



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

Otávio Rôvere Bittencourt

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE SÍLICA COM
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ETINILESTRADIOL**

Florianópolis

2022

Otávio Rôvere Bittencourt

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE SÍLICA COM
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ETINILESTRADIOL**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química, sob a orientação do Prof. Dr. Alexandre Luis Parize e coorientação da Prof^ª. Dr^ª. Hérica Aparecida Magosso Volpato.

Florianópolis

2022

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

Bittencourt, Otávio Rôvere

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE SÍLICA COM
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ETINILESTRADIOL / Otávio Rôvere
Bittencourt ; orientador, Alexandre Luis Parize,
coorientadora, Hérica Aparecida Magosso Volpato, 2022.

77 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, , Programa de Pós-Graduação em , Florianópolis,
2022.

Inclui referências.

1. . 2. Adsorção. 3. Etinilestradiol. 4. Sílica. 5. Sol
Gel. I. Parize, Alexandre Luis. II. Volpato, Hérica
Aparecida Magosso. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em . IV. Título.

Otávio Rôvere Bittencourt

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS A BASE DE SÍLICA COM
APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE ETINILESTRADIOL**

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

Prof. Emerson Schwingel Ribeiro, Dr.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Tereza Cristina Rozone de Souza, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Camila Fabiano de Freitas Marin, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Profa. Rosely Aparecida Peralta
Suplente – 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 doutor em Química.

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
Coordenador do programa de Pós-graduação em Química

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Orientador

Florianópolis, 2022

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ilto R. Bittencourt e Silvana G. Bittencourt, pelo apoio e confiança ao longo dos anos.

Ao prof. Alexandre L. Parize e a prof. Hérica A. M. Volpato por toda a ajuda e instrução no decorrer deste trabalho, além dos ensinamentos e conselhos que transcendem a esfera deste trabalho.

A Augusto V. Rosa, Maisa F. Vicentes, Jessica V. Rosa, Francielle V. Rosa, Ingrid V. Farias e Diva F. Vicente (*in memoriam*) por ter me acolhido nesta família.

Aos amigos Natália B. C. Branco, Leidiane A. Müllich, Marília R. de Barros, Salete de Aquino, João Paulo Winiarski, Carla Irene Zampieron, Giuliana Valentini pela amizade construída, pelos conselhos e auxílio ao decorrer dos anos.

Aos grupos de pesquisa POLIMAT, onde desenvolvi esse trabalho, LABEQ, em especial ao prof. Flavio H. Reginatto pelo auxílio nas quantificações aqui apresentadas.

As centrais de análises do Departamento de Química da UFSC, do Departamento de Engenharia Química da UFSC e do Instituto de Química da UFRGS e ao LCME-UFSC pelas análises realizadas.

Aos membros da banca pelo tempo dedicado na avaliação deste trabalho e as contribuições realizadas.

Aos colegas do Departamento de Química.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Química da UFSC.

Ao CNPq pelos 18 meses de bolsa concedida.

RESUMO

Atualmente a qualidade das águas é um ponto de discussão com bastante relevância na química ambiental. A presença de micropoluentes no meio ambiente tem sido detectada em diversas nascentes do Brasil e de vários outros países. Dentre os diversos micropoluentes encontrados, destacam-se os hormônios sexuais femininos conhecidos por estrogênios. Estes são empregados em tratamentos contraceptivos e no controle da menopausa e após metabolizados são liberados principalmente pela urina, alcançando diversos corpos d'água, uma vez que os tratamentos empregados atualmente não retiram os estrogênios da água. Nesse sentido, métodos para remoção desses contaminantes precisam ser desenvolvidos. Este trabalho relata a síntese e caracterização de uma rede de sílica (xerogel) obtida pelo método sol-gel e de quatro materiais adsorventes sintetizados a partir da organofuncionalização deste xerogel com os ligantes ciclohexilamina, anilina, benzilamina e 2-(aminometil)piridina que apresentaram alto potencial para aplicação como adsorvente para o etinilestradiol. Os materiais foram caracterizados usando as técnicas de FT-IR, NMR de ^{13}C e ^{29}Si , CHN, TGA, SEM e BET, que mostram que os adsorventes foram efetivamente formados e se caracterizam por serem materiais particulados, não porosos e termicamente estáveis. As propriedades dos adsorventes foram estudadas frente a adsorção do etinilestradiol, observando o valor de pH ótimo de 5,5 e o tempo de equilíbrio em 60 minutos para a adsorção. Os dados experimentais para as isotermas de adsorção foram modelados empregando os modelos de Langmuir e Freundlich, por ambos os modelos o processo de adsorção é considerado espontâneo apresenta valores de capacidade de adsorção entre 1,05 e 1,46 mmol g⁻¹. As condições de regeneração com acetonitrila foram testadas; a reutilização foi estudada por seis ciclos e apresentou resultados bastante satisfatórios, mostrando a efetiva remoção do contaminante e seu reuso efetivo.

Palavras-chave: Adsorção, Etinilestradiol, Organofuncionalização, Sílica, Sol-Gel.

ABSTRACT

Currently, water quality is a very relevant point of discussion in environmental chemistry. The presence of micropollutants in the environment has been detected in several springs in Brazil and in several other countries. Among the various micropollutants found, female sex hormones known as estrogens stand out. These are used in contraceptive treatments and in the control of menopause and after being metabolized they are mainly released through the urine, reaching different bodies of water, since the treatments currently used do not remove estrogens from the water. In this sense, methods for removing these contaminants need to be developed. This work reports the synthesis and characterization of a silica network (xerogel) obtained by the sol-gel method and of four adsorbent materials synthesized from the organofunctionalization of this xerogel with the ligands cyclohexylamine, aniline, benzylamine and 2-(aminomethyl)pyridine that showed high potential for application as an adsorbent for ethinylestradiol. The materials were characterized using FT-IR, ^{13}C and ^{29}Si NMR, CHN, TGA, SEM and BET techniques, which show that the adsorbents were effectively formed and are characterized by being particulate, non-porous and thermally stable materials. The properties of the adsorbents were studied against the adsorption of ethinylestradiol, observing the optimal pH value of 5.5 and the equilibrium time of 60 minutes for the adsorption. The experimental data for the adsorption isotherms were modeled using the Langmuir and Freundlich models, for both models the adsorption process is considered spontaneous and presents adsorption capacity values between 1.05 and 1.46 mmol g^{-1} . Regeneration conditions with acetonitrile were tested; reuse was studied for six cycles and presented very satisfactory results, showing the effective removal of the contaminant and its effective reuse.

Keywords: Adsorption, Ethinylestradiol, Organofunctionalization, Silica, Sol-Gel.

LISTA DE ABREVIACOES, ACRONIMOS E SIGLAS

AMPy – 2-(Aminometil)piridina

BnA – Benzilamina

CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CPTS – (3-Cloropropil)trimetoxissilano

CyA – Ciclohexilamina

DDT – Diclorodifeniltricloroetano

DrTG – Análise termogravimétrica diferencial

FT-IR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

NMR – Ressonância magnética nuclear

PhA – Anilina

SEM – Microscopia eletrnica de varredura

Si-AMPy – n-propil-(2-(aminometil)piridina)silsesquiosano

Si-BnA – n-propil-(benzilamina)silsesquiosano

Si-CyA – n-propil-(ciclohexilamina)silsesquiosano

Si-CP – n-cloropropilsilsesquiosano

Si-PhA – n-propil-(anilina)silsesquiosano

TEOS – Tetraetilortossilicato

TGA – Análise termogravimétrica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquemática da origem dos contaminantes emergentes e suas vias de entrada em corpos d'água.....	14
Figura 2 - Esquemática da origem hormônios estrogênicos e suas vias de entrada em corpos d'água.....	18
Figura 3 – Esquema das reações envolvidas no processo de síntese dos materiais adsorventes.....	37
Figura 4 – Representação das interações intermoleculares do tipo (a) ligação de hidrogênio e (b) π -stacking	38
Figura 5 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura, em diferentes magnitudes, para o (A) Si-CP; (B) Si-CyA; (C) Si-PhA; (D) Si-BnA e (E) Si-AMPy	40
Figura 6 – Espectro na região do infravermelho para os materiais (A) Si-CP; (B) Si-CyA; (C) Si-PhA; (D) Si-BnA e (E) Si-AMPy	42
Figura 7 - Possíveis unidades estruturais presente no xerogel	44
Figura 8 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido para (A) Si-CP; (B) Si-CyA; (C) Si-PhA; (D) Si-BnA e (E) Si-AMPy	44
Figura 9 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido para os materiais sintetizados.....	46
Figura 10 – Termogramas obtidos em atmosfera inerte para os materiais sintetizados.....	49
Figura 11 – Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial obtida em atmosfera oxidante para os materiais sintetizados	50
Figura 12 – Otimização do pH para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados.....	52
Figura 13 – Otimização do tempo de equilíbrio para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados	53
Figura 14 – Gráficos linearizados para o modelo de pseudo-primeira ordem	54
Figura 15 – Gráficos linearizados para o modelo pseudo-segunda ordem.....	55
Figura 16 – Gráficos linearizados para o modelo de difusão intrapartícula.....	56
Figura 17 – Gráficos linearizados para o modelo de Elovich	57
Figura 18 – Gráficos linearizados para o modelo de Biexponencial.....	59
Figura 19 – Gráficos com as curvas obtidas pelo modelo de Langmuir para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados.....	60
Figura 20 – Gráficos com as curvas obtidas pelo modelo de Freundlich para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados.....	61
Figura 21 – Variação da capacidade de adsorção dos materiais conforme o número de ciclos de adsorção de etinilestradiol.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de alguns contaminantes emergentes em amostras d'água.....	15
Tabela 2 – Estrutura química e alguma propriedades físico-químicas para os hormônios estrogênicos estrona, estradiol e etinilestradiol.....	17
Tabela 3 – Levantamento da capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes frente ao etinilestradiol.....	24
Tabela 4 - Relação dos ligantes e das quantidades dos mesmos empregados nas modificações químicas	30
Tabela 5 – Resultado das análises de ângulo de contato para o Si-CP e os materiais adsorventes	41
Tabela 6 – Proporções dos sinais das bandas de estiramento C-H e C-Cl frente à banda de estiramento Si-OSi.....	43
Tabela 7 – Atribuição das bandas observadas nos espectros de NMR de ²⁹ Si, no estado sólido, para o xerogel e os adsorventes sintetizados.....	45
Tabela 8. Atribuição das bandas observadas pela técnica de ¹³ C NMR, no estado sólido, para o xerogel e os adsorventes sintetizados.....	47
Tabela 9 – Resultado da análise termogravimétrica, em atmosfera inerte, dos materiais sintetizados	48
Tabela 10 – Resultado da análise elementar de CHN e quantidade de matéria de ligante incorporado obtido pelas técnicas de CHN e TGA em atmosfera oxidante	51
Tabela 11 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich	53
Tabela 12 – Parâmetros obtidos para o modelo cinético biexponencial.....	58
Tabela 13 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados.....	62
Tabela 14 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Freundlich para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados.....	62

SUMÁRIO

1 JUSTIFICATIVA	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	14
2.1 MÉTODOS EMPREGADOS NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA	19
2.3 SÍLICA COMO MATRIZ DE MATERIAIS ADSORVENTES	25
3 OBJETIVOS	28
3.1 OBJETIVO GERAL	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 REAGENTES UTILIZADOS	29
4.2 SÍNTESE DA REDE DE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM O (3- CLOROPROPIL)TRIMETÓXISSILANO	29
4.3 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS DE SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA (ADSORVENTES)	30
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	30
4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	30
4.4.2 Ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C MNR) e de ²⁹Si (²⁹Si MNR)	31
4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial (DrTG)	31
4.4.4 Análise elementar (CHN)	31
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	32
4.4.6 Determinação da área superficial	32
4.4.7 Ângulo de contato	32
4.5 ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS ..	33
4.5.1 Método de quantificação do etinilestradiol	33
4.5.2 Otimização do pH de adsorção dos materiais sintetizados	33
4.5.3 Otimização do tempo de adsorção dos materiais sintetizados	34
4.5.4 Obtenção da isoterma de adsorção dos materiais sintetizados	34
4.5.5 Estudo de regeneração dos materiais sintetizados	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES	36
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	38
5.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ETINILESTRADIOL	51
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 JUSTIFICATIVA

A água é um recurso essencial às diversas formas de vida que habitam a Terra e a sua degradação tem ocorrido extensivamente devido à contaminação por substâncias tóxicas, dentre elas, um vasto grupo denominado de contaminantes emergentes.

São classificados como contaminantes emergentes uma série de compostos químicos empregados em atividades que viam o desenvolvimento e dentre delas encontram-se algumas classes de compostos, tais como: pesticidas, produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, hormônios sexuais naturais e sintéticos, entre outros.

Dentre os hormônios sexuais sintéticos que enquadram como contaminantes emergentes destaca-se o etinilestradiol, composto empregado em larga escala em contraceptivos, terapias de reposição hormonal e no tratamento de alguns tipos de câncer, como o câncer de próstata. Porém, sua presença na água tem provocado uma série de problemas como mudanças no comportamento sexual e reprodutivo de peixes, mexilhões e uma série de outros problemas aos humanos.

A contaminação da água por essa substância está associada a mecanismos de descarte e excreção ocorridos tanto em grandes cidades quanto na agropecuária. E na ineficiência dos tratamentos atualmente utilizados no tratamento das águas. Neste panorama, diversos métodos podem ser empregados para o tratamento de água como métodos oxidativos avançados, filtrações por membrana e o processo de adsorção. A adsorção apresenta-se como um método vantajoso no tratamento de águas contaminadas com hormônios, em virtude de ser um método que envolve baixos custos de instalação, alta eficácia e configuração operacional bem definida.

Nesse sentido, propõe-se neste trabalho o emprego do processo de adsorção como forma de tratamento de águas contaminadas por etinilestradiol. Para tanto, os materiais adsorventes aqui desenvolvidos empregam uma matriz de sílica obtida pelo método sol-gel por apresentar maior homogeneidade e pureza do material obtido, empregar baixas temperaturas de síntese e permitir o ancoramento de moléculas que interajam com o etinilestradiol. As moléculas escolhidas para ancoramento na rede de sílica são a ciclohexilamina, anilina, benzilamina e 2-aminometilpiridina devido à possibilidade de interagir com o etinilestradiol a partir de ligações de hidrogênio.

As moléculas escolhidas para ancoramento na rede de sílica são a ciclohexilamina, anilina, benzilamina e 2-aminometilpiridina, pois além de interagirem com o etinilestradiol a

Introdução

partir de ligações de hidrogênio outras informações podem ser estudadas como: (i) a partir da comparação entre a ciclohexilamina e a anilina pode se ter uma noção se as interações π *stacking* contribuem significativamente para o processo de adsorção; (ii) a partir da comparação entre anilina e benzilamina pode se ter noção de se o nitrogênio estiver associado a ressonância do anel aromático interfere no processo de adsorção e (iii) a partir da comparação entre benzilamina e 2-aminometilpiridina pode se ter noção se o aumento do número de átomos de nitrogênio na molécula interfere na capacidade de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

A água é um recurso essencial a qualquer forma de vida e a escassez deste recurso tornou-se uma questão de preocupação global uma vez que o aumento da demanda e a redução da disponibilidade levam a uma crise hídrica (Parida *et al.* 2021; Rathi, Kumar, and Show 2021; Sivaranjane *et al.* 2022; Varsha, Senthil Kumar, and Senthil Rathi 2022).

A degradação da água devido à contaminação por substâncias tóxicas e microrganismos pode levar a efeitos desastrosos a saúde humana como a disseminação de doenças como a febre tifoide, cólera e hepatite (Varsha, Senthil Kumar, and Senthil Rathi 2022). Além disso, ações antropogênicas como atividades urbanas, manufactureiras, agrícolas, saúde entre outras, geram uma alta quantidade de micropoluentes considerados contaminantes emergentes que podem chegar até corpos d'água, como esquematizado na Figura 1 (Parida *et al.* 2021; Boraah, Chakma, and Kaushal 2022).

Figura 1 – Esquemática da origem dos contaminantes emergentes e suas vias de entrada em corpos d'água

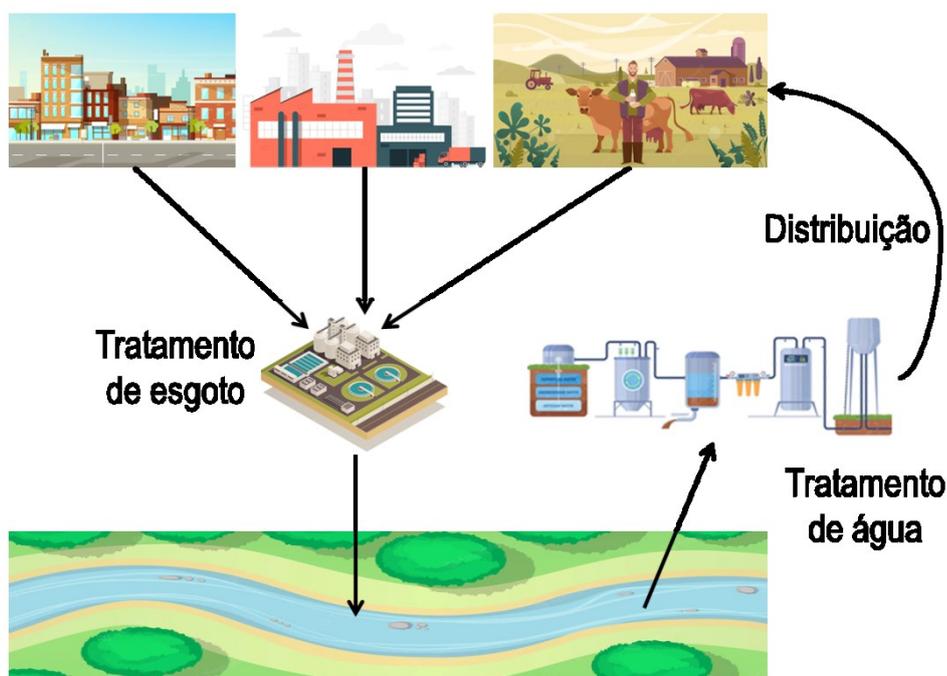


Imagem adaptada de (Gogoi *et al.* 2018).

Contaminantes emergentes ou contaminantes de preocupação emergente são compostos de origem natural ou sintética que apareceram recentemente na literatura científica com potenciais danos à saúde humana ou compostos já conhecidos, mas que novas informações levaram a reavaliação desses riscos (Kumar *et al.* 2022; Stefano *et al.* 2022; Khan *et al.* 2022). A maioria desses compostos é de natureza orgânica e estão presentes em níveis muito baixos o que leva a serem difíceis de detectar (Varsha, Senthil Kumar, and Senthil Rathi 2022; Kumar *et al.* 2022; Marson *et al.* 2022). Em levantamento realizado por Gogoi *et al.* (2018), apresentado na Tabela 1, é possível observar a concentração de alguns compostos em diferentes tipos de matriz aquosa.

Tabela 1 – Concentração de alguns contaminantes emergentes em amostras d'água

Contaminante	Água residual tratada	Água de superfície	Lençóis freáticos	Água potável
Analgésicos e anti-inflamatórios	60 $\mu\text{g L}^{-1}$	5 $\mu\text{g L}^{-1}$	-	0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$
Antibióticos	6 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$	-
Bisfenol A	4,8 - 258 ng L^{-1}	0,5 - 250 ng L^{-1}	3 - 1410 ng L^{-1}	0,50 - 44 ng L^{-1}
Estrona	<0,1 - 19 ng L^{-1}	<0,1 - 17 ng L^{-1}	-	0,20 - 0,60 ng L^{-1}
Estradiol	<0,1 - 650 ng L^{-1}	<0,1 - 6,0 ng L^{-1}	13 - 80 ng L^{-1}	0,20 - 2,1 ng L^{-1}

Fonte: Adaptado de (Gogoi *et al.* 2018).

Apesar da baixa concentração em que esses contaminantes são normalmente encontrados nas águas, os efeitos tóxicos desses compostos podem ser transferidos aos humanos devido ao processo de bioacumulação (Mukhopadhyay, Duttagupta, and Mukherjee 2022; Scaria, Gopinath, and Nidheesh 2021; Boraah, Chakma, and Kaushal 2022). Um exemplo é o do inseticida, pouco solúvel em água, diclorodifeniltricloroetano (DDT). O DDT é acumulado no zooplâncton na faixa de 0,04 ppm, estes zooplânctons são fonte de alimento de grandes peixes, cujas concentrações de DDT podem atingir a concentração de 25 ppm, que ao seguir a cadeia alimentar alcançando os humanos pode levar a problemas como vômito e graves convulsões até ao desenvolvimento de câncer de mama e fígado (Snedeker 2001; Varsha, Senthil Kumar, and Senthil Rathi 2022).

Os inseticidas, como o DDT, não são a única classe de compostos considerados contaminantes emergentes (Khan *et al.* 2022; Scaria, Gopinath, and Nidheesh 2021), mas toda uma série de compostos que incluem produtos farmacêuticos como o ibuprofeno (Luo *et al.* 2014) e o sulfametoxazol (Panthi *et al.* 2019; Archundia *et al.* 2017), produtos de higiene pessoal que contém o bisfenol A (Williams *et al.* 2019; Valentini *et al.* 2022), o triclosan (He

et al. 2018; Caon *et al.* 2020) e o metilparabeno (He *et al.* 2018; Lu *et al.* 2018), pesticidas como a atrazina (Parlakidis *et al.* 2021; Montagner *et al.* 2018) e o metolacoloro (Chen *et al.* 2018) e hormônios sexuais como a estrona e o estradiol (Williams *et al.* 2019) e o etinilestradiol (Amin *et al.* 2018; Torres *et al.* 2021; A. Q. da Silva and de Souza Abessa 2019).

Os hormônios estrogênicos, termo genérico dado a um grupo de moléculas que provocam modificações estrais¹, são contaminantes emergentes que interferem diretamente no sistema endócrino e incluem tanto os estrogênios naturais como a estrona, o estradiol e o estriol quanto o estrogênio sintético etinilestradiol, composto largamente empregado em métodos contraceptivos e no tratamento dos sintomas da menopausa (Amin *et al.* 2018). A estrutura química desses hormônios, bem como algumas características físico-químicas desses compostos, é apresentada na Tabela 2.

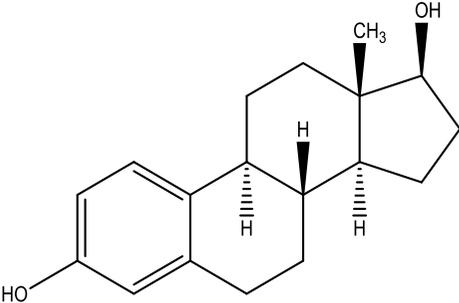
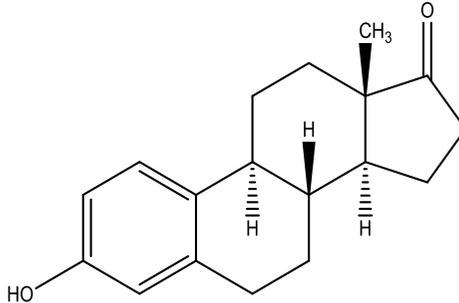
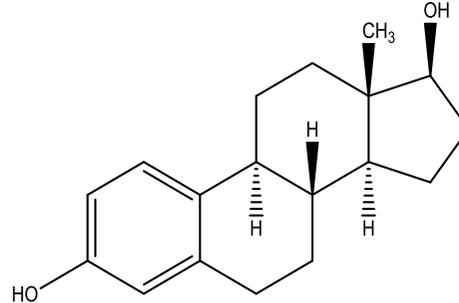
O etinilestradiol é um hormônio sintético derivado do hormônio natural estradiol que se caracteriza pela presença de um grupamento etinil no C17 que garante maior resistência à biodegradação, além disso, apresenta alto potencial estrogênico e, portanto, maior facilidade em promover alterações no sistema endócrino. O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) indica que o etinilestradiol é um composto hidrofóbico (pouco polar) e de baixa solubilidade em água o que lhe confere capacidade de bioacumulação. O pKa elevado é característico de um ácido fraco o que contribui para a resistência à biodegradação. Em condições aeróbicas o tempo de meia-vida do etinilestradiol é de 81 dias o que leva a persistência deste composto no ambiente (Barreiros *et al.* 2016; Adeel *et al.* 2017; Semedo 2018).

