



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

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE BIOSSORVENTES A BASE DE SABUGO DE
MILHO PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES:
ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM MEIO AQUOSO E APLICAÇÃO NO
PREPARO DE AMOSTRAS**

CAROLINA DOS SANTOS CARDOSO

Florianópolis

2025

Carolina dos Santos Cardoso

**DESENVOLVIMENTO DE BIOSSORVENTES A BASE DE SABUGO DE
MILHO PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES:
ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM MEIO AQUOSO E APLICAÇÃO NO
PREPARO DE AMOSTRAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial para a obtenção
do título de Doutora em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Luciano Vitali

Florianópolis

2025

Dos Santos Cardoso, Carolina

DESENVOLVIMENTO DE BIOSORVENTES A BASE DE SABUGO DE MILHO PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES: ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM MEIO AQUOSO E APLICAÇÃO NO PREPARO DE AMOSTRAS / Carolina Dos Santos Cardoso ; orientador, Luciano Vitali, 2024.

108 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química. 2. Adsorção. 3. Desreguladores Endócrinos. 4. Biossorventes. I. Vitali, Luciano. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Carolina dos Santos Cardoso

**DESENVOLVIMENTO DE BIOSSORVENTES A BASE DE SABUGO DE
MILHO PARA EXTRAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES:
ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM MEIO AQUOSO E APLICAÇÃO NO
PREPARO DE AMOSTRAS**

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

Prof. Dra. Clarice Dias Britto do Amaral
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dra. Juliana Amorim Coelho
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dra. Elaine Cristina Nogueira Lopes de Lima
Universidade Federal de Sergipe

Ligia Furlan
Universidade Federal de Pelotas

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química com especialização em Química Analítica.



Documento assinado digitalmente

Daniel Lazaro Gallindo Borges

Data: 11/03/2025 14:46:14-0300

CPF: ***.794.969-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química



Documento assinado digitalmente

Luciano Vitali

Data: 11/03/2025 15:36:56-0300

CPF: ***.529.060-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Luciano Vitali
Orientador

Florianópolis

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Romildo e Ieda e meu irmão João Manoel, por todo incentivo, carinho e suporte incondicional. Obrigada por acreditarem em mim.

Agradeço à minha namorada Malu, por todo suporte e amor. Obrigada por ser minha maior incentivadora. Amo você.

Agradeço ao professor Dr. Luciano Vitali, pela amizade e orientação. Expresso minha sincera gratidão pela dedicação incansável e pelo compartilhamento de conhecimento.

Agradeço aos membros da banca por terem aceitado o convite de fazer parte da banca examinadora desse trabalho. Obrigada pelas valiosas contribuições.

Agradeço ao professor Dr. Gustavo Micke pelos auxílios e contribuições ao longo desses anos de parceria no laboratório LabeCC.

Agradeço ao professor Alexandre Parize e aos colegas do laboratório POLIMAT Natália Caon, Giuliana e Rodrigo por toda contribuição ao longo desse trabalho. Expresso minha profunda gratidão, a colaboração de cada um de vocês, que foi fundamental.

Agradeço a todos os colegas do laboratório LabECC pela amizade e pelo apoio durante todos esses anos de pós-graduação. Um agradecimento especial à Camila, Mayara, Kheyti, Riani, Samantha, Victor Rodrigues, Maria e Vinicius Haddad. O apoio mútuo e toda ajuda foi essencial nessa jornada. Levarei comigo todos no coração.

Agradeço a minha amiga (de tantas jornadas) Marina Coelho com todo seu suporte. Obrigada por ter estado tão presente. Tenho orgulho de você.

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química. Expresso minha profunda gratidão a todos os professores e professoras que possibilitaram a minha formação.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Agradeço a Andrezza e ao Henrique pelos auxílios prestados principalmente com a burocracia e os trâmites da pós-graduação.

RESUMO

Os desreguladores endócrinos (DEs) são compostos que têm sido detectados nos diferentes ambientes, solo, água e ar e, podem impactar de forma negativa a saúde humana e os ecossistemas. Neste estudo, dois materiais biossorventes foram preparados a partir de sabugo de milho para remover triclosan, 17 α -etinilestradiol, metilparabeno e bisfenol A de soluções aquosas. O primeiro biossorvente foi um biocarvão puro (BC) derivado da pirólise do pó do sabugo de milho e o segundo um nanocompósito (NC) formado pela combinação do BC com nanopartículas de ferro. Os biossorventes foram caracterizados empregando diversas técnicas de caracterização, incluindo espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os biossorventes foram submetidos a estudos de equilíbrio de adsorção competitiva que nos quais foram avaliados o efeito do pH, efeito salino, cinética de adsorção, isoterma de adsorção e dessorção. O efeito do pH mostrou que a adsorção ótima dos DEs foi em pH 8,0 para BC e pH 6,0 para NC. A concentração de sal não influenciou a adsorção dos DEs nos biossorventes. Na isoterma de adsorção dos DEs, os resultados se ajustaram ao modelo de isoterma de Freundlich e na cinética de adsorção, os dados foram bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem, para ambos os materiais (BC e NC). Ensaio de dessorção demonstraram que o NC apresenta potencial de reutilização. O BC foi selecionado como fase sólida extratora para ser aplicado na técnica de preparo de amostras por extração dispersiva em ponteira (DPX). Essa abordagem inova ao utilizar o BC a base de sabugo de milho pela primeira vez como fase extratora na técnica de preparo de amostra por DPX para a determinação de DEs em amostras de água. As determinações dos DEs foram realizadas empregando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). A otimização do método analítico de preparo de amostra, ocorreu por planejamentos experimentais univariados e multivariados. A avaliação dos parâmetros analíticos de mérito do método revelou que as linearidades para os quatro DEs avaliados foram consideradas adequadas para as determinações devido apresentarem coeficientes de determinação variando entre 0,984 e 0,995. Os resultados de precisão do método para área de sinal avaliados por desvios padrão relativos (RSD, %) revelaram que a precisão intradia variou de 1,50 a 16,91 % (n=3), enquanto a precisão interdia oscilou de 9,55 e 14,79% (n=9). Os resultados de recuperação variaram de 89% e 114%. O perfil ecológico do método proposto foi avaliado por meio das ferramentas de métricas verde *Analytical Greenness Metric* (AGREE) e *Analytical Greenness Metric for Sample Preparation* (AGREEprep). Os resultados revelaram um excelente índice ecológico para o método proposto. Além disso o método evidenciou alta eficiência analítica, com tempo de preparo inferior a 3 minutos por amostra. Em suma, o método desenvolvido mostrou-se adequado para a determinação de DEs em amostras aquosas. Por fim, este trabalho apresentou duas abordagens, uma voltada para o reaproveitamento de resíduos agrícolas e o estudo de adsorção, resultando na criação de dois biossorventes, e outra abordagem na aplicação de um dos biossorventes como fase extratora na técnica de DPX.

Palavras-chaves: Desreguladores endócrinos; nanocompósito; biocarvão; extração por pipeta dispersiva; biossorvente.

ABSTRACT

Endocrine disruptors (EDs) are compounds that have been detected in different environments, soil, water and air, and can negatively impact human health and ecosystems. In this study, two biosorbent materials were prepared from corncobs to remove triclosan, 17 α -ethinylestradiol, methylparaben and bisphenol A from aqueous solutions. The first biosorbent was a pure biochar (BC) derived from the pyrolysis of corncob powder and the second was a nanocomposite (NC) formed by the combination of BC with iron nanoparticles. The biosorbents were characterized using several characterization techniques, including Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis, and scanning electron microscopy (SEM). The biosorbents were subjected to competitive adsorption equilibrium studies in which the effect of pH, salt effect, adsorption kinetics, adsorption isotherm and desorption were evaluated. The effect of pH showed that the optimal adsorption of DEs was at pH 8.0 for BC and pH 6.0 for NC. The salt concentration did not influence the adsorption of DEs on the biosorbents. In the adsorption isotherm of DEs, the results fit the Freundlich isotherm model and in the adsorption kinetics, the data were well described by the pseudo-second order model, for both materials (BC and NC). Desorption tests demonstrated that NC has potential for reuse. BC was selected as the extracting solid phase to be applied in the sample preparation technique by dispersive tip extraction (DPX). This approach innovates by using corncob-based BC for the first time as an extracting phase in the DPX sample preparation technique for the determination of DEs in water samples. The DEs determinations were performed using high-performance liquid chromatography coupled to a diode array detector (HPLC-DAD). The optimization of the analytical method for sample preparation occurred through univariate and multivariate experimental designs. The evaluation of the analytical parameters of merit of the method revealed that the linearities for the four DEs evaluated were considered adequate for the determinations due to their coefficients of determination ranging from 0.984 to 0.995. The precision results of the method for signal area evaluated by relative standard deviations (RSD, %) revealed that the intraday precision ranged from 1.50 to 16.91 % (n = 3), while the interday precision ranged from 9.55 to 14.79% (n = 9). The recovery results ranged from 89% to 114%. The ecological profile of the proposed method was evaluated using the Analytical Greenness Metric (AGREE) and Analytical Greenness Metric for Sample Preparation (AGREEprep) green metrics tools. The results revealed an excellent ecological index for the proposed method. In addition, the method demonstrated high analytical efficiency, with preparation time of less than 3 minutes per sample. In short, the developed method proved to be suitable for the determination of EDs in aqueous samples. Finally, this work presented two approaches, one focused on the reuse of agricultural waste and the study of adsorption, resulting in the creation of two biosorbents, and another approach in the application of one of the biosorbents as an extracting phase in the DPX technique.

Keywords: Endocrine disruptors; nanocomposite; biochar; dispersive pipette extraction; biosorbent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração dos principais componentes da parede celular do SM.	28
Figura 2. Os 12 princípios da química analítica verde.	31
Figura 3. Esquema ilustrativo que demonstra o funcionamento do dispositivo DPX. a) Dispositivo DPX. b) Etapa de condicionamento. c) Etapa de extração e d) Etapa de dessorção.	33
Figura 4. Resultados da análise de verdura AGREE para dois métodos analíticos diferentes.	36
Figura 5. Ilustração dos procedimentos experimentais. a) Preparo do BC.	42
Figura 6. Ilustração dos procedimentos experimentais de adsorção competitiva.	44
Figura 7. Preparo dos bioissorventes BC e NC.	47
Figura 8. Espectros de Infravermelho SM, BC e NC.	48
Figura 9. Curvas termogravimétricas: a) Perda de peso vs Temperatura e b) dTG vs Temperatura, para amostras SM, BC e NC.	49
Figura 10. Imagem de MEV dos bioissorventes a1) SM, a2) BC, e a3) NC. Imagens de MET b1) BC, a2) NC, e a3) maghemita.	51
Figura 11. Difrátograma para o BC, NC e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	52
Figura 12. Condição de compromisso: média geométrica q (mg g^{-1}) de DEs em cada pH para BC (-■-) (em pH 8,0) e NC (-●-) (em pH 6,0). Condições experimentais: 20 mg de adsorvente, 24 h de contato, agitação a 80 rpm e 25 °C.	54
Figura 13. Análise do potencial zeta vs pH de BC (-■-) e NC (-●-).	55
Figura 14. Condição de compromisso: média geométrica q (mg g^{-1}) dos DEs em cada concentração de NaCl (mol L^{-1}) para BC (-■-) (em pH 8,0) e NC (-●-) (em pH 6,0). Condições experimentais: 20 mg de adsorvente, 24 h de contato, agitação a 80 rpm a 25 °C.	57
Figura 15. Quantidade adsorvida q (mg g^{-1}) de MePa (-■-), BFA (-●-), EE2 (-▲-) e TCS (-▼-), em função do tempo (min) para: a) BC e b) NC. Condições experimentais: 100 mg de bioissorvente, 100 mL de solução de 5 mg L^{-1} DEs, agitação 400 rpm e 25 °C.	59
Figura 16. Quantidade adsorvida no equilíbrio q_e (mg g^{-1}) em função da concentração de equilíbrio C_{eq} (mg L^{-1}). a) MePa (-■-), BFA (-●-), EE2 (-▲-) e TCS (-▼-), a) BC (pH 8,0) b) NC (pH 6,0). Condições experimentais: 20 mg de bioissorvente, 1 h de contato.	67
Figura 17. Porcentagem de dessorção de DEs em NC usando etanol na concentração de 70% v/v após 2h de dessorção.	69

Figura 18. Esquema do procedimento DPX para análise de DEs em amostras de superfície de água. -----	81
Figura 19. Otimização da quantidade de massa da fase extratora para a extração dos DEs. --	83
Figura 20. Gráfico de contorno Simplex Lattice para otimização da proporção de solventes orgânicos (acetonitrila, etanol e metanol) para dessorção dos DEs. -----	84
Figura 21. Superfícies de resposta obtidas para otimização dos parâmetros da extração dos DEs por DPX, volume da amostra, número de ciclos e tempo de extração.-----	86
Figura 22. Superfície de resposta obtida para otimização dos parâmetros dessorção dos DEs, número de ciclos e tempo de dessorção.-----	88
Figura 23. Avaliação do caráter verde do método proposto por DPX na determinação de DEs em água: a) pictograma AGREE e b) pictograma AGREEprep. -----	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudos de ocorrência de CEs em diferentes matrizes ambientais no Brasil.	20
Tabela 2. Impactos causados à saúde humana pelos DEs em estudo, estrutura molecular, pKa, valores de log P (OMS, 2013; ISMANTO et al., 2022).	23
Tabela 3. Equações e linearização dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula	25
Tabela 4. Equações e linearização dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.	26
Tabela 5. Coeficientes de determinação para os três modelos cinéticos avaliados na adsorção de MePa, BFA, EE2 e TCS por BC e NC.	61
Tabela 6. Parâmetros cinéticos e equações lineares calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de MePa, BFA, EE2 e TCS pelos adsorventes BC e NC.	63
Tabela 7. Coeficientes de determinação para os modelos isotérmicos testados na adsorção de MePa, BFA, EE2 e TCS por BC e NC.	65
Tabela 8. Parâmetros da isoterma de Freundlich para MePa, BFA, EE2 e TCS nos adsorventes BC e NC.	66
Tabela 9. Resumo comparativo de estudos de adsorção de DEs por outros adsorventes.	70
Tabela 10. Matriz de planejamento de misturas para superfície ternária do tipo Simplex Lattice, utilizada na escolha do solvente de dessorção.	78
Tabela 11. Matriz do PCC para otimização dos parâmetros: volume da amostra, tempo de extração e o número de ciclos de extração.	79
Tabela 12. Matriz do PCC para otimização dos parâmetros: tempo de dessorção e o número de ciclos de dessorção	80
Tabela 13. Linearidade, coeficiente de determinação, LOQ, e LOD dos quatro DEs empregando o método desenvolvido.	89
Tabela 14. Precisão intradia, interdia e recuperação relativa obtida em soluções aquosas.	89
Tabela 15. Aplicação do método DPX proposto para determinação de DEs em amostras de águas superficiais.	91
Tabela 16. Estudos da literatura de determinação de DEs por outras técnicas de preparo de amostra.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN: Acetonitrila

AGREE: do inglês, *Analytical Greenness Calculator Metric*

AGREEprep: do inglês, *Analytical Greenness Calculator Metric for Sample Preparation*

ANOVA: Análise de Variância

BFA: Bisfenol A

BET: Brunauer-Emmett-Teller

CE: Contaminante emergente

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEs: Desreguladores endócrinos

DPX: do inglês, *Disposable Pipette Extraction*

DRX: Difração de Raios X

EE2: 17 α -etinilestradiol

BC: Adsorvente biocarvão

NC: Adsorvente nanocompósito

FTIR: do inglês, *Fourier transformed infrared*

GAC: do inglês *Green Analytical Chemistry*

HPLC-DAD do inglês, *High-performance liquid chromatography with diode array detection*

IV: Infravermelho

k: Constante de difusão intrapartícula

k₁: Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem

k²: Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem

LOD: do inglês, *Limit of detection*

LOQ: do inglês, *Limit of quantification*

MePa: Metilparabeno

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

PPO: Pseudo-primeira-ordem

PSO: Pseudo-segunda-ordem

PTFE: Politetrafluoretileno

q_e : Quantidade adsorvida no equilíbrio

q : Quantidade adsorvida

q_t : Quantidade adsorvida no tempo t

rpm: Rotações por minuto

RSD: do inglês, *Relative standard deviation*

SPE: do inglês *Solid-phase extraction*

SPME: do inglês, *Solid-phase microextraction*

TCS: Triclosan

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

TGA: Análise Termogravimétrica

t : Tempo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 01 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	19
2.2. DESREGULADORES ENDÓCRINOS.....	21
2.3. ADSORÇÃO	24
2.4. MATERIAIS BIOSSORVENTES	27
2.5. PREPARO DE AMOSTRAS.....	29
2.6. EXTRAÇÃO DISPERSIVA EM PONTEIRA (DPX)	31
CAPÍTULO 02 – BIOCARVÃO E NANOCOMPÓSITO À BASE DE SABUGO DE MILHO: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS.....	37
3 INTRODUÇÃO	37
4 OBJETIVOS	39
4.1. OBJETIVO GERAL	39
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	39
5 METODOLOGIA.....	40
5.1. REAGENTES E MATERIAIS	40
5.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
5.3. PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO (BC) E DO NANOCOMPÓSITO (NC) 41	
5.4. INSTRUMENTAÇÃO CROMATOGRÁFICA.....	42
5.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	43
5.6. EFEITO DO PH.....	44
5.7. EFEITO SALINO	45
5.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	45
5.9. ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	45
5.10. DESSORÇÃO	46
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6.1. PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES.....	46

6.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	47
6.3.	ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	53
6.3.1.	EFEITO DO pH	53
6.3.2.	EFEITO DA ADIÇÃO DE SAL	56
6.3.3.	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	57
6.3.4.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	64
6.3.5.	DESSORÇÃO	68
6.3.6.	COMPARAÇÃO COM OUTROS ADSORVENTES	69
6.4.	CONCLUSÃO PARCIAL	73

CAPÍTULO 03 – BIOCARVÃO A BASE DE SABUGO DE MILHO NO PREPARO DE AMOSTRAS: EXTRAÇÃO DISPERSIVA EM PONTEIRA PARA DETERMINAÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA.....	74
--	-----------

7 INTRODUÇÃO.....	74
--------------------------	-----------

8 OBJETIVOS.....	76
-------------------------	-----------

8.1. OBJETIVO GERAL	76
---------------------------	----

8.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	76
---------------------------------	----

9 METODOLOGIA	77
----------------------------	-----------

9.1. MATERIAIS E REAGENTES	77
----------------------------------	----

9.2. INSTRUMENTAÇÃO CROMATOGRÁFICA	77
--	----

9.3. OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DA DPX	77
--	----

9.3.1. OTIMIZAÇÃO DA MASSA DE BC COMO FASE EXTRATORA NA DPX (ETAPA	
--	--

I) 77

9.3.2. OTIMIZAÇÃO DO SOLVENTE DE DESSORÇÃO NA DPX (ETAPA II)	78
--	----

9.3.3. OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DOS DÉS NA DPX (ETAPA III).....	78
---	----

9.3.4. OTIMIZAÇÃO DA DESSORÇÃO DOS DÉS NA DPX (ETAPA IV)	80
--	----

9.4. AMOSTRAS E PROCEDIMENTO DPX.....	80
---------------------------------------	----

9.5. VALIDAÇÃO ANALÍTICA.....	81
-------------------------------	----

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
---------------------------------------	-----------

10.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DISPERSIVA EM PONTEIRA	82
--	----

D)	10.1.1. OTIMIZAÇÃO DA MASSA DE BC COMO FASE EXTRATORA NA DPX (ETAPA	
	82	
	10.1.2. OTIMIZAÇÃO DO SOLVENTE DE DESSORÇÃO NA DPX (ETAPA II)	83
	10.1.3. OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DOS DES NA DPX (ETAPA III)	85
	10.1.4. OTIMIZAÇÃO DA DESSORÇÃO DOS DES NA DPX (ETAPA IV).....	87
	10.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	88
	10.3. MÉTRICAS VERDES.....	91
	10.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS ANALÍTICOS.....	94
	10.5. CONCLUSÃO PARCIAL	97
11	CONCLUSÃO FINAL	98
	REFERÊNCIAS	99

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (CEs) são substâncias encontradas em produtos comerciais de uso cotidiano, como fármacos, itens de higiene pessoal, plastificantes, bloqueadores, entre outros. Estes compostos, ao serem consumidos ou utilizados, frequentemente não são completamente metabolizados pelos seres humanos ou acabam sendo lixiviados pela água da chuva. Como resultado, os resíduos desses CEs são eliminados nos ralos domésticos ou por meio de excreções, que acabam em estações de tratamento de esgoto e em águas residuais. Nas estações de tratamento de esgoto e de água, esses contaminantes não recebem processos específicos para sua remoção, o que permite sua persistência no ambiente.

Os desreguladores endócrinos (DEs) são uma classe crítica de CEs, que possuem a capacidade de interferir no sistema hormonal de diversos organismos, resultando em efeitos nocivos à saúde humana e animal. Por isso, dada a relevância desses compostos, esta tese abordou o estudo dos DEs metilparabeno, bisfenol A, 17 α -etinilestradiol e triclosan. A escolha desses compostos foi feita com base na relevância que essas substâncias possuem no potencial de impacto negativo sobre a saúde humana e aos ecossistemas.

Nesse contexto, a adsorção surge como um método promissor para lidar com a remoção de DEs em ambientes aquosos. A adsorção é um método de baixo custo e de fácil operação que pode utilizar resíduos agrícolas como bioissorventes, por exemplo, o que implica em um amplo benefício ambiental, como a remediação da poluição do meio aquático e a valorização de resíduos que iriam ser descartados ou aplicados a finalidades menos tecnológicas. Para avaliar as potencialidades desses novos bioissorventes, estudos de adsorção precisam ser conduzidos a fim de indicar as condições experimentais ideais para essa remoção. Uma vez conhecidas essas características de adsorção, esses bioissorventes poderiam ser aplicados também no desenvolvimento de métodos analíticos de preparo de amostra eficazes para monitorar os DEs em matrizes aquosas. E nessa aplicação existem várias possibilidades de emprego desses bioissorventes como fase sólida extratora aplicada em métodos de microextração, por exemplo. A depender da técnica de preparo selecionada é necessário otimizar diferentes parâmetros como tempo de extração, solvente de dessorção, entre outros. Além disso, a validação do método desenvolvido é necessária para verificar sua adequabilidade a determinação analítica proposta.

