradiol	Não afetou a remoção	-	Freundlich Langmuir	(SOPHIA et al., 2018)
Nanotubos de carbono	Ibuprofeno e Triclosan	Ibuprofeno 4,0 triclosan 7,0		Freundlich	(CHO, et al., 2011)

Tabela 19. *Continuação.*

Adsorventes	Analitos	pH	Modelo Cinético	Modelagem Isotérmica	Referência
QTS	ISN COR BFA EET TCS	9	Pseudo-segunda ordem	Linear	Presente trabalho
QTS-MOD	ISN COR BFA EET TCS	8	Pseudo-segunda ordem	Linear	Presente trabalho
SB	ISN COR BFA EET TCS	9	Pseudo-segunda ordem	Linear	Presente trabalho

* Os extratos vegetais de limão (*Citrus limon*), uvas pretas (*Vitis vinifera*) e pepino (*Cucumis sativus*) foram usados para preparar nanopartículas.

** a capacidade de adsorção dos nanocompósitos ZnO-MgO foi superior às nanopartículas de MgO, devido à alta área superficial específica.

Dentre os trabalhos citados, se observa que há uma variedade dentre os materiais adsorventes, em destaque para os materiais que utilizam nanotecnologia, que possuem um grande potencial no avanço do tratamento de água e esgoto. Entretanto, o uso de nanomateriais pode representar riscos para saúde e para ecossistemas (EFSA et al., 2016). As nanopartículas podem causar dano celular e deterioração de proteínas. Dessa forma, o uso de materiais biossorventes, além da viabilidade econômica, possui uma vantagem importante, uma vez que não são tóxicos tornando-os, uma opção mais sustentável para o tratamento de esgoto como no caso da QTS, QTS-MOD e o SB.

O pH em diversos casos não foi estudado ou não influencia de maneira representativa na adsorção. O mecanismo de cinética que mais descreve os processos de adsorção são os de pseudo segunda-ordem assim como o que foi descrito no presente trabalho.

A modelagem isotérmica recorrente nos trabalhos apresentados é a isoterma de Lagmuir e Freundlich. Entretanto, nesse trabalho os CEs nos três biossorventes apresentaram

uma isoterma linear que descreve uma relação linear da quantidade adsorvida no equilíbrio versus a concentração no equilíbrio. Enfim, a adsorção dos CEs acontece por meio de diferentes interações entre os diversos materiais adsorventes, o que configura um comportamento diferencial dos adsorventes estudados no presente trabalho.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As análises de caracterização dos biossorventes comprovaram por análise de infravermelho e ressonância magnética nuclear ^1H que a modificação de um novo adsorvente ocorreu.

O método em cromatografia líquida de alta eficiência se mostrou capaz de separar os cinco CEs e de monitorar os CEs nos ensaios de adsorção.

O efeito do pH e da atividade apresentou pouca influência na adsorção dos contaminantes nos biossorventes .

Os ensaios de cinética revelaram que o modelo que melhor se adequa aos dados experimentais de todos os CEs em ambos biossorventes foi o mecanismo pseudo segunda-ordem. Isso sugere que a velocidade de adsorção é controlada por adsorção química, sendo portanto dependente das concentrações dos CEs na superfície do material biossorvente. A quantidade adsorvida no equilíbrio calculada experimentalmente apresentou boa concordância com o calculado, comprovando a adequação dos dados.

Nos estudos de equilíbrio de adsorção verificou-se que existe uma relação linear entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a concentração deste em solução. Por meio da melhor condição de adsorção, os ensaios de isoterma permitiram inferir que todos os três biossorventes possuem potencial para adsorver os CEs nas condições que foram testados. A modificação da QTS-MOD se mostrou importante nesse quesito, pois, possibilitou uma maior interação com certos analitos.

Esse estudo sugere que no meio aquoso é complexo definir uma condição de adsorção ideal para todos os analitos. Um analito pode ser beneficiado mais do que outros nas condições aplicadas, mas agora tendo uma noção maior sobre o comportamento destes, há um caminho para explorar e se necessário, por exemplo, a remoção dos CEs pode ser feita separadamente extrapolando a melhor condição para cada composto.