Os problemas ocasionados a saúde de diversos animais devido a exposição de etinilestradiol estão sendo largamente realizados. Nesse sentido, Baumann *et al.* (2014) e Jackson, Felgenhauer & Klerks (2019) relatam que concentrações na faixa de $ng L^{-1}$ são suficientes para provocar mudanças no comportamento sexual e na capacidade de reprodução de peixes. Estudos mostram também alteração na reprodução de mexilhões, como diminuição na porcentagem de ovos fertilizados (Capolupo, Díaz-Garduño, and Martín-Díaz 2018; Â. Almeida *et al.* 2020). Com relação a exposição humana ao etinilestradiol pode ser observado o desenvolvimento de diabetes, acidente vascular cerebral, infarto do miocárdio e trombose venosa (E. da Silva *et al.* 2018a; Cincotto *et al.* 2016; Ribeiro *et al.* 2018).

¹ Modificação estral está relacionada ao conjunto de fenômenos e comportamentos que precedem e acompanham a ovulação nos mamíferos de sexo feminino.

Revisão bibliográfica

Tabela 2 – Estrutura química e algumas propriedades físico-químicas para os hormônios estrogênicos estrona, estradiol e etinilestradiol

Nomenclatura	Estrona	17 β -Estradiol	17 α -Etinilestradiol
Estrutura molecular			
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Massa molar (g mol ⁻¹)	270,4	272,4	296,4
Potencial estrogênico ²	0,08	1	1
K _{ow} ²	3,94	4,01	4,15
Solubilidade (mg L ⁻¹) 20 °C ²	13	13	4,8
pKa 20 °C ²	10,4	10,4	10,5

² Fonte: (Torres *et al.* 2021; Stefano *et al.* 2022; Varsha, Senthil Kumar, and Senthil Rathi 2022)

Esses hormônios são liberados principalmente pela urina, na forma biologicamente inativa (sulfatos e glucoronídeos) e em menor porção pelas fezes, na forma ativa. Porém, a ação de enzimas produzidas por coliformes termotolerantes encontradas comumente em áreas de despejos de efluentes hidrolisam estes conjugados aos hormônios livres e seus respectivos metabólitos (Ghiselli and Jardim 2007).

A entrada dos contaminantes emergentes na água tem sua origem associada a mecanismos de descarte, higienização e excreção comumente praticados nas grandes cidades e na agropecuária. Isso está associado ao fato de o esgoto, tratado ou não, chegar às águas superficiais, como esquematizado na Figura 2. Além disso, outras fontes de contaminação, que incluem a lixiviação de substâncias e o lodo proveniente das estações de tratamento de esgoto contribuem para esse processo de contaminação dos recursos hídricos (Archundia *et al.* 2017; Guo *et al.* 2022; He *et al.* 2018).

Figura 2 - Esquemática da origem hormônios estrogênicos e suas vias de entrada em corpos d'água

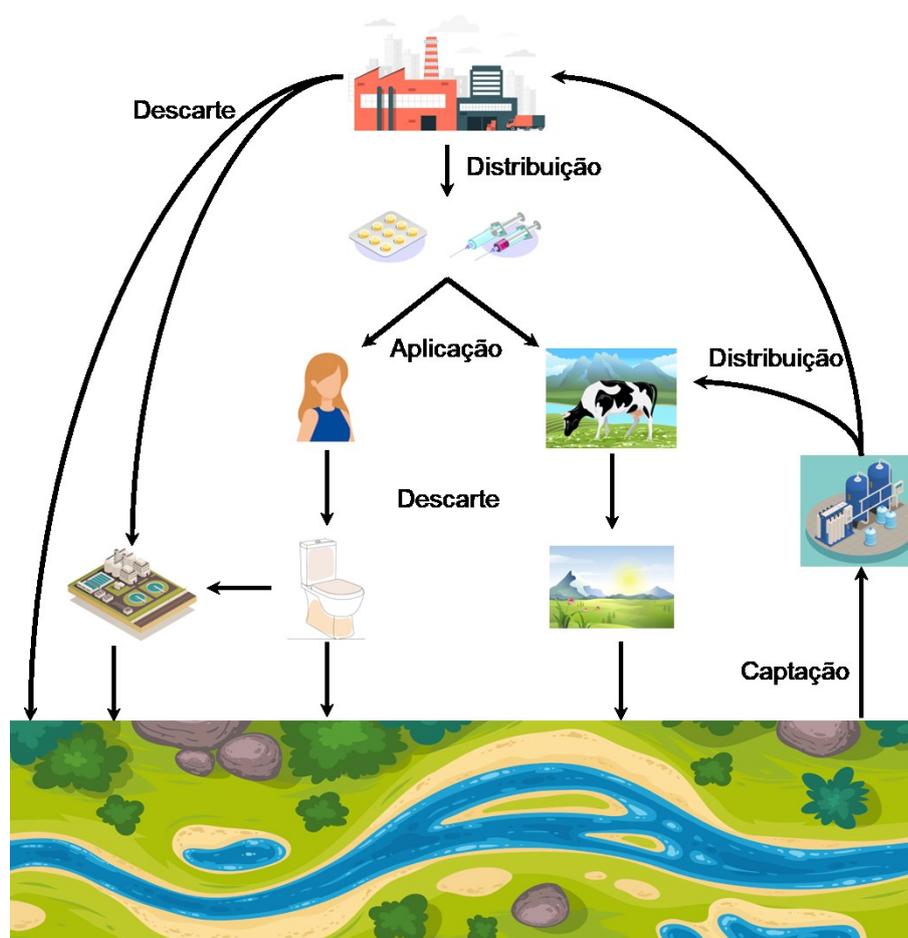


Imagem adaptada de (I. B. Gomes et al. 2020)

O fato de que no Brasil não há uma estrutura sanitária bem consolidada pode explicar a presença de diversos contaminantes sejam bastante relevantes em comparação a países ou regiões que mantêm índices elevados de coleta e tratamento, como nos Estados Unidos, Espanha, Alemanha e Canadá. No Brasil, a ocorrência de grande parte desses contaminantes surge em função do descarte de esgoto bruto diretamente nas águas superficiais (do Nascimento *et al.* 2018; Stefano *et al.* 2022; Marson *et al.* 2022).

Esse descarte de esgoto bruto está relacionado a falta de uma legislação mais restritiva quanto ao descarte de contaminantes. A União Europeia, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Organização Mundial da Saúde (OMS) desenvolveram uma lista de poluentes prioritários que representam uma grande ameaça à biota aquática e à saúde humana (Parida *et al.* 2021). No que diz respeito a União Europeia, o hormônio etinilestradiol já possui um limite máximo permitido em águas que é de 0,035 ng L⁻¹ (Domingues *et al.* 2021). Nos Estado Unidos não há lei de controle de estrogênios, porém o etinilestradiol é citado na quarta lista de candidatos a contaminantes (CCL4) proposta em 2015 (Cunha *et al.* 2016), na atualização realizada em 2021 a USEPA comunica que dois dos compostos presente na CCL4 estão em estágio final de regulamentação, porém não houve atualização com relação ao etinilestradiol (USEPA 2021). Com relação às leis no Brasil não há uma regulamentação com relação ao etinilestradiol (Cunha *et al.* 2016), porém tramita na câmara dos deputados o projeto de lei (PL 4541/2020) para que seja estabelecido um limite de concentração de estrogênio em redes de água e esgotos (Câmara dos Deputados 2020).

Sabendo-se da presença de etiniletradiol nos corpos d'água, dos problemas associados a exposição a esse composto e que leis de regulamentação para limitar a presença do etinilestradiol nas redes de água e esgotos estão em andamento, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos de tratamento/remediação de água contaminada com etinilestradiol.

2.1 MÉTODOS EMPREGADOS NA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA

Os hormônios estrogênicos são contaminantes considerados de difícil eliminação pelos métodos tradicionais de tratamento. Dos métodos rotineiramente empregados nessas estações de tratamento, o emprego do lodo ativado é o mais aplicado, porém está técnica não se mostra muito eficiente devido à resistência que os estrogênios têm a decomposição biológica, principalmente no que se refere ao etinilestradiol, cuja concentração tende a reduzir em torno de 5% (Huang *et al.* 2022). Nesse sentido, outros métodos estão em estudo, dentre eles

destacam-se os processos oxidativos avançados, filtração por membranas e o processo de adsorção.

Os processos oxidativos avançados consistem em uma técnica de remoção de contaminantes que ocorrem através reações de oxidação empregando, principalmente, o radical hidroxila. Esta técnica ocorre normalmente em dois passos, a primeira consiste na formação do radical *in situ* e a segunda na reação desses radicais com o contaminante (Silva, Otero and Esteves 2012; Vieira *et al.* 2021). A formação *in situ* do radical hidroxila pode ocorrer a partir (i) da incidência de radiação ultravioleta, (ii) da adição de ozônio e peróxido de hidrogênio e (iii) da oxidação eletroquímica como a reação de Fenton (Vieira *et al.* 2021). O maior problema associado ao emprego dos processos oxidativos avançados está na formação de subprodutos que podem apresentar toxicidade maior aos compostos de origem, principalmente quando na presença de cloro (Huang *et al.* 2022).

A filtração por membrana é uma tecnologia limpa e pode ser outra técnica a ser considerada na remoção de contaminantes de forma eficiente, ainda mais quando acionados por pressão como no caso da microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (Vieira *et al.* 2021). Apesar da eficiência esta técnica apresenta um alto custo envolvido, muito devido a demanda de pressão operacional (Huang *et al.* 2022). Esse fato pode ser observado em estudos como o que da Silva *et al.* (2021) realizou, estes empregaram o processo de osmose reversa para concentração do etinilestradiol com posterior tratamento empregando processos oxidativos avançados e o custo benefício do processo não foi bem avaliado.

Uma abordagem bem-sucedida que pode ser empregada na eliminação de contaminantes emergentes é o processo de adsorção, uma vez que os custos associados a instalação são relativamente baixos, apresenta alta eficácia e uma configuração operacional bem definida (Rathi, Kumar, and Show 2021).

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície onde uma substância, chamado de adsorbato, interage com a superfície de um sólido, o adsorvente (J. Wang and Guo 2020). Quando essa interação ocorre por forças intermoleculares, como as interações de van der Waals, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e eletrostáticas, o processo é denominado de adsorção física, que é um processo exotérmico, de baixa especificidade, normalmente ocorrendo em multicamadas, cujo tempo de equilíbrio é relativamente baixo e de forma reversível (Brescia and Vasconcelos 2022).

Uma característica bastante relevante da adsorção é a capacidade de reuso do material adsorvente após uma etapa de regeneração, esta nada mais é do que remover as moléculas

adsorvidas levando o adsorvente ao seu estado inicial, com seus sítios ativos livres para que o mesmo possa realizar um novo processo de adsorção (Gkika, Mitropoulos, and Kyzas 2022). O processo de dessorção empregando uma solução regenerante se sobrepõe a outros métodos quando a interação entre o adsorbato e adsorvente é de natureza física (Wang *et al.* 2021). Para tanto, é necessário o uso de soluções regenerantes como: (i) A lavagem com água (Maroneze *et al.* 2011); (ii) o uso de uma solução ácida (Alguacil *et al.* 2020); (iii) O uso de ligantes polidentados como o íon etilenodiaminotetraacetato (Bresolin *et al.* 2009) e (iv) solventes orgânicos puros ou combinados (Corazza *et al.* 2017; Caon *et al.* 2020). O solvente, ou mistura de solventes, a serem empregados na dessorção precisa ser capaz de romper as interações entre o adsorbato e o adsorvente (Bordoloi *et al.* 2017). Nesse sentido, para adsorvatos de baixa polaridade empregam-se solventes de baixa polaridade e assim por diante (Corazza *et al.* 2017).

O processo de adsorção é descrito pelas isotermas de adsorção, que relacionam a concentração do analito no equilíbrio *versus* a capacidade de adsorção do material, a temperatura constante. Alguns modelos foram descritos a fim de se descrever o processo de adsorção em uma superfície, a partir dos dados de da isoterma de adsorção. Nesse sentido, dois modelos muito utilizados para representar o processo de adsorção se destacam, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (E. da Silva *et al.* 2018b).

O modelo de Langmuir para o processo de adsorção que pode empregado no estudo da adsorção de diferentes tipos de matrizes. Esse modelo parte dos seguintes pressupostos: (i) há um número definido de sítios ativos e a energia destes é equivalente; (ii) as moléculas adsorvidas não interagem entre si; (iii) há formação de uma monocamada de adsorbato e (iv) cada sítio ativo interage somente com uma molécula do adsorbato (da Silva *et al.* 2018b; Chirizzi *et al.* 2022). A equação para o processo de adsorção pelo modelo de Langmuir é apresentada na Equação 1.

$$N = \frac{N_{\text{máx}} \cdot K \cdot C_e}{(1 + K \cdot C_e)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde N é a quantidade de analito adsorvido, $N_{\text{máx}}$ é a capacidade de adsorção máxima, K é a constante de equilíbrio de adsorção e C_e é a concentração de analito no equilíbrio. Nesse sentido, os principais parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir são a capacidade de adsorção máxima e a constante de equilíbrio para o processo de adsorção (Chirizzi *et al.* 2022).

Freundlich foi um dos primeiros a desenvolver um modelo para o processo de adsorção que teve origem puramente empírica e que pode ser aplicado a situações não ideais. Para tanto, as seguintes proposições foram necessárias: (i) existem muitos sítios ativos e cada um deles tem energia diferente; (ii) a superfície do adsorvente não é homogênea; (iii) há possibilidade de formação de multicamadas (da Silva *et al.* 2018b; Mu and Sun 2019). A equação para o processo de adsorção pelo modelo de Freundlich é apresentado na Equação 2.

$$N=K.C_e^{1/n} \quad \text{Equação 2}$$

Onde N é a quantidade de analito adsorvido, C_e é a concentração de analito no equilíbrio e K é a constante de equilíbrio de adsorção.

Informações quanto ao mecanismo envolvido no processo de adsorção e o tempo para alcançar o equilíbrio de adsorção podem ser obtidos a partir da cinética de adsorção que relaciona a taxa de remoção do adsorvato presente em solução com relação ao tempo (Santos 2019).

Para um processo de adsorção que envolve uma fase líquida contendo o adsorvato a cinética é dependente (i) do transporte do adsorvato da solução para o filme líquido que envolve o adsorvente; (ii) da difusão do adsorvato através do filme líquido para a superfície do sólido; (iii) da difusão do adsorvato do filme líquido para os poros do adsorvente (se este for poroso); (iv) da adsorção do adsorvato (seja por processo químico ou físico) e (v) da dessorção do adsorvato quando o processo for reversível (Sarma, Gupta and Bhattacharyya 2019).

Dos modelos cinéticos desenvolvidos os mais empregados são o modelo de pseudo-primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem. Destacam-se ainda os modelos de Elovich e de difusão intrapartícula de Weber-Morris (da Silva *et al.* 2018b; Sarma, Gupta and Bhattacharyya 2019).

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem são baseados nos modelos padrões de cinética de primeira e segunda ordem de reações homogêneas. Para o modelo de pseudo-primeira ordem, considera-se que o ponto crucial da cinética seja a transferência de massa na interface líquido-sólido e que o processo de dessorção seja desprezível. A equação 3 define esse modelo (Sarma, Gupta and Bhattacharyya 2019; Bujdák 2020).

$$q_t=q_e(1-e^{-k.t}) \quad \text{Equação 3}$$

Onde q_t é a quantidade de analito adsorvido, q_e é a quantidade de analito no equilíbrio, t é o tempo e k é a constante cinética. Conforme o tempo decorre aumenta a quantidade de espécies adsorvidas até que se alcance um limite, que nada mais é que a capacidade de adsorção do material, nesse sentido o q_t reflete o número de sítios ativos disponíveis no adsorvente (Bujdák 2020).

O modelo de pseudo-segunda ordem é empregado quando há uma correlação linear entre a diminuição da quantidade de sítios ativos disponíveis e a diminuição da concentração de adsorvato na solução (Bujdák 2020). A equação 4 refere-se ao modelo de pseudo-segunda ordem.

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

Onde q_t é a quantidade de analito adsorvido, q_e é a quantidade de analito no equilíbrio, t é o tempo e k é a constante cinética (Sarma, Gupta and Bhattacharyya 2019).

Outro modelo cinético de adsorção bastante empregado é o de Weber-Morris. Nesse caso o fator limitante da cinética é o processo de difusão intrafilme conforme a equação 5.

$$q_t = k \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{Equação 5}$$

Onde q_t é a quantidade de analito adsorvido, t é o tempo e k é uma constante que está relacionada com o coeficiente de difusão e C está relacionado com a espessura do filme que reveste o adsorvente. Quando o valor de C é zero, a porosidade do adsorvente torna-se determinante para o mecanismo que passa a ser controlado pela difusão intraporo (Tan and Hameed 2017; da Silva *et al.* 2018a).

Destaca-se ainda o modelo cinético de Elovich. Neste assume-se que as superfícies são energeticamente heterogêneas, que a dessorção não afeta a cinética de adsorção e que a interação entre as moléculas do analito também não influencia a cinética (da Silva *et al.* 2018a). O modelo de Elovich pode ser expresso pela equação 6.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad \text{Equação 6}$$

Onde q_t é a quantidade de analito adsorvido, t é o tempo e α é a taxa de adsorção inicial e β representa a constante de dessorção. O modelo de Elovich é conhecido por se adequar bem a processos de adsorção química (Tan and Hameed 2017).

Outro ponto que chama bastante a atenção do processo de adsorção é a grande variedade de suportes e matrizes que podem empregados no desenvolvimento de adsorventes, Na Tabela 3 é apresentada uma série de matrizes e sua capacidade de adsorção frente ao etinilestradiol.

Tabela 3 – Levantamento da capacidade de adsorção de diferentes materiais adsorventes frente ao etinilestradiol

Matriz	Condições	Modelo de adsorção	Capacidade de adsorção	Referência
Carvão ativo em alginato	pH = 3 T = 25 °C t = 30 min	Langmuir	0,53 mg/g	(Abdel-Gawad and Abdel-Aziz 2019)
Nanocompósito de óxido de grafeno/quitosana magnética e argila	pH = 8 T = 50 °C t = 150 min	BET	50,5 mg/g	(Almeida <i>et al.</i> 2022)
Biochar de conchas	pH = 3 T = 25 °C t = 20 min	Langmuir	1,68 mg/g	(Beri <i>et al.</i> 2021)
Carvão ativado modificado com HNO ₃	pH = 7 t = 24 h	Langmuir	11,11 mg/g	(Prokić <i>et al.</i> 2020)
Nanotubo de carbono	pH = 7 t = 24 h	Langmuir	39,22 mg/g	(Prokić <i>et al.</i> 2022)
Criogel de carbono	pH = 7 t = 24 h	Langmuir	52,90 mg/g	(Prokić <i>et al.</i> 2022)
Carbono hidrotérmico	pH = 7 t = 24 h	Langmuir	30,75 mg/g	(Prokić <i>et al.</i> 2022)
Biomassa de levedura da indústria do etanol	pH = 10 t = 20 min	Langmuir	21,41 mg/g	(Debs <i>et al.</i> 2019)
Sílica mesoporosa modificada com trimetoxifenilssilano	pH = 10 t = 30 min	Langmuir	63,51 mg/g	(Gao, <i>et al.</i> 2019)
Sílica mesoporosa modificada com trietoxifenilssilano	pH = 10 t = 30 min	Langmuir	40,77 mg/g	(Gao, <i>et al.</i> 2019)
Sílica mesoporosa modificada com cetiltrimetilamônio	pH = 10 t = 30 min	Langmuir	119,87 mg/g	(Gao, <i>et al.</i> 2019)

A sílica apresenta uma série de propriedades peculiares como (i) ser termicamente estável, (ii) suportar altas pressões, (iii) excelente biocompatibilidade (iv) inércia do campo magnético e (v) baixo custo de obtenção. Essas propriedades possibilitam o emprego da sílica nas indústrias de refratários, semicondutores, isolantes e como um excelente adsorvente (Gupta *et al.* 2022).

Com base nas suas propriedades físicas e químicas e no seu emprego como adsorvente escolheu-se a sílica como matriz para o desenvolvimento deste estudo.

2.3 SÍLICA COMO MATRIZ DE MATERIAIS ADSORVENTES

O dióxido de silício (SiO_2), também conhecido como sílica, é formado por átomos de silício no centro de tetraedros e cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio. Há diferentes maneiras de se juntar esses tetraedros, o que leva a formação de diferentes redes tridimensionais, desta forma, na natureza pode ser encontrado amostras de sílica tanto na forma amorfa quanto na forma cristalina como, por exemplo, o quartzo (Gupta *et al.* 2022).

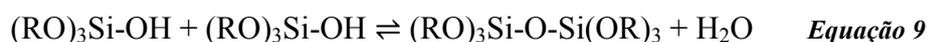
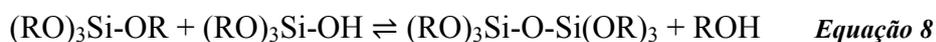
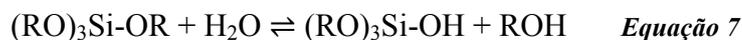
Apesar de a sílica ocorrer naturalmente na natureza, existem formas sintéticas de obtenção, como é o caso da sílica pirogênica, da sílica precipitada e da sílica gel. A sílica pirogênica é obtida a partir da pirólise do tetracloreto de silício em uma atmosfera de hidrogênio e oxigênio formando uma sílica de partículas esféricas extremamente pequenas. A sílica precipitada é preparada a partir da mistura de areia com uma base, normalmente carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, gerando silicato de sódio que, na presença de ácido sulfúrico, precipita uma sílica amorfa (Gomes, Furtado and Souza 2018).

A acidificação de uma solução de silicato de sódio leva a formação de um gel que, após a desidratação, dá origem a um material amorfo, de alta porosidade, conhecido por sílica gel. A presença de grupos silanóis pela superfície da sílica gel permite a realização de modificações químicas (organofuncionalização), uma vez que esses grupos silanóis podem reagir com um agente sililante que possibilitará a fixação de um composto orgânico em um segundo momento. Normalmente o agente sililante apresenta uma estrutura do tipo RO_3SiX , onde OR é grupo etóxi e o X é uma cadeia carbônica de interesse (Prado, Faria and Padilha 2005; Gomes, Furtado and Souza 2018).