Por isso, a partir do que foi apresentado, a justificativa para a realização desta tese surge da necessidade de desenvolver e aplicar novos materiais e metodologias analíticas viáveis para lidar com a remediação e o monitoramento de DEs em matrizes aquosas. Nesse sentido,

este trabalho apresenta a preparação de biossorventes modificados a partir do sabugo de milho a fim de obter materiais sólidos com potencial de remoção de DEs, de baixo custo e ecologicamente seguros. Desse modo, a fim de verificar o desempenho de adsorção dos DEs por estes materiais sólidos, foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção como o pH da solução, efeito salino, cinética e isoterma de adsorção e dessorção. Além de ser utilizado para a remoção dos DEs, um dos materiais preparados foi aplicado como fase extratora na técnica de preparo de amostra por extração dispersiva em ponteira (DPX). Essa técnica, permite a extração rápida e seletiva de analitos de matrizes ambientais. Em busca da otimização da técnica, inicialmente avaliou-se a quantidade de massa de fase extratora de forma univariada. Em seguida, aplicou-se um delineamento *Simplex Lattice* para selecionar o solvente ideal para a dessorção dos analitos. As condições de extração, volume da amostra, número de ciclos e tempo de extração, foram otimizadas por meio de um planejamento experimental multivariado. Na etapa de dessorção, também foram otimizados o número de ciclos e o tempo, utilizando planejamento experimental multivariado. O desempenho analítico foi validado por parâmetros como linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação. Por fim, a sustentabilidade do método será analisada com métricas verdes, utilizando as ferramentas AGREE e AGREEprep. A combinação entre o material biossorvente desenvolvido e o DPX pode oferecer uma alternativa promissora para a detecção dos DEs em amostras aquosas.

Diante do exposto, o trabalho aqui proposto está alinhado com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), abordando aspectos da qualidade da água e seus impactos na saúde e no meio ambiente. A remoção de DEs e o desenvolvimento de métodos analíticos para monitoramento desses compostos contribuem para o ODS 6 (Água Potável e Saneamento), promovendo soluções para o tratamento de águas residuais e a redução da poluição aquática. Ao investigar técnicas que minimizem a contaminação de ecossistemas aquáticos, há o fortalecimento da ODS 14 (Vida na Água) também, que é importante para a preservação da biodiversidade marinha. A relação entre qualidade da água e saúde pública reforça também o impacto do trabalho na ODS 3 (Saúde e Bem-Estar), uma vez que a exposição aos DEs na água pode acarretar riscos à saúde humana. A busca por soluções sustentáveis para a remoção desses compostos melhora a qualidade dos recursos hídricos, mas também previne doenças associadas à contaminação, promovendo um ambiente mais seguro para as populações. Dessa forma, o trabalho contribuiu para a construção de metodologias sustentáveis que podem promover a qualidade da água e a preservação dos ecossistemas aquáticos.

Por fim, como delimitação deste trabalho, a tese foi estruturada em três capítulos interligados que se complementam. O primeiro capítulo consiste na revisão da literatura que

aborda os principais conceitos que fundamentam esse trabalho. O segundo capítulo aborda a preparação de bio sorventes modificados, para melhorar suas propriedades de adsorção e os estudos de equilíbrio de adsorção, onde o desempenho dos materiais sólidos foi avaliado. Esta etapa permitiu a avaliar a capacidade de adsorção dos materiais e identificação das melhores condições de adsorção para cada adsorvente. Por fim, o terceiro capítulo concentrou-se na aplicação de um dos materiais preparados como fase extratora da técnica de preparo de amostra microextração DPX.

CAPÍTULO 01 – Fundamentação teórica

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Contaminantes emergentes (CEs) são substâncias químicas encontradas em produtos comuns do dia a dia, englobando diversas categorias, como os itens de higiene pessoal, medicamentos (incluindo antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios e hormônios), pesticidas, surfactantes e plastificantes, entre outros. O crescimento populacional e o aumento da demanda por esses produtos, impulsionado pelas atividades humanas, contribuem para sua propagação no meio ambiente, principalmente em águas residuais. Isso ocorre porque muitos fármacos, por exemplo, não são completamente metabolizados pelo corpo humano, resultando na excreção de seus resíduos por meio do sistema de tratamento de esgoto. Assim, os CEs presentes em excreções e águas residuais domésticas chegam às estações de tratamento de esgoto sem receber nenhum tipo de tratamento específico para sua remoção. Outra fonte de propagação bastante comum desses contaminantes se dá pelo processo de lixiviação, no qual os CEs são transportados para o solo e para os ambientes hídricos. Esse processo ocorre, por exemplo, quando a água da chuva se infiltra no solo, carregando os contaminantes e facilitando sua introdução no corpo hídrico (AMUSAT et al., 2021; RATHI; KUMAR, 2021).

O destino que cada CE percorre no meio ambiente depende de suas propriedades físico-químicas e da interação com a matriz ambiental em que se encontra. Ao entrar em contato com o meio, os CEs podem passar por diversos processos, como adsorção, absorção, diluição, hidrólise, biodegradação, volatilização, oxidação ou complexação. Esses fenômenos podem levar à degradação dos CEs ou à sua transformação em novos compostos no ambiente. Apesar dos CEs não serem regulamentados, esses compostos representam uma preocupação ambiental, uma vez que mesmo em concentrações reduzidas em estações de tratamento de água e esgoto, estudos apontam que sua bioacumulação pode representar uma ameaça tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana Egea-Corbacho et al. (2019) e Starling et al. (2019). No Brasil, estudos têm evidenciado a presença de CEs em diversas matrizes ambientais, reforçando a preocupação com os potenciais impactos nocivos desses compostos em ecossistemas locais (Tabela 1).

Tabela 1. Estudos de ocorrência de CEs em diferentes matrizes ambientais no Brasil.

Estado Brasileiro	Matriz Ambiental	CE	Concentração	Referência
Paraná	*ETA	Bisfenol A	84,11 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Froehner et al. (2011)
Paraná	*ETA	Cafeína	8,20 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Froehner et al. (2011)
Paraná	Rio Ronda	Metilparabeno	138,5 (ng L^{-1})	Reichert et al. (2020)
Paraná	Rio Ronda	Triclosan	282,1 (ng L^{-1})	Reichert et al. (2020)
Minas Gerais	Água superficial	17 α -etinilestradiol	2–54 (ng L^{-1})	Moreira et al. (2009)
Bahia	Sedimentos	Ibuprofeno	14,3 (ng g^{-1})	Beretta et al. (2014)
São Paulo	Rio Monjolinho	Paracetamol	30,42 (ng L^{-1})	Campanha et al. (2015)
Rio Grande do Sul	Água superficial	Carbamazepina	389 a 520 (ng L^{-1})	De Almeida et al. (2015)
Rio Grande do Sul	Água superficial	Diazepam	524 a 625 (ng L^{-1})	De Almeida et al. (2015)

*Estação de Tratamento de Águas Residuais Municipais

A ocorrência de CEs em diferentes matrizes ambientais no Brasil tem sido investigada, dada sua relevância para saúde pública do país. Como resultado da investigação, os CEs têm sido detectados em rios, sedimentos e até mesmo em águas tratadas. Pesquisas realizadas em diversas regiões do Brasil mostram a presença de CEs em concentrações variáveis. No estado do Paraná, análises de amostras de águas residuais tratadas revelaram a presença de bisfenol A e cafeína em níveis de $84,11 \mu\text{g L}^{-1}$ e $8,20 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, em Minas Gerais, foi detectada a presença de 17 α -etinilestradiol, um hormônio sintético presente em anticoncepcionais, nas águas superficiais, com concentrações variando de 2 a 54 ng L^{-1} . Por

isso, a propagação dos CEs em diversas matrizes ambientais brasileiras ressalta a urgência de avanços tecnológicos no tratamento de efluentes e de uma regulação mais eficaz quanto ao descarte desses compostos. A situação observada no Brasil, não ocorre só em nível nacional e sim pode ser transposta a outras nações vizinhas em desenvolvimento na América Latina, como Argentina, Colômbia e México. Nesse contexto a implementação de diretrizes e protocolos específicos para monitorar a presença desses contaminantes e limitar sua liberação nas fontes aquosas é uma medida urgente e necessária para enfrentar os efeitos nocivos que esses compostos causam à saúde e aos ecossistemas. Como é o caso dos compostos desreguladores endócrinos (DEs) que provocam distúrbios hormonais em animais e seres humanos (STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; TAHERAN et al., 2018).

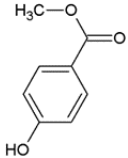
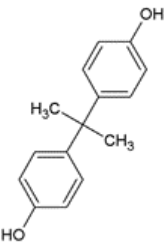
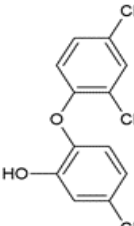
2.2. DESREGULADORES ENDÓCRINOS

O presente trabalho de tese foca na investigação de uma classe específica de CEs, os DEs. Esses compostos têm a capacidade de interferir no sistema hormonal de humanos e animais, resultando em distúrbios endócrinos que afetam o desenvolvimento, a reprodução e o metabolismo. Cada tipo de hormônio tem sua própria composição química e estrutura. O modo como um hormônio se conecta ao seu receptor é frequentemente comparado a uma "chave e fechadura". Nesse sentido, cada hormônio funciona como uma "chave" que se encaixa perfeitamente em uma "fechadura", representada por um receptor específico. Essa conexão é possível graças à forma complementar do receptor em relação ao hormônio, permitindo que a interação desencadeie respostas biológicas apropriadas para o funcionamento do organismo. Os DEs podem agir de maneira a imitar ou bloquear os hormônios naturais, prejudicando a conexão destes com seus receptores. Essa interferência impede que a sinalização hormonal adequada ocorra, levando à ativação desnecessária dos receptores. Assim, os DEs são substâncias ou misturas exógenas que podem causar efeitos nocivos à saúde humana e aos ecossistemas (ISMANTO et al., 2022).

A exposição aos DEs pode ter efeitos a longo prazo, incluindo alta toxicidade e propriedades cancerígenas, principalmente quando a exposição ocorre por longos períodos. Tanto os seres humanos quanto o meio ambiente enfrentam uma crise latente devido às características persistentes e bioacumulativas desses compostos (OMS, 2013). As populações humanas podem ser expostas aos DEs por diferentes vias, incluindo inalação, contato térmico e ingestão (OMS, 2013; ISMANTO et al., 2022). Os DEs podem ser classificados em duas categorias principais: naturais ou sintéticos. Os sintéticos são aqueles que resultam das

atividades humanas, enquanto os naturais são encontrados na natureza. Os DEs sintéticos são classificados em diversas categorias, levando em consideração suas aplicações, bem como suas características químicas e estruturais. Dentre as categorias, incluem os poluentes orgânicos persistentes (POPs), plastificantes e aditivos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos de cuidados pessoais (PPCPs), produtos químicos fenólicos halogenados (HPCs), produtos químicos fenólicos não halogenados (Não-HPCs), metais e produtos químicos organometálicos, hormônios e esteroides. Esses compostos são frequentemente usados em produtos infantis, inseticidas, plásticos, materiais de embalagem de alimentos, eletrônicos, itens de cuidados pessoais, agentes bactericidas, tecidos, roupas, entre outros Ismanto et al. (2022 e Kabir et al. (2015 e Tapia-Orozco et al. (2016). Neste trabalho, foram selecionados quatro DEs como objeto de estudo (Tabela 2).

Tabela 2. Impactos causados à saúde humana pelos DEs em estudo, estrutura molecular, pK_a , valores de $\log P$ (OMS, 2013; ISMANTO et al., 2022).

Estrutura molecular	pK_a	$\log P$	Impacto à saúde
MePa 	8,50	1,96	Distúrbios reprodutivos, obesidade e distúrbios imunológicos pós-natais.
BFA 	9,60	3,32	Distúrbios reprodutivos, distúrbios comportamentais, doenças cardiovasculares, hipertensão, perturbação da função da tireoide, obesidade e doenças inflamatórias.
EE2 	10,33	3,67	Câncer endometrial, distúrbios do sistema imunológico e doenças neurológicas.
TCS 	7,90	4,76	Distúrbios neuropsiquiátricos, perturbação da função da tireoide, obesidade, doença cardíaca e resistência à insulina.

A motivação da escolha desses compostos se deu por conta da relevância aos efeitos adversos que esses compostos causam, da ocorrência desses compostos em matrizes ambientais, da utilização e aos riscos que oferecem à saúde humana. Portanto, os compostos analisados incluem o metilparabeno (MePa), o bisfenol A (BFA), o 17 α -etinilestradiol (EE2) e o triclosan (TCS). O MePa é frequentemente utilizado como conservante pelas indústrias cosmética e farmacêutica. O BFA é utilizado em materiais plásticos e resinas epóxi. O EE2 é um hormônio esteroide sintético usado em pílulas anticoncepcionais. Por fim, o TCS, utilizado como agente antimicrobiano em produtos de higiene pessoal. Esses compostos, estão presentes em produtos

de uso cotidiano, os quais representam riscos à saúde pública e, devido aos seus impactos adversos, demandam um controle rigoroso em termos de regulação e exposição ambiental. Nesse contexto, a adsorção destaca-se como uma abordagem eficaz e comumente utilizada para a remoção de DEs de matrizes aquosas (SCOGNAMIGLIO et al., 2016; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

2.3. ADSORÇÃO

A adsorção destaca-se como uma abordagem bem-sucedida e utilizada globalmente para a remoção de contaminantes devido ao seu baixo custo de instalação, elevado desempenho e simplicidade operacional Rathi; Kumar (2021). A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve duas espécies: o adsorvente e o adsorvato. Em um processo de adsorção líquida, o adsorvente é o material sólido ao qual o adsorvato que está presente na solução, se adere à superfície do adsorvente, até alcançar o equilíbrio. O tempo necessário para o adsorvato e o adsorvente atingirem equilíbrio depende de variáveis do processo como temperatura, pH, concentração inicial do adsorvato, quantidade de adsorvente, velocidade de agitação, tamanho de partícula do material sólido, entre outras (BABALOLA et al., 2017). A adsorção pode ocorrer por mecanismos físicos, conhecidos como fisissorção, ou por mecanismos químicos, chamados de quimissorção. Na fisissorção, são formadas ligações físicas do tipo van der Waals, com um processo reversível e baixo calor de adsorção. Já a quimissorção envolve a criação de ligações iônicas ou covalentes, nas quais requerem alta energia e são irreversíveis. Esse processo resulta na formação de uma monocamada, ao contrário da fisissorção, que pode levar à formação de multicamadas. Em sistemas de adsorção, ambos os processos podem ocorrer, resultando em propriedades mistas aos compostos (GORDON MCKAY,1996).

A cinética e a isoterma de adsorção são parâmetros essenciais para entender os mecanismos e a eficiência de processos de adsorção. A cinética descreve a velocidade com que o adsorvato é adsorvido, enquanto a isoterma avalia a capacidade de adsorção do material e a favorabilidade do processo. Esses parâmetros, em conjunto, permitem uma compreensão mais detalhada sobre o comportamento do adsorvato em diferentes condições experimentais. Dessa forma, a análise do equilíbrio de adsorção, da taxa de adsorção (K_2) e das constantes de adsorção são determinantes para a avaliação da capacidade adsorvente do material em estudo (UNUABONAH; OMOROGIE;OLADOJA,2019;GORDON MCKAY,1996).

Na cinética de adsorção os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, são os modelos empíricos mais frequentemente usados

em estudos de adsorção líquida. Entretanto, cabe ressaltar que os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem apresentam limitações. Por serem modelos empíricos, não são derivados de mecanismos específicos de adsorção, o que significa que seu bom ajuste aos dados experimentais nem sempre indica a real natureza do processo cinético. Além disso, sua aplicabilidade depende das condições experimentais, como concentração do adsorvato, dose do adsorvente, pH e temperatura, tornando difícil a comparação entre diferentes estudos devido à ausência de um padrão experimental (TAN; HAMEED, 2017).

O modelo de pseudo-primeira ordem assume uma relação linear entre a mudança na quantidade de adsorvato adsorvido e o tempo. Este modelo se baseia na premissa de que a adsorção segue uma taxa constante, onde a quantidade de adsorvato adsorvida aumenta rapidamente no início e atinge um valor de equilíbrio. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é utilizado para analisar a taxa de adsorção de moléculas em uma superfície sólida. O modelo de difusão intrapartícula define que a difusão do filme líquido que envolve o adsorvente é insignificante, e que a difusão interna é o único fator que regula o processo de adsorção. Ao plotar a quantidade total adsorvida em função do tempo, é possível determinar as constantes de taxa do processo de adsorção (ABUMELHA et al., 2023; TAN; HAMEED, 2017). As equações correspondentes a cada um dos modelos cinéticos citados estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Equações e linearização dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula

Modelo Cinético	Equação	Linearização
	k_1 (min ⁻¹) k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q (mg g ⁻¹) t (min)
Pseudo Primeira ordem	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	$\log (q_e - q_t)$ vs. t
Pseudo Segunda ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	t/q_t (min g mg ⁻¹) vs. t
Difusão intrapartícula	$q_t = k_i \cdot t^{1/2}$	q_t mg g ⁻¹ vs. $t^{1/2}$

k_1 : constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem; q_t é a quantidade adsorvida no tempo t ; q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; k_2 é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem; k_i a constante de difusão intrapartícula.

Quando o processo de adsorção atinge um estado de equilíbrio, é possível aplicar modelos isotérmicos de adsorção para determinar parâmetros críticos do processo. Esses modelos são fundamentais para compreender a distribuição do adsorvato entre a fase sólida e a fase aquosa em equilíbrio, sob uma temperatura constante. Os modelos isotérmicos mais comumente utilizados em tratamentos de água e águas residuais incluem as isotermas de Freundlich e Langmuir. A isoterma de Langmuir é baseada na premissa de que a adsorção ocorre em uma monocamada sobre uma superfície com sítios energeticamente idênticos, sugerindo uma capacidade máxima de adsorção. Por outro lado, a isoterma de Freundlich é aplicável a superfícies heterogêneas e não assume uma adsorção em monocamada, o que a torna adequada para descrever adsorções em superfícies amorfas. As equações de cada um desses modelos isotérmicos estão detalhadas na Tabela 4 (BASHEER, 2018; LANGMUIR, 1918; FREUNDLICH, 1906).

Tabela 4. Equações e linearização dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.

Modelo Isotérmico	Equação	Linearização
		C_e (mg L ⁻¹) q (mg g ⁻¹)
Langmuir	$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	C_e/q vs C_e
Freundlich	$q = K_f C_e^{1/n}$	$\log q$ vs $\log C_e$

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração de DEs na solução no equilíbrio; K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir, q_m é a quantidade máxima de adsorção; n é a intensidade de adsorção; K_f é a constante da isoterma de Freundlich.

Outra etapa importante no processo de adsorção é a dessorção. Essa etapa permite a recuperação e reutilização do material adsorvente, tornando o processo mais sustentável e econômico. Essa etapa reduz os custos operacionais, ao viabilizar a regeneração do adsorvente para novos ciclos de uso e promove a sustentabilidade a longo prazo. Além da dessorção, outra prática ambiental na adsorção pode ser promovida pelo uso de materiais adsorventes de origem

natural, como biossorventes, que agregam valor a resíduos que seriam descartados (FOMINA; GADD, 2014).

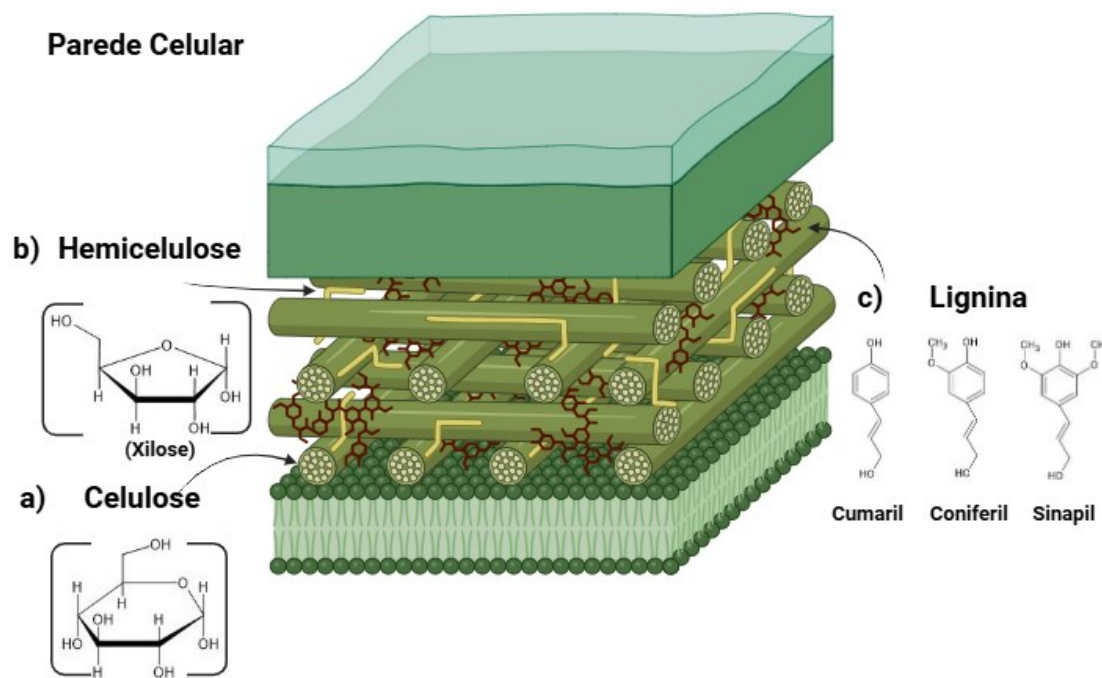
2.4. MATERIAIS BIOSSORVENTES

A crescente demanda por materiais renováveis e sustentáveis tem promovido a utilização de alternativas naturais como fase adsorvente. Na natureza, diversos materiais atuam como adsorventes, incluindo argilas, zeólitas, biossorventes, entre outros (MUKHERJEE et al., 2022; SAI BHARGAVA REDDY et al., 2021; KUMAR et al., 2024). Os biossorventes, são materiais adsorventes de origem biológica, que têm se apresentado como alternativas promissoras para a remoção de DEs de matizes aquosas, devido às suas vantagens sobre adsorventes sintéticos convencionais. Esses materiais apresentam propriedades físico-químicas aprimoradas, biodegradabilidade e menor impacto ambiental, além de permitirem uma produção mais sustentável e menos prejudicial ao ecossistema. Os biossorventes podem ser derivados de biomassa resultante de bagaço de cana-de-açúcar, palha de trigo, microalgas, casca de amendoim, sabugo de milho (SM), dentre outros (MARTINS et al., 2025).