Como perspectivas e sugestões desse trabalho dentro dessa problemática podemos destacar a ampliação da gama de CEs a serem estudados e realização de ensaios de dessorção para verificar a reutilização dos materiais biossorventes.

7 REFERÊNCIAS

- ALI, I. Tratamento de água por colunas de adsorção: avaliação ao nível do solo **Sepn. Purfn. Rev**, 43. 2014, pp. 175 - 205.
- ALI, I. A busca por substitutos ativos de adsorventes de carbono: adsorventes de baixo custo para remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes **Sepn. Purfn. Rev**, 39. 2010, pp. 95 - 171.
- AOAC. Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, 2016.
- ABESSA, B.R.F. et al. Environmental effects of sewage oceanic disposal by submarine outfalls: a review in Portuguese. **O Mundo da saúde**, São Paulo, 36 (4), pp. 643-66. 2012.
- ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 5th ed. New York: Wiley, 1990.
- AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review **Process Biochem.**, 40 (2005), pp. 997-1026
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 6, p.1664-1671, abr. 2008.
- ALMAKKI, A. et al. Antibiotic resistance in urban runoff. **Science of the Total Environment**, v. 667, p. 64–76, 2019.
- AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. **Tópicos de saúde oral: declaração da ADA sobre bisfenol A e materiais dentários**. Disponível em: <http://www.ada.org/en/member-center/oral-health-topics/bisphenol-a> (2016) , acessado em 18 de abril de 2016.
- ARICAN, B.; GOKCAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 1307-1315, 2002.
- BASHEER, A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal Of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 261, p.583-593, jul. 2018.
- BAYEN, S.; ZHANG H.; DESAI M.M.; KELLY B.C. Ocorrência e distribuição de compostos disruptores farmacologicamente ativos e endócrinos no ambiente marinho de Cingapura: influência da hidrodinâmica e propriedades físico-químicas.
- BHATNAGAR, A.; MINOCHA A.K., dsorventes convencionais e não convencionais para a remoção de poluentes da água - uma revisão. **Indian J. Chem. Technol.** 13. 2006, pp. 203 - 217
- BLOOM, G., et al. Antimicrobial resistance and universal health coverage. **BMJ Global Health**. 2017.

BUTLER, James N.; COGLEY, David R. **Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculation**. Cambridge: Wiley Inter-science, 1998.

BRASIL. Produção Agrícola Mundial, Produção, Abastecimento e Distribuição.2016. Disponível em: <<http://apps.fas.usda.gov/psdonline>>. Acesso em: 18 de junho de 2019.

BRASIL, Ministério de Produção de milho impulsiona Safra 2018/2019, que deve alcançar 236,7 milhões de toneladas. 2019. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/economia-e-financas/2019/05-1/producao-de-milho-impulsiona-safra-2018-2019-que-deve-alcancar-236-7-milhoes-de-toneladas>>. Acesso em: 15 maio 2019.

BRYAN, D. M. Chapter 20. **Pugg's Portmanteau**, p. 371–380, 2019.

CALDEIRA, M. et al. Ativado carbonos de subprodutos agrícolas (pinheiro e casca de coco), carvão, e nanotubos de carbono como adsorventes para remoção de sulfametoxazol de soluções aquosas fortificadas: cinética e estudos termodinâmicos *Colheita Ind. Prod.* , 74. 2015. , p. 111 - 121.

CASAN. **Tratamento de esgoto e tratamento de água**. 2019. Disponível em: <<https://www.casan.com.br/menu-conteudo/index/url/servicos#0>>. Acesso em: 14 maio 2019.

CETESB. CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo São Paulo Environmental Agency Emissários submarinos. Disponível em: < www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias Acessado em 15.05.2019>. Acesso em 25 jun. 2019.

COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S. Fundamentos de Cromatografia. 5. ed. Campinas: **Editadora Unicamp**, 2014. 453 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011**.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Resolução n. 420 de 28 de dezembro de 2009**.

CHO et al. Efeitos da solução química na adsorção de ibuprofeno e triclosan em nanotubos de carbono *Langmuir*, 27. 201, pp. 12960 – 12967.