Outra forma de se obter sílica organofuncionalizada é via o método de síntese sol-gel que apresenta algumas vantagens, dentre elas destaca-se: (i) a homogeneidade do material obtido, (ii) a maior pureza do material sintetizado, (iii) a utilização de baixas temperaturas durante o processo de síntese, (iv) controle da estrutura e do tamanho de partículas (v) menor lixiviação dos ligantes entre outros (Kaya, Yilmaz and Deveci 2020).

O método de síntese sol-gel, desenvolvido inicialmente por Ebelmen (1846; 1847) e Graham (1864), parte de um precursor, geralmente o tetraetilortossilicato (TEOS), que é dissolvido em um solvente orgânico e misturado a uma solução aquosa de um catalisador (H^+ ,

OH⁻ ou F⁻). As reações envolvidas nesse processo são as reações de hidrólise do precursor (equação 7) e as reações de condensação (Equações 8 e 9) (Baskaran *et al.* 2022).



Uma vez que as reações de condensação iniciam ocorre à formação de uma dispersão coloidal, isso porque as partículas sólidas inicialmente formadas interagem fracamente entre si por estarem dispersas na solução, conforme mais reações de condensação ocorrem essas partículas aumentam e se agrupam gerando estruturas ramificadas e tridimensionais e, a partir daí, a dispersão coloidal originará um gel (Pavan *et al.* 2003; Çok *et al.* 2019).

Para que o material seja formado a última etapa consiste no processo de secagem de secagem do gel. Nesse sentido, três vias de secagem são amplamente empregadas: (i) a secagem supercrítica, que origina um aerogel, (ii) a secagem por liofilização, que forma um criogel e (iii) a secagem a pressão ambiente, que produz um xerogel (Kaya, Yilmaz and Deveci 2020).

A secagem supercrítica para formação de um aerogel emprega temperatura e pressão acima do ponto do crítico do solvente. Nessas condições a interface líquido-vapor não é observada, desta forma ocorre uma minimização das tensões capilares que permite que o material não encolha e permita a remoção do solvente dos poros do gel. Os problemas associados a esse método envolvem a complexidade do processo, o alto custo de energia e manutenção, além de problemas de segurança para o seu emprega em larga escala. Na secagem por liofilização, o solvente presente nos poros é inicialmente congelado e, devido à baixa pressão empregada, posteriormente sublimado. Este método não é muito difundido, pois o tempo para chegar a baixas temperaturas de congelamento e pressão de sublimação do solvente pode levar muito tempo. Além disso, o congelamento do solvente pode levar a danos na rede formada. Na secagem a pressão ambiente, empregando aquecimento do gel, envolve a evaporação do solvente com a conseqüente perda de volume do gel. Nesse método as forças capilares são bastante evidentes o que pode levar o colapso dos poros devido à retração do gel, porém a realização de modificações químicas da superfície do material pode contribuir para diminuir esse problema (Çok *et al.* 2019; Kaya, Yilmaz and Deveci 2020).

A modificação química com agentes sililantes como o (3-aminopropil)trimetoxissilano e o (3-cloropropil)trimetoxissilano possibilitam a formação de materiais híbridos de xerogel, que

apresentam uma série de propriedades devido a matriz inorgânica combinada com os ligantes orgânicos. (Arenas *et al.* 2006). Outra vantagem desses agentes sililantes é a possibilidade da incorporação de outras moléculas orgânicas na rede de sílica como observado em trabalhos como (Winiarski *et al.* 2020; de Barros *et al.* 2021; Buzato, Olívio and Souza 2021).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a funcionalização de uma superfície de sílica, obtida pelo método sol-gel, com diferentes compostos orgânicos que detenham centro básico e estudar as suas propriedades morfológicas, estruturais e adsorventes quando aplicadas a remoção de etinilestradiol.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar uma estrutura de sílica gel pelo método sol-gel (xerogel);
- Realizar a funcionalização da superfície de sílica com os grupos orgânicos ciclohexilamina, anilina, benzilamina e 2-(aminometil)piridina para possibilitar a remoção de etinilestradiol;
- Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si em estado sólido (NMR), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA) análise termogravimétrica diferencial (DrTG), área superficial e ângulo de contato;
- Avaliar o efeito do pH e do tempo de equilíbrio (cinética) para os adsorventes quando aplicados em estudo de adsorção de etinilestradiol;
- Obter as curvas de adsorção para os adsorventes obtidos na presença de etinilestradiol;
- Estudar a capacidade de regeneração e reuso dos adsorventes sintetizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

Foram empregados neste trabalho os seguintes compostos da empresa Sigma Aldrich 2-(aminometil)piridina (95%), (3-cloropropil)trimetoxissilano (97%), benzilamina (99%), ciclohexilamina (99%) e 17 α -etinilestradiol (98%) Da empresa Neon foram utilizados Acetonitrila (UV/HPLC), álcool metílico (HPLC) e anilina (99%). Foram utilizados ainda álcool etílico (99,8%), e tolueno (99,5%) da Synth, ácido clorídrico (37%) da Dinâmica e tetraetilortossilicato (98%) da Acros Organics.

4.2 SÍNTESE DA REDE DE SÍLICA FUNCIONALIZADA COM O (3-CLOROPROPIL)TRIMETÓXISSILANO

Para o desenvolvimento deste estudo sintetizou-se uma rede de sílica (Xerogel), cujo procedimento foi previamente descrito na literatura (Magosso *et al.* 2006), que foi modificada quimicamente para obtenção de quatro materiais adsorventes que tenham capacidade de interagir com o etinilestradiol em meio aquoso.

A síntese foi conduzida adicionando-se 30 mL (0,13 mol) de TEOS, 11 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ e 50 mL de etanol absoluto ao balão. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética por 3 horas em temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo adicionou-se 36 mL de CPTS e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 2 horas em temperatura ambiente. Na sequência cessou-se a agitação e o sistema foi colocado sob aquecimento, em estufa, a 50 °C por 74 horas. Ao final do tempo, o conteúdo do balão foi transferido para um béquer e mantido sob aquecimento de 50 °C por 54 horas, para a completa evaporação do solvente. O sólido obtido foi transferido para um frasco de polipropileno e mantido por 24 horas num moinho de bolas (CienLab), empregando bolas de porcelana. O material obtido pelo processo de moagem foi peneirado e separado em duas frações, sendo utilizada a fração com granulometria inferior a 180 μ m para as modificações químicas. O material obtido foi denominado de Si-CP.

4.3 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS DE SÍLICA ORGANOFUNCIONALIZADA (ADSORVENTES)

Foram sintetizados para este trabalho quatro materiais de sílica organofuncionalizada (adsorventes) utilizando o Si-CP como matriz empregando como ligantes as bases orgânicas anilina, benzilamina, ciclohexilamina, e (2-aminometil)piridina. O método empregado foi adaptado do método descrito por Bittencourt (2015). As modificações químicas tiveram início com adição do xerogel, do tolueno e do respectivo ligante a um balão de fundo redondo. O meio reacional foi mantido sob agitação mecânica (IKA RW20 - 100 rpm) e aquecimento de 75 °C por 6 horas. Uma vez finalizada a reação, o solvente foi separado e o sólido lavado com uma solução de água/etanol (1/1 v/v) a frio e, posteriormente, purificado em sistema de refluxo empregando etanol como solvente. A Tabela 4 apresenta as quantidades de reagentes empregadas em cada síntese. Os materiais obtidos foram denominados de Si-Cya, Si-PhA, Si-BnA e Si-AMPy.

Tabela 4 - Relação dos ligantes e das quantidades dos mesmos empregados nas modificações químicas

Material	Ligante	Volume de Ligante*	Massa de xerogel (g)
Si-PhA	Anilina	27 mL	20,06
Si-BnA	Benzilamina	32 mL	20,18
Si-CyA	Ciclohexilamina	33 mL	20,17
Si-AMPy	2-(aminometil)piridina	30 mL	20,14

* Volume referente a 0,34 mmol

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As caracterizações térmicas, morfológicas e estruturais dos materiais em estado sólido obtidos foram realizadas utilizando os seguintes métodos:

4.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho do xerogel puro, dos ligantes e das matrizes organofuncionalizadas foram obtidos macerando quantidades de cada uma das amostras com KBr e obtendo-se pastilhas de KBr. As pastilhas foram analisadas em um espectrofotômetro ABB modelo FTLA 2000 na faixa de leitura de 400 a 4000 cm^{-1} , com incremento de 5 cm^{-1} . Foram realizados 15 scans.

4.4.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C MNR) e de ^{29}Si (^{29}Si MNR)

As análises de ressonância magnética nuclear foram conduzidas pela central de análises do Instituto de Química da UFRGS. Os espectros de ^{29}Si e ^{13}C NMR no estado sólido foram obtidos por NMR MAS (rotação em torno do ângulo mágico) utilizando-se um espectrômetro Agilent 500 MHz. Foi utilizada uma sonda CP/MAS de 4 mm e taxa de rotação de 10 kHz. Utilizou-se um pulso único de 90° com atraso de relaxação de 300 s. Na obtenção dos espectros ^{29}Si RMN foram utilizados como referência o tetrametilssilano.

4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica diferencial (DrTG)

As análises termogravimétricas e as análises termogravimétricas diferenciais foram obtidas em um aparelho Shimadzu TGA-50, aquecendo-se cerca de 10 mg de cada uma das amostras no intervalo de 20 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $5,0\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, tanto em atmosfera inerte (N_2) quanto atmosfera oxidante (ar sintético) a uma vazão de gás de 50 L min^{-1} , empregando uma cadinho de platina como suporte de amostra.

A análise termogravimétrica em atmosfera inerte foi empregada para determinar a estabilidade térmica dos materiais enquanto a atmosfera oxidante foi empregada para determinar a quantidade de ligante incorporado em cada um dos materiais (Ehgartner *et al.* 2021). Para o cálculo da quantidade de ligante incorporado foi empregada equação 7.

$$I = \frac{m_{3^\circ \text{ estágio}}}{M \cdot m_i} \quad \text{Equação 10}$$

Onde I é a quantidade de ligante incorporado expresso mmol g^{-1} , $m_{3^\circ \text{ estágio}}$ é a massa perdida no terceiro estágio, M é a massa molar do ligante e m_i é a massa de material utilizada na medida.

4.4.4 Análise elementar (CHN)

A determinação elementar das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente nos materiais sintetizados foi realizada em um analisador elementar Perkin Elmer modelo série II 2400. As medidas foram realizadas em triplicata. Esta análise foi utilizada para se

determinar a quantidade de ligante incorporado a cada material, o cálculo foi realizado empregando a equação 8.

$$I = \frac{10.\%}{M} \quad \text{Equação 12}$$

Onde N é a quantidade do elemento expresso em mmol g⁻¹, % é a porcentagem do elemento de interesse e M é a massa molar do elemento de interesse.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com ajuda do Laboratório Central de Microscopia da UFSC (LCME-UFSC). As amostras foram dispersas sobre um suporte de alumínio usando uma fita condutora dupla face recoberta com um filme de ouro com o auxílio de um metalizador da marca Leica, modelo EM SCD 500. O microscópio eletrônico utilizado foi o JEOL JSM-6060, empregando-se 20 kV, com um aumento variando de 5000 a 20000 vezes.

4.4.6 Determinação da área superficial

A determinação da área superficial foi realizada empregando cerca de 30 mg das amostras tratadas a temperatura de 120 °C, sob vácuo por 15 horas. Posteriormente, foram obtidas as isotermas de adsorção na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), sendo a área superficial dos materiais calculada pelo modelo BET. O equipamento utilizado foi o Quantachrome ChemBET 3000.

4.4.7 Ângulo de contato

A determinação do ângulo de contato dos materiais foi realizada na central de análises da Engenharia Química da UFSC. Foi aplicada uma gota de água, com o auxílio de uma seringa, em cima do material que estava amparado em uma lâmina de vidro. Foi utilizada a câmera do goniômetro (Ramè-Hart Inst. Co – 250 – F1) para captar a imagem e o *software* (dropImage versão 3,54) analisou automaticamente o ângulo de contato que a gota apresenta. Foram realizadas 10 medidas a cada com intervalo de 1 segundo de exposição.

4.5 ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Nesta seção serão descritos os métodos aplicados na determinação das propriedades de remoção dos materiais obtidos.

4.5.1 Método de quantificação do etinilestradiol

O método usado para a quantificação do etinilestradiol foi adaptado do estudo de Corazza *et al.* (2017). As análises foram realizadas em um cromatógrafo líquido PerkinElmer série 200, equipado com detector UV de arranjo de diodos, bomba quaternária, degaseificador online e amostrador automático. Os dados foram processados usando o *software* Chromera Workstation. Todas as análises foram realizadas em uma coluna AgilentZorbax eclipse plus C18 (150 x 4,6 mm i.d.; 5 µm) sob um fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A fase móvel utilizada foi acetonitrila/água (60/40 v/v). as análises ocorreram a uma temperatura de 25 °C, com volume de injeção de 20 µL. a fase móvel foi preparada diariamente, passando pelo processo de filtragem e degaseificação para posterior utilização. Os cromatogramas foram monitorados em um comprimento de onda de 200 nm. A quantificação do etinilestradiol foi realizada por meio de uma curva de calibração de 9 pontos com a equação da reta $y = 77893 x$ e $R^2 = 0,99923$. Todas as análises foram realizadas em triplicata e as áreas médias dos picos foram medidas. Os resultados foram expressos em mg L⁻¹.

4.5.2 Otimização do pH de adsorção dos materiais sintetizados

Uma solução de etinilestradiol 2000 ppm em metanol foi preparada e posteriormente diluída, a uma concentração 80 ppm, em meio aquoso com pH variando entre 2,5 e 7,5. Em um béquer de vidro contendo 25 mg de material adsorvente foi adicionado 15 mL de cada uma das soluções que foi mantido por 24 horas em banho termostático (Marqlabor – BM/DR) a 27 °C e 100 rpm. Após o tempo de contato, uma alíquota do sobrenadante (1,5 mL) foi separada e posteriormente analisada via HPLC conforme metodologia analítica anteriormente descrita.

4.5.3 Otimização do tempo de adsorção dos materiais sintetizados

Uma solução de etinilestradiol 2000 ppm em metanol foi preparada e posteriormente diluída, a uma concentração 80 ppm, em meio aquoso com pH 5,5. Em um béquer de vidro contendo 25 mg de material adsorvente foi adicionado 15 mL da solução de etinilestradiol, que foi mantido por um tempo entre 5 minutos e 24 horas em banho termostático (Marqlabor – BM/DR) a 27 °C e 100 rpm. Após o tempo de contato, uma alíquota do sobrenadante (1,5 mL) foi separada e posteriormente analisada via HPLC conforme metodologia analítica anteriormente descrita.

4.5.4 Obtenção da isoterma de adsorção dos materiais sintetizados

Uma solução de etinilestradiol 2000 ppm em metanol foi preparada e posteriormente diluída em soluções de concentração entre 1,3 e 800 ppm, em meio aquoso com pH 5,5. Em um béquer de vidro contendo 15 mL de cada uma das soluções foi colocada em contato com cerca de 25 mg do adsorvente por 60 minutos em banho termostático (Marqlabor – BM/DR) a 27 °C e 100 rpm. Após o tempo de contato, uma alíquota do sobrenadante (1,5 mL) foi separada e posteriormente analisada via HPLC conforme metodologia analítica anteriormente descrita.

4.5.5 Estudo de regeneração dos materiais sintetizados

Uma solução de etinilestradiol 2000 ppm em metanol foi preparada e posteriormente diluída em soluções de concentração de 400 ppm, em meio aquoso com pH 5,5. Em um béquer de vidro contendo 15 mL da solução foi colocada em contato com cerca de 25 mg do adsorvente por 60 minutos em banho termostático (Marqlabor – BM/DR) a 27 °C e 100 rpm. Após o tempo de contato, uma alíquota do sobrenadante (1,5 mL) foi separada e posteriormente analisada via HPLC conforme metodologia analítica anteriormente descrita. O adsorvente foi colocado em acetonitrila por 60 min, filtrado e posteriormente seco. Após a obtenção do adsorvente seco, este foi utilizado novamente em um novo ciclo de adsorção a fim de verificar a eficiência de regeneração do adsorvente. O ciclo foi repetido por 6 vezes. Como observado em estudos como os desenvolvidos por Corazza *et al.* (2017), metanol e acetonitrila são bons solventes para a extração do etinilestradiol de materiais adsorventes

Materiais e métodos

similares ao deste estudo, toda via como a fase móvel da quantificação é acetonitrila/água optou pela acetonitrila.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Para obtenção dos materiais adsorventes utilizou-se uma rede de sílica (Xerogel). Para a síntese dessa rede, foi realizada a hidrólise ácida do precursor TEOS, empregando ácido clorídrico. Este processo pode levar a hidrólise de um até quatro grupos epóxi do TEOS dando origem à mesma quantidade de grupos silanóis (Si-OH). Conforme os grupos epóxi são hidrolisados e os grupos silanóis são formados, o processo de condensação destes grupos começa a ocorrer dando origem a ligações Si-O-Si (siloxanos) levando a formação inicial da rede (Benvenuti *et al.* 2009; Winiarski *et al.* 2017). Com o intuito de se possibilitar a posterior organofuncionalização dessa matriz, adicionou-se o CPTS que, uma vez hidrolisado, também se juntará à rede, pelo processo de condensação. Desta forma, a matriz terá grupos 3-cloropropil, passíveis de reações químicas. A partir da rede de sílica obtida pelo método sol-gel, quatro estruturas foram obtidas a partir da modificação química do xerogel com as bases orgânicas 2-(aminometil)piridina, anilina, benzilamina e ciclohexilamina. As reações envolvidas no processo de formação dos adsorventes são resumidas na Figura 3.

Essas bases orgânicas foram escolhidas como ligantes devido à possibilidade destas bases interagirem com o etinilestradiol, como este tem em sua estrutura um grupamento fenólico, há possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre o analito e os ligantes. Além disso, para três dos ligantes há possibilidade de formação de interações do tipo π *stacking* que surge pela sobreposição dos anéis aromáticos.

Nesse sentido, algumas diferenças estruturais podem influenciar no tipo de interação que está envolvido no processo de adsorção como: (i) ao se comparar a ciclohexilamina e a anilina pode se ter uma noção se as interações π *stacking* contribuem significativamente para o processo de adsorção; (ii) a partir da comparação entre anilina e benzilamina pode se ter noção de se o nitrogênio estiver associado a ressonância do anel aromático interfere no processo de adsorção e (iii) a partir da comparação entre benzilamina e 2-aminometilpiridina pode se ter noção se o aumento do número de átomos de nitrogênio na molécula interfere na capacidade de adsorção (Almeida *et al.* 2022). As referidas interações são apresentadas na Figura 4.

Resultados e discussões

Figura 3 – Esquema das reações envolvidas no processo de síntese dos materiais adsorventes

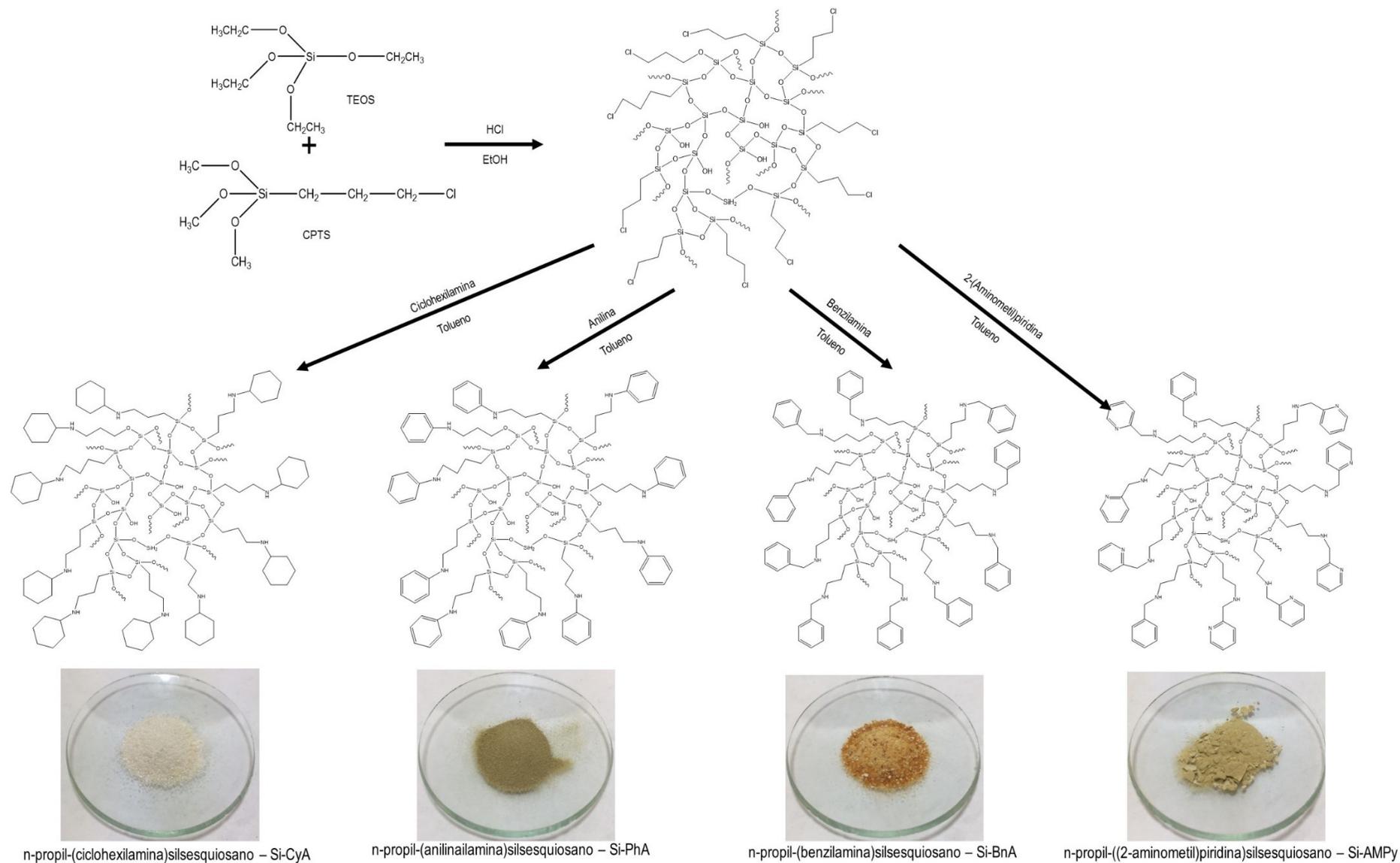


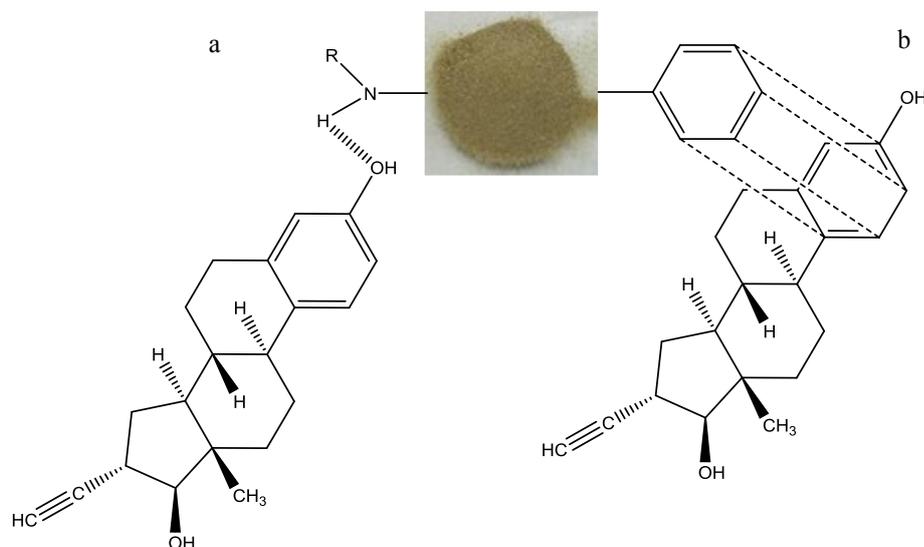
Figura 4 – Representação das interações intermoleculares do tipo (a) ligação de hidrogênio e (b) π -stacking

Imagem adaptada de (Almeida *et al.* 2022)

A fim de se obter algumas informações estruturais e morfológicas dos materiais algumas caracterizações foram realizadas.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Uma vez que foi empregada catálise ácida na síntese do xerogel esperava-se um material mais compacto e de mais baixa área superficial (Benvenuti *et al.* 2009), isso pode ser observado para os quatro adsorventes sintetizados que apresentaram área superficial inferior a $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a exceção foi a matriz Si-CP, cuja área superficial foi de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Isso está associado a alguns fatores como (i) a quantidade de catalisador empregado, pois o aumento na quantidade de catalisador deve contribuir para o aumento da porosidade do material uma vez que há mais reações de hidrólise ocorrendo e (ii) o aumento na temperatura de secagem do gel, pois quanto maior a temperatura mais rápido ocorrerá a secagem impedindo assim, a realização das reações de condensação, isso pode ser observado em outros materiais sintetizados pelo método sol-gel como (Mota *et al.* 2019; Len *et al.* 2021).

A microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 5, mostra a superfície dos materiais sintetizados, em sua maioria lisa e compacta com uma morfologia heterogênea quanto ao tamanho e a forma das partículas observadas (Len *et al.* 2021). A presença de grânulos no Si-CP deve estar associada ao fato de o material ter passado por um processo de moagem (Laranjo *et al.* 2016). As modificações químicas do Si-CP apresentam uma estrutura bem mais compacta e sem a presença de grânulos como na matriz, isso pode estar associado à

ocorrência de reações de condensação durante a etapa de organofuncionalização. Observa-se que as matrizes apresentam estruturas contínuas, sem a presença aparente de poros ou intercanais, mostrando-se uma estrutura de caráter rígido. Ao serem adicionados os ligantes na rede de sílica pelo processo de organofuncionalização, nota-se que há mudanças na estrutura da superfície dos materiais finais. Estes perfis e mudanças da estrutura-se podem ter sido gerados pelo tipo de interação do material com os solventes utilizados e isso leva a uma matriz com características diferentes da matriz original.

A medida do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície do material, nos fornece informações quanto à hidrofiliicidade do material. Nesse sentido, se o ângulo de contato for inferior a 90° indica que a superfície é hidrofílica e se o ângulo de contato for superior a 90° a superfície é considerada hidrofóbica (Ganbavle *et al.* 2011; Pichot, Spyropoulos and Norton 2012).

Para os materiais sintetizados pode ser observado que os ângulos de contato foram superiores a 90° o que indica que os materiais são hidrofóbicos, os resultados são apresentados Tabela 5, destaca-se que os materiais sintetizados não apresentam capacidade de formar de pastilha, desta forma a gota foi colocada sobre uma fina camada do material o que levou a formação de uma camada de material na superfície da gota. Chama a atenção que o material mais hidrofóbico é o xerogel, isso deve estar associado ao fato de os materiais terem a presença de nitrogênio em suas estruturas que tem capacidade de interagir mais fortemente com a água do que o cloro presente no xerogel. Além disso, para o material Si-CyA pesa o fato que as cavidades presentes no mesmo contribuirão para a diminuição no ângulo de contato (Hegde and Rao 2006; Pichot, Spyropoulos and Norton 2012; Aghaei and Eshaghi 2017).

Considerando que o etinilestradiol tem baixa solubilidade em água ($\log P = 3,67$) um adsorvente que seja hidrofóbico, ou seja, que não interage facilmente com a água deve ser um bom material para a adsorção do etinilestradiol. Apesar da matriz de sílica ser mais hidrofóbica que os adsorventes sintetizados, a modificação química favorece o processo de adsorção, pois as bases orgânicas presentes nos adsorventes favorecem a interação entre estes e o etinilestradiol.

Resultados e discussões

Figura 5 – Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura, em diferentes magnitudes, para o (A) Si-CP; (B) Si-CyA; (C) Si-PhA; (D) Si-BnA e (E) Si-AMPy

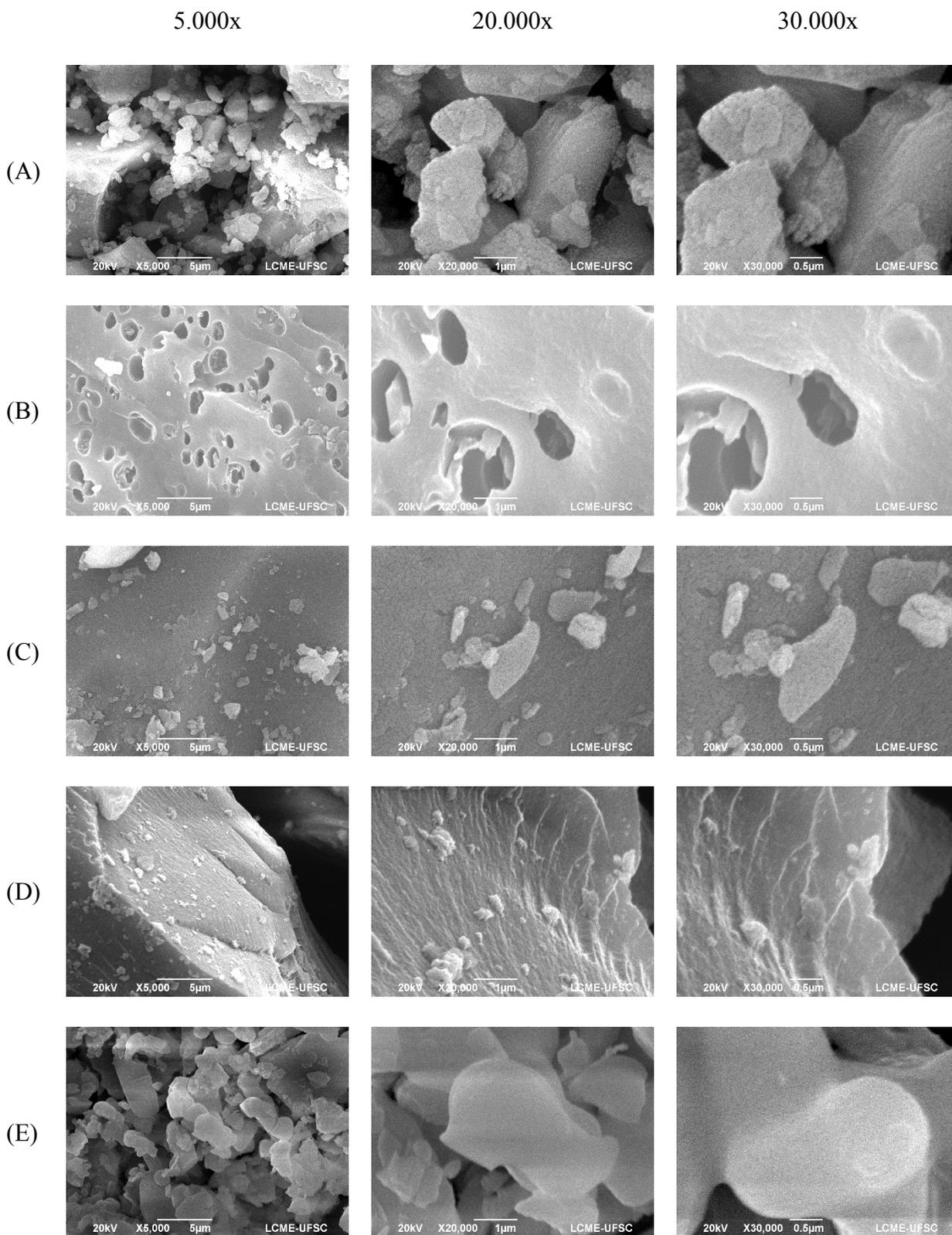
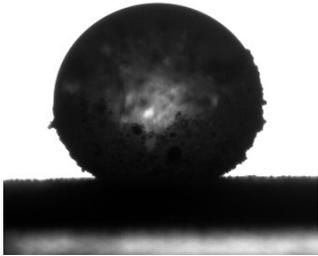
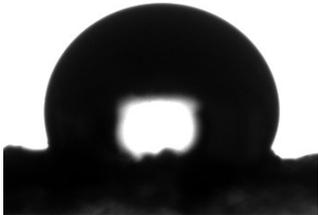
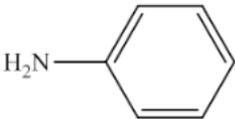
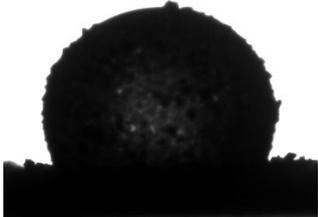
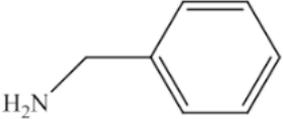
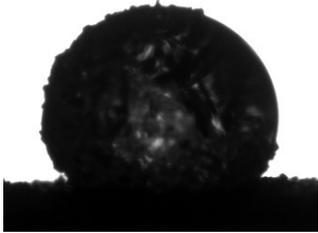
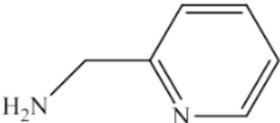
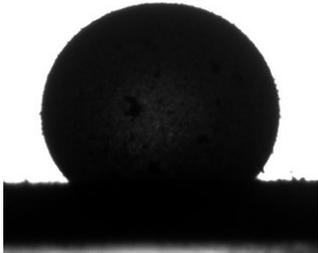


Figura cedida pelo autor

Tabela 5 – Resultado das análises de ângulo de contato para o Si-CP e os materiais adsorventes

Material	Ângulo de contato	Estrutura do ligante	Foto da gota de água
Si-CP	$150,1^\circ \pm 0,5$		
Si-CyA	$112,0^\circ \pm 0,1$		
Si-PhA	$134,2 \pm 1,0$		
Si-BnA	$142,2 \pm 0,1$		
Si-AMPy	$137,0 \pm 1,6$		

Algumas características estruturais podem ser obtidas pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear. O espectro na região do infravermelho para os materiais sintetizados é apresentado na Figura 6 e consiste nas bandas de estiramento de ligação e deformação angular que estão relacionados tanto a estrutura inorgânica que vem da matriz quando dos ligantes orgânicos. A banda de intensa adsorção na região de 1130 cm^{-1} refere-se ao estiramento de ligação Si-OSi dos grupos siloxano, ainda referente a este grupo há uma banda em 468 cm^{-1} devido à deformação angular do Si-O-Si. As presenças destas bandas indicam a formação da rede de sílica. (Magosso *et al.* 2006; Ganbavle *et al.* 2011).

Figura 6 – Espectro na região do infravermelho para os materiais (A) Si-CP; (B) Si-CyA; (C) Si-PhA; (D) Si-BnA e (E) Si-AMPy

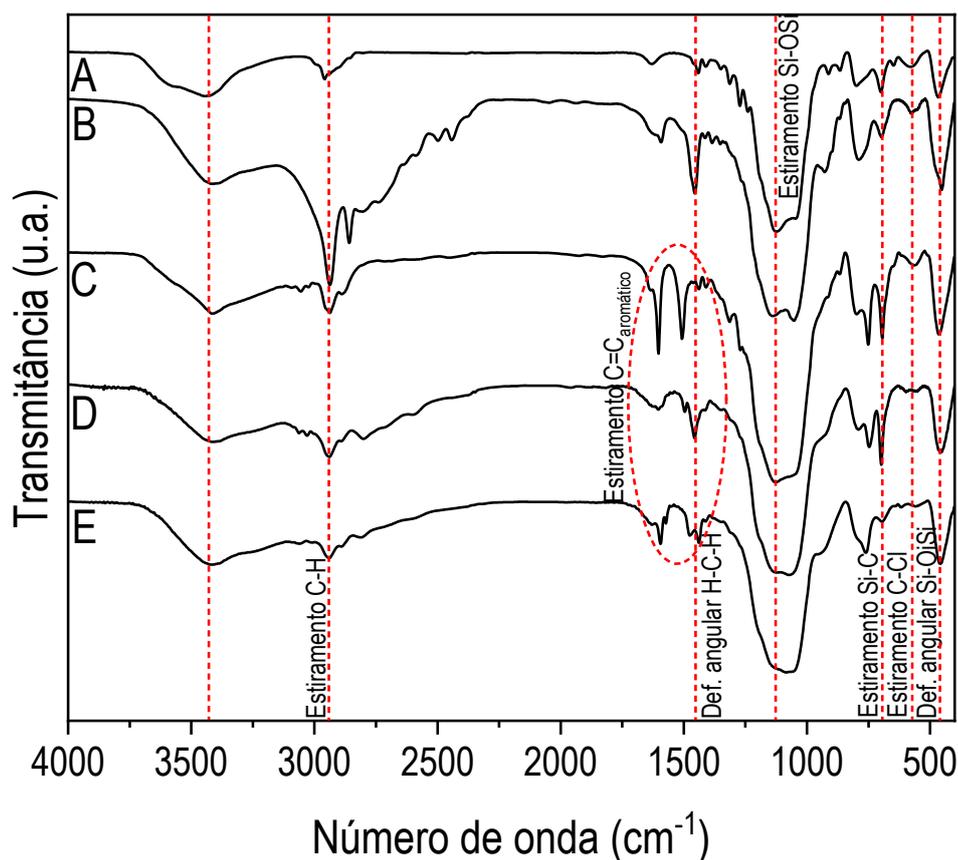


Imagem cedida pelo autor

A banda observada na região entre $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ para o Si-CP está associada ao estiramento de ligação do grupo SiO-H do silanol, nos demais materiais há uma modificação no perfil desta banda devido a presença dos grupos amino cujo estiramento de ligação

também aparece nesta região. As bandas observadas em 2585 cm^{-1} , que estão associadas ao estiramento de ligação C-H, e em 1450 cm^{-1} , referente à deformação angular H-C-H, são devido à presença de grupos metila oriundos tanto da incompleta hidrólise do TEOS quanto do grupo propil presente no CPTS. A maior intensidade destas bandas no material Si-CyA, evidenciadas pela redução da proporção frente à banda de estiramento Si-OSi (apresentada na Tabela 6), deve-se a presença dos grupos metila presente no ligante ciclohexilamina. Nos materiais Si-PhA, Si-BnA e Si-AMPy observa-se ainda uma série de bandas entre 1454 a 1508 cm^{-1} relativo ao estiramento de ligação C=C do sistema aromático presente nos ligantes anilina, benzilamina e 2-(aminometil)piridina. A banda observada na região de 695 cm^{-1} diz respeito ao estiramento da ligação C-Cl e o aumento da proporção desta banda nos materiais é um indicativo de que as modificações químicas ocorreram de forma eficaz, uma vez que estas proporções estão associadas a diminuição da quantidade de ligações C-Cl nos materiais modificados (Magosso *et al.* 2006; Ganbavle *et al.* 2011; de Barros *et al.* 2021; Winiarski *et al.* 2017).

Tabela 6 – Proporções dos sinais das bandas de estiramento C-H e C-Cl frente à banda de estiramento Si-OSi

Material	Transmitância banda C-H	Transmitância banda Si-OSi	Transmitância banda C-Cl	Proporção CH/SiOSi	Proporção CCl/SiOSi
Si-CP	2,29	1,81	2,34	1,27	1,29
Si-CyA	1,63	1,52	2,11	1,07	1,39
Si-PhA	-	1,01	1,46	-	1,45
Si-BnA	-	0,71	1,06	-	1,49
Si-AMPy	-	0,40	0,88	-	2,20

Pelo ^{29}Si NMR pode ser determinado quais os ambientes ao redor do átomo de silício. Nesse sentido, quatro denominações surgem: (i) a unidade M, onde o átomo de silício está ligado a três grupos R; (ii) a unidade D, onde o átomo de silício está ligado a dois grupos R; (iii) a unidade T, onde o átomo de silício está ligado a um grupo R e (iv) a unidade Q, onde o átomo de silício não está ligado a nenhum grupo R, as estruturas das unidades são mostradas na Figura 7 (Winiarski, 2017; de Barros, 2018).

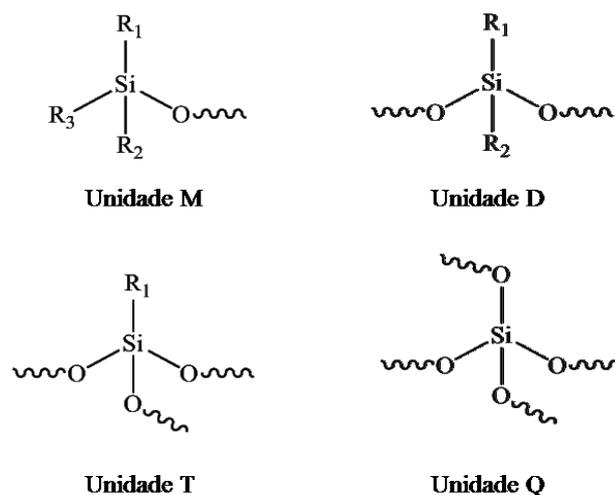
Figura 7 - Possíveis unidades estruturais presente no xerogel

Imagem adaptada de Winiarski, 2017

A partir da análise de ^{29}Si NMR, no estado sólido, é possível inferir sobre os diferentes ambientes que os átomos de silício se encontram. Nesse sentido, tanto o xerogel quanto os adsorventes sintetizados apresentam dois grupos de bandas bastante distintas, que pode ser observada na Figura 8, sendo o primeiro referente aos átomos de silício ligados aos grupos orgânicos e siloxano (identificados como T) e o segundo referente a átomos de silício ligados a grupos silanol e siloxanos (identificados como Q).

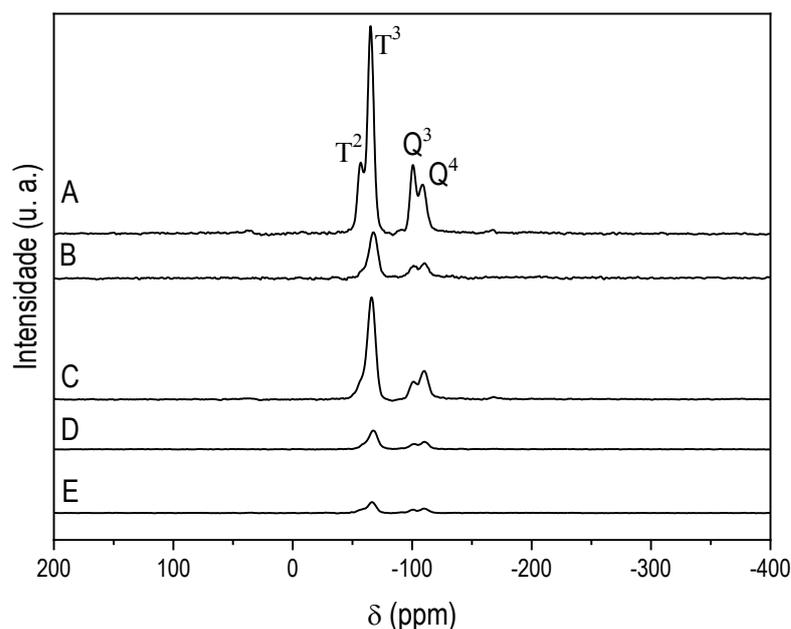
Figura 8 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido para (A) Si-CP; (B) Si-CyA; (C) Si-PhA; (D) Si-BnA e (E) Si-AMPy

Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Na Tabela 7 estão apresentadas as atribuições das bandas observadas nos espectros, com R representando o grupo propil ligado à base orgânica e R' o grupo etil remanescente do CPTS.

Tabela 7 – Atribuição das bandas observadas nos espectros de NMR de ^{29}Si , no estado sólido, para o xerogel e os adsorventes sintetizados

Atribuições	Deslocamento químico (ppm)				
	Si-CP	Si-CyA	Si-PhA	Si-BnA	Si-AMPy
$T^2 \rightarrow \text{R-Si}(\text{OR}')(\text{OSi}\equiv)_2$	-55	-	-	-	-
$T^3 \rightarrow \text{R-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$	-65	-67	-65	-67	-66
$Q^3 \rightarrow (\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$	-100	-101	-101	-101	-101
$Q^4 \rightarrow (\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$	-110	-111	-111	-111	-111

Ao se comparar os resultados obtidos, observa-se que, no xerogel, a intensidade da banda Q^3 é maior que a intensidade da banda Q^4 e para os materiais obtidos pela modificação química do xerogel há uma inversão dessas intensidades, isso pode estar associado ao fato de ao se realizar o ancoramento da base orgânica ocorrer concomitantemente reações de condensação, dando origem a novas ligações siloxano. A banda T^2 presente no espectro do xerogel não é observada nos espectros dos demais materiais, o que pode estar associado também a reações de condensação envolvendo o grupo etil ou a um possível deslocamento químico da banda T^3 devido ao ancoramento da base orgânica, sobrepondo as bandas T^2 e T^3 (Magosso *et al.* 2006; Winiarski *et al.* 2017; de Barros *et al.* 2021).

Os espectros de NMR ^{13}C no estado sólido para os materiais sintetizados são apresentados na Figura 9. A análise de ressonância magnética de ^{13}C , no estado sólido, mostra a presença do grupo 3-cloropropil na rede de xerogel, bem como o grupo etil, indicando que não houve hidrólise total desse grupo (Magosso *et al.* 2006). Com referência aos adsorventes, além dos sinais observados para o xerogel, os sinais referentes aos ligantes também são nítidos, indicando o sucesso da síntese. Na Tabela 8 são apresentadas as atribuições das bandas observadas nos no NMR ^{13}C .