O milho (*Zea mays*) é uma importante cultura produzida mundialmente que, além de ser globalmente consumida, gera uma variedade de subprodutos que configuram como resíduos agrícolas, como é o caso do SM, que é o mais gerado em termos de abundância. Esses resíduos são caracterizados pela presença de macromoléculas como celulose, hemicelulose e lignina, um polímero aromático que confere rigidez estrutural. Devido à predominância desses componentes, os subprodutos do milho são classificados como biomassa lignocelulósica, um tipo de biomassa valorizado por seu potencial de aproveitamento em aplicações industriais sustentáveis, como os biossorventes. O SM, é a parte da espiga do milho responsável pelo suporte dos grãos. Além disso, é a parte mais dura e fibrosa, que se encontra no centro da espiga. Em termos de composição, o SM apresenta aproximadamente 41,4% de hemicelulose, 40% de celulose e 5,8% de lignina. Essas substâncias fazem parte da parede celular das plantas. A celulose é um polímero linear, envolvido pela hemicelulose e pela lignina. Essas macromoléculas juntas apresentam muitos grupos funcionais como hidroxilas e anéis aromáticos. A Figura 1 apresenta a imagem ilustrativa das estruturas dos principais componentes da parede celular do SM, 1a celulose, 2a hemicelulose e 3a lignina (estão apresentados os principais grupos fenólicos da lignina cumaril, coniferil e sinapil) (ISLAM et al., 2023; KUMAR et al., 2024; MARTINS et al., 2025; PADILLA et al., 2019; WANG, Haoxin et al., 2024).

Figura 1. Ilustração dos principais componentes da parede celular do SM.

a) Celulose. b) Hemicelulose. c) Lignina.



Fonte própria.

A biomassa lignocelulósica também é uma matéria-prima relevante na produção de biocarvão (BC). O BC é um material rico em carbono, obtido por meio da pirólise de biomassa na ausência de oxigênio, sendo a pirólise o melhor método para a produção de BC. A pirólise lenta da biomassa lignocelulósica, ocorre em temperaturas entre 450 e 500 °C, no qual promove um aquecimento gradual da biomassa. O tratamento térmico da biomassa lento está associado a um alto rendimento do BC e é ecologicamente correto porque leva à menor liberação de gases tóxicos no ambiente. A degradação térmica dos componentes presentes na estrutura da biomassa ocorre na seguinte ordem: hemicelulose > celulose > lignina Amusat et al. (2021 e Mukherjee et al. (2022 e Padilla et al. (2019). Portanto, após a pirólise, o principal componente presente no BC pode ser a lignina, que é um polímero aromático. O BC apresenta grande potencial na remediação de solos e na adsorção de contaminantes em águas residuais, devido à sua alta capacidade de sorção e estabilidade química Amusat et al. (2021 e Kumar et al. (2024). Este material é empregado na adsorção de DEs devido à sua capacidade de adsorver contaminantes

por meio de mecanismos como interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas, interações π - π e ligações de hidrogênio (XIANG et al., 2022). O crescente interesse no preparo de BC se deve, sobretudo, aos benefícios ambientais que oferece, como produção simplificada, baixo custo, viabilidade em larga escala e potencial de reutilização. Nesse contexto, a produção de BC a partir de resíduos agrícolas oferece benefícios significativos, especialmente em países com ampla disponibilidade de biomassa lignocelulósica, como o Brasil, que, em 2023, gerou mais de 100 milhões de toneladas de milho.

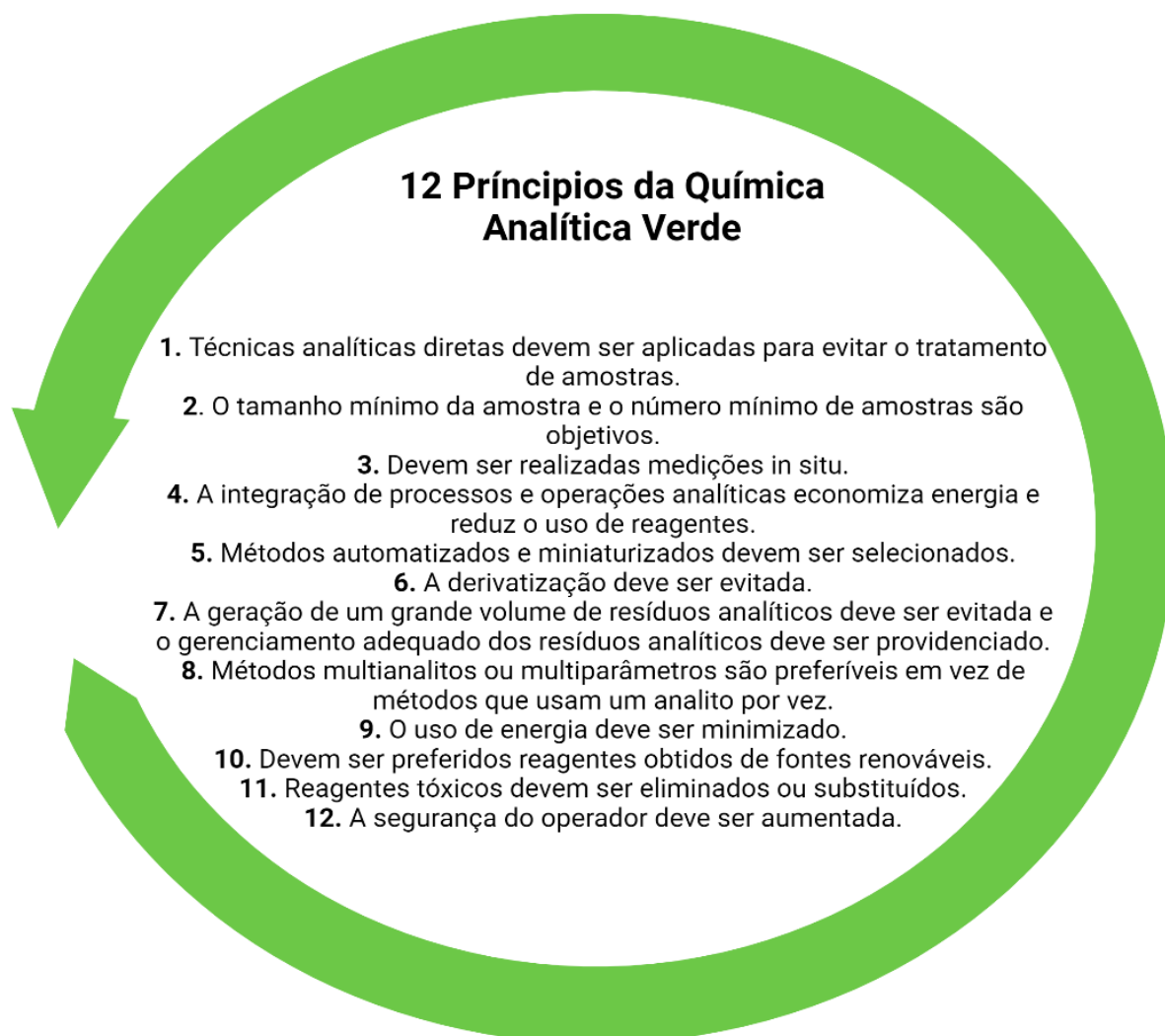
Estudos recentes, como o trabalho de Ponnuchamy e colaboradores, (2023) demonstrou a eficácia do BC, derivado do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de BFA de ambientes aquáticos Ponnuchamy et al. (2023). Além de ser uma estratégia ambientalmente ecológica, a conversão de resíduos agrícolas em BC valoriza materiais que, de outra forma, seriam descartados e contribui para a produção de bio sorventes eficientes na remoção de contaminantes de matrizes aquosas S. Cardoso et al. (2025).

Para aprimorar as propriedades de superfície do BC após a pirólise, podem ser aplicadas estratégias de modificação estrutural, visando aumentar sua capacidade de adsorção. Dentre essas técnicas, destaca-se a incorporação de sais metálicos, como nanopartículas de ferro, na estrutura do BC, o que introduz novas funcionalidades e potencializa seu desempenho como bio sorvente. Quando o BC é combinado com uma matriz polimérica e incorporado a nanomateriais, forma-se um nanocompósito (NC). Os NCs têm se destacado na literatura devido à sua capacidade de combinar as vantagens do BC e dos nanomateriais, criando uma sinergia que potencializa sua eficiência. A estrutura porosa do BC, favorece a incorporação de nanopartículas, que possuem alta área de superfície e estabilidade. Tudo isso combinado à presença de grupos funcionais e grupos aromáticos do BC, aprimora o potencial de adsorção dos NCs, tornando-os eficazes na remoção de DEs em ambientes aquosos, consolidando-os como uma solução promissora para a remediação desses compostos (AMUSAT et al., 2021; LIU et al., 2016a). O avanço no desenvolvimento de novas fases sorventes, como descrito, possibilita a aplicação desses materiais também como fases extratoras em técnicas de preparo de amostras, agregando uma abordagem mais ecológica aos estudos e também para a extrações mais eficientes em processos analíticos, promovendo a adoção de soluções mais verdes em metodologias de preparo de amostra.

2.5. PREPARO DE AMOSTRAS

Para o monitoramento da qualidade da água e a avaliação quantitativa de DEs, é necessário utilizar métodos analíticos com técnicas de preparo de amostras eficazes. O preparo de amostras é considerado o principal gargalo em um método analítico, pois atua no isolamento e enriquecimento dos analitos de interesse, minimizando interferências e garantindo a compatibilidade com a instrumentação analítica. Ao longo dos anos a aprimoração das técnicas de química analítica possibilitou a detecção de compostos químicos em concentrações baixas ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}) em diversas matrizes ambientais, como solo, águas superficiais e subterrâneas, sedimentos e atmosfera (CALDAS et al., 2016; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019). Nesse cenário, o avanço das técnicas de preparo de amostras miniaturizadas ganhou destaque, principalmente a partir da década de noventa, na qual, Pawliszyn introduziu a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*), uma técnica que representou um avanço importante nas técnicas de preparo de amostra, proporcionando uma abordagem mais eficiente e sensível para a extração de analitos em diversas matrizes. No final da década de 90, o conceito “química verde” foi introduzido pela primeira vez por Anastas e Warner em 1998. Emergindo como uma resposta à crescente necessidade de transformar as práticas químicas em modos mais seguros e sustentáveis. Entre os aspectos relevantes da SPME, destaca-se a substituição de solventes tóxicos, como hexano, e clorofórmio e por alternativas mais seguras e de fácil manuseio, como acetonitrila, etanol e metanol. Redução da quantidade de solvente e amostra e diminuição na geração de resíduos. Essas abordagens não apenas melhoram a seletividade e a eficiência das análises, mas também vão de encontro com os princípios da Química Analítica Verde (GAC, do inglês *Green Analytical Chemistry*). A GAC é uma subárea da química verde voltada para a avaliação dos métodos analíticos. O foco da GAC é o de priorizar a utilização responsável de solventes e reagentes, minimizar a geração de resíduos, garantir a segurança dos analistas e promover a eficiência energética (CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022). O rápido desenvolvimento da GAC demandou diretrizes claras e concisas que foram e são úteis para tornar as práticas de laboratório mais ecológicas. A fim de atender aos princípios estabelecidos pela GAC, várias técnicas de preparo de amostra têm sido desenvolvidas para tornar os processos analíticos mais sustentáveis e seguros. Nesse sentido, a extração dispersiva em ponteira (DPX) destaca-se como uma alternativa promissora para o preparo de amostras, oferecendo adequação aos doze princípios da GAC, propostos por Galuska, Migaszewski e Namiesnik em 2013 (Figura 2) Gałuszka et al. (2013).

Figura 2. Os 12 princípios da química analítica verde.



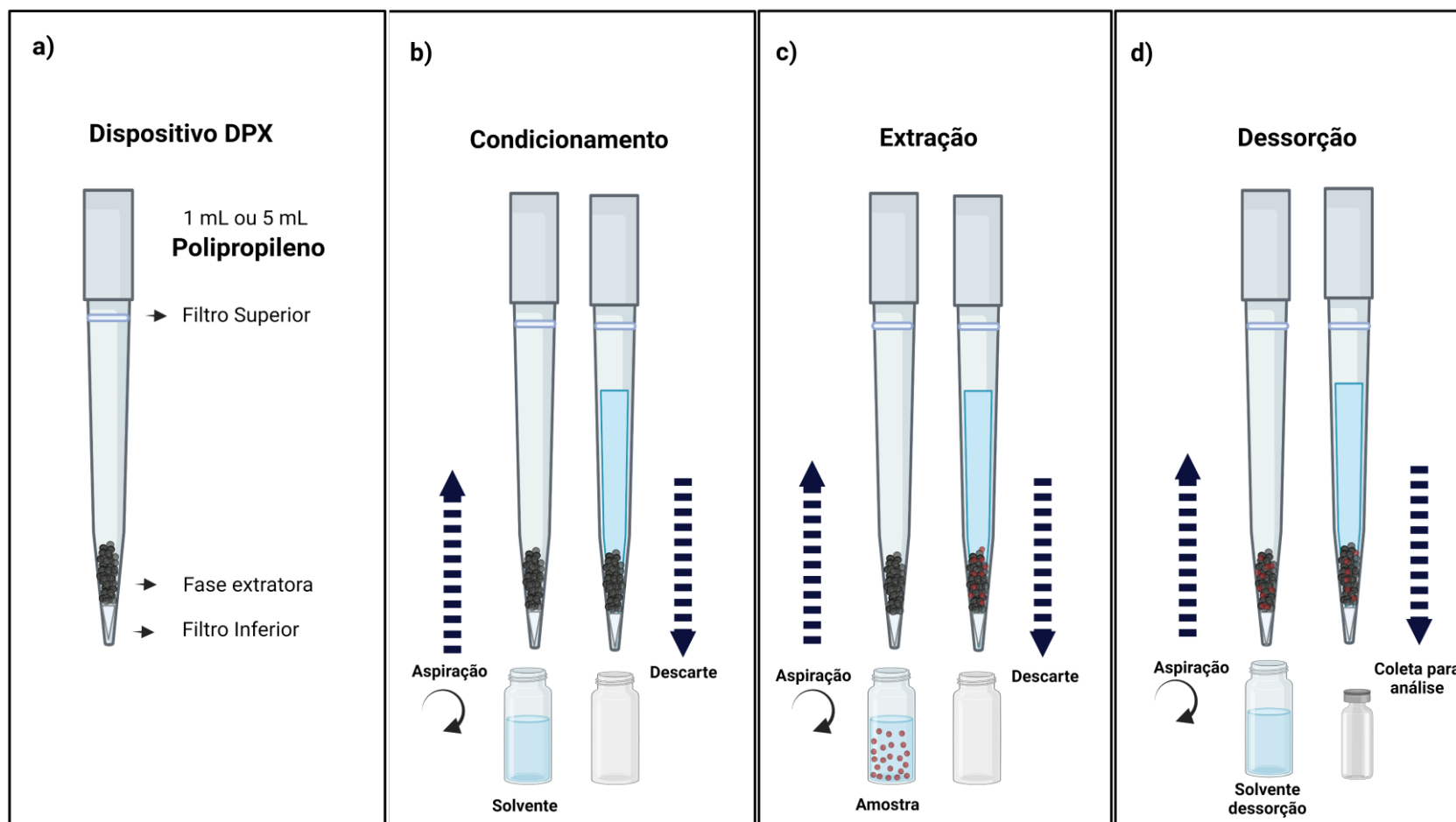
Adaptado de SAJID e PŁOTKA-WASYLKA, 2022.

2.6. EXTRAÇÃO DISPERSIVA EM PONTEIRA (DPX)

Dentre as técnicas que seguem os princípios da GAC, a DPX tem se mostrado uma alternativa promissora para o preparo de amostras em diversas áreas, como análises biológicas forenses, ambientais e de alimentos. Sua capacidade de adequação aos princípios da Química Analítica Verde possibilita a implementação de métodos mais ecológicos e eficientes. A DPX foi desenvolvida em 2003 pelo Dr. Willian Brewer e surgiu como uma modificação inovadora da técnica convencional de extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Microextraction*). Diferente do método tradicional, a técnica DPX oferece uma abordagem mais

simples e eficiente para isolar analitos, sem a necessidade de cartuchos e procedimentos adicionais de pressão para separação. O dispositivo da extração da DPX consiste em uma configuração simples e prática que conta com o emprego de uma micropipeta comercial com capacidade de 1 ou 5 mL, a depender do tipo de ponteira utilizada. No interior da ponteira, encontra-se uma quantidade determinada de material sorvente sólido, que é mantido entre dois filtros: um localizado na parte inferior e outro na parte superior. A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo que demonstra o funcionamento do dispositivo DPX (AGUIAR JÚNIOR; SANTOS; FARIA, 2020; BORDIN et al., 2016; CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022).

Figura 3. Esquema ilustrativo que demonstra o funcionamento do dispositivo DPX. a) Dispositivo DPX. b) Etapa de condicionamento. c) Etapa de extração e d) Etapa de dessorção.



Adaptado de CARASEK, MORÉS e HUELSMANN, 2022.

O princípio de funcionamento do dispositivo DPX começa com o condicionamento, ou seja, a passagem de um solvente ou uma mistura apropriada, (normalmente água) quando necessário, para ativar a fase extratora. Esse processo prepara os sítios de sorção para interagir com os compostos alvo que serão extraídos da amostra. Após o descarte do solvente, a amostra é aspirada para o interior da ponteira DPX, passando pelo filtro inferior juntamente com o ar. Esse fluxo promove a mistura eficiente entre a matriz da amostra e a fase extratora, facilitando a interação entre os analitos a serem extraídos. Essa mistura eficiente ocorre porque o volume de amostra aspirado é menor que a capacidade total da ponteira, provocando uma mistura dinâmica. Após a conclusão da etapa de extração, um novo solvente é empregado durante a fase de dessorção. Este procedimento segue a mesma abordagem utilizada na extração, e o extrato obtido é transferido para um frasco apropriado, pronto para injeção no equipamento analítico (CARASEK; MORÉS; HUELSMANN, 2022; MORÉS et al., 2021).

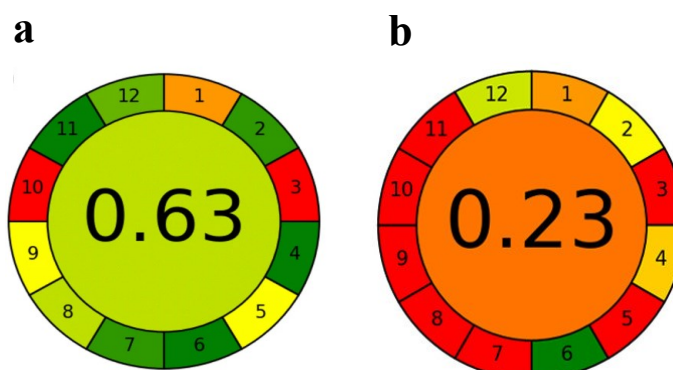
A otimização das variáveis da etapa de extração e dessorção são fundamentais para garantir a eficiência do método DPX na extração dos analitos, uma vez que as variáveis podem se influenciar de forma mútua. O volume de amostra aspirado deve ser suficiente para permitir uma mistura dinâmica com a fase extratora, favorecendo a adesão dos compostos alvo aos sítios de adsorção. Por isso, otimizar o volume de amostra, é importante, uma vez que um volume inadequado pode limitar a interação entre os analitos e a fase extratora. O número de ciclos de extração influencia diretamente a quantidade de analitos que serão extraídos. A realização de muitos ciclos permite que mais interações ocorram entre os analitos e a fase extratora, aumentando a eficiência da extração. No entanto, é importante otimizar o número de ciclos, pois ciclos excessivos podem resultar em perda de seletividade ou na extração de interferentes indesejados. O tempo de extração é um parâmetro crítico, pois determina o período em que os analitos estão em contato com a fase extratora. Um tempo muito curto pode não permitir que os analitos sejam suficientemente adsorvidos, enquanto um tempo excessivo pode levar à saturação da fase extratora e à extração de compostos não desejados. Na etapa de dessorção, o número de ciclos e o tempo de dessorção também são parâmetros importantes. O número de ciclos de dessorção deve ser otimizado para garantir a liberação eficaz dos analitos da fase extratora, enquanto o tempo de dessorção deve ser ajustado para permitir a completa eluição dos compostos desejados sem prolongar o processo desnecessariamente. A combinação adequada desses parâmetros assegura uma recuperação máxima dos analitos, resultando em análises mais eficazes (CANNAVACCIUOLO et al., 2024 BARROS; SCARMINIO, IS; BRUNS, 2010). Além da importância da otimização para preparar métodos analíticos mais eficazes, pode-se também realizar a avaliação do caráter ecológico do método, ou seja, pode-se

medir o quanto o método se adequa aos princípios da GAC utilizando ferramentas denominadas como métricas verdes.

2.7. MÉTRICAS VERDES

A avaliação ecológica das técnicas de preparo de amostra é um tema relevante, especialmente devido ao impacto ambiental gerado pelo uso de reagentes químicos, energia e materiais descartáveis nessa etapa. Desse modo, o desenvolvimento de métodos analíticos mais "verdes" é cada vez mais importante. Por isso, ferramentas denominadas como métricas verdes foram desenvolvidas com o objetivo de avaliar os impactos ambientais associados a cada fase do método, permitindo uma avaliação crítica e fundamentada do grau de "verdura" dos procedimentos adotados. O uso dessas métricas permite avaliar e guiar para a evolução de práticas mais verdes e ecologicamente responsáveis. Dentre as ferramentas temos *Analytical Greenness Calculator Metric* (AGREE) e *Analytical Greenness Calculator Metric for Sample Preparation* (AGREEprep). Ambas as ferramentas utilizam softwares disponíveis gratuitamente. Os sistemas visuais gerados são pictogramas de fácil interpretação, com escalas cromáticas que variam do verde (representando conformidade ambiental elevada) ao vermelho (indicando baixo desempenho ecológico), oferecendo uma visão clara sobre o impacto ambiental dos processos avaliados (PENA-PEREIRA;WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020; WOJNOWSKI et al., 2022). Os critérios utilizados pela calculadora Analytical GREENness, são retirados dos doze princípios da química analítica verde e são transformados em uma escala de 0 a 1. A pontuação final é calculada com base nos princípios de significação. O resultado é um pictograma que indica a pontuação final, o desempenho do procedimento analítico em cada critério e os pesos atribuídos pelo usuário. A Figura 4 ilustra dois pictogramas de métodos distintos da literatura, avaliados pela ferramenta AGREE, com diferentes pontuações de "verdura" (PENA-PEREIRA;WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020; WOJNOWSKI et al., 2022).

Figura 4. Resultados da análise de verdura AGREE para dois métodos analíticos diferentes.



Adaptado de PEREIRA-COELHO et al., 2023 e WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI et al., 2010.

Os pictogramas dos métodos analíticos (Figura 4a e 4b) apresentaram 0,63 e 0,23 de pontuação, respectivamente. Nota-se, portanto, que o primeiro método se adequa melhor aos princípios da GAC, quando comparado com o segundo método. No que diz respeito ao uso de solvente de extração pelos métodos (critério 7) nota-se a coloração no pictograma verde e vermelha, para o primeiro e segundo método, respectivamente. Esse resultado se dá porque o primeiro método analítico emprega a técnica DPX para preparo de amostras, que é uma técnica de microextração que utiliza apenas microlitros de solvente na etapa de extração de amostra. Em contrapartida, o segundo método, é baseado na extração Soxhlet, que requer grandes quantidades de solvente para a extração (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020; PEREIRA-COELHO et al., 2023; WANG, Pu et al., 2010).