DAI, J. et al. nanoesferas núcleo-casca bem definidas com superfície ultrafina imprimida nanofilme de nanossílica magnética mesoporosa para remoção altamente eficiente de cloranfenicol. **Chem. Eng. J.** 284. 2016, pp. 812 - 822

DASGUPTA, Nandita et al. Nanotechnology in agro-food: From field to plate. *Food Research International*, [s.l.], v. 69, p.381-400, mar. 2015.

DECISION, E., 2015. 495/2015, commission implementing decision (EU) 2015/495 of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to directive 2008/105/EC of the European parliament and of the council. **Off. J. Eur. Union**. L 78, 40–42.

DE WIT M. et al. An integrated transcriptomic and proteomic approach characterizing estrogenic and metabolic effects of 17 α -ethinylestradiol in zebrafish (*Danio rerio*), **Gen. Comp. Endocrinol.** p. 190–210. 2010.

DING, Lan et al. Impact of pH, ionic strength and chitosan charge density on chitosan/casein complexation and phase behavior. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 208, p.133-141, mar. 2019.

DU et al., 2015 Bioaccumulation of human pharmaceuticals in fish across habitats of a tidally influenced urban bayou. **Environmental Toxicology and Chemistry** 35:966-974.

DHANKHAR, HOODA A. Fungal biosorption – an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions **Environ. Technol.**, 32. 2011, pp. 467-491.

DRUGBANK. **Valores de pka**. 2019. Disponível em: <<https://www.drugbank.ca/>>. Acesso em: 14 maio 2019.

EFSA. Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos. **Relatório anual da rede científica da EFSA sobre a avaliação dos riscos das nanotecnologias nos alimentos para consumo humano e animal para 2015**. 2016. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/sp.efsa.2016.PT-939/epdf>>. Acesso em: 22 jun. 2019.

ENDO, Satoshi; PFENNIGSDORFF, Andrea; GOSS, Kai-uwe. Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 46, n. 3, p.1496-1503, 17 jan. 2012.

FAKHRI, A.; BEHROUZ, S. Estudos comparativos das propriedades de adsorção de nanopartículas de MgO e nanocompósitos de ZnO-MgO para remoção de antibiótico linezolida a partir de solução aquosa usando metodologia de superfície de resposta. **Proc. Saf. Environ Prot.** , 94. 2015 , pp. 37 - 43

FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1, p. 251–275, 2011.

FITZPATRICK, E. A.. Soils. **Their Formation, Classification and Distribution**. London, Longman: 1980.

FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 3–14, 2014.

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment J. **Chem. Technol. Biotechnol.**, 84. 2009, pp. 13-28.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater For Sustainable Development**, [s.l.], v. 6, p.169-180, mar. 2018.

GHARAIBEH, S. H.; ABU-EL-SHA'R, W. Y.; AL-KOFAHI, M. M. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. **Water Research**, v. 32, p. 498-502, 1998.

HUGHES, D., Selection and evolution of resistance to antimicrobial drugs. **IUBMB Life**66, 521–529. 2014

HALM-LEIMELLE; GOMEZ, E. **Farmacêutica no meio ambiente** Environ Sci. Pollut. Res., 23 (2016) , pp. 4961 – 4963.

HOLLIDAY, D. Efeitos dos contaminantes estrogênicos ambientais bisfenol A e 17 α -etinilestradiol no desenvolvimento sexual e comportamentos adultos em espécies de animais selvagens aquáticos. **Gen. Comp. Endocrinol.** pp. 195 – 219. 2015.

HO, Y.S.; MCKAY, G. (1998) Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124.

LARANJEIRA, M.C.M.; Fávere, V.T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Quim. Nova**, 2009, v. 32, p. 672-678.

JUGAN, M.; LEVI, Y., BLONDEAU, J. Endocrine disruptors and thyroid hormone physiology. **Biochem. Pharmacol.** 939–947. 2010.

KAUSHIK, P., MALIKFUNGAL A. Fungal dye decolourization: recent advances and future potential **Environ. Int.**, 35. 2009, pp. 127-141.