Resultados e discussões

Figura 9 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido para os materiais sintetizados

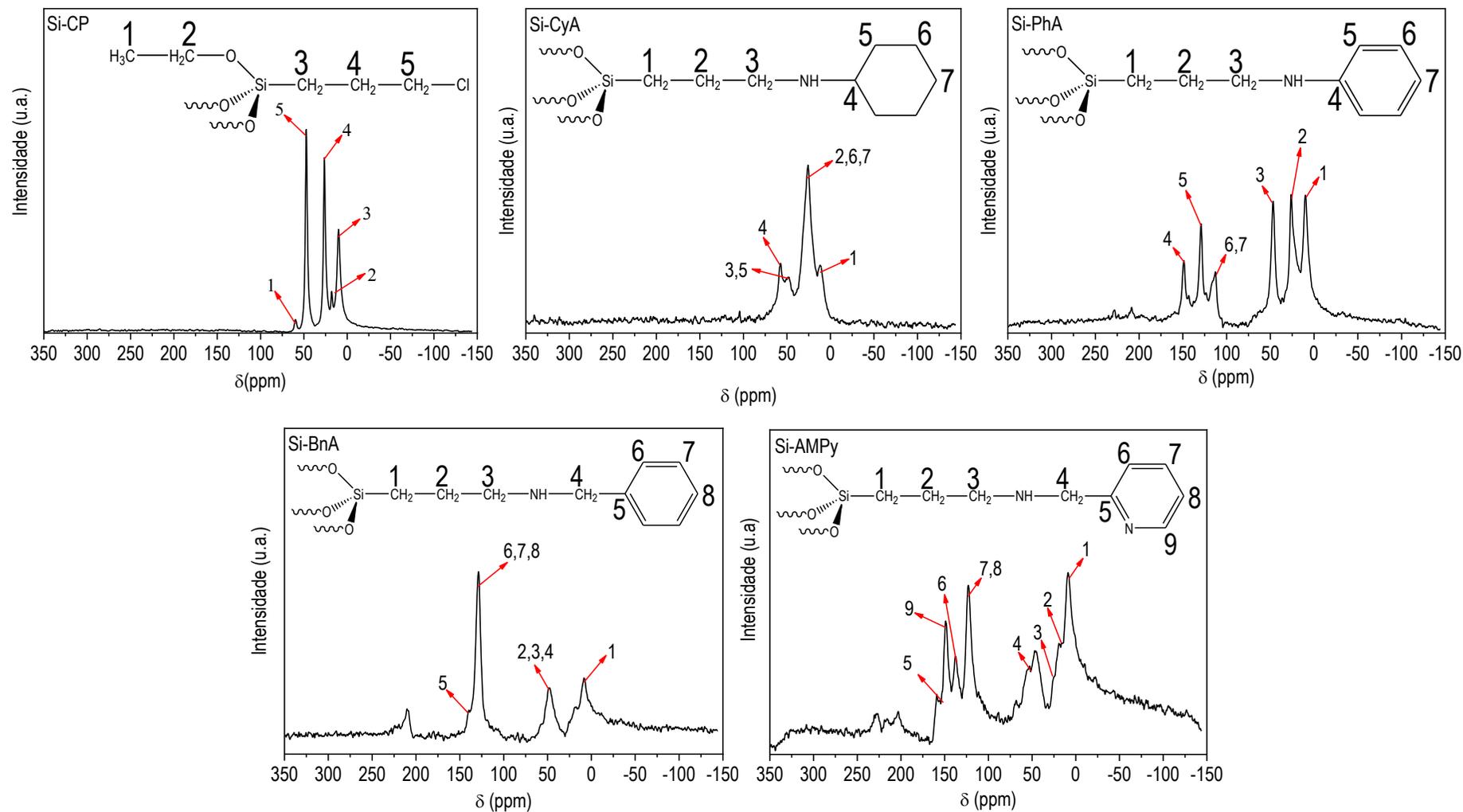
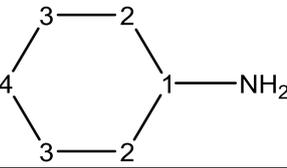
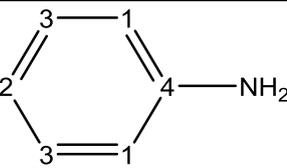
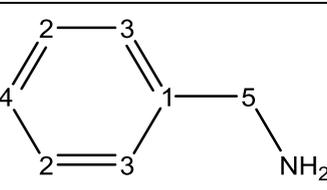
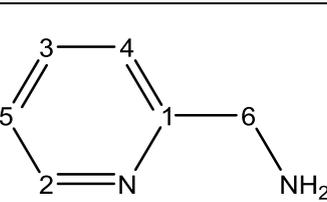


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Tabela 8. Atribuição das bandas observadas pela técnica de ^{13}C NMR, no estado sólido, para o xerogel e os adsorventes sintetizados

Material	Estrutura do ligante	Sinais esperados para o NMR de ^{13}C , no estado líquido, do ligante ^a (ppm)	Atribuições dos sinais no NMR de ^{13}C dos materiais obtidos (ppm)
Si-CyA		1 – 51 2 – 37 3 – 26 4 – 25	1 – 57 Bandas 2, 3 e 4 aparecem entre 11-49
Si-PhA		1 – 115 2 – 118 3 – 129 4 – 147	1 – 113 2 – 116 3 – 129 4 – 148
Si-BnA		1 – 143 2 – 128 3 – 127 4 – 127 5 – 46	1 – 140 Bandas 2, 3, e 4 aparecem na região de 128 5 – 48
Si-AMPy		1 – 162 2 – 149 3 – 121 5 – 121 4 – 136 6 – 48	1 – 160 2 – 149 Bandas 3 e 5 aparecem na região de 123 4 – 137 6 – 56

^a os sinais de ^{13}C NMR utilizados como referência foram obtidos junto aos documentos disponibilizados pela empresa que comercializa os referidos ligantes.

As análises de infravermelho e as espectroscopias de ressonância magnética nuclear indicam o sucesso do processo de organofuncionalização e, por consequência, a obtenção dos quatro adsorventes.

A análise termogravimétrica em atmosfera inerte fornece informações quanto à estabilidade térmica dos materiais, os termogramas são apresentados na Figura 10. Para todos os materiais são observados três estágios de perda de massa, onde o primeiro estágio está associado à saída de solvente presente na estrutura, o segundo estágio é referente à perda de grupamentos etil que não foram totalmente hidrolisados e ao processo de dehidroxilação do da matriz de sílica e o terceiro estágio a perda do 3-cloropropil e/ou do ligante incorporado (Magosso *et al.* 2006). Os dados são exibidos na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado da análise termogravimétrica, em atmosfera inerte, dos materiais sintetizados

Materiais	1° Estágio		2° Estágio		3° Estágio		W (%)
	T_1^a (°C)	P_1^b (%)	T_2^a (°C)	P_2^b (%)	T_3^a (°C)	P_3^b (%)	
Xerogel	51	0,75	391	24,5	545	9,4	65,3
Si-CyA	59	6,76	363	31,0	455	17,2	44,0
Si-PhA	-	1,13	275	9,6	438	28,9	60,3
Si-BnA	54	2,61	306	21,7	434	24,0	51,6
Si-AMPy	57	4,32	314	14,7	469	20,4	57,0

a = temperatura em que ocorre a maior taxa de degradação, obtida pela DTG;

b = porcentagem de massa perdida obtida pela DTG;

W = porcentagem de massa residual a 900 °C, obtida pela DTG.

Apesar de aplicações em adsorção serem conduzidas a temperatura ambiente ou temperaturas próximas, e não haver perda de massa nessas temperaturas, saber os estágios de perda de massa tornam-se importante para se ter noção de que temperatura utilizar em etapas de secagem dos materiais ou até mesmo em um possível processo de regeneração térmica dos materiais.

A análise termogravimétrica em atmosfera oxidante também foi realizada e os termogramas são apresentados na Figura 11, da mesma forma que na atmosfera inerte, três estágios de perda de massa são observados que estão relacionados com a perda de solvente (primeiro estágio), perda de grupamentos etil que não foram totalmente hidrolisados e ao processo de dehidroxilação da matriz de sílica (segundo estágio) e a perda do 3-cloropropil e/ou do ligante incorporado (terceiro estágio). Esta análise foi conduzida na tentativa de se determinar a quantidade de ligante incorporado aos materiais, a partir da quantidade de massa perdida no terceiro estágio. A quantidade de matéria incorporada aos materiais por esta técnica é apresentada na Tabela 10.

A partir da análise elementar CHN também é possível se obter as quantidades de matéria de ligante que foi efetivamente incorporado a cada material. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10. Os valores observados pelas duas técnicas são bastante próximos, ficando na faixa de 1,8 a 3,1 mmol g⁻¹ que indicam uma boa incorporação de ligantes quando se comparado a materiais similares descritos na literatura como em Arenas *et al.* (2003) que incorporou 3,3 mmol g⁻¹ de diazabicyclo[2.2.2]octano, Magosso *et al.* (2006) que incorporou 1,57 mmol g⁻¹ de 4-Picolina, Royer *et al.* (2009) que incorporou 0,48 mmol g⁻¹ de etilenodiamina, Royer *et al.* (2010) que incorporou 2,03 mmol g⁻¹ de ureia e de Barros *et al.* (2021) que incorporou 0,68 mmol g⁻¹ de 4-Picolina.

Resultados e discussões

Figura 10 – Termogramas obtidos em atmosfera inerte para os materiais sintetizados

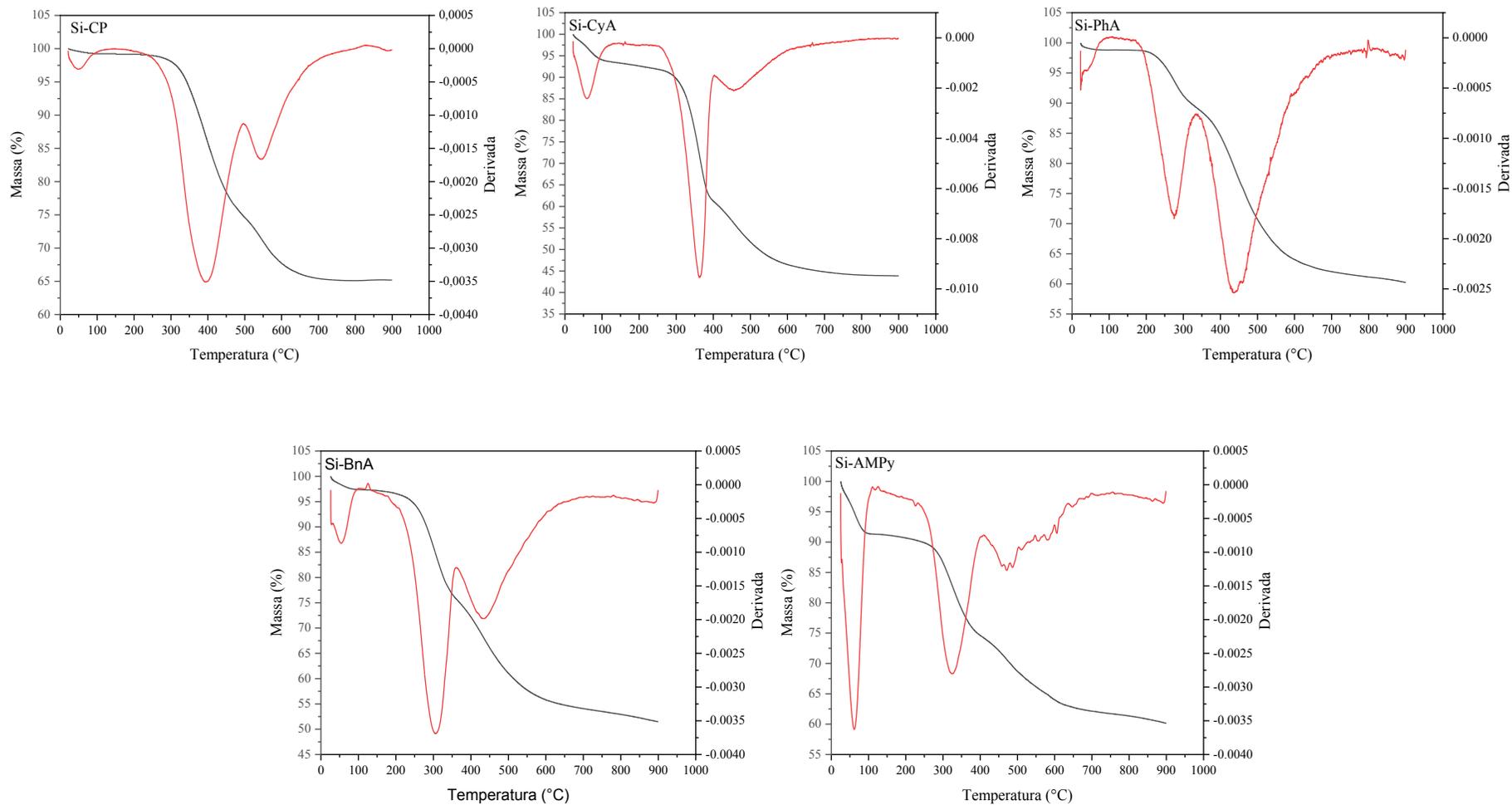


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

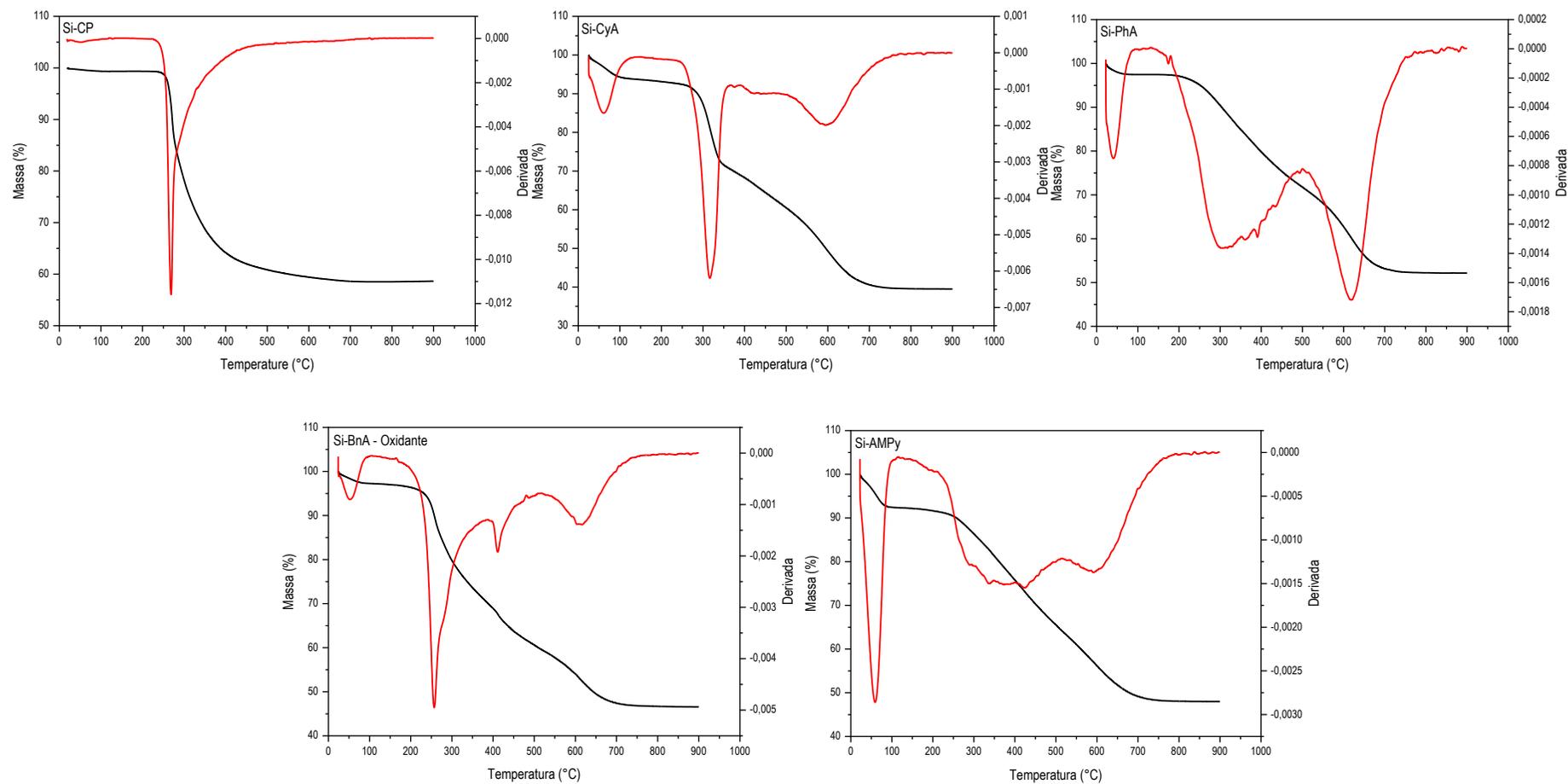
Figura 11 – Análise termogravimétrica e análise termogravimétrica diferencial obtida em atmosfera oxidante para os materiais sintetizados

Figura cedida pelo autor

Tabela 10 – Resultado da análise elementar de CHN e quantidade de matéria de ligante incorporado obtido pelas técnicas de CHN e TGA em atmosfera oxidante

Materiais	Análise elementar			L_{CHN} (mmol g ⁻¹)	L_{TGA} (mmol g ⁻¹)
	C (mmol g ⁻¹)	H (mmol g ⁻¹)	N (mmol g ⁻¹)		
Xerogel	11,18	36,34	-	-	-
Si-CyA	29,63	68,61	3,09	3,09	3,04
Si-PhA	23,56	42,97	1,82	1,82	2,01
Si-BnA	30,07	47,56	2,49	2,49	2,28
Si-AMPy	23,91	45,23	4,34	2,17	2,03

L_{CHN} = Quantidade de matéria de ligante incorporado calculado a partir do CHN

L_{TGA} = Quantidade de matéria de ligante incorporado calculado a partir do TGA em atmosfera oxidante

Com os materiais caracterizados os estudos quanto ao processo de adsorção de etinilestradiol pelos materiais sintetizados foram realizados. Para tanto, testes de adsorção para a matriz Si-CP e os demais materiais foram realizados e na seção abaixo são descritos os resultados de adsorção do Si-CyA, Si-PhA, Si-BnA e Si-AMPy, os estudos de adsorção da matriz Si-CP não foram continuados uma vez que nos testes realizados a capacidade de adsorção deste material ficou em torno da metade da capacidade de adsorção dos materiais funcionalizados.

5.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ETINILESTRADIOL

Para que se realize o estudo de adsorção alguns parâmetros precisam ser previamente estudados. Nesse sentido, uma otimização do pH ótimo de análise e do tempo para se alcançar o equilíbrio adsorção foram realizados.

A otimização do pH da solução foi realizada empregando valores de pH entre 2,5 e 7,5 e o resultado é apresentado na Figura 12. Não foi possível observar uma variação considerável na capacidade de adsorção dos materiais conforme se varia o pH do meio. Porém, no pH 5,5 há uma resposta um pouco mais pronunciada, principalmente para os materiais Si-BnA e Si-AMPy, por isso os estudos foram conduzidos em pH 5,5.

O fato de o processo de adsorção não ser dependente do pH deve estar relacionado com o tipo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato, para os materiais estudados as principais interações intermoleculares existentes são as ligações de hidrogênio e as interações π -stacking que ocorre entre moléculas contendo anéis aromáticos. As interações eletrostáticas não contribuem de forma significativa, isso porque o etinilestradiol (pKa 10,33) apresenta em sua estrutura um grupo fenólico que irá desprotonar em solução de pH básico, de contrapartida,

as aminas empregadas como ligantes irão adquirir carga em soluções de baixo valores de pH onde as respostas de capacidade de adsorção são mais baixas. (de Barros *et al.* 2021).

Figura 12 – Otimização do pH para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados

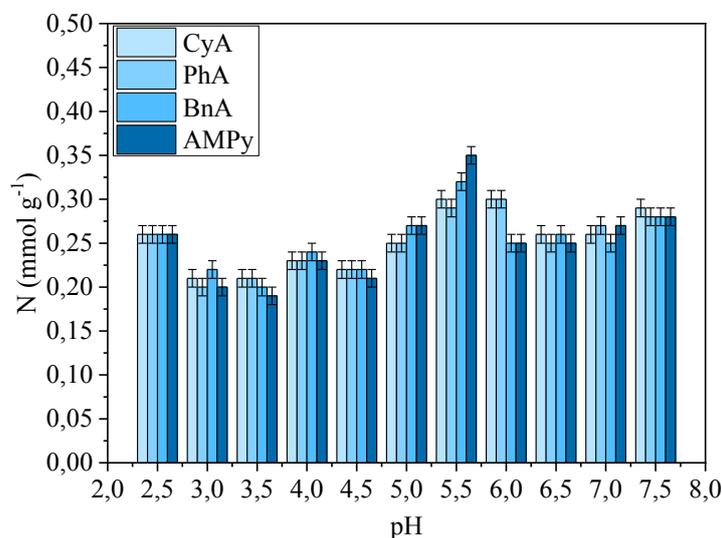


Figura cedida pelo autor

Como é esperado que o processo de adsorção ocorresse por interações intermoleculares, supõe-se que o tempo para alcançar o equilíbrio de adsorção seja relativamente baixo. Nesse sentido, o estudo do tempo para se alcançar o equilíbrio foi feito em intervalos de tempo até alcançar às 24 horas e o resultado é apresentado na Figura 13. É possível observar que a capacidade de adsorção do material aumenta com o decorrer do tempo até que o equilíbrio é alcançado aos 60 minutos.

O baixo tempo de adsorção já era esperado devido aos tipos de interações intermoleculares que o etinilestradiol pode realizar com os materiais adsorventes. Estando esse tempo de equilíbrio muito próximo de outros estudos realizados na adsorção de etinilestradiol como em Prokić *et al.* (2022) que obteve tempo para alcançar o equilíbrio de 60 min, assim como nos estudos desenvolvidos por Han *et al.* (2013).

Empregando os resultados obtidos no estudo do tempo para alcançar o equilíbrio, realizou-se a aplicação de quatro modelos cinéticos para o processo de adsorção a fim de se obter algumas informações quanto à forma como ocorre o processo de adsorção (Figuras 14-17). Para tanto, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. A Tabela 11 relaciona os parâmetros obtidos.