A AGREEprep é uma métrica mais específica para destacar a etapa de preparação de amostras. Essa métrica baseia-se em 10 categorias de impacto, cujas pontuações foram recalculadas em uma escala de 0 a 1, resultando em uma avaliação final. Entre os critérios considerados estão a escolha e o uso de solventes, materiais e reagentes, a geração de resíduos, o consumo energético, o tamanho das amostras e o rendimento dos procedimentos envolvidos (PENA-PEREIRA; WOJNOWSKI; TOBISZEWSKI, 2020; WOJNOWSKI et al., 2022).

CAPÍTULO 02 – Biocarvão e Nanocompósito à base de sabugo de milho: preparação, caracterização e estudos de adsorção de desreguladores endócrinos

3 INTRODUÇÃO

A presença de compostos desreguladores endócrinos (DEs) em águas superficiais pode causar distúrbios hormonais e doenças cardiovasculares e outras, tanto em humanos quanto em animais. Como já citado anteriormente, essas substâncias incluem plastificantes, parabenos, hidrocarbonetos aromáticos, hormônios esteroides entre outros. Assim, são necessárias abordagens que visam a remoção desses compostos, visando à proteção da saúde humana e do ecossistema. Por isso, a adsorção surge como uma técnica promissora devido ao baixo custo, simplicidade, alta eficiência e à grande disponibilidade de materiais adsorventes, como por exemplo, o biocarvão (BC), amplamente utilizado para remover contaminantes da água (ISMANTO et al., 2022; S. CARDOSO et al., 2025).

O BC é um material carbonáceo que pode ser produzido pela pirólise de resíduos agrícolas em ambiente sem oxigênio. Este material tem atraído crescente atenção principalmente devido a sua capacidade de adsorção de diversos contaminantes. Na perspectiva de aprimorar as propriedades de adsorção do biocarvão após a pirólise, técnicas de modificação têm sido aplicadas, sendo estas classificadas em modificação física e/ou química. Entre as abordagens de modificação química que tem se destacado, é a incorporação de nanopartículas de óxidos de ferro na superfície do BC. Essa modificação estrutural permite que o BC modificado com nanomaterial, apresente uma maior eficiência na adsorção de CEs, como os DEs, tornando-o um material versátil e sustentável (AMUSAT et al., 2021; GURAV et al., 2020).

Os nanocompósitos (NCs) são materiais formados pela incorporação de nanopartículas em uma matriz, que pode ser de origem polimérica ou de outros materiais, como o BC. Os NCs podem ser sintetizados por várias técnicas, sendo uma delas a co-precipitação de óxidos de ferro no BC. Nesse processo, nanopartículas de óxido de ferro, como a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), têm despertado grande interesse devido às suas propriedades e fácil aplicabilidade. Assim, a combinação da disponibilidade de grupos no BC, como os grupos hidroxila (OH) e carboxila, com a grande área superficial, inerente ao nanomaterial, pode-se produzir NCs promissores para a remoção de DEs da água (GURAV et al., 2020; INYANG et al., 2016; LIU et al., 2016; NAMASIVAYAM et al., 2023; RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2019; TAN, Xiaofei et al., 2015). Os métodos de síntese de NCs incluem três metodologias principais, que incluem o enriquecimento do elemento-alvo por bioacumulação, o pré-tratamento da biomassa com sal

metálico e a inserção de nanopartículas de óxidos metálicos após a pirólise. Este último método envolve a introdução direta das nanopartículas no biocarvão obtido da biomassa pirolisada. Neste trabalho, optou-se por essa técnica, com a incorporação de nanopartículas de maghemita ao BC após a pirólise, formando o NC por meio de co-precipitação das nanopartículas (TAN, Xiao fei et al., 2016).

Atualmente, a literatura traz poucos estudos que avaliem de maneira abrangente a adsorção competitiva de contaminantes em materiais sólidos. A análise de sistemas com múltiplos analitos é de grande relevância, pois oferece uma simulação mais representativa das condições reais, que são mais complexas devido à interação simultânea entre diferentes compostos e o adsorvente Dong et al. (2023). Desta forma, o estudo deste capítulo concentrou-se no desenvolvimento de um novo NC, resultante de uma metodologia que combina as propriedades do BC de biomassa de sabugo de milho (SM) com nanopartículas óxido de ferro (maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Além disso, investigou-se a capacidade de adsorção deste novo NC. A capacidade de adsorção foi investigada por meio de estudos de equilíbrio de adsorção competitiva de quatro DEs que incluem triclosan (TCS), 17 α -etinilestradiol (EE2), metilparabeno (MePa) e bisfenol A (BFA) em meio aquoso. Os estudos de equilíbrio de adsorção incluíram a avaliação do efeito do pH, da concentração de sal, da cinética de adsorção, da isoterma de adsorção e a dessorção. Os estudos de adsorção de DEs em NC foram comparados com o BC. Assim, esse estudo reside na ausência de estudos relatados sobre a síntese do NC a partir BC derivado da pirólise de SM e nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para a remoção competitiva de quatro DEs do meio aquoso.

4 OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

Preparar materiais adsorventes a partir do resíduo agrícola SM, caracterizar esses materiais e avaliar sua eficácia na adsorção de DEs presentes em água.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar dois tipos de materiais adsorventes utilizando diferentes tratamentos: (1) BC obtido por meio de pirólise, e (2) NC preparado por pirólise seguida da incorporação de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na estrutura do BC;
- Caracterizar os materiais adsorventes por análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA);
- Selecionar e otimizar o método mais adequado de separação cromatográfica para o monitoramento dos estudos de adsorção dos DEs alvo;
- Realizar os ensaios de equilíbrio de adsorção entre os DEs e os materiais adsorventes preparados, que incluindo avaliação do efeito do pH, efeito salino, aplicação de modelos cinéticos, modelos isotérmicos e dessorção;

5 METODOLOGIA

5.1. REAGENTES E MATERIAIS

Todos os reagentes e soluções empregadas neste estudo foram preparados utilizando água ultrapura, obtida por meio do sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). As soluções padrão de desreguladores endócrinos (DEs), incluindo MePa ($\geq 99,0\%$), BFA ($\geq 99,6\%$), EE2 ($\geq 99,8\%$) e TCS ($\geq 99,7\%$), foram preparadas em concentrações de 100 mg L^{-1} , utilizando padrões adquiridos da Sigma-Aldrich (São Paulo, SP, Brasil). A acetonitrila ($\geq 99,8\%$), utilizada como fase móvel nas análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *High Performance Liquid Chromatography*), também era de grau analítico e foi fornecida pela Sigma-Aldrich. Além disso, o etanol ($\geq 99,8\%$) e o cloreto de sódio ($\geq 99,0\%$), ambos de alta pureza, foram obtidos da Synth (São Paulo, SP, Brasil).

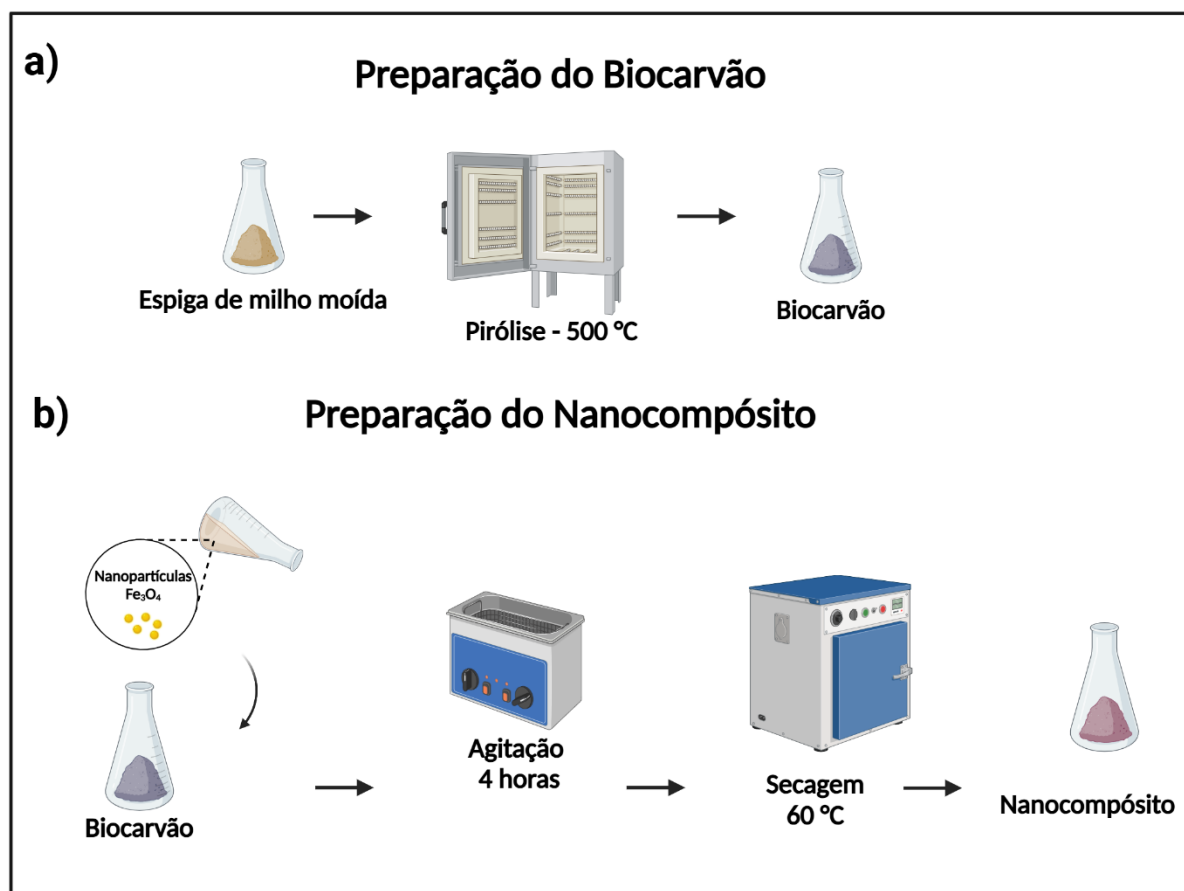
5.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais biossorventes foram caracterizados por meio de várias técnicas, como a análise por Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier (FTIR) com um equipamento PerkinElmer Spectrum Two FTIR. A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o analisador TGA-50 Shimadzu a $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio a 50 mL min^{-1} . A avaliação da área de superfície foi realizada por meio da adsorção de nitrogênio, segundo o método Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando o (Quantachrome 2200 Nova). O ponto de carga zero (pH_{pzc}) foi determinado de acordo com a abordagem descrita por Sadaf e Bhatti (2014), utilizando um potenciostato modelo ZetaPlus (Brookhaven), com soluções tampão contendo 20 mg de cada biossorvente à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Sadaf; Bhatti (2014). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia em duas ampliações ($\times 500$ e $\times 1000$) utilizando o microscópio JEOL JSM-6390LV. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas com o microscópio TEM JEOL JEM-2100 a uma tensão de aceleração de 100 kV . A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada usando um difratômetro Bruker D2 Phase com detector Lynxeye (Karlsruhe, Alemanha).

5.3. PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO (BC) E DO NANOCOMPÓSITO (NC)

Os resíduos agrícolas SMS secos foram fornecidos por produtores de Frederico Westphalen, RS, Brasil. Os SMS foram moídos e então submetidos à limpeza com água ultrapura e etanol. Para o processo de pirólise, o pó de SM foi colocado em uma mufla com taxa de aquecimento controlada de 20 °C min⁻¹ até 500 °C e mantido por 60 minutos nesta temperatura sob atmosfera de nitrogênio. Após o resfriamento à 25 °C, o material foi peneirado usando uma tela de 42 mesh, resultando no BC então pirolisado. Uma porção do BC foi reservada para os estudos subsequentes (capítulo 03) e estudos de adsorção posteriores, realizados para comparar o BC com o NC preparado neste estudo. O NC foi obtido seguindo o procedimento descrito por Gurav e autores (2020). O NC foi obtido a partir de uma mistura de BC e de nanopartículas de maghemita (γ -Fe₂O₃) (previamente sintetizada e caracterizada por Caon e colaboradores, (2020)). Para isso, 0,2 g de maghemita foram dispersos em 100 mL de água ultrapura utilizando ultrassom para garantir uma dispersão uniforme. Posteriormente, 1 g de BC foram adicionados à mistura. Em seguida, a mistura foi submetida a agitação contínua por 4 horas em 25°C. Posteriormente, o material NC foi filtrado, seguido de sucessivas lavagens com água ultrapura e secagem em estufa a 60 °C durante 24 horas. A Figura 5a ilustra o procedimento do preparo dos bioissorventes.

Figura 5. Ilustração dos procedimentos experimentais. a) Preparo do BC.
b) Preparo do NC.



Fonte própria.

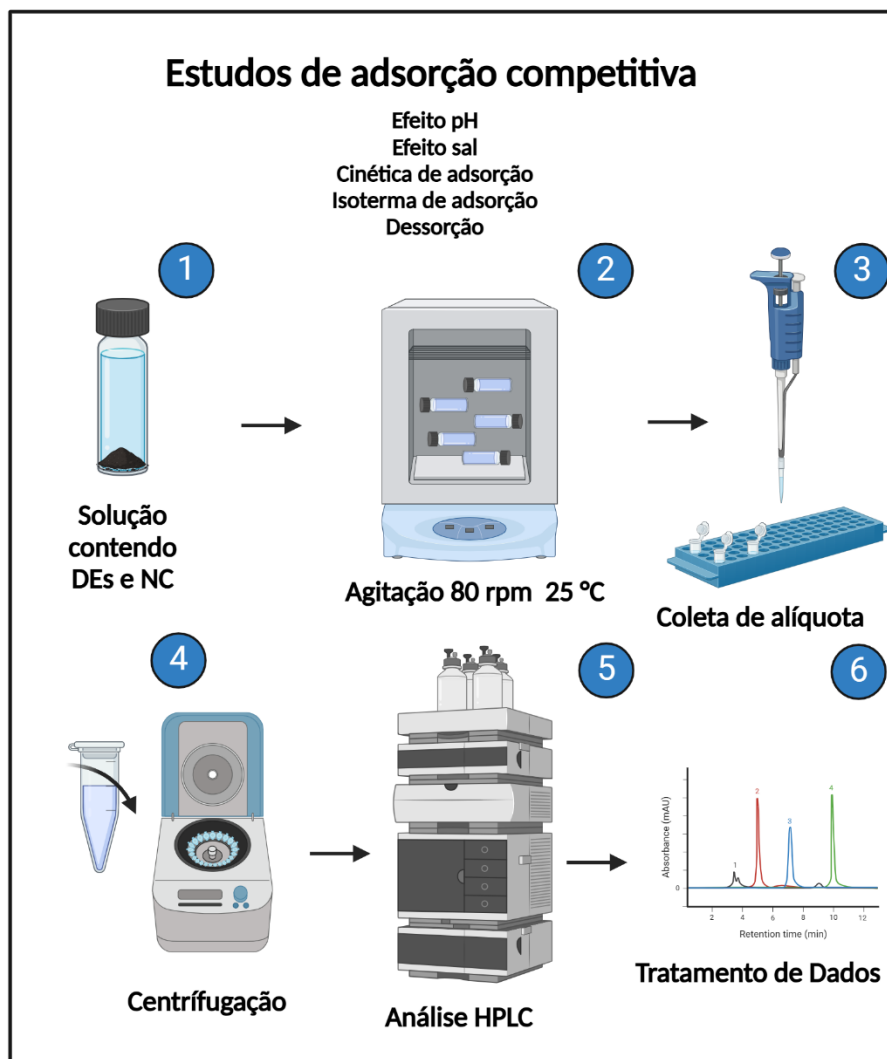
5.4. INSTRUMENTAÇÃO CROMATOGRÁFICA

O monitoramento dos DEs foi realizado utilizando um sistema HPLC Agilent Technologies 1200 Series (Waldbronn, Alemanha). A Coluna empregada foi uma coluna modelo Synergi 4 μ Polar-RP 80A (150 $\times$ 2,0 mm ID, tamanho de partícula de 4 μ m; Phenomenex, USA). O volume de injeção utilizado foi de 10 μ L com injetor manual Rheodyne 7725i (Rohnert Park, CA, EUA). A vazão foi de 0,5 mL min⁻¹ e o programa gradiente utilizou a fase móvel de água ultrapura (A) e acetonitrila (B): 0 min 70% A; 3-5 min 30% A e 7,5 - 10 min 70% A. A temperatura da coluna foi mantida a 25 °C e o comprimento de onda de detecção foi ajustado em 232 nm. O método cromatográfico foi desenvolvido com base em estudos anteriores do grupo de pesquisa Labecc (Laboratório de Eletroforese e Cromatografia Líquida), com base na experiência prévia de outros trabalhos realizados pelo grupo.

5.5. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Foram realizados estudos de equilíbrio de adsorção abrangendo pH, efeito salino, cinética, isotermas e dessorção. Em todos os estudos, as concentrações de DEs antes e depois da adsorção foram determinadas por HPLC. Todos os parâmetros que afetam o processo de adsorção de DEs por BC e NC foram avaliados usando os mesmos procedimentos experimentais. Os experimentos foram realizados em duplicata, e os desvios-padrão foram usados para representar os erros. Os valores empregados de massa de adsorvente, tempo de adsorção, volume de soluções, soluções tampão e tempo de adsorção foram determinados com base em estudos prévios da literatura e com experimentos preliminares realizados para avaliar as condições mais adequadas para o sistema estudado. Dessa forma, as condições selecionadas refletem um aprimoramento a partir de dados já consolidados, garantindo uma abordagem eficiente para a adsorção dos DEs. A Figura 6 ilustra o procedimento dos experimentos de adsorção.

Figura 6. Ilustração dos procedimentos experimentais de adsorção competitiva.



Fonte própria.

5.6. Efeito do pH

Em diferentes frascos, foram adicionados 20 mg de cada bioissorvente a 10 mL de uma solução contendo 5 mg L⁻¹ de uma mistura de DEs em diferentes pH, variando na faixa de 5 a 10, e água destilada (pH 6,7). As soluções foram agitadas a 80 rpm durante 24 horas a 25 °C e em seguida foram centrifugadas. A resposta usada para avaliar esse efeito foi a média geométrica do q (mg g⁻¹) (quantidade adsorvida) de cada DE em função de cada pH na faixa de estudo. Este estudo foi estabelecido utilizando q de acordo com a Equação 1.

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (\text{Equação 1})$$

onde m (g) é a massa do adsorvente, C_i (mg L⁻¹) e C_f (mg L⁻¹) são as concentrações inicial e final, respetivamente e V (L) é o volume da solução.

5.7. EFEITO SALINO

Em diferentes frascos de 10 mL contendo 20 mg de cada biossorvente (5 mgL⁻¹ de DEs), diferentes pesos de cloreto de sódio (NaCl) foram adicionados às soluções, em pH 8,0 para o BC e a pH 6,0 para o NC. A concentração de sal variou de 0,0 a 1,0 mol L⁻¹. A mistura de DEs foi agitada a 80 rpm por 24 horas à temperatura ambiente e posteriormente centrifugada. A resposta usada para avaliar esse efeito foi a média geométrica do q (mg g⁻¹) de cada DE em função da concentração de sal.

5.8. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios cinéticos de adsorção de DEs foram realizados em uma vidraria encamisada (do inglês *jacketed glassware*) utilizando 100 mg de biossorvente e 100 mL de uma solução contendo 5 mg L⁻¹ de uma mistura de DEs, com pH previamente selecionado no estudo do efeito do pH. As soluções foram submetidas à agitação a 400 rpm e temperatura ambiente. Aliquotas de 500 µL foram retiradas em intervalos de 0 a 120 minutos, período para o sistema atingir o equilíbrio. Posteriormente, o sobrenadante foi transferido para um microtubo e centrifugado a 14000 rpm para separar as partículas de adsorvente restantes na solução. A resposta utilizada para avaliar a cinética de adsorção foi a razão entre a concentração de cada DE no tempo t (C_t) e a concentração inicial (C_i) em função do tempo. Os dados experimentais foram tratados utilizando os modelos cinéticos de difusão intrapartícula, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de acordo com as equações de cada modelo apresentadas na Tabela 3.

5.9. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Os experimentos das isotermas de adsorção de DEs para os biossorventes foram realizados empregando 10 mL de soluções com concentrações variadas (2,5 - 20 mg L⁻¹) de

DEs em pH ótimo de adsorção, contendo 20 mg de bioissorvente. Cabe destacar que a faixa da isoterma analisada abrange valores superiores aos comumente reportados na literatura, o que se deve às limitações operacionais do equipamento cromatográfico utilizado.

O sistema foi submetido à agitação contínua até que o equilíbrio fosse atingido. Posteriormente, alíquotas das soluções foram transferidas para microtubos e centrifugadas a 14000 rpm. A resposta da isoterma de adsorção avaliada foi o q (mg g^{-1}) de cada DE em função da concentração de DEs no equilíbrio C_{eq} , (mg L^{-1}). Os dados experimentais foram tratados usando os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich de acordo com as equações de cada modelo apresentadas na Tabela 4.

5.10. DESSORÇÃO

Os experimentos de dessorção foram realizados utilizando uma solução contendo 10 mL de uma mistura de DEs com concentração de 5 mg L^{-1} e 20 mg de NC à temperatura ambiente. Após a adsorção, os DEs retidos pelo NC foram transferidos para tubos contendo uma solução de etanol com concentração de 70% v/v para dessorção. A mistura foi agitada por 2 horas a 80 rpm e 25°C . Em seguida foi realizada a coleta da alíquota para posterior determinação dos DEs na solução aquosa. As porcentagens de dessorção foram calculadas com a Equação 2.