KYZAS, G. Z.; BIKIARIS, D. N., Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. **Mar. Drugs**, 2015, v. 13, p. 312-337.

KWOK, Katrina C.m. et al. Mechanism of arsenic removal using chitosan and nanochitosan. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 416, p.1-10, fev. 2014.

LATIF, F.; RAJOKA, M.I. Production of ethanol and xylitol from corn cobs by yeasts. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 77, n. 1, p.57-63, mar. 2001.

LI, H.; WANG, P.; LIU, W. Removal of dibutyl phthalate (DBP) from aqueous solution by adsorption using vanillin-modified chitosan beads (CTSV). **Journal Desalination and Water Treatment**. v. 3994, n. January, 2016

LIGOR, M. et al. Study of RP HPLC Retention Behaviours in **Analysis of Carotenoids. Chromatographia**, 2014, v. 77, p. 1047–1057.

LIU, Kai et al. High concentration ethanol production from corncob residues by fed-batch strategy. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 101, n. 13, p.4952-4958, jul. 2010.

LONGARESI, R.h. et al. The maize stem as a potential source of cellulose nanocrystal: Cellulose characterization from its phenological growth stage dependence. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 133, p.232-240, jul. 2019.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA A. Witek-Krowiak State of the art for the biosorption process—a review Appl. **Biochem. Biotechnol.**, 170. 2013, pp. 1389-1416

MORALES-CASELLES C., et al. Emerging contaminants of concern in canadian harbours: a case study of Halifax harbour. **Marine Affairs Program Technical Report**.2016.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. New York : CRC Press, 1996.

NASCIMENTO, D.M et al. A comprehensive approach for obtaining cellulose nanocrystal from coconut fiber. Part II: Environmental assessment of technological pathways. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 93, p.58-65, dez. 2016.

NICHOLS J.W et al., Observed and modeled effects of pH on bioconcentration of diphenhydramine, a weakly basic pharmaceutical, in fathead minnows Environ. **Toxicol. Chem.** pp. 1425-1435. 2015.

O'CONNELL et al., Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review **Bioresour. Technol.**, 99. 2008, pp. 6709-6724

PADILLA, E. et al. Thermogravimetric and ftir analyzes of corn cob pyrolysis. **Química Nova**, [s.l.], p.1-4, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

PAL, A. et al. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46–62, 2014.

PARK, D.; YUN. J.-M. Park The past, present, and future trends of biosorption **Biotechnol. Bioproc. E**, 15. 2010, pp. 86-102

PRAUCHNER, M.J. et al. Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂ **Carbon**, 110. 2016, pp. 138-147

PRADHAN, Neha et al. Facets of Nanotechnology as Seen in Food Processing, Packaging, and Preservation Industry. **Biomed Research International**, [s.l.], v. 2015, p.1-17, 2015.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, [s.l.], v. 72, p.3-27, abr. 2015.

PURKAIT, B.S. et al. Isolamento de nanopartículas de celulose a partir de casca de sésamo **Ind. Eng. Chem. Res.** , 50. 2011, pp. 871 - 876

PUSCEDDU, F. H. et al. Environmental risk assessment of triclosan and ibuprofen in marine sediments using individual and sub-individual endpoints. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 274–283, 2018.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 2004.

RABEMANOLONTSOA, H; SAKA, S. Estudo comparativo da composição química de várias espécies de biomassa **RSC Adv.** , 3. 2013. , pp. 3946 - 3956

REDDY, N.; YANG, Y.. Structure and properties of high quality natural cellulose fibers from cornstalks. **Polymer**, [s.l.], v. 46, n. 15, p.5494-5500, jul. 2005.

REHMAN, Noor et al. Cellulose and Nanocellulose from Maize Straw: An Insight on the Crystal Properties. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s.l.], v. 25, p.252-259, 8 nov. 2013. Springer Science and Business Media LLC.

SÁ, Arsénio de et al. Polymeric materials for metal sorption from hydric resources. **Water Purification**, [s.l.], p.289-322, 2017.