Resultados e discussões

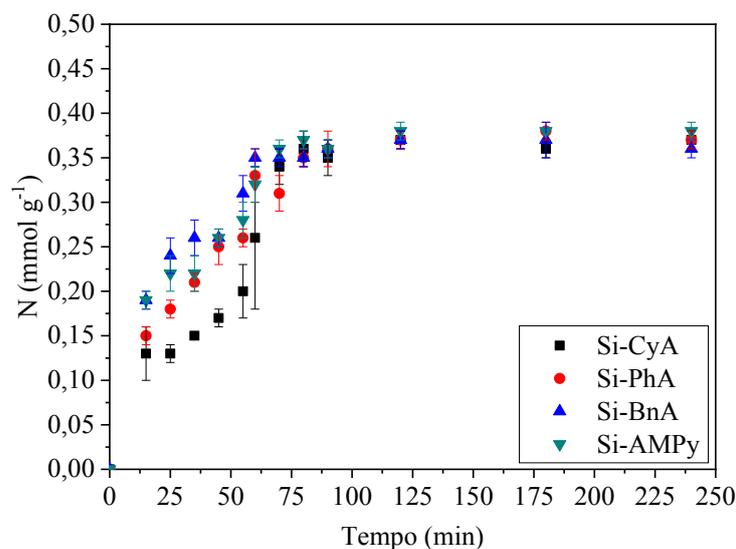
Figura 13 – Otimização do tempo de equilíbrio para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados

Figura cedida pelo autor

Tabela 11 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich

Materiais	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Difusão intrapartícula		Elovich	
	K	R ²	k	R ²	k	R ²	k	R ²
Si-CyA	0,0277	0,728	2,583	0,913	8,084	0,808	0,0294	0,788
Si-PhA	0,0296	0,887	4,376	0,989	7,674	0,844	0,0346	0,893
Si-BnA	0,0354	0,936	8,854	0,993	6,642	0,730	0,0484	0,811
Si-AMPy	0,0350	0,833	6,501	0,980	7,331	0,703	0,0417	0,857

Tendo por base os valores de R² o modelo que melhor se adequa ao processo de adsorção de etinilestradiol é o modelo de pseudo-segunda ordem, isso implica que o processo de adsorção depende tanto da disponibilidade do adsorvente quanto da quantidade adsorvida no equilíbrio. Como há uma interação intermolecular bastante forte entre as moléculas de etinilestradiol e que para o processo de adsorção há necessidade de rupturas dessas interações o modelo de pseudo-primeira ordem é desfavorecido. Nesse sentido, o modelo de Elovich também não se mostra adequado por desprezar tanto as interações intermoleculares existentes no analito como o processo de dessorção. Já o modelo de difusão intrapartícula é mais pronunciado para materiais que tenham estrutura porosa os resultados não foram muito adequados uma vez que pode ser observado pelas medidas de área superficial e microscopia eletrônica de varredura que os materiais adsorventes sintetizados neste estudo não apresentam

Resultados e discussões

Figura 14 – Gráficos linearizados para o modelo de pseudo-primeira ordem

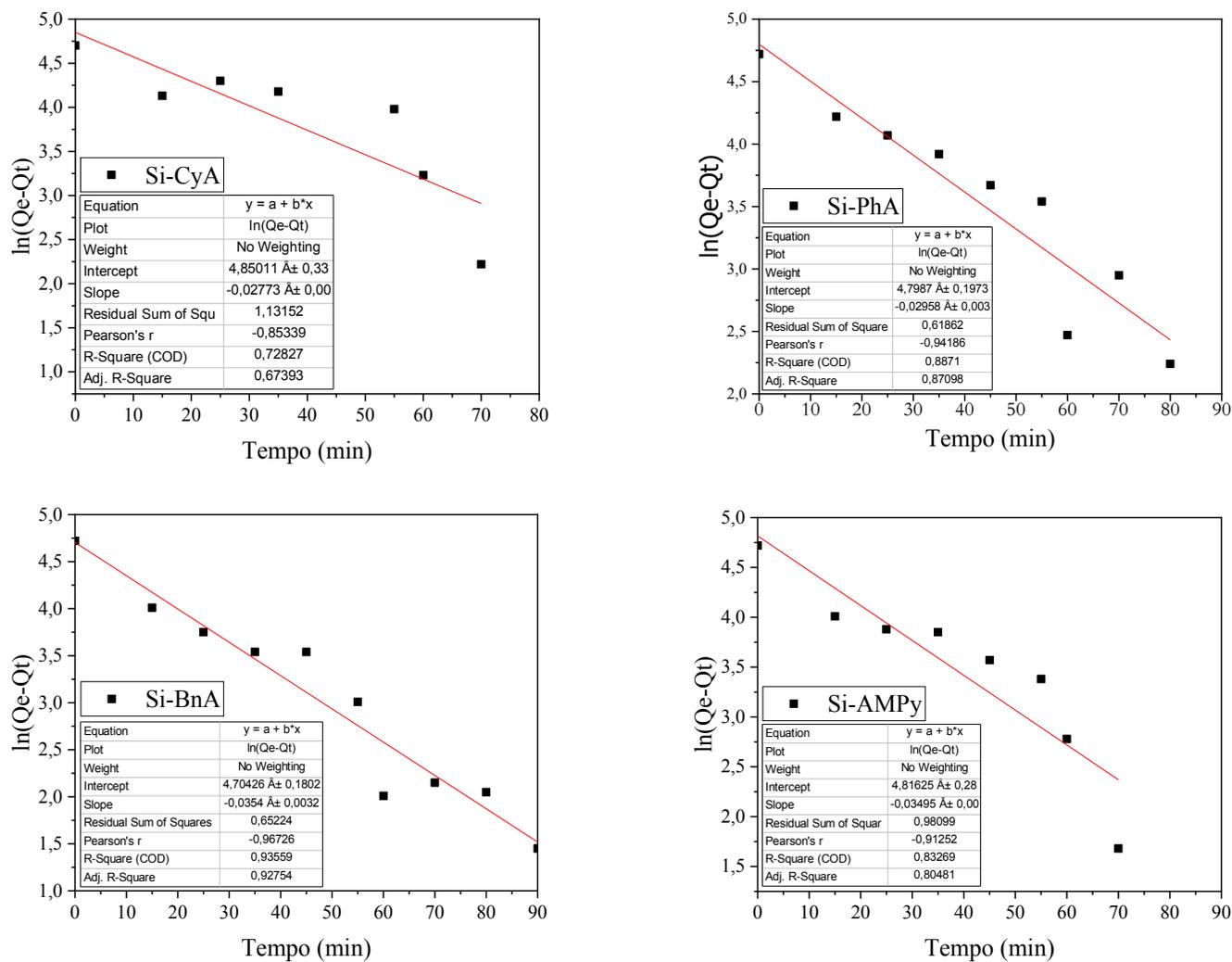


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Figura 15 – Gráficos linearizados para o modelo pseudo-segunda ordem

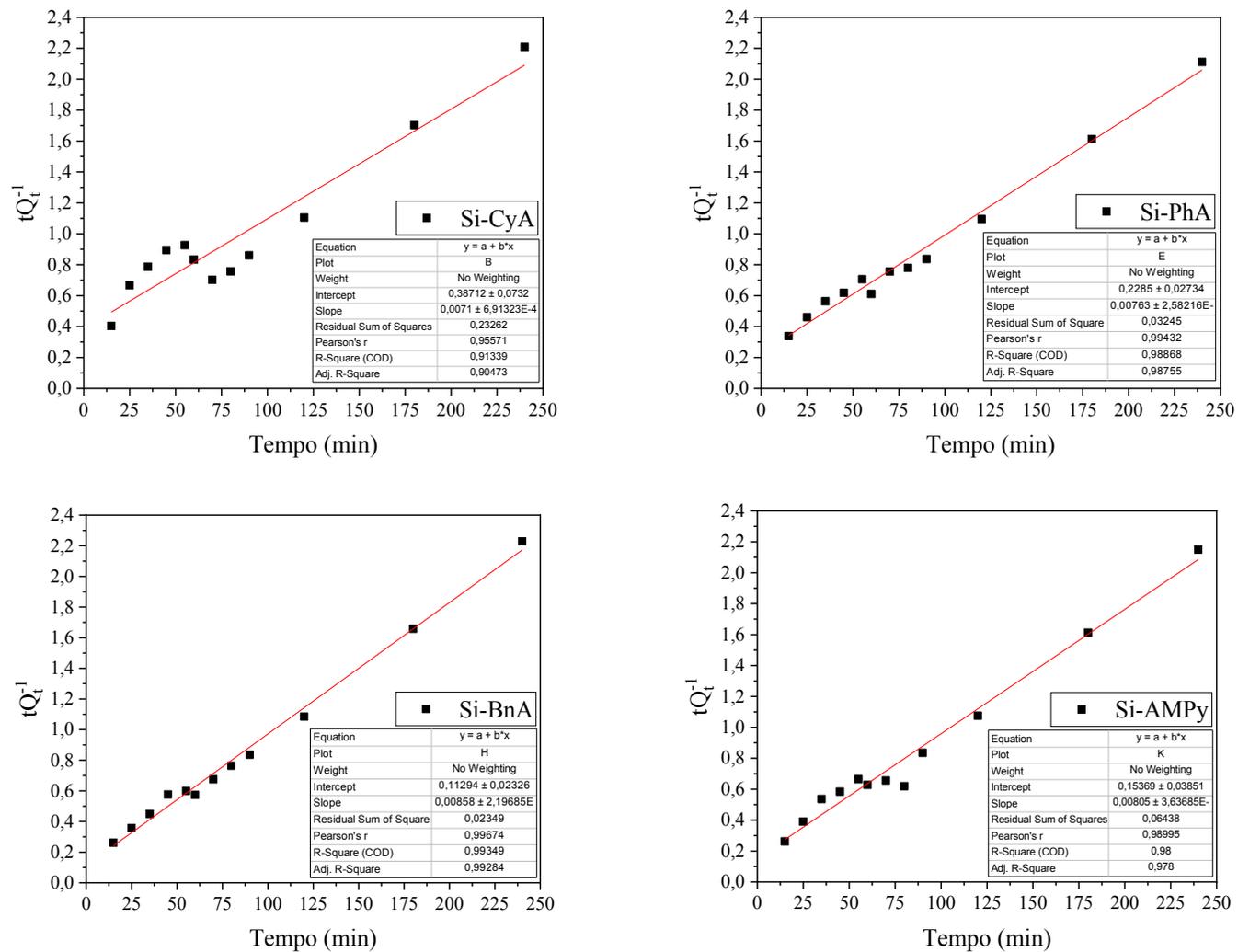


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Figura 16 – Gráficos linearizados para o modelo de difusão intrapartícula

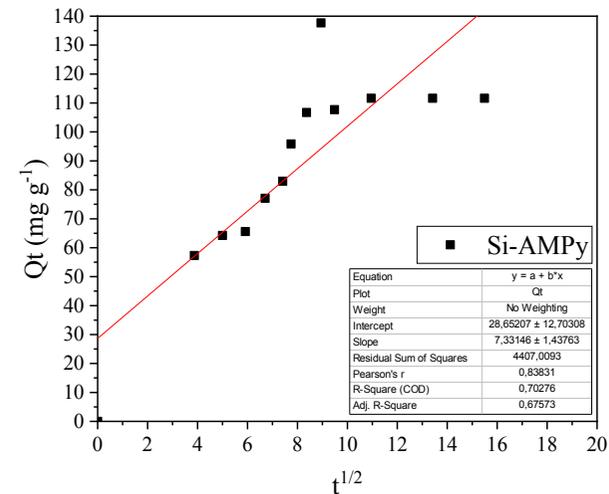
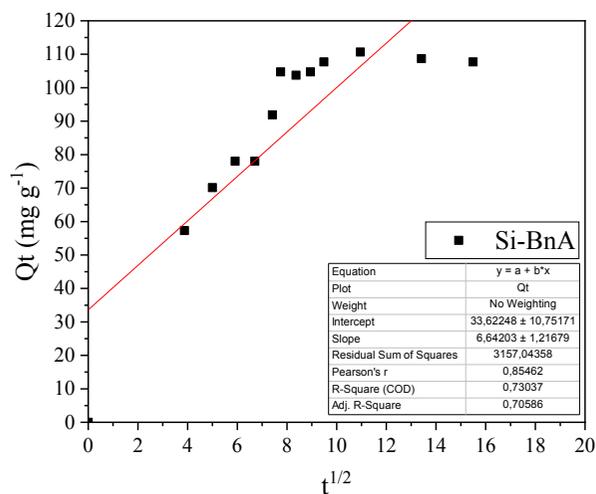
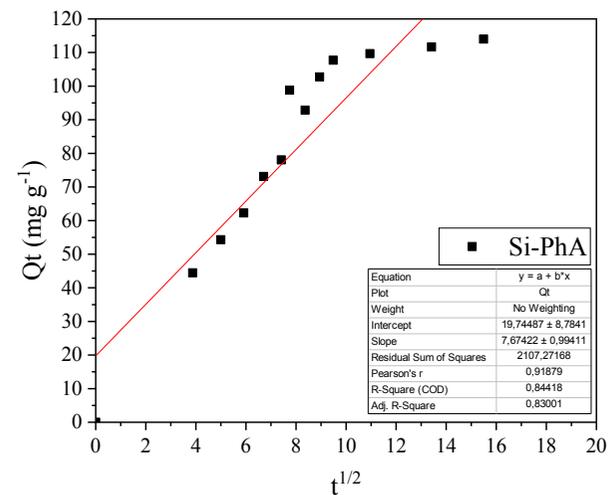
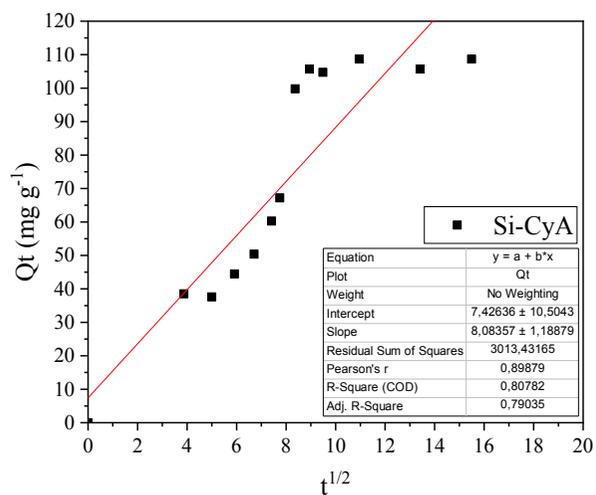


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Figura 17 – Gráficos linearizados para o modelo de Elovich

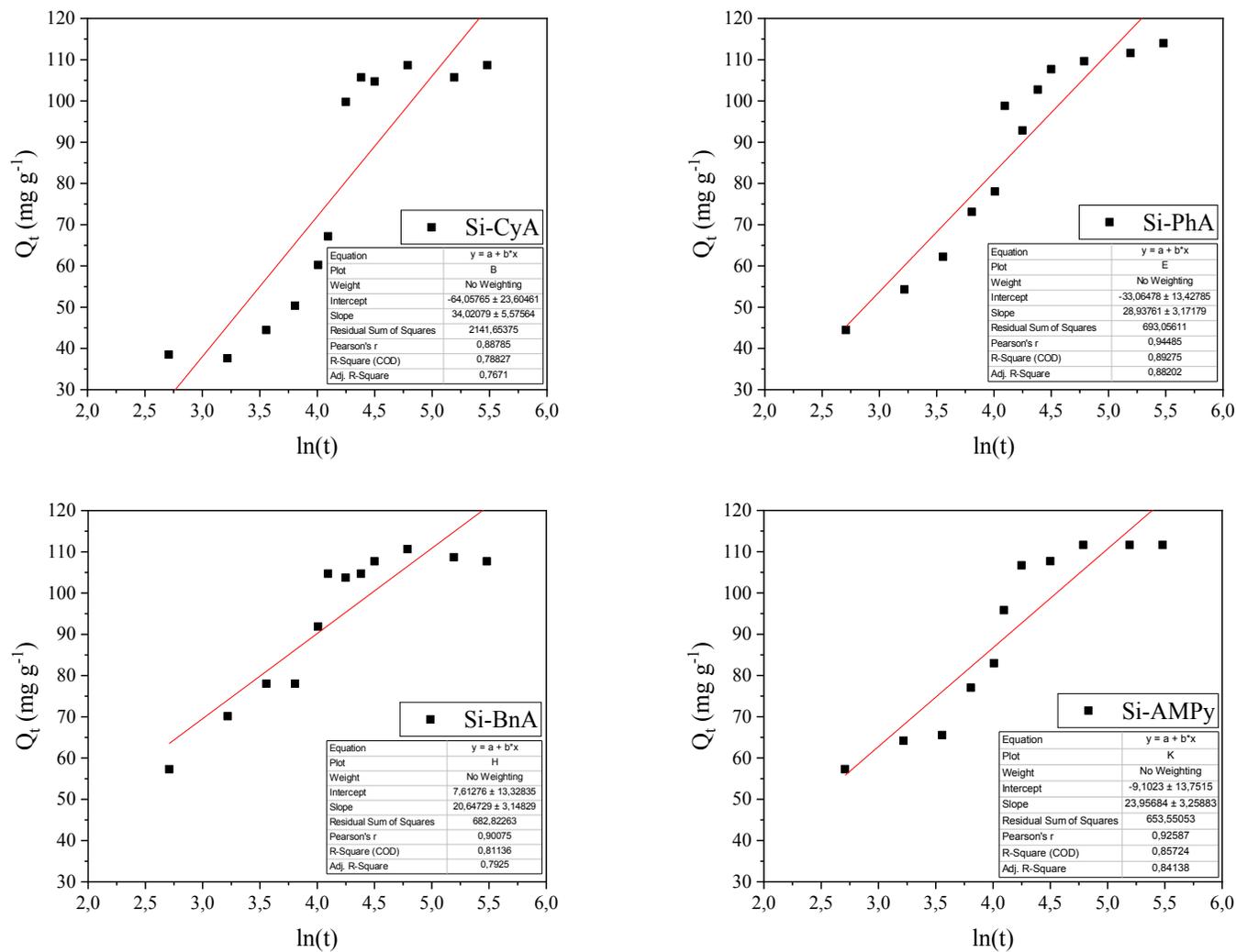


Figura cedida pelo autor

estrutura porosa (da Silva *et al.* 2018a; Sarma, Gupta and Bhattacharyya 2019; do Nascimento *et al.* 2018).

Considerando que as linearizações para os diferentes modelos cinéticos testados apresentaram um considerável desvio optou-se por realizar a modelagem dos dados pelo modelo biexponencial (equação 9) que tem por base que a cinética de adsorção ocorre em dois estágios. Nesse sentido ocorreria primeira uma etapa rápida, que pode estar associada a uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis e, posteriormente, a uma segunda etapa que seria lenta devido a diminuição dos sítios ativos livres para realizar interação (Vareda, Valente and Durães 2020; Wilczak and Keinath 1993; Chiron, Guilet and Deydier 2003).

$$q_t = q_e + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} \quad \text{Equação 12}$$

Os parâmetros obtidos por esse modelo são apresentados na Tabela 13 e na Figura 18 são apresentados os gráficos com as curvas de tendência para este modelo.

Tabela 12 – Parâmetros obtidos para o modelo cinético biexponencial

Material	K ₁	K ₂	R ²
Si-CyA	0,0186	0,0186	0,910
Si-PhA	0,0252	0,0252	0,976
Si-BnA	0,0298	2,2472	0,980
Si-AMPy	5,4348	0,0231	0,969

Ao se comparar os resultados observados no modelo de pseudo-segunda ordem e o biexponencial não se observa uma melhora nos resultados observados, tanto que os valores de R² são inferiores ao observado no de pseudo-segunda ordem.

Para a obtenção das isotermas de adsorção utilizou-se a solução de etinilestradiol em pH 5,5 e tempo de contato de 60 minutos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados para se obter os parâmetros de adsorção. Na Figura 19 são apresentados os gráficos com as curvas obtidas pelo modelo de Langmuir e na Figura 20 pelo modelo de Freundlich.

Os parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir e Freundlich para o processo de adsorção estão na Tabela 13 e 14 respectivamente. É possível observar que os dados experimentais se ajustam muito bem tanto ao modelo de Langmuir quanto ao modelo de

Resultados e discussões

Figura 18 – Gráficos linearizados para o modelo de Biexponencial

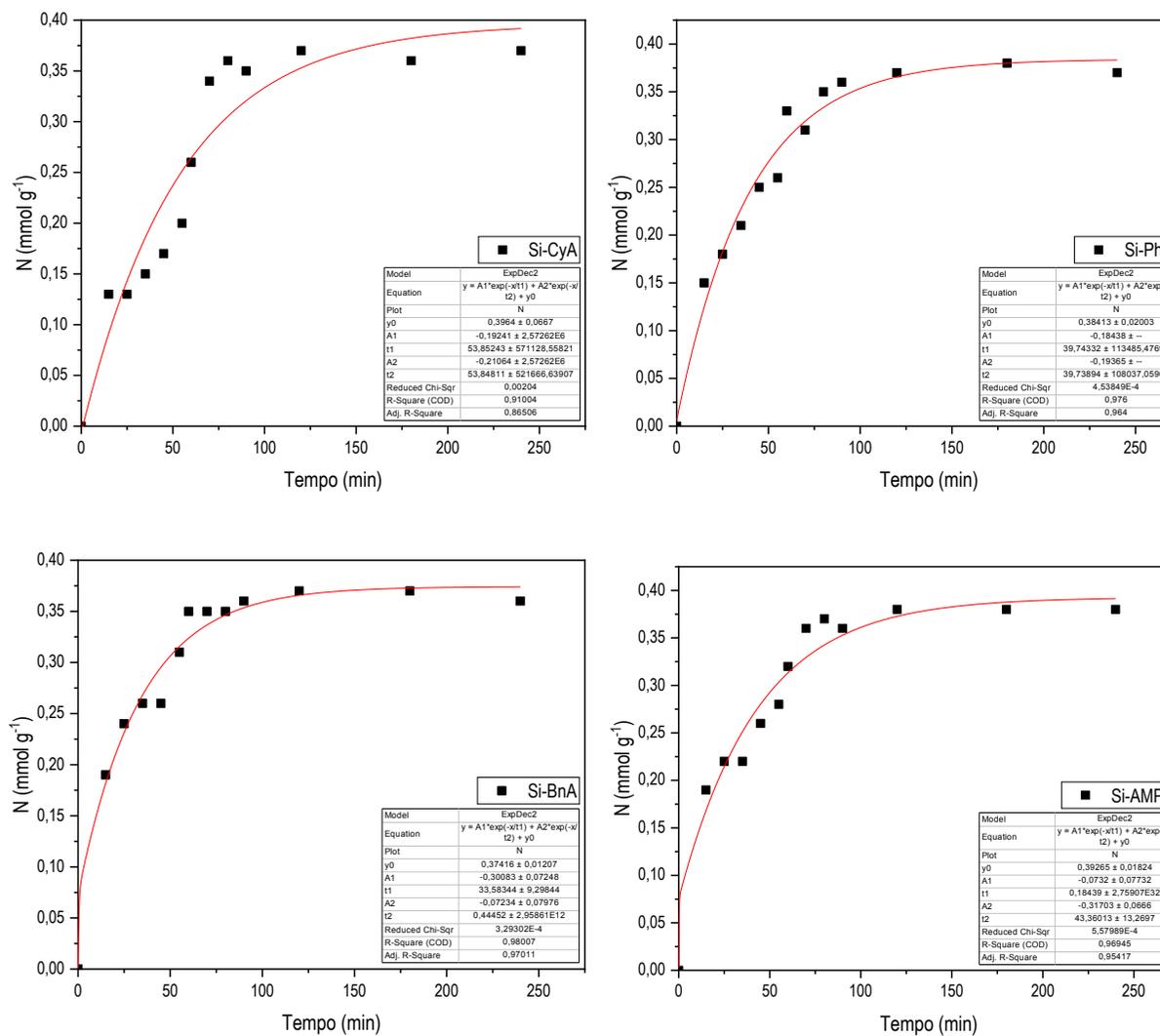


Figura 19 – Gráficos com as curvas obtidas pelo modelo de Langmuir para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados