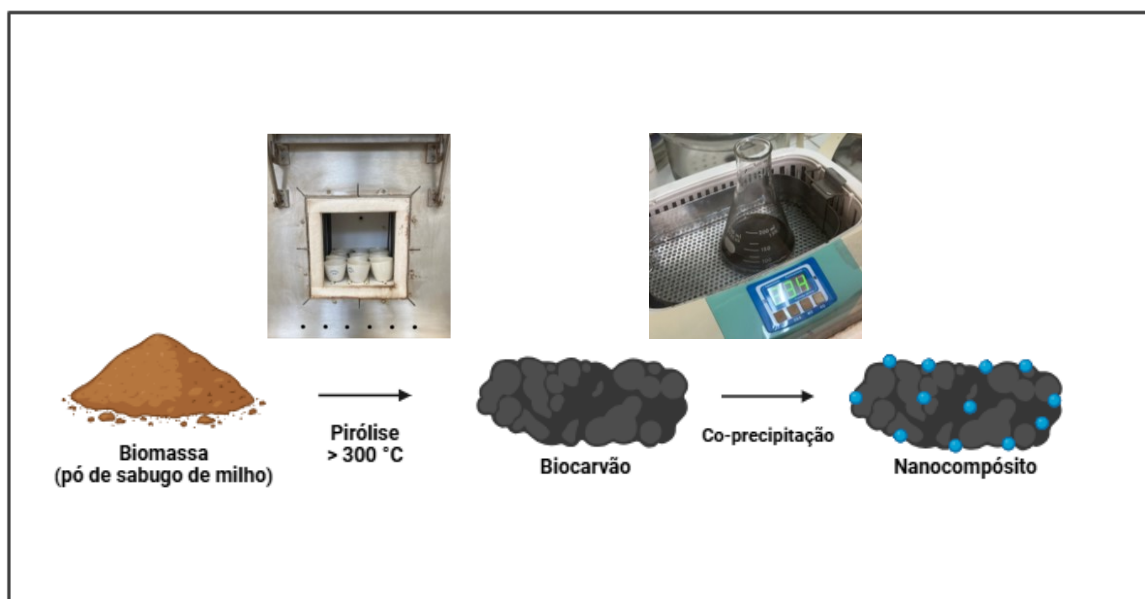
$$\text{Eficiência de dessorção \%} = \frac{\text{Área Dessorvida}}{\text{Área de Adsorvida}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

A preparação dos bioissorventes se deu primeiramente pela pirólise do pó do SM para formar o BC, seguido da síntese do NC a partir da co-precipitação das nanopartículas de maghemita no BC. Na Figura 7 está apresentado este preparo.

Figura 7. Preparo dos bioissorventes BC e NC.

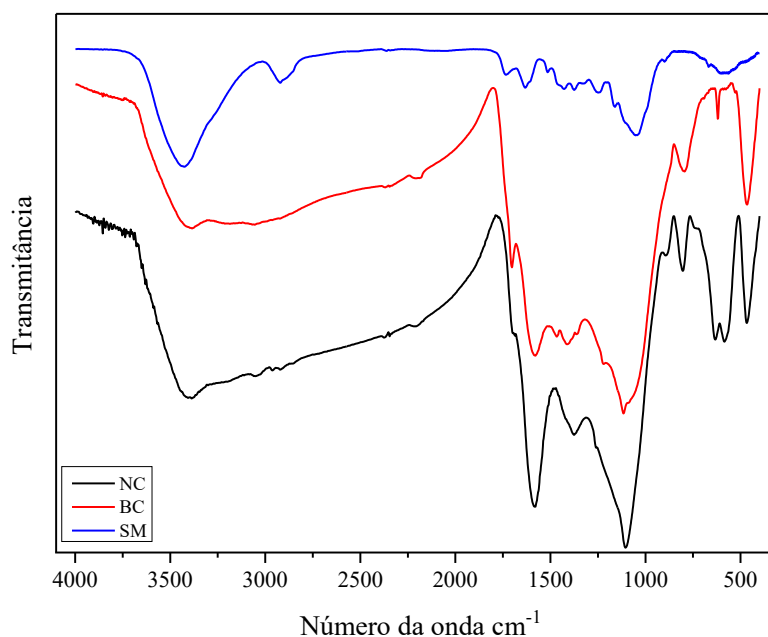


Fonte própria

Neste processo, o BC foi inicialmente produzido por pirólise controlada da biomassa SM a 500 °C, resultando em uma matriz carbonácea porosa. Em seguida, o BC foi suspenso em solução aquosa e misturado com uma solução de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), criando um sistema adequado para a formação de nanopartículas. A mistura foi então submetida a tratamento por ultrassom, que auxiliou na dispersão das nanopartículas nos poros do biocarvão, promovendo uma pré-fixação das espécies metálicas. Posteriormente, foi aplicado um tratamento térmico adicional a 60 °C, induzindo a co-precipitação e a inserção de nanopartículas de maghemita na matriz do BC, resultando no NC. Esse método favorece a interação entre o BC e as nanopartículas, aumentando a eficiência do material em aplicações de adsorção.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

A caracterização dos materiais adsorventes foi realizada com o objetivo de obter informações sobre suas propriedades físicas, químicas e morfológicas, visando entender quais mecanismos de interação podem estar envolvidos na adsorção de DEs nos materiais bioissorventes. Os resultados da análise FTIR revelaram mudanças na estrutura química do SM resultantes do tratamento de pirólise (Figura 8).

Figura 8. Espectros de Infravermelho SM, BC e NC.

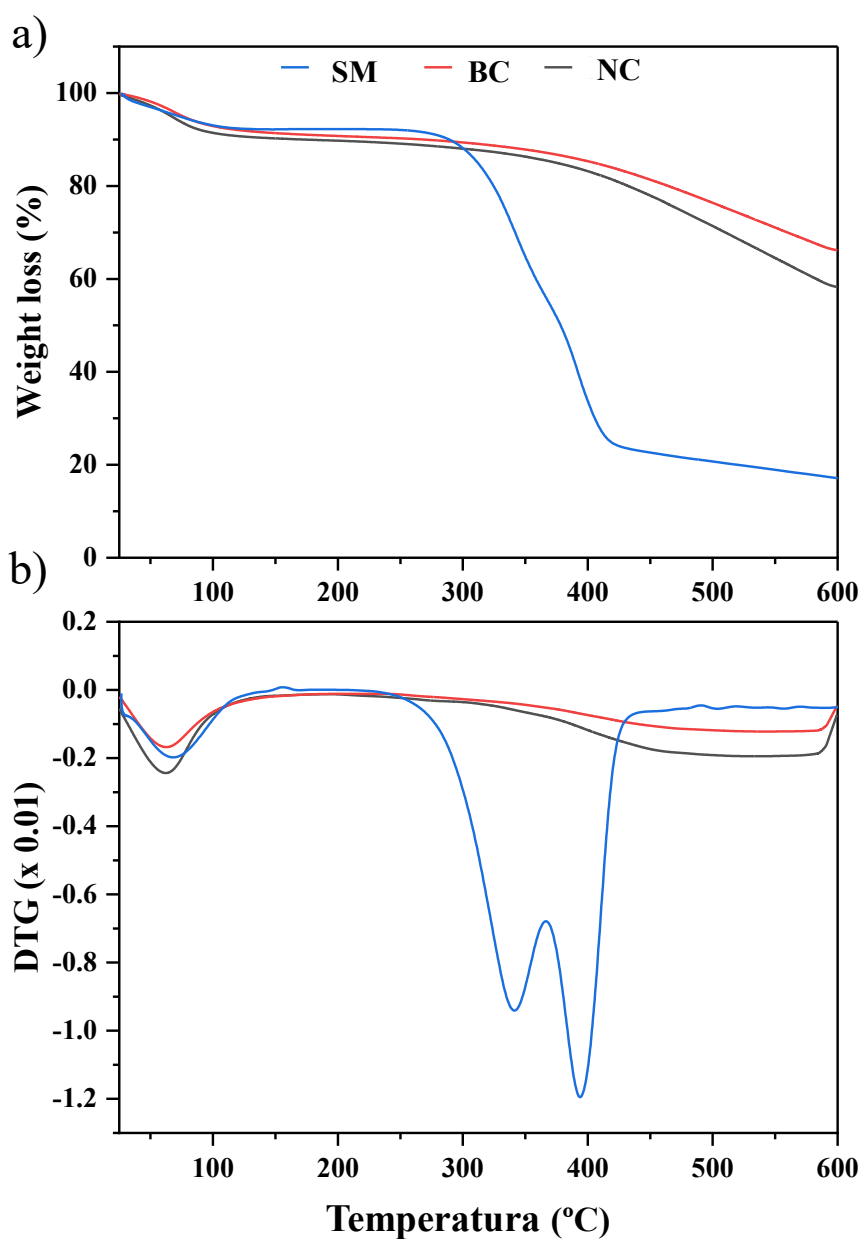
Fonte própria.

O espectro do SM exibe um pico em 2928 cm^{-1} referente aos grupos alifáticos C–H. Outro pico amplo em 3440 cm^{-1} é atribuído ao estiramento O–H, associado ao grupo funcional hidroxila, presente em álcoois e ácidos carboxílicos Ma et al. (2015 e Vafakhah et al. (2014). No entanto, o espectro do BC não apresentou essa banda, indicando que os grupos O–H foram suprimidos devido ao tratamento da pirólise, tornando o material um esqueleto carbonáceo. Outra mudança causada pela pirólise foi em relação aos grupos C–O (1115 cm^{-1}) relacionados à celulose e hemicelulose, que foram suprimidos também, tornando a estrutura do BC aromática por conta da presença da macromolécula da lignina. Outros dados que corroboram com a aromatização do BC, são a banda em 1410 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento aromático C=C, e em 810 cm^{-1} , atribuída à vibração aromática C–H fora do plano (FANG et al., 2014; GURAV et al., 2020). Além disso, a presença do composto de lignina é indicada pelo pico em torno de 1584 cm^{-1} nos espectros do BC e NC, correspondente ao anel aromático (PADILLA et al., 2019). O estiramento em 571 cm^{-1} no espectro do NC pode ser atribuído à vibração Fe–O, proveniente da incorporação da incorporação da maghemita na superfície do BC Zhu et al. (2020). Esses resultados são relevantes, pois os espectros de FTIR do NC confirmam a presença de nanopartículas de ferro na superfície do BC, além de evidenciarem a lignina na estrutura do BC e NC. Vale destacar que a molécula de lignina contém anéis aromáticos, assim como os DEs

objetos deste estudo (Tabela 2). Essa similaridade estrutural sugere a possibilidade de interações π - π entre os DEs e os bioissorventes para promover a adsorção desses compostos no material.

A análise TGA indicou a degradação da celulose e da hemicelulose após a pirólise devido à alta quantidade de massa residual das amostras de BC e NC em comparação ao SM (Figura 9).

Figura 9. Curvas termogravimétricas: a) Perda de peso vs Temperatura e b) dTG vs Temperatura, para amostras SM, BC e NC.

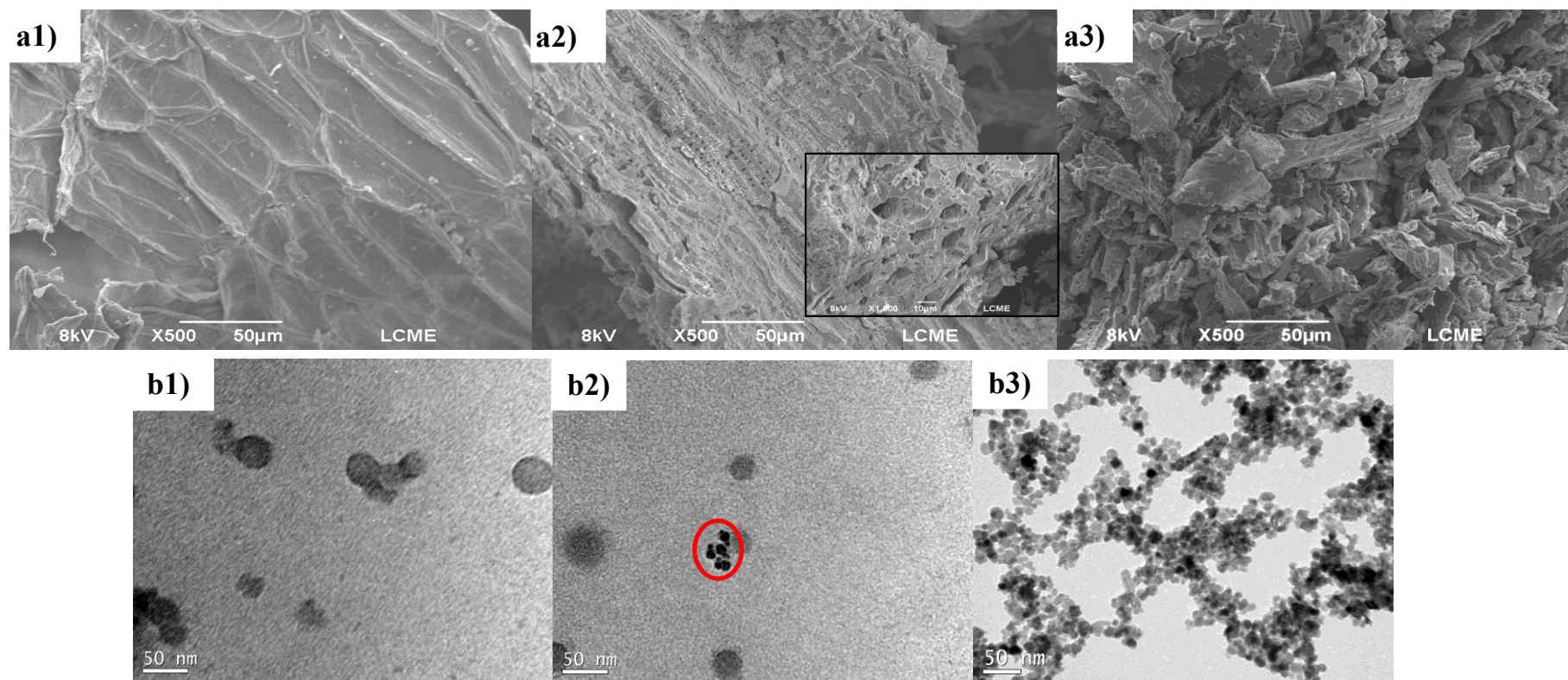


Fonte própria.

Na curva dTG, dois eventos característicos de degradação da celulose e da hemicelulose são observados em aproximadamente 202 °C e 394 °C, respectivamente. Entretanto, nas curvas de aquecimento do BC e NC, esses picos associados à degradação da celulose e da hemicelulose não são observados. Nos dois materiais investigados (BC e NC), apenas dois picos distintos de perda de massa são verificados, ocorrendo em torno de 500 °C, o que sugere a possível degradação da lignina Padilla et al. (2019). Ademais, ambas as amostras apresentaram um evento de perda de massa de 7,7, 9,4 e 10,1% respectivamente, em aproximadamente 30 a 100 °C, referindo-se a uma possível perda de água ou outros solventes.

A análise de MEV permitiu avaliar as características morfológicas dos materiais SM, BC e NC. Nota-se que os materiais apresentam superfícies porosas e rugosas, estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10. Imagem de MEV dos biossorventes a1) SM, a2) BC, e a3) NC. Imagens de MET b1) BC, a2) NC, e a3) maghemita.

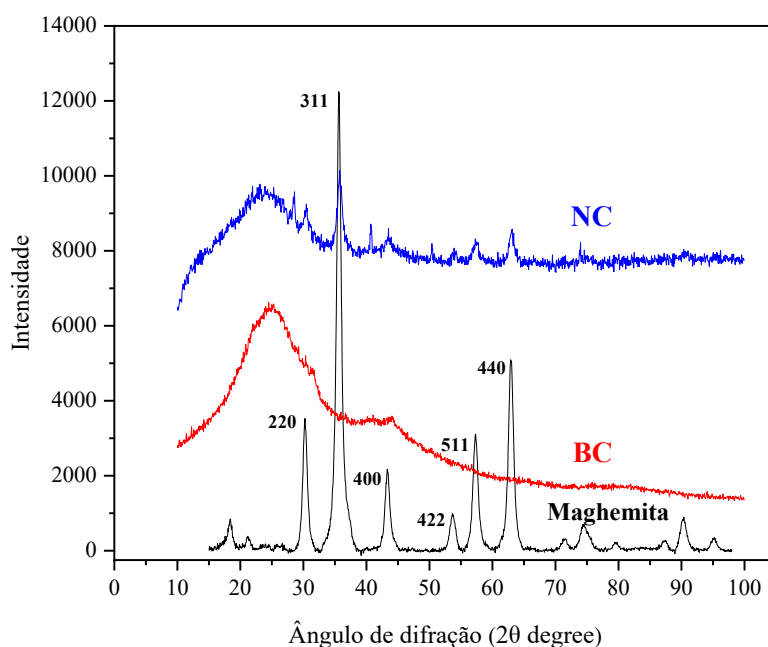


Fonte Própria.

A pirólise resultou em um aumento significativo da rugosidade na superfície do SM, conferindo-lhe uma estrutura similar a favos de mel, com aberturas heterogêneas visíveis. Essas alterações são destacadas na Figura 10a2, com uma ampliação de 1000 vezes. A presença desses poros provavelmente facilitou a incorporação de nanopartículas, resultando em um aumento da área superficial, conforme mostrado na Figura 10a3. Consequentemente, as partículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) provavelmente iniciaram o processo de nucleação principalmente dentro dos limites da rede porosa do BC, seguido por uma trajetória de crescimento progressivo cobrindo outros locais por toda a superfície do material dando origem ao NC.

A Figura 10b apresenta imagens de MET do BC (b1), NC (b2) e maghemita (b3). A comparação entre a Figura 10b3, que ilustra a maghemita pura e a Figura 10b2, que mostra o NC, revela a presença de nanopartículas de ferro na estrutura do NC. Na mesma Figura (10b2), observa-se o aglomerado de nanopartículas contrastando com as estruturas de carbono derivadas do BC. Em concordância com a observação anterior, os padrões de DRX para EP, NC e maghemita são apresentados na Figura 11.

Figura 11. Difrátograma para o BC, NC e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



Fonte própria.

O difratograma do BC mostra um primeiro pico amorfo de 10 a 35 graus e um segundo pico amplo em torno de 45 graus que são característicos de materiais de carbono, como esperado

para o BC. Entretanto, o padrão de DRX da maghemita mostra fortes picos de difração em 18,3°, 30,2°, 35,5°, 43,2°, 53,6°, 57,1° e 62,7°, atribuídos aos planos cristalinos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440) (cartão ICSD nº 172905) Caon et al. (2020). Os picos de difração semelhantes também são observados no NC, embora menos intensamente devido à pequena quantidade em % em peso de maghemita e às contribuições de difração do biocarvão amorfo. Confirmando, portanto, a presença de nanopartículas de maghemita na estrutura do NC.

Com bases nas análises de caracterização dos materiais fica evidente que o novo NC é um bissorvente modificado com potencial de adsorção. Isso se deve à sinergia de vários fatores, incluindo a presença de grupos funcionais disponíveis derivados do biocarvão, a existência de poros capazes de proporcionar interação entre moléculas e nanopartículas e o aumento da área superficial do material. O aumento da área superficial dos adsorventes é observado na análise BET em valores de 7,00 e 19,03 m² g⁻¹ para BC e NC, respectivamente. Ou seja, a área superficial disponível do NC aumentou em mais de um fator de 2 vezes, como esperado. Assim, SM e BC apresentaram alterações em suas estruturas químicas quando submetidos à pirólise e pela incorporação superficial de nanomaterial, respectivamente, conforme evidenciado pelos resultados da análise de caracterização. As alterações observadas do SM para o BC e NC podem, portanto, favorecer um desempenho aprimorado na interação dos bioissorventes com os DEs.

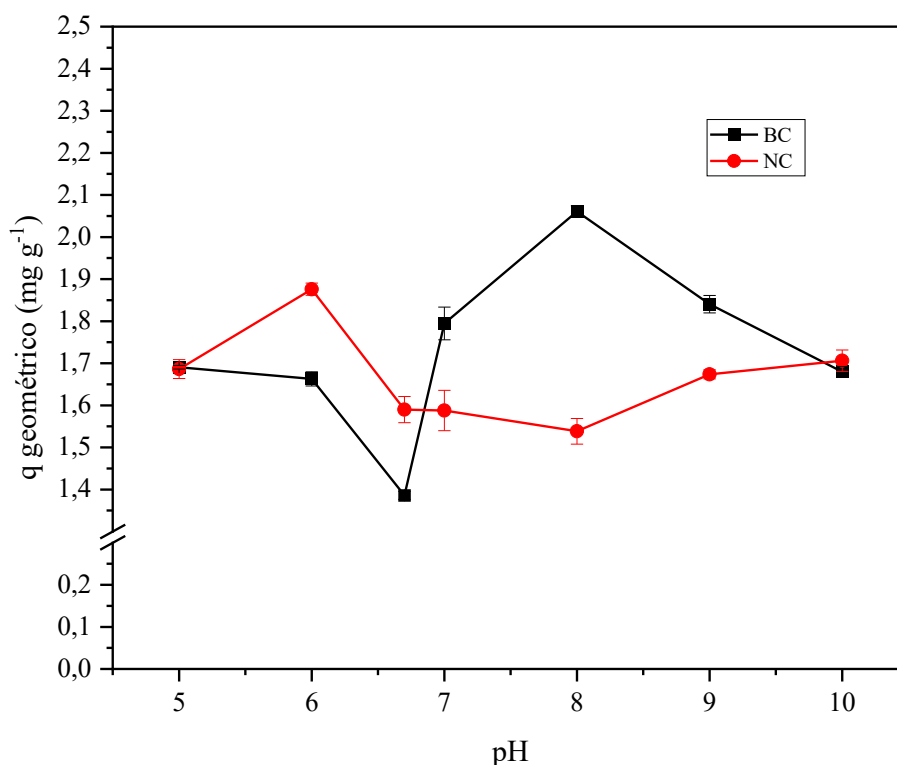
6.3. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram monitorados por meio da técnica de separação analítica HPLC. O método aplicado neste estudo foi adaptado de uma metodologia previamente desenvolvida pelo grupo de pesquisa LabeCC (DOS SANTOS CARDOSO; VITALI, 2021). Os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção dos bioissorventes. Investigar o efeito do pH, efeito salino, cinética de adsorção, isotermas de adsorção e dessorção aumenta a compreensão do comportamento do bioissorvente em relação aos contaminantes. Esta investigação também permite a determinação das condições ótimas de adsorção dos DEs por cada bioissorvente.

6.3.1. Efeito do pH

A influência do pH na adsorção foi analisada para identificar o melhor pH de adsorção para cada sistema. Este parâmetro tem um efeito sinérgico na capacidade de adsorção porque pode causar a ionização dos DEs e a alteração da carga superficial do biossorvente. Para avaliar o equilíbrio de adsorção dos biossorventes, determinamos a capacidade de adsorção de cada material após 24 horas. Como a adsorção dos quatros DEs pode envolver diferentes mecanismos simultâneos, a seleção do pH ótimo foi baseada em uma condição de compromisso. Essa abordagem busca minimizar a adsorção preferencial de determinados compostos, garantindo uma avaliação equitativa da eficiência do adsorvente para todo o conjunto de DEs. Nesse sentido, foi considerada a média geométrica de q de todos os DEs em cada pH para cada biossorvente, como mostra a Figura 12.

Figura 12. Condição de compromisso: média geométrica q (mg g^{-1}) de DEs em cada pH para BC (-■-) (em pH 8,0) e NC (-●-) (em pH 6,0). Condições experimentais: 20 mg de adsorvente, 24 h de contato, agitação a 80 rpm e 25 °C.