SANTOS, D. M. et al. Multiresidue determination and predicted risk assessment of contaminants of emerging concern in marine sediments from the vicinities of submarine sewage outfalls. **Marine Pollution Bulletin**, v. 129, n. 1, p. 299–307, 2018.

SCALA-BENUZZI, M. L. et al. Ethinylestradiol quantification in drinking water sources using a fluorescent paper based immunosensor. **Microchemical Journal**, v. 141, n. March, p. 287–293, 2018.

SCHARER, M. BLENT, H. Elimination of micropollutants-the Swiss approach. **Final Conference**, Transnational Action Program on Emerging Substances (TAPES) (Brussels). 2015.

SPOSITO, J. C. V. et al. Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Chemosphere**, v. 209, p. 696–704, 2018.

SOSA-FERREIRA Z. et al., Analytical methodologies for the determination of endocrine disrupting compounds in biological and environmental samples. **Biomed. Res. Int.** 2013.

SOPHIA, C. A., LIMA, E.C. Ecotoxicology and Environmental Safety. **Trends Anal. Chem.** 27, 991–1007. 2018.

SOLIMAN, Emad A. et al. Low Molecular Weight Chitosan-based Schiff Bases: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. **American Journal Of Food Technology**, [s.l.], v. 8, n. 1, p.17-30, 1 jan. 2013. Science Alert.

STAN, M. et al. Remoção de antibióticos de soluções aquosas por nanopartículas de magnetita sintetizadas a verde com selecionados extratos de resíduos agrícolas. 2017.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

TABARI, S. A. et al. Neurobehavioral toxicity of triclosan in mice. **Food and Chemical Toxicology**, v. 130, n. April, p. 154–160, 2019.

TAKADA, Masatsugu et al. Characterization of three tissue fractions in corn (*Zea mays*) cob. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 115, p.130-135, ago. 2018.

TEIXEIRA, E.M. et al. Bigodes debagaço de cana-de-açúcar. **Mattoso: extração e caracterizações Ind. Culturas Prod.** 33. 2011 , pp. 63 – 66.

TESTAI et al., A segurança do uso de bisfenol A em dispositivos médicos. **Toxicol Pharmacol.** 2016.

THUE, E.CC et al., Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass **J. Colloid Interface Sci.**, 486 (2017), pp. 163-17.

VASCONCELOS, H. L. et al. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on spray-dried chitosan loaded with Reactive Orange 16. **Materials Science and Engineering: C.** 2009, v. 29, p. 613 – 618.

VILCHÈZE, C.; JACOBS, W. R. The Isoniazid Paradigm of Killing, Resistance, and Persistence in *Mycobacterium tuberculosis*. **Journal of Molecular Biology**, 2019.

VILLAESCUSA, Isabel et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, [s.l.], v. 270, n. 1-3, p.135-142, abr. 2011.

VITALI, Luciano et al. Impregnation of chelating agent 3,3-bis-N,N bis-(carboxymethyl)aminomethyl-o-cresolsulfonephthalein in biopolymer chitosan: adsorption equilibrium of Cu(II) in aqueous medium. **Polímeros**, [s.l.], v. 16, n. 2, p.116-122, jun. 2006.

VOLESKY, B. Volesky Biosorption and me **Water Res.**, 41 (2007), pp. 4017-4029

VIJAYARAGHAVAN, Y. Bacterial biosorbents and biosorption Wan Ngah and Hanafiah, 2008.

WAN NGAH, W.S.; HANAFIAH, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review **Bioresour. Technol.**, 99. 2008, pp. 3935-3948

WANG, Yuanyuan et al. Production of vanillin from lignin: The relationship between β -O-4 linkages and vanillin yield. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 116, p.116-121, jun. 2018.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, p. 613-618, 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, **Relatório Global de Tuberculose de 2018**.

Disponível em:

<http://www.who.int/tb/publications/global_report/GraphicExecutiveSummary.pdf?ua=1>

Resumo executivo 2018. Acesso em 12 de junho de 2019.

YAMAZAKI et al., 2015 E. Yamazaki , N. Yamashita , S. Taniyasu , J. Lam , PK Lam , HB Lua , Y. Jeong , P. Kannan , H. Achyuthan , N. Munuswamy , K. Kannan