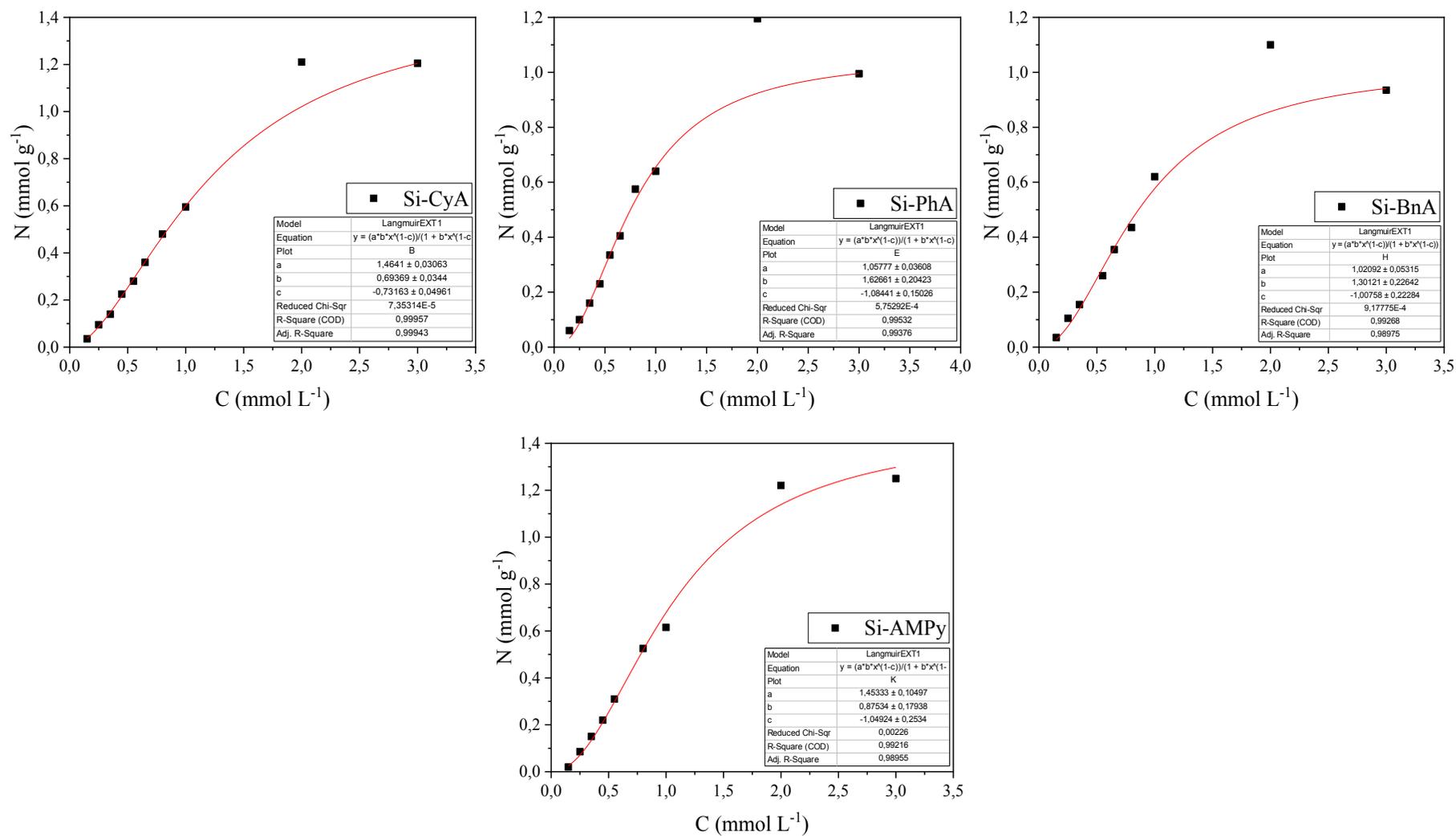


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Figura 20 – Gráficos com as curvas obtidas pelo modelo de Freundlich para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados

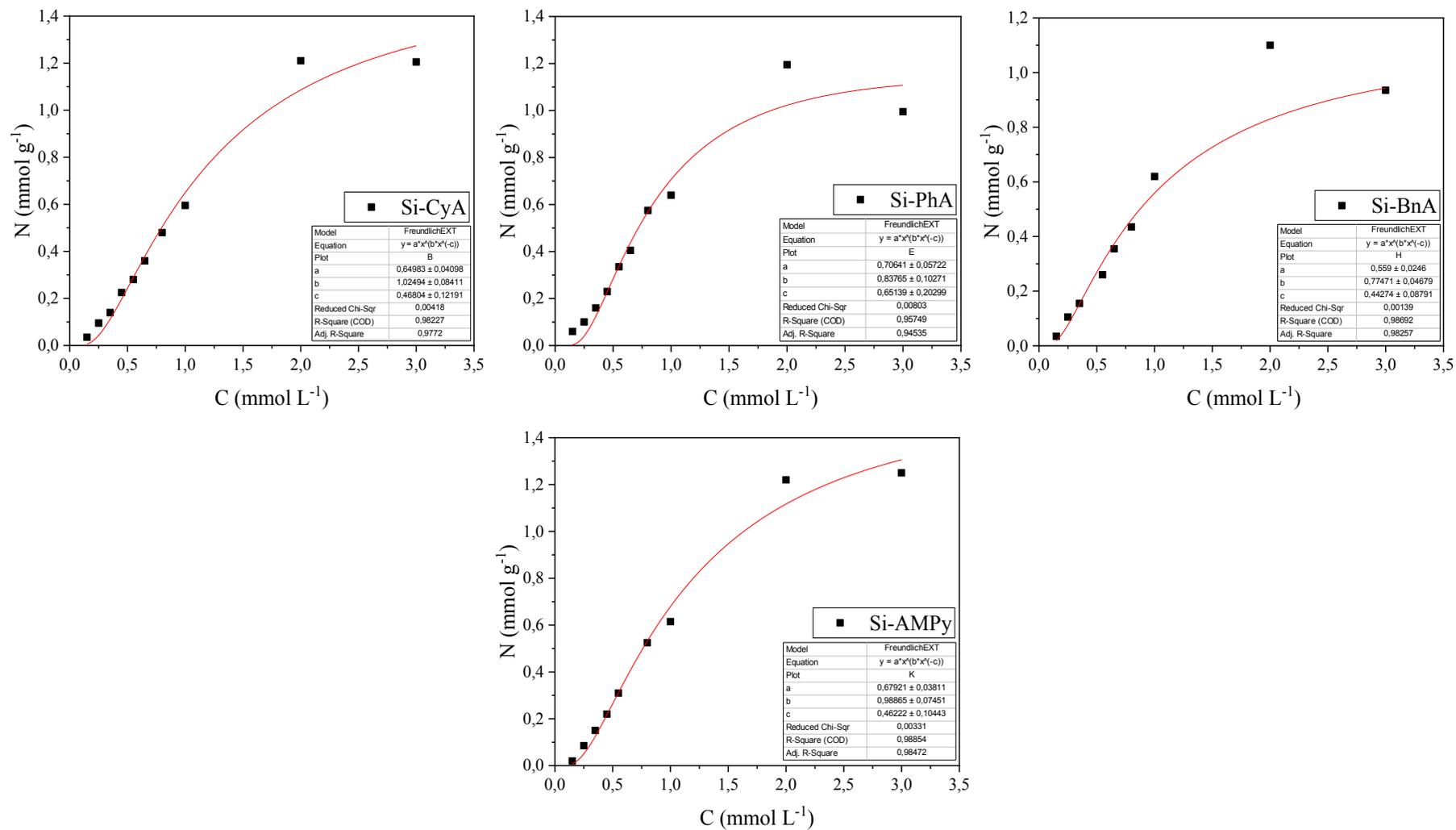


Figura cedida pelo autor

Resultados e discussões

Freundlich, isso fica evidente ao se observar os baixos valores de χ^2 e valores de R^2 próximos a 1, principalmente para o modelo de Langmuir.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Langmuir para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados

Material	N_{\max} (mmol g ⁻¹)	K_L (mmol g ⁻¹)	R_L	R^2	χ^2
Si-CyA	1,46	0,69	0,50	0,999	$7,35 \times 10^{-5}$
Si-PhA	1,06	1,62	0,37	0,994	$5,75 \times 10^{-4}$
Si-BnA	1,02	1,30	0,43	0,990	$9,17 \times 10^{-4}$
Si-AMPy	1,45	0,88	0,44	0,990	$2,26 \times 10^{-3}$

N_{\max} = Capacidade máxima de adsorção

K_L = Constante de Langmuir

R_L = Fator de separação (parâmetro de equilíbrio)

Tabela 14 – Parâmetros obtidos pelos modelos de Freundlich para o processo de adsorção do etinilestradiol pelos adsorventes sintetizados

Material	K_F (mmol g ⁻¹)	N	R^2	χ^2
Si-CyA	0,0743	1,184	0,982	$4,18 \times 10^{-3}$
Si-PhA	0,1710	1,412	0,957	$8,03 \times 10^{-3}$
Si-BnA	0,1011	1,361	0,989	$3,31 \times 10^{-3}$
Si-AMPy	0,0836	1,194	0,987	$1,39 \times 10^{-3}$

K_F = Constante de Freundlich

n = Coeficiente de afinidade

Para ambos os modelos o processo de adsorção é favorável, visto que para o modelo de Langmuir os valores de R_L estão dentro da faixa de 0 a 1 e para o modelo de Freundlich os valores de n são superiores a 1.

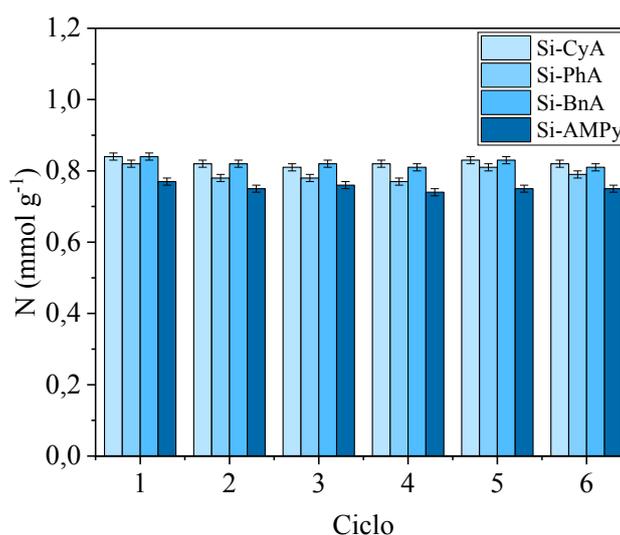
A partir do modelo de Langmuir puderam ser determinados os valores de capacidade de adsorção (N) para os materiais que se mostraram bons ainda mais quando comparados a resultados já publicados como Prokić et al. (2022) que alcançou uma capacidade de adsorção de 0,18 mmol g⁻¹ empregando criogel de carbono como matriz e a Gao *et al.* (2019) que conseguiu capacidade de adsorção de 0,21 e 0,40 mmol g⁻¹ empregando sílica mesoporosa funcionalizada, respectivamente, com trietoxifenilssilano e cetiltrimetilamônio. Vale salientar que pelas técnicas de CHN e TGA em atmosfera oxidante a capacidade de adsorção teórica dos materiais ficou acima dos obtidos experimentalmente, isso deve estar associado ao fato de parte dos centros ativos estarem dentro da estrutura do material e, como observado pela área superficial dos materiais, não porosos que possibilitem o analito chegar até esses centros

Resultados e discussões

ativos mais internos. A presença desses centros ativos na parte mais interna do material deve ter surgido durante o processo de organofuncionalização, uma vez que reações de condensação também devem estar ocorrendo, como evidenciado pelo NMR de ^{29}Si . Essas reações de condensação foram ocorrendo e aprisionando o ligante que no momento da adsorção não teve possibilidade de interagir com o analito.

O processo de regeneração e reutilização (Figura 21) dos materiais adsorventes foi realizado empregando acetonitrila por seis ciclos, pode ser observado que nesses ciclos a praticamente não ocorre variação da capacidade de adsorção o que indica que a acetonitrila é um bom meio para regenerar os materiais e que o material pode ser reaproveitado.

Figura 21 – Variação da capacidade de adsorção dos materiais conforme o número de ciclos de adsorção de etinilestradiol



Nesse sentido, os quatro materiais adsorventes sintetizados, além de apresentarem uma excelente capacidade de adsorção, os resultados de regeneração e reuso indicam que todos os quatro materiais podem ser regenerados e reutilizados sem perda significativa da capacidade de adsorção.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma rede de sílica (xerogel) foi obtida pelo método sol-gel com sucesso e as reações de organofuncionalização do xerogel empregando a ciclohexilamina, a anilina, a benzilamina e o 2-(aminometil)piridina foram eficazes na obtenção de novos materiais adsorventes, como indicado pelas análises de IF-TR e NMR de ^{13}C e ^{29}Si . As técnicas de CHN, TGA e DrTGA apontaram para uma alta incorporação dos ligantes empregados. A área superficial juntamente com o a microscopia eletrônica de varredura mostra a formação de materiais compactos, em sua maioria lisos e não porosos. Esses novos materiais híbridos se mostraram eficazes quando empregados como adsorventes na remoção de etinilestradiol presentes em meio aquoso. Observa-se que o pH do meio não interfere significativamente no processo de adsorção o que indica que interações eletrostáticas não controla a adsorção do etinilestradiol pelos materiais. Os modelos de Langmuir e Freundlich se adequaram muito bem aos dados experimentais indicando alta capacidade de adsorção por parte dos materiais. A capacidade de regeneração e reutilização dos materiais se mostraram bastante adequados. Como a capacidade de adsorção dos quatro adsorventes foi muito similar, indica-se o adsorvente Si-AMPy como aquele que apresenta melhor resposta, pois foi o que teve melhor ocupação dos seus sítios ativos. Nesse sentido, novos materiais de sílica orgofuncionalizada com potencial de remoção de contaminantes orgânicos emergentes em solução aquosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Gawad, Soha A., and Hossam M. Abdel-Aziz. 2019. "Removal of Ethinylestradiol by Adsorption Process from Aqueous Solutions Using Entrapped Activated Carbon in Alginate Biopolymer: Isotherm and Statistical Studies." *Applied Water Science* 9 (4): 1–8. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0951-7>.
- Adeel, Muhammad, Xiaoming Song, Yuanyuan Wang, Dennis Francis, and Yuesuo Yang. 2017. "Environmental Impact of Estrogens on Human, Animal and Plant Life: A Critical Review." *Environment International* 99 (February): 107–19. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>.
- Aghaei, Reza, and Akbar Eshaghi. 2017. "Optical and Superhydrophilic Properties of Nanoporous Silica-Silica Nanocomposite Thin Film." *Journal of Alloys and Compounds* 699: 112–18. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.327>.
- Alguacil, Francisco José, Irene García-Díaz, Esther Escudero Baquero, Olga Rodríguez Largo, and Félix Antonio López. 2020. "On the Adsorption of Cerium(II) Using Multiwalled Carbon Nanotubes." *Metals* 10 (8): 1–10. <https://doi.org/10.3390/met10081057>.
- Almeida, Ângela, Mónica G. Silva, Amadeu M.V.M. Soares, and Rosa Freitas. 2020. "Concentrations Levels and Effects of 17 α -Ethinylestradiol in Freshwater and Marine Waters and Bivalves: A Review." *Environmental Research* 185 (January): 109316. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109316>.
- Almeida, Arthur da Silva Vasconcelos de, Valmor Roberto Mastelaro, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Patricia Prediger, and Melissa Gurgel Adeodato Vieira. 2022. "Adsorption of 17 α -Ethinylestradiol onto a Novel Nanocomposite Based on Graphene Oxide, Magnetic Chitosan and Organoclay (GO/MCS/OC): Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics and Selectivity Studies." *Journal of Water Process Engineering* 47 (March): 102729. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102729>.
- Amin, Mohammad Mehdi, Bijan Bina, Afshin Ebrahimi, Zeynab Yavari, Farzaneh Mohammadi, and Somayeh Rahimi. 2018. "The Occurrence, Fate, and Distribution of Natural and Synthetic Hormones in Different Types of Wastewater Treatment Plants in Iran." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26 (5): 1132–39. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.09.005>.
- Archundia, D., C. Duwig, F. Lehembre, S. Chiron, M-C Morel, B. Prado, M. Bourdat-

- Deschamps, E. Vince, G. Flores Aviles, and J.M.F. Martins. 2017. "Antibiotic Pollution in the Katari Subcatchment of the Titicaca Lake: Major Transformation Products and Occurrence of Resistance Genes." *Science of The Total Environment* 576 (January): 671–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.129>.
- Arenas, Leliz T., Tanira A.S. Aguirre, Alexandra Langaro, Yoshitaka Gushikem, Edilson V. Benvenuti, and Tania M.H. Costa. 2003. "3-n-Propyl-1-Azonia-4-Azabicyclo[2.2.2]Octanechloride/Silica Hybrid Polymer. A Morphologic Study in Relation to the Organic Content." *Polymer* 44 (19): 5521–25. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00652-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00652-9).
- Arenas, Leliz T., Sílvio L.P. Dias, Celso C. Moro, Tania M.H. Costa, Edilson V. Benvenuti, Alzira M.S. Lucho, and Yoshitaka Gushikem. 2006. "Structure and Property Studies of Hybrid Xerogels Containing Bridged Positively Charged 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]Octane Dichloride." *Journal of Colloid and Interface Science* 297 (1): 244–50. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.007>.
- Barreiros, Luisa, Joana F. Queiroz, Luís M. Magalhães, Adrián M.T. Silva, and Marcela A. Segundo. 2016. "Analysis of 17- β -Estradiol and 17- α -Ethinylestradiol in Biological and Environmental Matrices — A Review." *Microchemical Journal* 126 (May): 243–62. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.12.003>.
- Barros, M. R. de. "Estudo da adsorção de 4-nitrofenol utilizando um silsesquioxano como material adsorvente." Florianópolis: UFSC, 2018.
- Barros, Marília Reginato de, Otávio Rôvere Bittencourt, Paola Zimmermann Crocomo, Gabriela Mafra, Eduardo Carasek, Hérica Aparecida Magosso, Cristiane Luisa Jost, and João Paulo Winiarski. 2021. "Adsorption of Hazardous and Noxious 4-Nitrophenol by a Silsesquioxane Organic-Inorganic Hybrid Material." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 99 (2): 402–12. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05573-3>.
- Baskaran, Karthikeyan, Muhammad Ali, Brian J. Riley, Jeffrey S. Bates, Ilya Zharov, and Krista Carlson. 2022. "Membrane Synthesis via In-Situ Pore Formation in Silica Gels through Dynamic Miscibility with Soybean Oil." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 636 (November 2021): 128183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128183>.
- Baumann, Lisa, Susanne Knörr, Susanne Keiter, Kristina Rehberger, Sina Volz, Viktoria Schiller, Martina Fenske, Henrik Holbech, Helmut Segner, and Thomas Braunbeck. 2014. "Reversibility of Endocrine Disruption in Zebrafish (*Danio Rerio*) after Discontinued Exposure to the Estrogen 17 α -Ethinylestradiol." *Toxicology and Applied*

- Pharmacology* 278 (3): 230–37. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2014.04.025>.
- Benvenuti, Edilson V., Celso C. Moro, Tania M. H. Costa, and Marcia R. Gallas. 2009. “Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos Pelo Método Sol-Gel.” *Química Nova* 32 (7): 1926–33. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700039>.
- Beri, Kimbi Yaah Velma, Danna Pereira Barbosa, Mohamed Zbair, Satu Ojala, and Sergio Botelho de Oliveira. 2021. “Adsorption of Estradiol from Aqueous Solution by Hydrothermally Carbonized and Steam Activated Palm Kernel Shells.” *Energy Nexus* 1 (November): 100009. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2021.100009>.
- Bittencourt, O. R. "Desenvolvimento de novos materiais à base de sílica com aplicação na adsorção de metais que apresentam atividade desreguladora do sistema endócrino." Florianópolis: UFSC, 2015.
- Boraah, Nekita, Sumedha Chakma, and Priyanka Kaushal. 2022. “Attributes of Wood Biochar as an Efficient Adsorbent for Remediating Heavy Metals and Emerging Contaminants from Water: A Critical Review and Bibliometric Analysis.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (3): 107825. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107825>.
- Bordoloi, Neonjyoti, Ritusmita Goswami, Manish Kumar, and Rupam Kataki. 2017. “Biosorption of Co (II) from Aqueous Solution Using Algal Biochar: Kinetics and Isotherm Studies.” *Bioresource Technology* 244: 1465–69. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.139>.
- Brescia, Enil Almeida, and Wander Luiz Vasconcelos. 2022. “Revisão Teórica Da Interconectividade de Materiais Porosos Hierárquicos - Caracterização Por Adsorção Física.” *The Journal of Engineering and Exact Sciences* 8 (1): 1–15. <https://doi.org/10.18540/jcecvl8iss1pp13502-01-15e>.
- Bresolin, Igor Tadeu Lazzarotto, Miranda, Everson Alves, and Bueno, Sônia Maria Alves. 2009. "Cromatografia de afinidade por íons metálicos imobilizados (IMAC) de biomoléculas: aspectos fundamentais e aplicações tecnológicas." *Química Nova* 32 (5): 1288-1296.
- Bujdák, Juraj. 2020. “Adsorption Kinetics Models in Clay Systems. The Critical Analysis of Pseudo-Second Order Mechanism.” *Applied Clay Science* 191 (February): 105630. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105630>.
- Buzato, Gabriel Vinicius, Pedro Henrique de Paulo Olívio, and Adriano Lopes de Souza. 2021. “Efeito Da Modificação de Um Xerogel de Sílica Por Dodecilsulfato de Sódio Para a Adsorção Do Corante Violeta Cristal Em Meio Aquoso.” *Research, Society and Development* 10 (17): e78101724470. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i17.24470>.