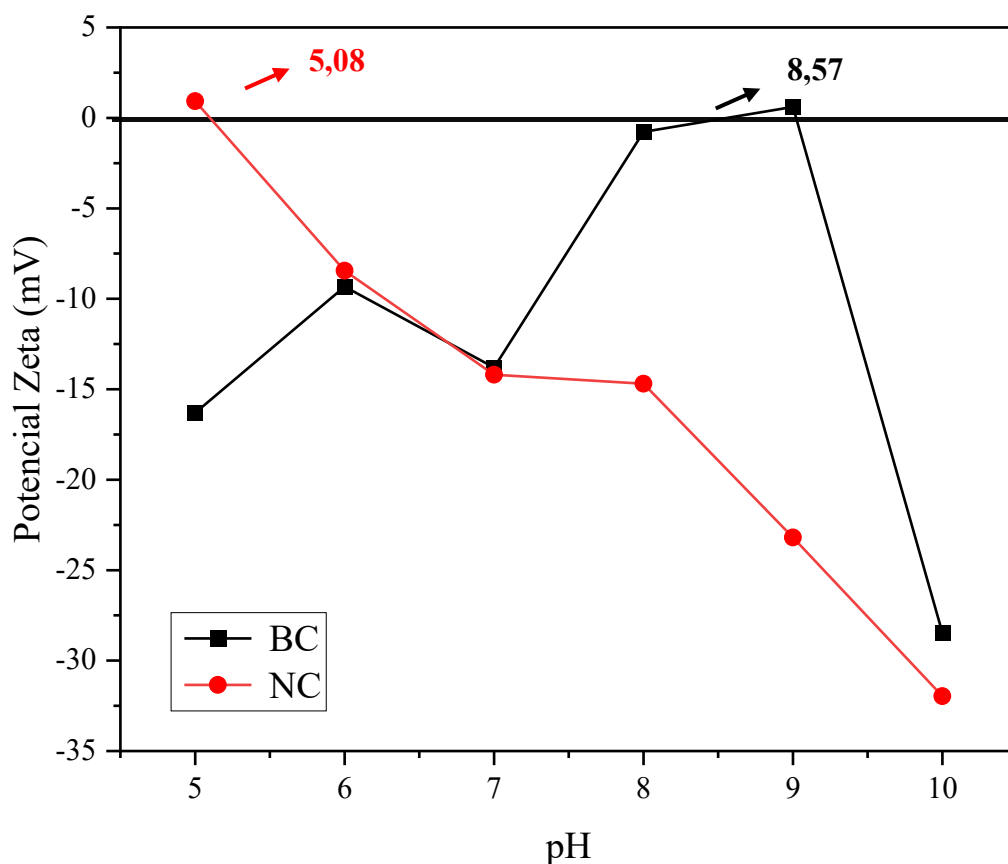


Fonte própria.

De acordo com a ANOVA, os resultados foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) ($F_{\text{cal}} > F_{\text{crit}}$ para ambos os biossorventes). Assim, os valores ótimos de pH selecionados para o

processo de adsorção foram 8,0 para o BC e 6,0 para o NC. É importante ressaltar que os valores de pH escolhidos estão alinhados com os padrões estabelecidos pela norma ambiental brasileira CONAMA nº 430/2011, que define as condições e padrões de lançamento de efluentes em águas superficiais. De acordo com essa norma, o pH deve estar na faixa de 5,0 a 9,0 (CONAMA, 2011). Essa compatibilidade reforça a aplicabilidade dos adsorventes em cenários reais de tratamento de efluentes. Para compreender o efeito do pH na estrutura dos adsorventes e dos DEs, foi efetuada uma análise do pH do potencial de carga zero (pH_{pzc}) para identificar possíveis interações eletrostáticas (Figura 13).

Figura 13. Análise do potencial zeta vs pH de BC (-■-) e NC (-●-).



Fonte própria.

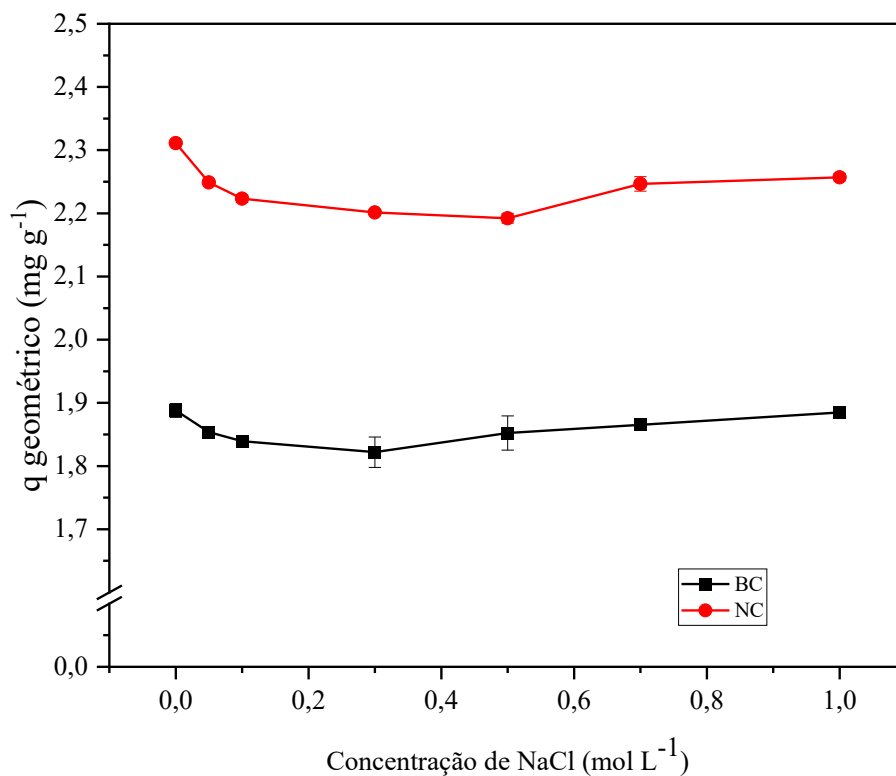
O pH_{pzc} determinado para o BC foi de 8,57, enquanto para o NC foi de 5,08. Sabe-se que a superfície do material adsorvente adquire uma carga positiva quando o pH da solução é menor que o pH_{pzc} , e negativa quando o pH da solução é maior que o pH_{pzc} Abdel Maksoud et

al. (2020 e Sadaf; Bhatti (2014 e Dos Santos Cardoso; Vitali (2021). Portanto, no caso do BC, o pH da solução foi inferior ao pH_{pzc} , o que resultou numa superfície carregada positivamente. Em contraste, para o NC, o pH da solução foi maior que o pH_{pzc} , indicando uma superfície adsorvente carregada negativamente. Ao considerarmos os valores de pka dos DEs (Tabela 1) e o pH da solução, para o BC, podemos inferir que pode ter havido uma pequena interação eletrostática entre os DEs MePa e TCS, que eram carregados negativamente, com a superfície positiva do BC. Por outro lado, para o NC, não foram observadas interações eletrostáticas, uma vez que os DEs em pH 6,0 são todos neutros.

6.3.2. Efeito da adição de sal

A adição de sal em um sistema de adsorção pode provocar o chamado efeito *salting out*, que pode favorecer a adsorção dos DEs nos biossorventes. A solução aquosa contendo os íons pode induzir esse efeito, pois pode promover o deslocamento do equilíbrio de partição de analitos orgânicos neutros em direção a fases não aquosas. Esse fenômeno ocorre porque os íons do sal ficam hidratados e competem com os solutos pela interação com as moléculas de água, reduzindo a solubilidade dos solutos na fase aquosa e favorecendo sua transferência para superfícies adsorventes (ENDO; PFENNIGSDORFF; GOSS, 2012). Na avaliação do efeito salino foi realizada a variação da quantidade adsorvida (q) ($mg\ g^{-1}$) em função das concentrações de NaCl em $mol\ L^{-1}$. A média geométrica de q dos DEs em função da concentração de sal foi adotada para selecionar a condição mais adequada para a adsorção. Na Figura 14 estão apresentados os resultados.

Figura 14. Condição de compromisso: média geométrica q (mg g^{-1}) dos DEs em cada concentração de NaCl (mol L^{-1}) para BC (-■-) (em pH 8,0) e NC (-●-) (em pH 6,0). Condições experimentais: 20 mg de adsorvente, 24 h de contato, agitação a 80 rpm à 25 °C.



Fonte própria.

A eficácia do efeito *salting out* pode depender da concentração do sal, da natureza química dos compostos e da matriz da solução. Na faixa de concentração de sal avaliada, de acordo com a ANOVA, os resultados foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) ($F_{\text{cal}} > F_{\text{crit}}$ para ambos os adsorventes). O perfil da média geométrica indicou que a ausência de sal nos estudos de adsorção resultou em melhores valores de q . Por esse motivo, o NaCl não foi adicionado nos experimentos de adsorção subsequentes para ambos os adsorventes.

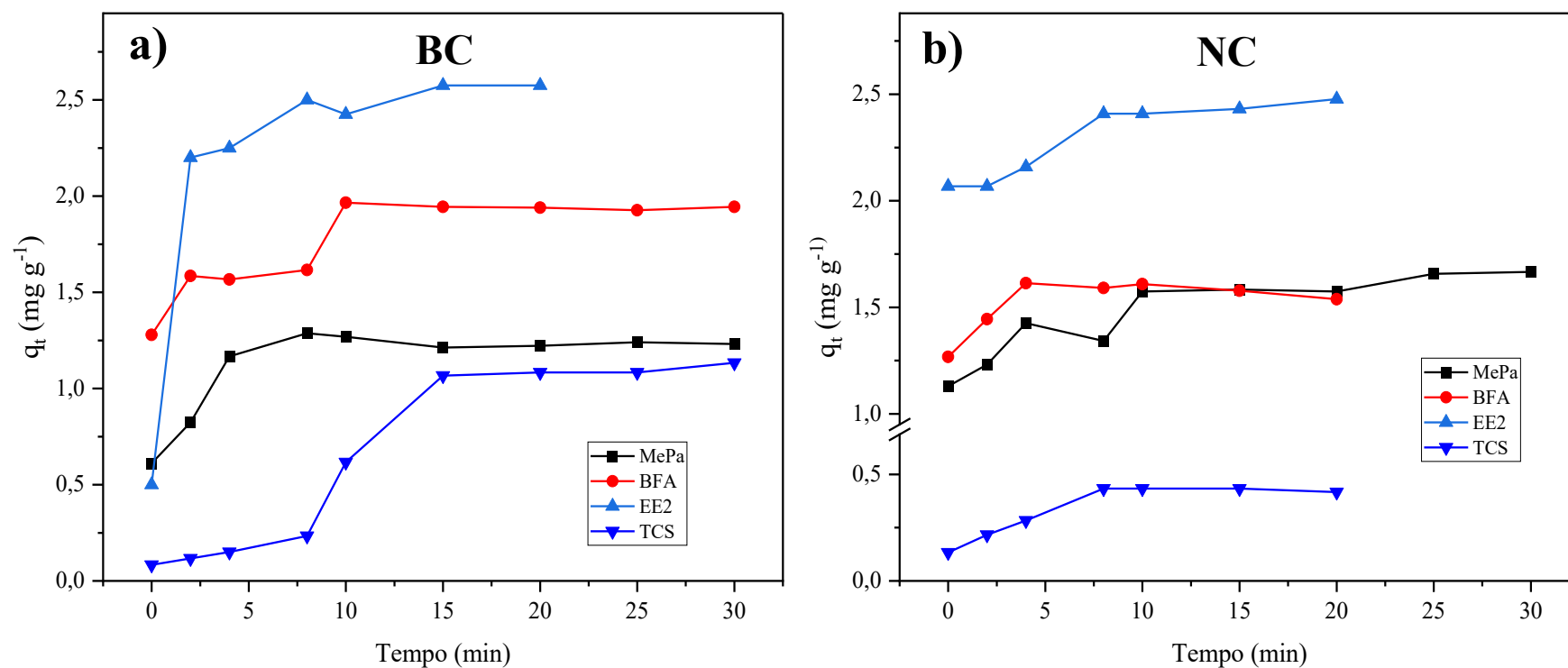
6.3.3. Cinéticas de adsorção

O tempo de equilíbrio necessário para a adsorção foi determinado para ambos os adsorventes por meio da análise dos dados da cinética de adsorção de cada contaminante. Os experimentos foram realizados ao pH otimizado para ambos os sistemas: pH 8,0 para BC e pH

6,0 para NC. Gráficos de q (mg g^{-1}) em função do tempo (min) foram elaborados e estão apresentados na Figura 15.

Figura 15. Quantidade adsorvida q (mg g^{-1}) de MePa (-■-), BFA (-●-), EE2 (-▲-) e TCS (-▼-), em função do tempo (min) para: a) BC e b) NC.

Condições experimentais: 100 mg de biossorbente, 100 mL de solução de 5 mg L^{-1} DEs, agitação 400 rpm e 25°C .



Fonte própria.

Observou-se que o equilíbrio dos DEs foi atingido em menos de 30 minutos para ambos os bioissorventes. Para elucidar o mecanismo cinético de adsorção, os dados obtidos foram analisados aplicando modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula para observar a taxa de adsorção de moléculas na superfície de cada bioissorvente. Estes são os modelos matemáticos mais comuns utilizados em estudos de adsorção de líquidos Abumelha et al. (2023 e Tan; Hameed (2017). Os dados experimentais sobre a cinética de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos mencionados anteriormente. Os coeficientes de determinação correspondentes a cada modelo são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Coeficientes de determinação para os três modelos cinéticos avaliados na adsorção de MePa, BFA, EE2 e TCS por BC e NC.

DEs	BC Coeficiente de determinação (R ²)			NC Coeficiente de determinação (R ²)		
	^a Pseudo-Primeira ordem	^b PseudoSegunda ordem	^c Difusão Intra- Partícula	^a Pseudo-Primeira ordem	^b PseudoSegunda ordem	^c Difusão Intra- Partícula
MePa	0,591	0,998	0,641	0,504	0,998	0,912
BFA	0,705	0,999	0,818	0,307	0,999	0,562
EE2	0,105	0,999	0,665	0,641	0,999	0,854
TCS	0,235	0,997	0,840	0,087	0,985	0,850

(a, b, c) Foram utilizados 13 níveis para construir os gráficos dos modelos cinéticos MePa, BFA, EE2 e TCS.

^a Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

^b Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

^c Modelo cinético de difusão intra-partícula

Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem com $R^2 > 0,985$ para ambos os bioadsorventes. Este resultado está de acordo com os estudos de adsorção relatados na literatura (TAN, K. L.; HAMEED, 2017). Neste modelo, a saturação da superfície do adsorvente ocorre progressivamente. Ou seja, à medida que a superfície dos adsorventes é saturada por DEs, a taxa de adsorção diminui até atingir um estado de equilíbrio. Além disso, este modelo também sugere que a adsorção é regida por um mecanismo de quimisorção, no qual existem interações químicas entre os DEs e o adsorventes (HO; MCKAY, 1999). A análise dos dados cinéticos de adsorção utilizando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem permitiu determinar os parâmetros cinéticos de adsorção, que são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos e equações lineares calculados a partir do modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de MePa, BFA, EE2 e TCS pelos adsorventes BC e NC.

DEs	BC				NC			
	Equação Linear	k_2^a (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e\text{ calc.}}^b$ (mg g ⁻¹)	q_{exp}^b (mg g ⁻¹)	Equação Linear	k_2^a (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e\text{ calc.}}^b$ (mg g ⁻¹)	q_{exp}^b (mg g ⁻¹)
MePa	$y = 0,802x + 0,193$	3,327	1,246	1,268	$y = 0,596x + 0,353$	1,00	1,673	1,574
BFA	$y = 0,508x + 0,185$	1,395	1,968	1,966	$y = 0,643x - 0,052$	7,907	1,553	1,591
EE2	$y = 0,383x + 0,142$	2,610	2,425	1,032	$y = 0,399x + 0,134$	1,186	2,501	2,409
TCS	$y = 0,894x + 0,318$	1,118	1,066	2,507	$y = 2,211x + 2,431$	1,832	0,473	0,433

^aA constante da taxa de adsorção.

^bQuantidade adsorvida no equilíbrio calculado (q_{ecal}) e experimental (q_{exp}).

O valor determinado da quantidade de adsorção de equilíbrio (q_e), derivado da equação de pseudo-segunda ordem, pode ser comparado com o valor determinado experimentalmente. O erro relativo entre os valores de q_e (calculado) e q_e (experimental) variou de 1,73% na adsorção de MePa a 4,84% na adsorção de TCS por BC, e de 2,37% para BFA a 9,36% na adsorção de TCS por NC. Isso confirma que os dados experimentais se ajustam com precisão à equação cinética de pseudo-segunda ordem. As constantes de taxa (K_2) são calculadas usando o modelo de pseudo-segunda ordem e representam a velocidade na qual a adsorção ocorre. Considerando as constantes obtidas, os valores de K_2 observados para o adsorvente BC, indica que o MePa apresentou uma taxa maior de adsorção, enquanto para o NC foi o BFA. Uma tendência relacionada ao $\log P$ dos DEs foi observada nos resultados obtidos no estudo NC. Compostos com valor de $\log P$ próximo a 3 apresentaram taxa de adsorção mais rápida. MePa, que tem $\log P$ igual a 1,96, apresentou a menor taxa de adsorção neste caso específico (a Tabela 1 contém os valores de $\log P$ dos DEs).

6.3.4. Isotermas de adsorção

Os experimentos de isoterma de adsorção dos DEs entre os bissorventes foram realizados utilizando o pH de adsorção previamente selecionado em estudos sobre o efeito do pH (pH 8,0 para BC e pH 6,0 para NC) e o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. A isoterma está associada à relação entre a concentração de adsorvato na fase sólida e sua concentração de equilíbrio na fase aquosa. A aplicação de modelos de isoterma permite uma análise teórica dos processos de adsorção. Por isso, foi empregado os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich (Tabela 4). A isoterma de Langmuir representa um estágio que destaca a adsorção em monocamada, onde os sítios de adsorção têm energias idênticas. Em contraste, a isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, como superfícies amorfas, e, por esse motivo, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada (FREUNDLICH, 1906; LANGMUIR, 1918). Os coeficientes de determinação R^2 para os modelos de isoterma mencionados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Coeficientes de determinação para os modelos isotérmicos testados na adsorção de MePa, BFA, EE2 e TCS por BC e NC.

DEs	BC		NC	
	Coeficiente de determinação (R ²)		Coeficiente de determinação (R ²)	
	^a Langmuir	^b Freundlich	^a Langmuir	^b Freundlich
MePa	0,415	0,993	0,744	0,994
BFA	0,185	0,989	0,960	0,997
EE2	0,02	0,940	0,752	0,974
TCS	0,297	0,903	0,698	0,997

^(a, b) 8 níveis foram usados para construir os gráficos dos modelos de isotermas MePa, BFA, EE2 e TCS.

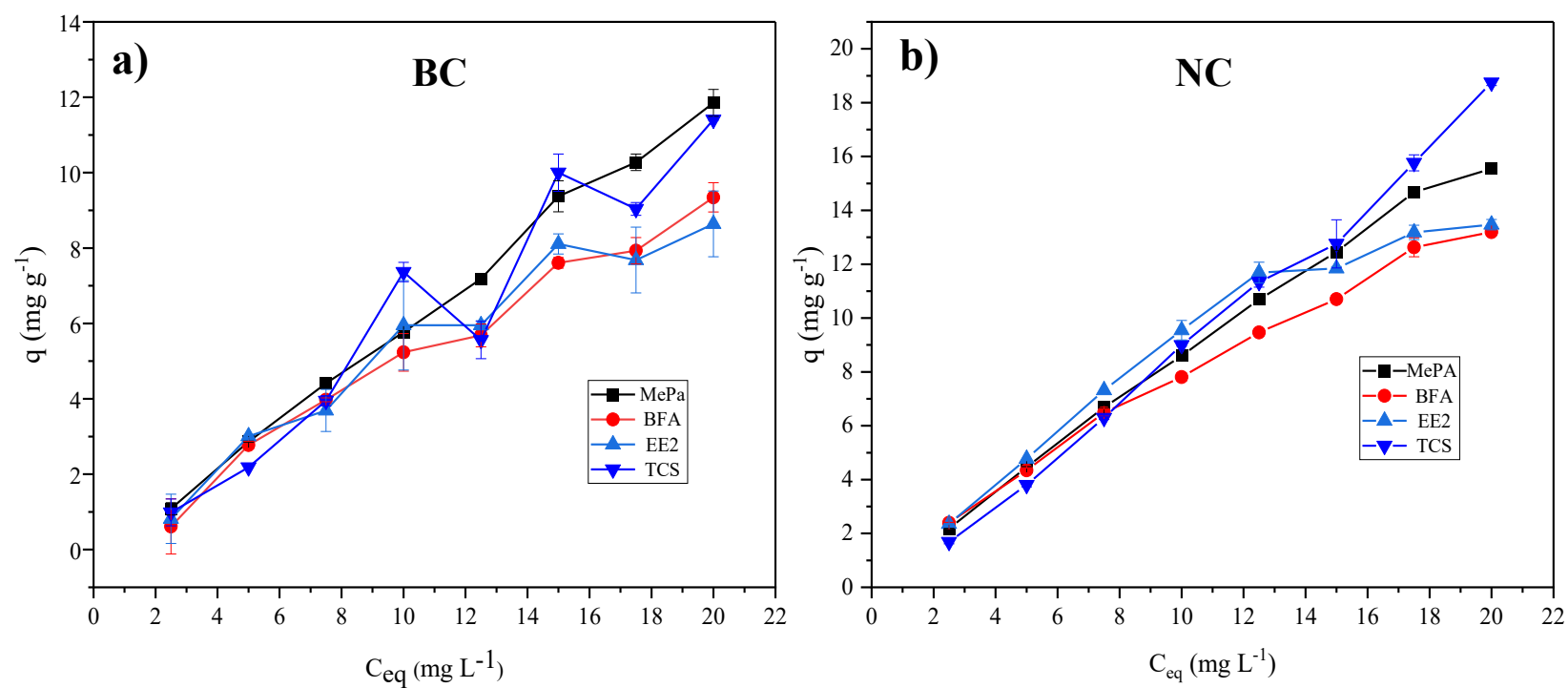
Ao analisar e comparar os valores do coeficiente de determinação (R²) entre os modelos isotérmicos, o melhor ajuste para os dados experimentais foi observado com a isoterma de Freundlich. A isoterma de Freundlich é frequentemente usada para caracterizar a adsorção em superfícies heterogêneas e para representar processos de sorção multicamadas com interações entre moléculas adsorvidas (FREUNDLICH,1906). Portanto, a hipótese é de que o revestimento do BC com nanopartículas de maghemita intensificou a heterogeneidade da superfície, o que já foi observado também nas imagens de MEV, e é corroborado por essa isoterma. Essa isoterma é usada em sistemas heterogêneos, como compostos orgânicos ou espécies químicas que demonstram afinidade e interação com carvão ativado Foo; Hameed (2010). Com base na equação de Freundlich, os valores de K_F (constante de Freundlich) e *n* podem ser determinados a partir das inclinações e interceptos das curvas lineares, respectivamente. A constante K_F representa a capacidade de adsorção, e os valores de *n* representam a favorabilidade da adsorção, onde valores maiores que 1,0 indicam a natureza favorável da adsorção (WANG et al., 2020). Os valores de K_F e *n* são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros da isoterma de Freundlich para MePa, BFA, EE2 e TCS nos adsorventes BC e NC.

DEs	BC		NC	
	^a <i>n</i>	^b <i>K_f</i> (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/<i>n</i>}	^a <i>n</i>	^b <i>K_f</i> (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/<i>n</i>}
MePa	0,88	0,42	1,07	1,00
BFA	1,16	0,70	1,16	1,05
EE2	1,25	0,89	1,17	1,12
TCS	0,88	0,40	0,88	0,61

Os resultados da isoterma indicam que o revestimento e a modificação do BC com nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), formando o NC, contribuíram diretamente para o aumento da capacidade de adsorção dos DEs. Esse processo resultou em valores maiores da constante K_F em comparação com o BC, que não recebeu a incorporação nanopartículas. A ordem de magnitude dos valores de K_F para o NC foi a seguinte: EE2 (1,11) > BFA (1,04) > MePa (1,00) > TCS (0,605) (mg g⁻¹) (mg L⁻¹)^{1/*n*}. Quando avaliamos os valores de *n* obtidos para ambos os biossorventes, observamos que eles se aproximaram de 1. Isso sugere, em geral, que as adsorções nos dois materiais foram favoráveis. As isotermas de BC e NC estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16. Quantidade adsorvida no equilíbrio q_e (mg g^{-1}) em função da concentração de equilíbrio C_{eq} (mg L^{-1}). a) MePa (-■-), BFA (-●-), EE2 (-▲-) e TCS (-▼-), a) BC (pH 8,0) b) NC (pH 6,0). Condições experimentais: 20 mg de biossorvente, 1 h de contato.



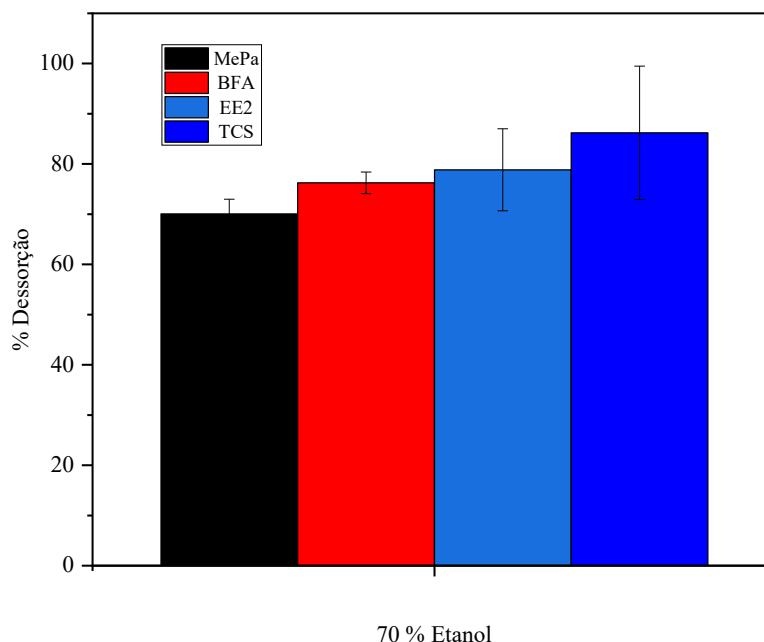
Fonte própria.

As isotermas na Figura 12 não exibem uma tendência de saturação, já que os valores de q_e continuam a aumentar com o crescimento das concentrações de C_e (mg L^{-1}). Esse comportamento sugere que, dentro da faixa de concentração investigada, os materiais bioissorventes possuem maior capacidade de adsorção disponível, o que indica uma adsorção favorável e uma possível heterogeneidade da superfície do material, como já relatado anteriormente. A ausência de um platô nas isotermas reforça a ideia de que, para as condições avaliadas, o equilíbrio de adsorção ainda não foi atingido, apontando para a potencialidade de adsorver maiores quantidades de contaminante à medida que C_e aumenta. Isso ressalta que a adsorção se estende além de uma monocamada para abranger multicamadas, consistente com as previsões do modelo de Freundlich. Além disso, conforme ilustrado na Figura 12, no maior nível de concentração investigado (20 mg L^{-1}), as quantidades de DEs adsorvidas pelo adsorvente BC foram de $11,40 \text{ mg g}^{-1}$ para TCS, $11,85 \text{ mg g}^{-1}$ para MePa, $8,64 \text{ mg g}^{-1}$ para EE2 e $9,34 \text{ mg g}^{-1}$ para BFA, totalizando cerca de 40 mg g^{-1} adsorvido dos quatro DEs em estudo. Em comparação, o NC apresentou maiores quantidades adsorvidas de $18,74 \text{ mg g}^{-1}$ para TCS, $15,52 \text{ mg g}^{-1}$ para MePa, $13,54 \text{ mg g}^{-1}$ para EE2 e $13,08 \text{ mg g}^{-1}$ para BFA, totalizando cerca de 61 mg g^{-1} . Assim, ambos os materiais demonstraram uma boa capacidade de adsorção. No entanto, o NC, que contém nanopartículas incorporadas, apresenta um desempenho superior em relação ao BC (DE FARIAS; SILVA; VIEIRA, 2022).

6.3.5. Dessorção

A análise de dessorção é um parâmetro importante em processos de adsorção, pois permite avaliar a capacidade de reutilização do bioissorvente e pode revelar seu potencial em sistemas de pré-concentração para aplicar o material adsorvente como fase extratora em técnicas de preparo de amostras, por exemplo. Neste contexto, o etanol se destacou como agente dessorvente, sendo submetido a ensaio na concentração de 70% v/v para NC, por 2 horas. Os resultados das porcentagens de dessorção obtidas para os DEs estão apresentados na Figura 17.

Figura 17. Porcentagem de dessorção de DEs em NC usando etanol na concentração de 70% v/v após 2h de dessorção.



Fonte própria.

A porcentagem de dessorção de DEs de NC foi maior que 65% usando etanol 70% v/v. Essa concentração provou ser eficaz na remoção de DEs, permitindo pelo menos um ciclo de reutilização. No entanto, como apenas um ciclo de dessorção foi realizado, a possibilidade de aplicar ciclos adicionais para otimizar a reutilização do material pode ser mais explorada. O etanol é um solvente adequado para essa finalidade, pois o é classificado como um solvente orgânico verde, alinhando-se aos princípios da Química Verde o que torna o processo de desenvolvimento do NC mais ecológico.

6.3.6. Comparação com outros adsorventes

A Tabela 9 resume alguns estudos de materiais adsorventes para remoção de DEs sob diferentes condições experimentais.

Tabela 9. Resumo comparativo de estudos de adsorção de DEs por outros adsorventes.

Adsorvente	DEs	pH	Efeito Salino (NaCl) (g L ⁻¹)	Dosagem (mg) [*] (mg L ⁻¹) ^{**}	Modelo Cinético	Modelo Isotérmico	Quantidade adsorvida (mg g ⁻¹)	Material Reutilizável	Referência
Biocarvão derivado de bagaço de cana-de-açúcar	BFA	6,0	-	20 [*]	PSO ^b	Freundlich	32,05	-	Ponnuchamy et al. (2023)
Nanocompósito de atapulgita/biocarvão	17 β -estradiol	3,5	0,05	5,0 [*]	PSO ^b	Langmuir	154,32	SIM	Yin et al. (2019)
Argila orgânica	BFA	pH neutro	-	64 [*]	Resistência a transferência de massa externa	Freundlich ^c	55,77	SIM	De Farias et al. (2022)
Adsorvente de gaiola orgânica porosa magnética	Bisfenóis Parabenos Hormônios	-	-	13	PSO ^b	Langmuir	29,66 ^d	SIM	Xu et al. (2024)
Nanocompósito	BFA	12	-	200 ^{**}	PFO ^a	Langmuir	16,35	SIM	Roy et al. (2024)
Nanocompósito com líquido iônico	MePa	pH neutro	-	75 [*]	PSO ^b	Freundlich	267,2	SIM	Gholami et al. (2024)
Carbônio ativado ^e	TCS	7,0	-	1,0 [*]	Difusional	Prausnitz-Radke	18,5	-	Medellín-Castillo et al. (2024)
Lama vermelha à base de algas	EE2	8,0	-	100 [*]	PSO ^b	Langmuir	8,0	SIM	He et al. (2024)

Nanotubos de carbono	TCS	7,0	-	-	PPO ^a	Prausnitz-Radke	30,30	-	González-Fernández et al. (2021)
BC	MePa BFA EE2 TCS	8,0	-	20*	PSO ^b	Freundlich	40,0	SIM	Esse estudo
NC	MePa BFA EE2 TCS	6,0	-	20*	PSO ^b	Freundlich	60,0	SIM	Esse estudo

^a Pseudo-primeira-ordem (PPO).

^bpseudo-segunda-ordem (PSO).

^c Neste trabalho, o modelo de isoterma de Freundlich descreveu melhor os dados obtidos a 15 e 25 °C, e Dubinin-Radushkevich foi o melhor ajuste para aqueles obtidos a 40 e 55 °C. A quantidade máxima adsorvida mostrada na tabela foi a de 25 °C.

^dEste valor é a capacidade de adsorção combinada de dois contaminantes selecionados para avaliação de isoterma: butilparabeno a 16,15 mg g⁻¹ e bisfenol B a 13,51 mg g⁻¹.

^eEste estudo investigou a aplicação de adsorção com carvões ativados. O resultado apresentado refere-se ao carvão ativado do tipo 'Darco'.

Ao comparar os resultados deste estudo com outros estudos, torna-se aparente que o pH ótimo para adsorção na maioria dos estudos é maior que 5. Além disso, o mecanismo cinético predominante que descreve os processos de adsorção é tipicamente pseudo-segunda ordem, enquanto os modelos de isoterma de Langmuir ou Freundlich são frequentemente utilizados. Poucos estudos exploram a reutilização e o impacto da adição de sal na adsorção, que são aspectos importantes no processo de adsorção. A reutilização é importante para tornar o processo mais ecológico. A adição de sal ajuda a entender o efeito do sal na adsorção em diferentes concentrações de NaCl. Em amostras de água, a concentração de íons varia, em água salgada, por exemplo, há uma alta concentração de íons cloreto e sódio, já em água doce de rio a presença de íons é menor. Portanto, compreender e otimizar as condições de salinidade, pois esses cenários distintos afetam de maneira diferente o processo de adsorção entre os adsorventes e os contaminantes. Vários estudos abordam a remoção de DEs de ecossistemas aquosos por meio da adsorção. No entanto, a falta de pesquisas sobre adsorção competitiva é um ponto crítico. A maioria dos estudos concentra-se na adsorção de um DE individual. Investigar a adsorção competitiva é fundamental para compreender o comportamento do adsorvente na presença de outros contaminantes.

Por fim, os materiais BC NC nesse trabalho demonstraram potencial para a remoção dos DEs avaliados. Em comparação com outros trabalhos da literatura, o estudo desse capítulo revelou um resultado satisfatório em termos da quantidade de DEs adsorvidos, totalizando aproximadamente 40 mg g^{-1} e 60 mg g^{-1} para BC e NC, respectivamente. Este resultado é relevante, considerando a natureza competitiva da adsorção, onde os DEs competem por sítios de interação no biossorvente.

6.4. CONCLUSÃO PARCIAL

Os resultados do estudo deste capítulo descreveram o preparo de um BC e um novo NC e sua caracterização detalhada, revelando alterações estruturais após a pirólise e incorporação de nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), respectivamente. A análise de FTIR confirmou o desenvolvimento da matriz carbonácea, evidenciando o processo de aromatização do biocarvão. A análise TGA corroborou a presença de compostos como a lignina, que contribuem para a resistência térmica e à degradação do BC e para a presença de grupos aromáticos que possam realizar interações $\pi\text{-}\pi$ entre os DEs e os biossorventes. A análise de MEV revelou uma morfologia porosa, facilitando a imersão eficiente das nanopartículas de maghemita, o que resultou em um aumento na área superficial do material. As análises de MET e DRX demonstram as nanopartículas de maghemita depositadas no BC. O método BET foi utilizado para determinar a área superficial de cada material, e o NC destacou-se como aquele com a maior área superficial. Os estudos de equilíbrio de adsorção foram realizados e monitorados a partir do HPLC-DAD. O pH ótimo de adsorção foi de 8,0 para o BC e 6,0 para o NP. O estudo sobre o efeito salino indicou que a adsorção seria mais eficiente na ausência de sal. Os estudos cinéticos mostraram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para descrever os dados experimentais, sugerindo que o processo de adsorção é controlado predominantemente pela quimissorção. Da mesma forma, a isoterma de Freundlich ajustou-se bem aos dados de equilíbrio, indicando a natureza heterogênea da adsorção, com a formação de multicamadas nos sítios ativos do NC. O NC também se mostrou promissor em termos de reutilização. A adsorção dos materiais preparados foi comparada com outros materiais da literatura. Finalmente, o novo NC e o BC demonstraram perspectivas para aplicações para a remoção de DEs no tratamento de águas residuais, por exemplo, ou como uma fase extratora em técnicas de preparação de amostras.

CAPÍTULO 03 – BIOCARVÃO A BASE DE SABUGO DE MILHO NO PREPARO DE AMOSTRAS: Extração dispersiva em ponteira para determinação de desreguladores endócrinos em amostras de água

7 INTRODUÇÃO

Os desreguladores endócrinos (DEs) destacam-se por sua capacidade de interferir no sistema hormonal, causando efeitos adversos à saúde. Estudos têm demonstrado a ampla presença de DEs em diferentes matrizes ambientais, como águas superficiais, alimentos, ar e solo. A exposição prolongada a esses produtos químicos está associada ao aumento da incidência de obesidade, distúrbios metabólicos, disfunções reprodutivas, câncer e elevação do risco cardiovascular. Por isso, evidencia-se a importância de detectar e monitorar a presença desses compostos no ecossistema. Nesse contexto, o preparo de amostras se destaca como uma etapa crítica no desenvolvimento de métodos analíticos, sendo considerado um dos principais desafios para garantir métodos analíticos eficientes (CARDOSO et. al, 2024; KUMAR et. al, 2024).

O preparo de amostras, é considerada o gargalo dentre as etapas de um método analítico. O número de trabalhos na literatura que buscam aperfeiçoar essa etapa no método analítico, tem crescido na última década. Além disso, diante do cenário que vivemos, em que a população cresce exponencialmente, a demanda por técnicas de preparo de amostras simples, eficientes, rápidas e que cumpram os princípios do GAC envolvidos se torna fundamental. Nesse sentido, um dos métodos de preparo de amostra desenvolvidos com essa proposta até aqui, é a extração dispersiva em ponteira (DPX). Essa técnica se destaca por conta da facilidade de manuseio, alta recuperação, possibilidade de automação e principalmente pela otimização do tempo de extração e dessorção e na redução do consumo de solventes e reagentes Bordin et al. (2016 e Carasek et al. (2022 e Pereira-Coelho et al. (2023). Outro fator importante a ser destacado é que a técnica DPX apresenta um alto potencial de pré-concentração. Essa característica é relevante, quando se trabalha com HPLC-DAD (do inglês, *High-performance liquid chromatography with diode array detection*), por exemplo. Pois, compensa a menor sensibilidade do detector DAD em comparação à espectrometria de massas (MS). O DAD, apesar de eficaz e mais acessível, possui uma detectabilidade limitada frente ao MS, o que poderia comprometer a análise de analitos em concentrações muito baixas. A DPX, ao possibilitar a pré-concentração dos compostos-alvo, eleva as concentrações de DEs na solução final, facilitando sua detecção com o DAD. Assim, o uso da DPX otimiza a preparação de

amostras e torna viável o emprego do HPLC-DAD em análises ambientais e de alimentos, garantindo resultados precisos sem a necessidade de equipamentos mais caros e complexos.

Ademais, a técnica apresenta a versatilidade na aplicação de novas fases extratoras, empregando materiais alternativos como por exemplo, biossorventes, biomassa, biocarvão, que podem aumentar a eficiência da extração e a seletividade do método. Devido às suas diversas vantagens, a DPX tem sido aplicada em análises de diversas áreas como química forense, química ambiental, resíduos em alimentos e outros Morés et al. (2021).

O biocarvão (BC) obtido a partir da pirólise de biomassa, apresenta potencial de extração, quando é empregado como fase extratora em técnicas de preparo de amostra. Essa aplicação agrega valor e oferece uma alternativa eficiente e ecológica para a preparação de amostras, como no caso da técnica DPX. O BC é um material carbonáceo, obtido por meio de tratamento térmico de biomassa em quantidade limitada de oxigênio. O tratamento térmico da biomassa normalmente ocorre em temperaturas entre 400 e 700 °C Amusat et al. (2021). Esse tipo de material apresenta diferentes grupos funcionais, estrutura porosa e grande área de superfície. Essas propriedades, facilitam e contribuem para a adsorção e consequentemente extração eficaz de diferentes contaminantes presentes na água (KUMAR et al., 2024). Neste contexto, este capítulo focou no desenvolvimento de um método analítico de preparo de amostra por DPX para quatro DEs específicos, que são objeto de estudo desta tese: metilparabeno (MePa), bisfenol A (BFA), 17 α -etinilestradiol (EE2) e triclosan (TCS) em meio aquoso por HPLC-DAD. A escolha do detector DAD para a análise dos DEs, deve-se à presença de anéis aromáticos nesses compostos, que absorvem luz na região do UV-visível, permitindo uma detecção eficaz. Além disso, o HPLC-DAD apresenta um custo mais acessível e requer menos infraestrutura e manutenção em comparação ao LC-MS, por exemplo, sendo comumente disponível em laboratórios de análises. Assim, esse instrumento se torna uma alternativa viável para análises quantitativas dos DEs, dispensando a necessidade de identificação por MS e garantindo resultados confiáveis e economicamente acessíveis.

8 OBJETIVOS

8.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e validar um método analítico para a determinação de DEs em amostras de água empregando DPX com BC como técnica de preparo de amostra e HPLC-DAD para separação e detecção dos analitos alvo.

8.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a quantidade de massa de biocarvão de empregada na extração por DPX de forma univariada;
- Selecionar o solvente ideal para a etapa de dessorção empregando um delineamento *Simplex Lattice*;
- Otimizar as condições de extração dos DEs em amostras de água incluindo volume da amostra, quantidade de ciclos de extração e tempo de extração, empregando planejamento experimental multivariado;
- Otimizar as condições de dessorção dos DEs em amostras de água incluindo número de ciclos e tempo, empregando planejamento experimental multivariado;
- Validar o método analítico avaliando parâmetros como linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação;
- Avaliar o caráter ecológico do método por meio das métricas verdes AGREE e AGREEprep.

9 METODOLOGIA

9.1. MATERIAIS E REAGENTES

As ponteiros de extração com capacidade de 5 mL, foram adquiridas da DPX Technologies (Columbia, EUA). O sabugo de milho (SM) foi fornecido por agricultores de Sombrio, SC, Brasil. Reagentes e soluções são os mesmos descritos na *seção 5.1* no capítulo dois desta tese. A mistura de DEs foi filtrada em filtros de seringa de politetrafluoroetileno (PTFE) de 0,45 µm adquiridos da Filtrilo (Paraná, Brasil).

9.2. INSTRUMENTAÇÃO CROMATOGRÁFICA

A quantificação dos DEs nesse capítulo foi realizada utilizando novamente um sistema HPLC Agilent Technologies 1200 Series (Waldbronn, Alemanha) com as mesmas condições experimentais descritas da *seção 5.4*.

9.3. OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DA DPX

A otimização do processo de extração foi dividida em quatro etapas, descritas detalhadamente a seguir. A solução com 1 mg L⁻¹ de DEs em água foi empregada em todas as etapas do estudo de otimização. As ponteiros empregadas eram do tipo *blank*, com capacidade de 5 mL. Os tratamentos estatísticos foram realizados empregando os softwares *Statistica 13.0* (Statsoft, EUA) e *Microsoft Excel® 365* (EUA). A avaliação da veracidade do método desenvolvido foi realizada utilizando softwares gratuitos (AGREE e AGREEprep).

9.3.1. Otimização da massa de BC como fase extratora na DPX (etapa I)

Primeiramente, a massa da fase extratora foi avaliada em delineamento univariado, com valores de 20, 40 e 60 mg de biossorvente. Nessa etapa o condicionamento da fase extratora foi realizado utilizando 1 mL de água ultrapura. A extração foi realizada por meio de 4 ciclos, envolvendo aspiração e dispensação, com duração de 20 segundos em cada ciclo, em alíquotas de 4,0 mL de amostra. A dessorção foi efetuada utilizando 300 µL de acetonitrila como solvente de dessorção. As alíquotas resultantes foram armazenadas para posterior análise por HPLC-

DAD. Os experimentos foram realizados em triplicata ($n=3$) e os resultados foram expressos como a média geométrica das áreas dos sinais cromatográficos dos DEs. Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância (ANOVA).

9.3.2. Otimização do solvente de dessorção na DPX (etapa II)

O solvente de dessorção foi otimizado utilizando o planejamento de misturas de superfície ternária design *Simplex Lattice*. Os solventes avaliados foram acetonitrila, metanol e etanol. A fase extratora (20 mg) foi condicionada em 1 mL de água ultrapura. Nessa etapa extração e a dessorção foram realizadas do mesmo modo que a etapa (I). As alíquotas resultantes foram armazenadas para posterior análise por HPLC-DAD. Os resultados foram expressos como a média geométrica das áreas dos sinais cromatográficos dos DEs. A matriz de planejamento está descrita na Tabela 10.

Tabela 10. Matriz de planejamento de misturas para superfície ternária do tipo *Simplex Lattice*, utilizada na escolha do solvente de dessorção.

Experimento	Metanol	Acetonitrila	Etanol
1	1,00	0,00	0,00
2	0,00	1,00	0,00
3	0,00	0,00	1,00
4	0,50	0,50	0,00
5	0,50	0,00	0,50
6	0,00	0,50	0,50
7	0,33	0,33	0,33
8	0,33	0,33	0,33
9	0,33	0,33	0,33

9.3.3. Otimização da extração dos DEs na DPX (etapa III)

Na etapa posterior de extração, as variáveis volume da amostra, tempo de extração e

número de ciclos foram analisadas por um planejamento de composto central (PCC), contendo 17 experimentos com triplicata (n=3) no ponto central. As condições avaliadas na etapa extração estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Matriz do PCC para otimização dos parâmetros: volume da amostra, tempo de extração e o número de ciclos de extração.