- Câmara dos Deputados, 2020. PL 4541/2020. Câmara dos Deputados, 2020. Disponível em: <
<https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/fichadetramitacao?idProposicao=2262801>>
Acesso em 22 de setembro de 2022.
- Caon, Natália Bruzamarello, Carolina Dos Santos Cardoso, Fabrício Luiz Faita, Luciano Vitali, and Alexandre Luis Parize. 2020. “Magnetic Solid-Phase Extraction of Triclosan from Water Using n-Octadecyl Modified Silica-Coated Magnetic Nanoparticles.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (4): 104003. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104003>.
- Capolupo, Marco, Beatriz Díaz-Garduño, and Maria Laura Martín-Díaz. 2018. “The Impact of Propranolol, 17 α -Ethinylestradiol, and Gemfibrozil on Early Life Stages of Marine Organisms: Effects and Risk Assessment.” *Environmental Science and Pollution Research* 25 (32): 32196–209. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3185-6>.
- Chen, Liang, Hang Lang, Fei Liu, Song Jin, and Tao Yan. 2018. “Presence of Antibiotics in Shallow Groundwater in the Northern and Southwestern Regions of China.” *Groundwater* 56 (3): 451–57. <https://doi.org/10.1111/gwat.12596>.
- Chirizzi, Daniela, Disma Mastrogiacomio, Paola Semeraro, Francesco Milano, Anna Rita De Bartolomeo, Massimo Trotta, Ludovico Valli, Livia Giotta, and Maria Rachele Guascito. 2022. “Nickel Ion Extracellular Uptake by the Phototrophic Bacterium *Rhodobacter Sphaeroides*: New Insights from Langmuir Modelling and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis.” *Applied Surface Science* 593 (April): 153385. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153385>.
- Chiron, Nathalie, Richard Guilet, and Eric Deydier. 2003. “Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a Grafted Silica: Isotherms and Kinetic Models.” *Water Research* 37 (13): 3079–86. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00156-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00156-8).
- Cincotto, Fernando H., Gonzalo Martínez-García, Paloma Yáñez-Sedeño, Thiago C. Canevari, S. A.S. Machado, and José M. Pingarrón. 2016. “Electrochemical Immunosensor for Ethinylestradiol Using Diazonium Salt Grafting onto Silver Nanoparticles-Silica-Graphene Oxide Hybrids.” *Talanta* 147: 328–34. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.061>.
- Çok, Selay Sert, Fatoş Koç, Firuz Balkan, and Nilay Gizli. 2019. “Exploring a New Preparation Pathway for the Synthesis of Silica Based Xerogels as Crack-Free Monoliths.” *Ceramics International* 45 (2): 1616–26. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.038>.
- Corazza, Gabriela, Josias Merib, Hérica A. Magosso, Otávio R. Bittencourt, and Eduardo

- Carasek. 2017. “A Hybrid Material as a Sorbent Phase for the Disposable Pipette Extraction Technique Enhances Efficiency in the Determination of Phenolic Endocrine-Disrupting Compounds.” *Journal of Chromatography A* 1513 (September): 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.07.050>.
- Cunha, Danieli Lima da, Samuel Muylaert Camargo da Silva, Daniele Maia Bila, Jaime Lopes da Mota Oliveira, Paula de Novaes Sarcinelli, and Ariane Leites Larentis. 2016. “Regulamentação Do Estrogênio Sintético 17 α -Ethinilestradiol Em Matrizes Aquáticas Na Europa, Estados Unidos e Brasil.” *Cadernos de Saúde Pública* 32 (3): 1–12. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00056715>.
- Debs, Karina Bugan, Heron Domingues Torres da Silva, Maria de Lourdes Leite de Moraes, Elma Neide Vasconcelos Martins Carrilho, Sherlan Guimarães Lemos, and Geórgia Labuto. 2019. “Biosorption of 17 α -Ethinylestradiol by Yeast Biomass from Ethanol Industry in the Presence of Estrone.” *Environmental Science and Pollution Research* 26 (28): 28419–28. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05202-1>.
- Domingues, Junielly Tomaz, Ricardo Mathias Orlando, Mariana Ramos Almeida, Leandro Rodrigues de Lemos, Aparecida Barbosa Mageste, and Guilherme Dias Rodrigues. 2021. “Extraction of Estrogen Hormones from Water Samples Using an Aqueous Two-Phase System: A New Approach for Sample Preparation in the Analysis of Emerging Contaminants.” *Microchemical Journal* 166 (April): 106231. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106231>.
- E. da Silva, José, Francisco I. L. Rodrigues, Sara N. Pacífico, Leonardo F. Santiago, Celio R. Muniz, Gilberto D. Saraiva, Ronaldo F. do Nascimento, and Vicente de O. Sousa Neto. 2018a. “Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb(II) from Synthetic Bath.” *Revista Virtual de Química* 10 (5): 1248–62. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180086>.
- . 2018b. “Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb(II) from Synthetic Bath.” *Revista Virtual de Química* 10 (5): 1248–62. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180086>.
- Ehgartner, C.R., V. Werner, S. Selz, N. Hüsing, and A. Feinle. 2021. “Carboxylic Acid-Modified Polysilsesquioxane Aerogels for the Selective and Reversible Complexation of Heavy Metals and Organic Molecules.” *Microporous and Mesoporous Materials* 312 (January): 110759. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110759>.
- Ganbavle, Vinayak V., Uzma K.H. Bangi, Sanjay S. Latthe, Satish A. Mahadik, and A. Venkateswara Rao. 2011. “Self-Cleaning Silica Coatings on Glass by Single Step Sol-

- Gel Route.” *Surface and Coatings Technology* 205 (23–24): 5338–44. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.055>.
- Gao, Pei, Zhijie Liang, Zhiwei Zhao, Wenhao Wang, Chun Yang, Bibo Hu, and Fuyi Cui. 2019. “Enhanced Adsorption of Steroid Estrogens by One-Pot Synthesized Phenyl-Modified Mesoporous Silica: Dependence on Phenyl-Organosilane Precursors and PH Condition.” *Chemosphere* 234 (November): 438–49. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.089>.
- Gao, Pei, Chun Yang, Zhijie Liang, Wenhao Wang, Zhiwei Zhao, Bibo Hu, and Fuyi Cui. 2019. “N-Propyl Functionalized Spherical Mesoporous Silica as a Rapid and Efficient Adsorbent for Steroid Estrogen Removal: Adsorption Behaviour and Effects of Water Chemistry.” *Chemosphere* 214 (January): 361–70. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.115>.
- Ghiselli, Gislaine, and Wilson F. Jardim. 2007. “Interferentes Endócrinos No Ambiente.” *Quimica Nova* 30 (3): 695–706. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>.
- Gkika, Despina A., Athanasios C. Mitropoulos, and George Z. Kyzas. 2022. “Why Reuse Spent Adsorbents? The Latest Challenges and Limitations.” *Science of the Total Environment* 822: 153612. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153612>.
- Gogoi, Anindita, Payal Mazumder, Vinay Kumar Tyagi, G. G. Tushara Chaminda, Alicia Kyoungjin An, and Manish Kumar. 2018. “Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review.” *Groundwater for Sustainable Development* 6 (September 2017): 169–80. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- Gomes, Inês B., Jean Yves Maillard, Lúcia C. Simões, and Manuel Simões. 2020. “Emerging Contaminants Affect the Microbiome of Water Systems—Strategies for Their Mitigation.” *Npj Clean Water* 3 (1). <https://doi.org/10.1038/s41545-020-00086-y>.
- Gomes, L. S., A. C.R. Furtado, and M. C. Souza. 2018. “Silica and Its Peculiarities.” *Revista Virtual de Quimica* 10 (4): 1018–38. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180072>.
- Guo, Wei, Jun Li, Mingyue Luo, Yan Mao, Xiangyi Yu, Marc Elskens, Willy Baeyens, and Yue Gao. 2022. “Estrogenic Activity and Ecological Risk of Steroids, Bisphenol A and Phthalates after Secondary and Tertiary Sewage Treatment Processes.” *Water Research* 214 (February): 118189. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118189>.
- Gupta, Ashutosh, Vaibhav Pandey, Mayank Kumar Yadav, Kalyani Mohanta, and Manas Ranjan Majhi. 2022. “A Comparative Study on Physio-Mechanical Properties of Silica Compacts Fabricated Using Rice Husk Ash Derived Amorphous and Crystalline Silica.” *Ceramics International*, no. July. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.098>.

- Guzel Kaya, Gulcihan, Elif Yilmaz, and Huseyin Deveci. 2020. "Synthesis of Sustainable Silica Xerogels/Aerogels Using Inexpensive Steel Slag and Bean Pod Ash: A Comparison Study." *Advanced Powder Technology* 31 (3): 926–36. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.12.013>.
- Han, Jie, Wei Qiu, Zhi Cao, Jiangyong Hu, and Wei Gao. 2013. "Adsorption of Ethinylestradiol (EE2) on Polyamide 612: Molecular Modeling and Effects of Water Chemistry." *Water Research* 47 (7): 2273–84. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.046>.
- He, Sinan, Deming Dong, Xun Zhang, Chang Sun, Chaoqian Wang, Xiuyi Hua, Liwen Zhang, and Zhiyong Guo. 2018. "Occurrence and Ecological Risk Assessment of 22 Emerging Contaminants in the Jilin Songhua River (Northeast China)." *Environmental Science and Pollution Research* 25 (24): 24003–12. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2459-3>.
- Hegde, Nagaraja D., and A. Venkateswara Rao. 2006. "Organic Modification of TEOS Based Silica Aerogels Using Hexadecyltrimethoxysilane as a Hydrophobic Reagent." *Applied Surface Science* 253 (3): 1566–72. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.036>.
- Huang, Fan, Fan Gao, Chaoran Li, and Luiza C. Campos. 2022. "Photodegradation of Free Estrogens Driven by UV Light: Effects of Operation Mode and Water Matrix." *Science of the Total Environment* 835 (April): 155515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155515>.
- Jackson, Latonya M., Bruce E. Felgenhauer, and Paul L. Klerks. 2019. "Feminization, Altered Gonadal Development, and Liver Damage in Least Killifish (*Heterandria Formosa*) Exposed to Sublethal Concentrations of 17 α -Ethinylestradiol." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 170 (June 2018): 331–37. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.094>.
- Khan, Shamshad, Mu Naushad, Muthusamy Govarathanan, Jibrán Iqbal, and Sulaiman M. Alfadul. 2022. "Emerging Contaminants of High Concern for the Environment: Current Trends and Future Research." *Environmental Research* 207 (December 2021): 112609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>.
- Kumar, Manish, Jayalaxmi Ngasepam, Kiran Dhangar, Jurgen Mahlknecht, and Suvendu Manna. 2022. "Critical Review on Negative Emerging Contaminant Removal Efficiency of Wastewater Treatment Systems: Concept, Consistency and Consequences." *Bioresource Technology* 352 (February): 127054. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127054>.

- Laranjo, Marina T., Natália C. Ricardi, Leliz T. Arenas, Edilson V. Benvenuti, Matheus C. de Oliveira, Silvio Buchner, Marcos J.L. Santos, and Tania Maria Haas Costa. 2016. "Influence of Ball Milling on Textural and Morphological Properties of TiO₂ and TiO₂/SiO₂ Xerogel Powders Applied in Photoanodes for Solar Cells." *Journal of Solid State Electrochemistry* 20 (6): 1731–41. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3180-0>.
- Len, Adél, Giuseppe Paladini, Loránd Románszki, Ana Maria Putz, László Almásy, Krisztina László, Szabolcs Bálint, et al. 2021. "Physicochemical Characterization and Drug Release Properties of Methyl-Substituted Silica Xerogels Made Using Sol–Gel Process." *International Journal of Molecular Sciences* 22 (17). <https://doi.org/10.3390/ijms22179197>.
- Lu, Jing, Haipu Li, Zhoufei Luo, Huiju Lin, and Zhaoguang Yang. 2018. "Occurrence, Distribution, and Environmental Risk of Four Categories of Personal Care Products in the Xiangjiang River, China." *Environmental Science and Pollution Research* 25 (27): 27524–34. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2686-7>.
- Luo, Yunlong, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo, Long Duc Nghiem, Faisal Ibney Hai, Jian Zhang, Shuang Liang, and Xiaochang C. Wang. 2014. "A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment." *Science of The Total Environment* 473–474 (March): 619–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- Magosso, H.A., A.V. Panteleimonov, Y.V. Kholin, and Y. Gushikem. 2006. "Synthesis, Characterization and Metal Adsorption Properties of the New Ion Exchanger Polymer 3-n-Propyl(4-Methylpyridinium) Silsesquioxane Chloride." *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (1): 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.014>.
- Maroneze, Camila M., Herica A. Magosso, Anton V. Panteleimonov, Yuriy V. Kholin, and Yoshitaka Gushikem. 2011. "Surface Functionalization of SBA-15 and a Nonordered Mesoporous Silica with a 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octane Derivative: Study of CuCl₂ Adsorption from Ethanol Solution." *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (1): 248–56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.12.030>.
- Marson, Eduardo O., Cleiseano E.S. Paniagua, Oswaldo Gomes Júnior, Bárbara R. Gonçalves, Valdislaine M. Silva, Ivo A. Ricardo, Maria Clara V. M. Starling, Camila C. Amorim, and Alam G. Trovó. 2022. "A Review toward Contaminants of Emerging Concern in Brazil: Occurrence, Impact and Their Degradation by Advanced Oxidation Process in Aquatic Matrices." *Science of The Total Environment* 836 (February): 155605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>.

- Montagner, Cassiana, Fernando Sodré, Raphael Acayaba, Cristiane Vidal, Iolana Campestrini, Marco Locatelli, Igor Pescara, Anjaina Albuquerque, Gisela Umbuzeiro, and Wilson Jardim. 2018. "Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil." *Journal of the Brazilian Chemical Society* 30 (3): 614–32. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>.
- Mota, Thays Lorrane Rodrigues, Ana Lícia Moura Gomes, Hugo Guimarães Palhares, Eduardo Henrique Martins Nunes, and Manuel Houmard. 2019. "Influence of the Synthesis Parameters on the Mesoporous Structure and Adsorption Behavior of Silica Xerogels Fabricated by Sol–Gel Technique." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 92 (3): 681–94. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05131-y>.
- Mu, Tai-Hua, and Hong-Nan Sun. 2019. *Sweet Potato Leaf Polyphenols: Preparation, Individual Phenolic Compound Composition and Antioxidant Activity. Polyphenols in Plants*. 2nd ed. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813768-0.00022-0>.
- Mukhopadhyay, Anwasha, Srimanti Duttagupta, and Abhijit Mukherjee. 2022. "Emerging Organic Contaminants in Global Community Drinking Water Sources and Supply: A Review of Occurrence, Processes and Remediation." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (3): 107560. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107560>.
- Nascimento, Marilia Teresa Lima do, Ana Dalva de Oliveira Santos, Louise Cruz Felix, Giselle Gomes, Mariana de Oliveira e Sá, Danieli Lima da Cunha, Natividade Vieira, Rachel Ann Hauser-Davis, José Antonio Baptista Neto, and Daniele Maia Bila. 2018. "Determination of Water Quality, Toxicity and Estrogenic Activity in a Nearshore Marine Environment in Rio de Janeiro, Southeastern Brazil." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 149 (November): 197–202. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.045>.
- Panthi, Suraj, Amy R. Sapkota, Greg Raspanti, Sarah M. Allard, Anthony Bui, Hillary A. Craddock, Rianna Murray, et al. 2019. "Pharmaceuticals, Herbicides, and Disinfectants in Agricultural Water Sources." *Environmental Research* 174 (August 2018): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.04.011>.
- Parida, Vishal Kumar, Duduku Saidulu, Abhradeep Majumder, Ashish Srivastava, Bramha Gupta, and Ashok Kumar Gupta. 2021. "Emerging Contaminants in Wastewater: A Critical Review on Occurrence, Existing Legislations, Risk Assessment, and Sustainable Treatment Alternatives." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (5): 105966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105966>.

- Parlakidis, Paraskevas, Soledad Maria Rodriguez, Christos Alexoudis, Greivin Perez-Rojas, Marta Perez-Villanueva, Alejandro Perez Carrera, Alicia Fernández-Cirelli, and Zisis Vryzas. 2021. "Occurrence of Banned and Currently Used Herbicides, in Groundwater of Northern Greece; A Human Health Risk Assessment Approach." *Research Square*.
- Pavan, Flávio A., Yoshitaka Gushikem, Celso C. Moro, Tania M.H. Costa, and Edilson V. Benvenutti. 2003. "The Influence of Na⁺ on the Anilinepropylsilica Xerogel Synthesis by Using the Fluoride Nucleophilic Catalyst." *Colloid and Polymer Science* 281 (2): 173–77. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0771-3>.
- Pichot, R., F. Spyropoulos, and I. T. Norton. 2012. "Competitive Adsorption of Surfactants and Hydrophilic Silica Particles at the Oil-Water Interface: Interfacial Tension and Contact Angle Studies." *Journal of Colloid and Interface Science* 377 (1): 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.065>.
- Prado, Alexandre G.S., Elaine A. Faria, and Pedro M. Padilha. 2005. "Aplicação e Modificação Química Da Sílica Gel Obtida de Areia." *Quimica Nova* 28 (3): 544–47. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000300030>.
- Prokić, Danijela, Marija Vukčević, Ana Kalijadis, Marina Maletić, Biljana Babić, and Tatjana Đurkić. 2020. "Removal of Estrone, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinylestradiol from Water by Adsorption onto Chemically Modified Activated Carbon Cloths." *Fibers and Polymers* 21 (10): 2263–74. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9758-2>.
- Prokić, Danijela, Marija Vukčević, Angelina Mitrović, Marina Maletić, Ana Kalijadis, Ivona Janković-Častvan, and Tatjana Đurkić. 2022. "Adsorption of Estrone, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinylestradiol from Water onto Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes, Carbon Cryogel, and Carbonized Hydrothermal Carbon." *Environmental Science and Pollution Research* 29 (3): 4431–45. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15970-4>.
- Rathi, B. Senthil, P. Senthil Kumar, and Pau Loke Show. 2021. "A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research." *Journal of Hazardous Materials* 409 (October 2020): 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>.
- Ribeiro, Cristiane Crisp Martins, Antonieta Keiko Kakuda Shimo, Maria Helena Baena de Moraes Lopes, and José Luiz Tatagiba Lamas. 2018. "Efeitos Dos Diferentes Anticoncepcionais Hormonais Nos Valores de Pressão Arterial Da Mulher." *Revista Brasileira de Enfermagem* 71 (suppl 3): 1453–59. <http://www.scielo.br/j/reben/a/CbXqh5jmbGyTNWczgjJkJjy/?lang=pt>.
- Rodrigues Pires da Silva, Jessica, Mychelle Alves Monteiro, Soraya de Mendonça Ochs,

- Clarissa da Silva Moura, Fabiana Valéria da Fonseca, and Cristiano Piacsek Borges. 2021. "Study of Effects of Pharmaceuticals on the Activated Sludge Process Combining Advanced Oxidation Using Ultraviolet/Hydrogen Peroxide to Increase Their Removal and Mineralization of Wastewater." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104576>.
- Royer, Betina, Natali F. Cardoso, Eder C. Lima, Thaís R. Macedo, and Claudio Airoidi. 2010. "A Useful Organofunctionalized Layered Silicate for Textile Dye Removal." *Journal of Hazardous Materials* 181 (1–3): 366–74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.019>.
- Royer, Betina, Natali F. Cardoso, Eder C. Lima, Vanusa S.O. Ruiz, Thaís R. Macedo, and Claudio Airoidi. 2009. "Organofunctionalized Kenyaite for Dye Removal from Aqueous Solution." *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2): 398–405. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.025>.
- Santos, B. A. "Composição de zeólita A magnética sintetizada a partir das cinzas volantes do carvão para adsorção de poluentes magnéticos". Fortaleza: UFC, 2019.
- Sarma, Gautam Kumar, Susmita Sen Gupta, and Krishna G. Bhattacharyya. 2019. "Nanomaterials as Versatile Adsorbents for Heavy Metal Ions in Water: A Review." *Environmental Science and Pollution Research* 26 (7): 6245–78. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>.
- Scaria, Jaimy, Ashitha Gopinath, and P.V. Nidheesh. 2021. "A Versatile Strategy to Eliminate Emerging Contaminants from the Aqueous Environment: Heterogeneous Fenton Process." *Journal of Cleaner Production* 278 (January): 124014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124014>.
- Semedo, Flávia. 2018. "Remoção de 17 α -Ethinilestradiol de Uma Água Residual Urbana Tratada Através Da Adição de Ácido Peracético," 165.
- Silva, Allyson Q. da, and Denis Moledo de Souza Abessa. 2019. "Toxicity of Three Emerging Contaminants to Non-Target Marine Organisms." *Environmental Science and Pollution Research* 26 (18): 18354–64. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05151-9>.
- Silva, Carla Patrícia, Marta Otero, and Valdemar Esteves. 2012. "Processes for the Elimination of Estrogenic Steroid Hormones from Water: A Review." *Environmental Pollution* 165: 38–58. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.02.002>.
- Sivaranjane, R., P. Senthil Kumar, R. Saravanan, and M. Govarthanan. 2022. "Electrochemical Sensing System for the Analysis of Emerging Contaminants in Aquatic Environment: A Review." *Chemosphere* 294 (December 2021): 133779. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133779>.

- Snedeker, S. M. 2001. “Pesticides and Breast Cancer Risk: A Review of DDT, DDE, and Dieldrin.” *Environmental Health Perspectives* 109 (suppl 1): 35–47. <https://doi.org/10.1289/ehp.01109s135>.
- Stefano, Paulo Henrique Prado, Ari Roisenberg, Matheus Rossi Santos, Mariana Amaral Dias, and Cassiana Carolina Montagner. 2022. “Unraveling the Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Groundwater from Urban Setting: A Combined Multidisciplinary Approach and Self-Organizing Maps.” *Chemosphere* 299 (March): 134395. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134395>.
- Tan, K. L., and B. H. Hameed. 2017. “Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions.” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 74: 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- Torres, Nádia Hortense, Géssica de Oliveira Santiago Santos, Luiz Fernando Romanholo Ferreira, Juliana Heloisa Pinê Américo-Pinheiro, Katlin Ivon Barrios Eguiluz, and Giancarlo Richard Salazar-Banda. 2021. “Environmental Aspects of Hormones Estriol, 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol: Electrochemical Processes as next-Generation Technologies for Their Removal in Water Matrices.” *Chemosphere* 267 (March): 128888. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128888>.
- USEPA, 2021. Final Regulatory Determinations for CCL4. EPA, 2021. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/regulatory-determination-4>> Acesso em 22 de setembro de 2022.
- Valentini, Giuliana, Natália Caon, Fabrício Luiz Faita, and Alexandre Luis Parize. 2022. “Adsorption Properties of Magnetic CoFe₂O₄@SiO₂ Decorated with P4VP Applied to Bisphenol A.” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, no. July. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220096>.
- Vareda, João P., Artur J.M. Valente, and Luisa Durães. 2020. “Silica Aerogels/Xerogels Modified with Nitrogen-Containing Groups for Heavy Metal Adsorption.” *Molecules* 25 (12): 15–19. <https://doi.org/10.3390/molecules25122788>.
- Varsha, M., P. Senthil Kumar, and B. Senthil Rathi. 2022. “A Review on Recent Trends in the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environment Using Low-Cost Adsorbents.” *Chemosphere* 287 (P3): 132270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132270>.
- Vieira, Wedja Timóteo, Marina Barbosa De Farias, Marcela Pires Spaolonzi, Meuris Gurgel Carlos Da Silva, and Melissa Gurgel Adeodato Vieira. 2021. “Latest Advanced Oxidative Processes Applied for the Removal of Endocrine Disruptors from Aqueous

- Media - A Critical Report.” *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105748>.
- Wang, Jianlong, and Xuan Guo. 2020. “Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method.” *Chemosphere* 258: 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- Wang, Zichen, Jingwei Kou, Yiping Cao, Xin Wang, Sheng Xu, Jinglan Wu, Hao Lv, and Kequan Chen. 2021. “Transient Modeling of Column Adsorption–Desorption Processes for Pre-Concentration of D-1,2,4-Butanetriol.” *Separation and Purification Technology* 275 (June). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118674>.
- Wilczak, Andrzej, and Thomas M. Keinath. 1993. “Kinetics of Sorption and Desorption of Copper(II) and Lead (II) on Activated Carbon.” *Water Environment Research* 65 (3): 238–44. <https://doi.org/10.2175/wer.65.3.7>.
- Williams, Mike, Rai S. Kookana, Anil Mehta, S.K. Yadav, B.L. Tailor, and Basant Maheshwari. 2019. “Emerging Contaminants in a River Receiving Untreated Wastewater from an Indian Urban Centre.” *Science of The Total Environment* 647 (January): 1256–65. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.084>.
- Winiarski, J. P. "Construção de eletrodos com nanopartículas de ouro e silsesquioxano aplicados na determinação de sulfito. Florianópolis: UFSC, 2017
- Winiarski, João Paulo, Marília Reginato de Barros, Hérica Aparecida Magosso, and Cristiane Luisa Jost. 2017. “Electrochemical Reduction of Sulfite Based on Gold Nanoparticles/Silsesquioxane-Modified Electrode.” *Electrochimica Acta* 251 (October): 522–31. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.171>.
- Winiarski, João Paulo, Marília Reginato de Barros, Giovana Schmitt Wecker, Glaucio Régis Nagurniak, Renato Luis Tamme Parreira, Ricardo Ferreira Affeldt, Rosely Aparecida Peralta, and Cristiane Luisa Jost. 2020. “A Novel Hybrid Organic-Inorganic Silsesquioxane and Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine Material as an Efficient Electrochemical Sensor for the Simultaneous Determination of the Anti-Hypertensive Nifedipine and Its Metabolite.” *Journal of Materials Chemistry C* 8 (20): 6839–50. <https://doi.org/10.1039/d0tc00429d>.