Experimentos	Volume (µL)	Ciclos	Tempo Extração (s)
1	1800	2,00	10,00
2	1800	2,00	30,00
3	1800	6,00	10,00
4	1800	6,00	30,00
5	3800	2,00	10,00
6	3800	2,00	30,00
7	3800	6,00	10,00
8	3800	6,00	30,00
9	1118	4,00	20,00
10	4481	4,00	20,00
11	2800	0,64	20,00
12	2800	7,36	20,00
13	2800	4,00	3,18
14	2800	4,00	36,81
15	2800	4,00	20,00
16	2800	4,00	20,00
17	2800	4,00	20,00

A dessorção da etapa da extração foi efetuada utilizando volume fixo de 300 µL na proporção de 1:3 de ACN e etanol. As alíquotas resultantes foram armazenadas para posterior análise por HPLC-DAD. Os resultados foram expressos como a média geométrica das áreas dos sinais cromatográficos dos DEs.

9.3.4. Otimização da dessorção dos DEs na DPX (etapa IV)

Na etapa de dessorção, as variáveis tempo de dessorção e número de ciclos foram analisadas novamente por um PCC, contendo 9 experimentos com triplicata ($n = 3$) no ponto central. As condições da dessorção avaliadas estão descritas na matriz (Tabela 12).

Tabela 12. Matriz do PCC para otimização dos parâmetros: tempo de dessorção e o número de ciclos de dessorção

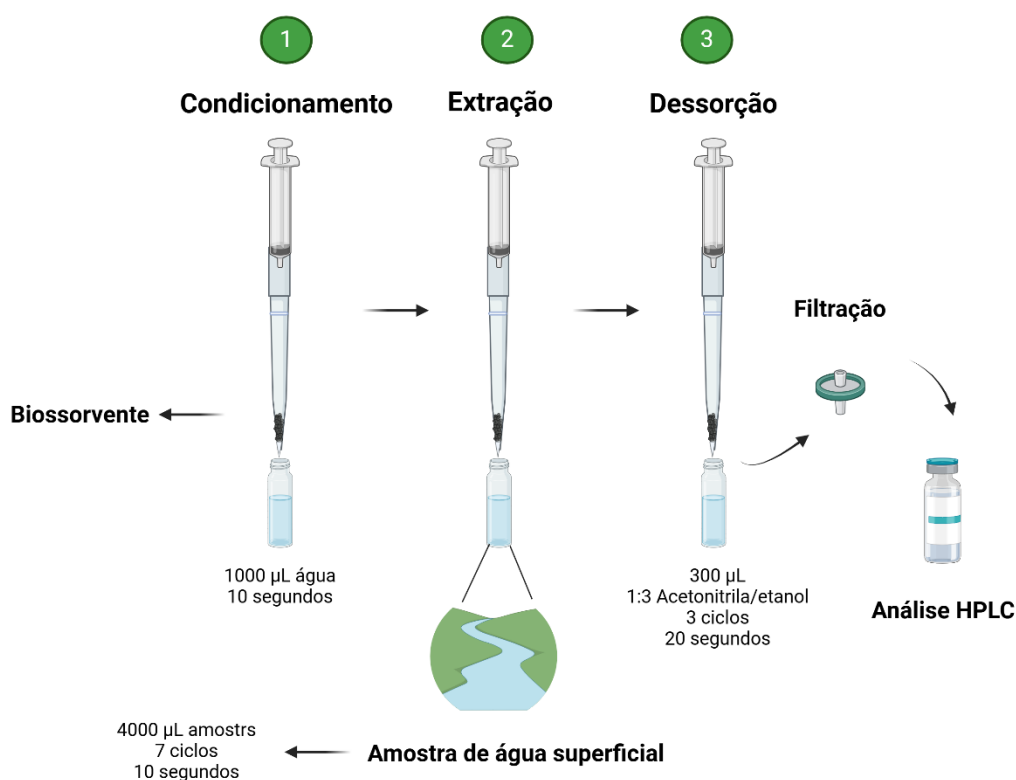
Experimentos	Tempo de dessorção	Ciclos
1	10,00	2,00
2	10,00	4,00
3	30,00	2,00
4	30,00	4,00
5	5,85	3,00
6	34,14	3,00
7	20,00	1,58
8	20,00	4,41
9	20,00	3,00
10	20,00	3,00
11	20,00	3,00

O condicionamento foi conduzido utilizando 1 mL de água ultrapura. Na etapa de extração foram realizados 7 ciclos de 10 s em um volume de 3,8 mL de amostra. As alíquotas resultantes foram armazenadas para posterior análise por HPLC-DAD. Os resultados foram expressos como a média geométrica da área dos sinais dos DEs.

9.4. AMOSTRAS E PROCEDIMENTO DPX

Cinco amostras de água superficial foram coletadas de diferentes bairros da cidade de Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, e posteriormente analisadas usando o método DPX proposto. Uma seringa de 5000 μL foi usada para as etapas de aspiração e dispensação do procedimento DPX. A análise exigiu 4000 μL de amostra e uma ponta DPX em branco com capacidade de 5 mL contendo 20 mg da fase de extração. O volume do solvente de dessorção foi definido em 300 μL . O procedimento DPX foi realizado em três etapas. Na etapa de condicionamento, a fase de extração foi preparada usando 1000 μL de água ultrapura. Em seguida, a etapa de extração foi realizada com 7 ciclos de aspiração e dispensação com 10 segundos, aplicados em alíquotas de 4000 μL da amostra. Por fim, foi realizada a dessorção utilizando 300 μL de uma mistura de acetonitrila e etanol na proporção de 1:3, com 3 ciclos de 20 segundos. A Figura 18 mostra o procedimento DPX.

Figura 18. Esquema do procedimento DPX para análise de DEs em amostras de superfície de água.



Fonte própria.

9.5. VALIDAÇÃO ANALÍTICA

A validação da metodologia DPX usando o bioissorvente BC para a extração de DEs em água, foi realizada de acordo com as diretrizes da AOAC (do inglês, *Association of Official Analytical Chemists*). Dessa forma, a validação do método foi conduzida por meio da análise dos parâmetros analíticos de linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), precisão interdia e intradia e recuperação. A linearidade foi avaliada a partir da preparação de soluções padrão de DEs em seis concentrações, variando de 10 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A calibração dos DEs foi realizada em triplicata ($n=3$). Os valores de LOD e LOQ foram determinados com base na razão sinal-ruído de 3 e 10, respectivamente. A precisão interdia foi examinada em uma concentração de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n=9$), enquanto a precisão intradia foi determinada em três concentrações distintas (50, 200 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$), as quais também foram utilizadas para o cálculo da recuperação relativa do método ($n=3$).

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO DISPERSIVA EM PONTEIRA

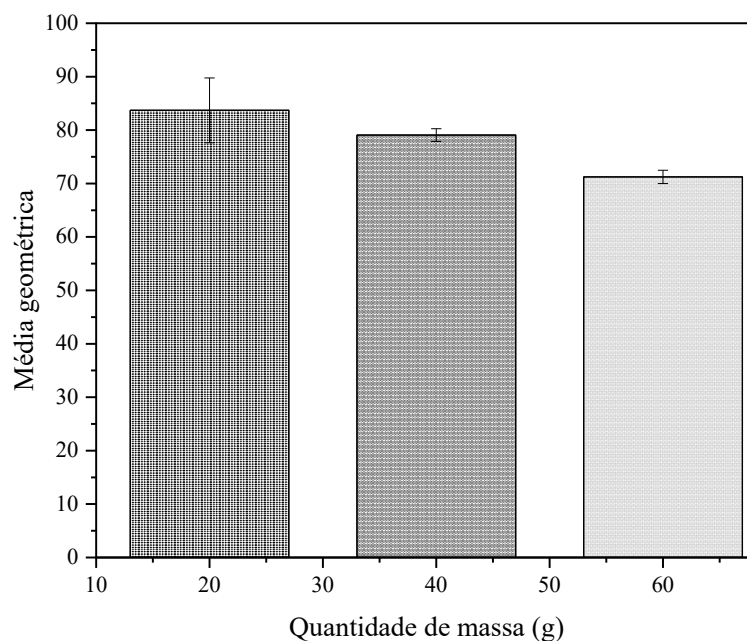
A otimização do procedimento de DPX foi realizada levando em consideração variáveis que impactam tanto a etapa de extração quanto a etapa de dessorção durante o preparo da amostra. Inicialmente, avaliou-se a quantidade de massa da fase de extração de forma univariada. Em seguida, o solvente de dessorção foi selecionado e otimizou-se o processo de extração e dessorção de forma multivariada. O pH e a adição de sal são parâmetros críticos a serem considerados avaliados no processo de preparo da amostra. No entanto, dado que no capítulo anterior esses já haviam sido trabalhados, as variáveis otimizadas de forma multivariada foram o volume da amostra, número de ciclos e tempo de extração para a etapa de extração e número de ciclos e tempo de dessorção para a etapa de dessorção.

10.1.1. Otimização da massa de BC como fase extratora na DPX (etapa I)

A determinação da quantidade em massa da fase extratora é fundamental na técnica DPX, uma vez que a massa interfere diretamente na mistura dinâmica, entre a fase extratora e a amostra aquosa contendo os contaminantes. A Figura 19 apresenta o gráfico de barras com a média geométrica das áreas dos picos em cada quantidade de massa da fase extratora (20, 40 e

60 mg).

Figura 19. Otimização da quantidade de massa da fase extratora para a extração dos DEs.



Fonte própria

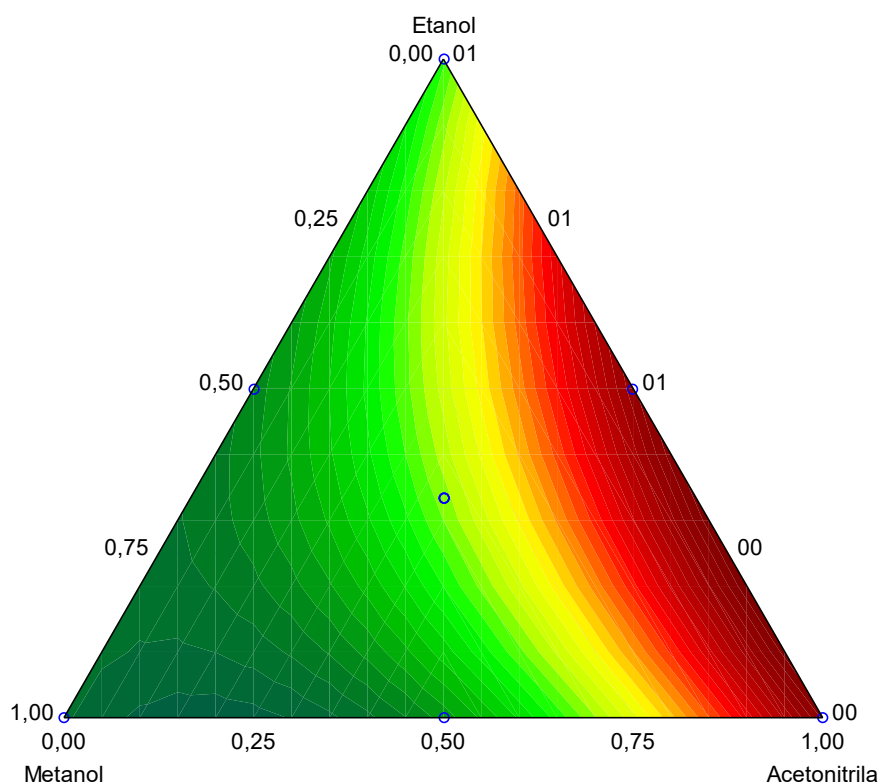
De acordo com a ANOVA os resultados foram estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) $F_{cal} > F_{crit}$. Ou seja, eficiência da extração não aumentou quando a massa do sorvente foi aumentada. Portanto, o valor da quantidade de massa selecionada para o processo de extração foi de 20 mg. Além disso, durante a execução do procedimento experimental em bancada, observou-se que massas superiores a 20 mg dificultavam a mistura dinâmica entre a fase extratora e a amostra, devido ao aumento da resistência no sistema, o que comprometia a eficiência da extração.

10.1.2. Otimização do solvente de dessorção na DPX (etapa II)

Para garantir a dessorção completa dos DEs, é necessário utilizar um solvente capaz de romper as interações entre a fase extratora e os analitos. Por isso, a otimização do solvente de dessorção foi realizada utilizando o método *Simplex Lattice*, composto por 9 experimentos, incluindo triplicatas no ponto central. Nesta etapa, 300 μ L foram fixados como volume de solvente. A acetonitrila, metanol e o etanol foram os solventes selecionados para essa

investigação. Os resultados foram apresentados em uma superfície ternária, conforme apresentado na Figura 20.

Figura 20. Gráfico de contorno *Simplex Lattice* para otimização da proporção de solventes orgânicos (acetonitrila, etanol e metanol) para dessorção dos DEs.



Fonte própria.

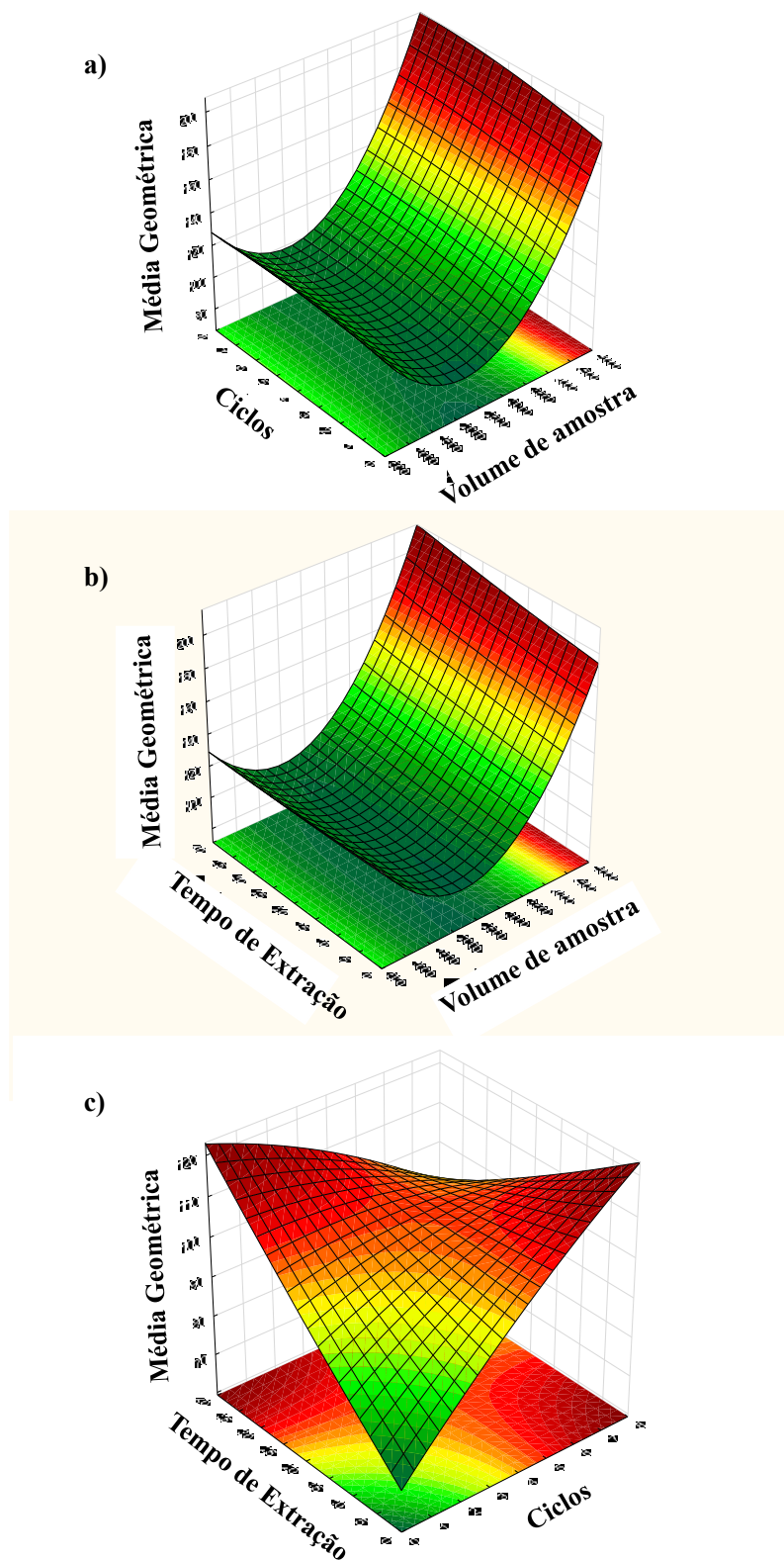
A superfície de resposta ternária apresentada foi obtida usando a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos dos quatro DEs, aplicada a um modelo matemático linear quadrático ($R^2 = 0,937$). A superfície apresentou a resposta máxima para a mistura de solventes entre acetonitrila e etanol em uma proporção de 75:25 (v/v). Entre os solventes avaliados, o metanol apresenta maior polaridade em comparação à acetonitrila e ao etanol. Como os analitos possuem caráter relativamente apolar, a melhor eficiência de interação entre os DEs e o solvente pode ser atribuída à natureza apolar da mistura acetonitrila/etanol. Um fator que provocou a provável de dessorção dos analitos, envolve interações como a ligação de hidrogênio, que pode se formar entre os grupos hidroxila (OH) presentes nos analitos e o átomo de nitrogênio da acetonitrila. Essa interação fortalece a capacidade da acetonitrila de romper as ligações entre os analitos e a fase extratora, promovendo sua transferência para o solvente. Assim, essa mistura

de solventes foi escolhida como a condição ideal para os experimentos subsequentes.

10.1.3. Otimização da extração dos DEs na DPX (etapa III)

O volume de amostras, o número de ciclos e o tempo de extração foram otimizados utilizando um PCC. A otimização baseada em PCC permite avaliar interações complexas entre as variáveis envolvidas no processo de extração. As superfícies de resposta da Figura 21 foram construídas com base nas médias geométricas das áreas dos picos cromatográficos dos analitos, considerando as variáveis otimizadas.

Figura 21. Superfícies de resposta obtidas para otimização dos parâmetros da extração dos DEs por DPX, volume da amostra, número de ciclos e tempo de extração.



Fonte própria

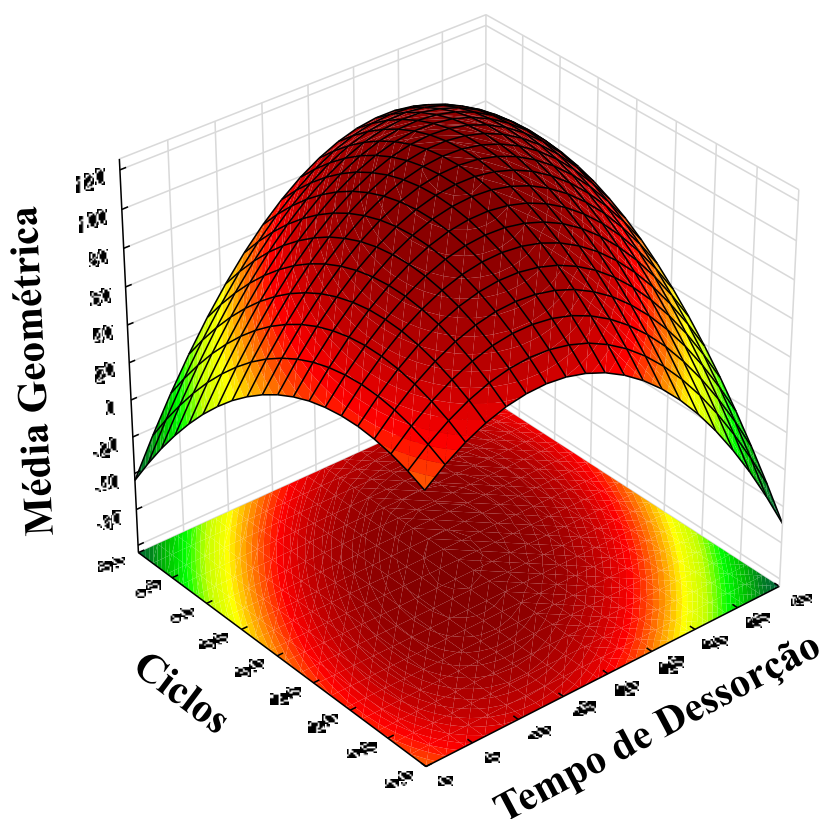
As superfícies foram geradas a partir de um modelo matemático quadrático com um coeficiente de determinação de 0,94, indicando uma boa adequação do modelo aos dados experimentais. O valor do erro puro também indicou baixa variabilidade entre as repetições, reforçando a concordância entre os dados experimentais e o modelo previsto, com um nível de confiança de 95%. Dessa forma, não foi detectada falta de ajuste no modelo.

As superfícies refletem a interação entre as variáveis na extração. Por isso, com base nas superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 21a e 21b, ao avaliar o volume de amostra em função do tempo de extração e do número de ciclos, a resposta máxima desses parâmetros foi observada em volumes elevados de amostra. Ou seja, o volume exerce uma influência considerável frente a esses parâmetros. Dessa forma, o volume ideal selecionado para a extração foi de 3,8 mL de amostra. Já na Figura 21c, a superfície de resposta demonstra a relação entre o tempo de extração e o número de ciclos, revelando duas respostas distintas: uma quando o tempo de extração é máximo e o número de ciclos é mínimo, e outro quando o número de ciclos é máximo e o tempo de extração é mínimo. Por isso, a condição ideal de extração selecionada para o número de ciclos e o tempo de extração foi de 7 ciclos e 10 segundos, respectivamente. Optou-se por essa condição, pois, durante os experimentos, observou-se que a interação dinâmica dos analitos com a fase extratora era mais eficiente com um número maior de ciclos, já que a massa decantava rapidamente no filtro inferior. Assim, as condições otimizadas para o processo de extração foram estabelecidas em um volume de 3,8 mL (arredondado para 4,0 mL) de amostra e 7 ciclos de 10 segundos.

10.1.4. Otimização da dessorção dos DEs na DPX (etapa IV)

A otimização do processo de dessorção foi realizada empregando também um PCC, entretanto com dois fatores, nos quais nove experimentos foram realizados incluindo o ponto central, que foi realizado em triplicata. As variáveis consideradas para esse estudo foram o número de ciclos e o tempo de dessorção. A Figura 22 apresenta a superfície de resposta gerada com base nas médias geométricas das áreas dos picos cromatográficos para os analitos e das duas variáveis consideradas.

Figura 22. Superfície de resposta obtida para otimização dos parâmetros de dessorção dos DEs, número de ciclos e tempo de dessorção.



Fonte própria.

A superfície gerada apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,88. Observa-se que a resposta máxima das variáveis foi em um tempo de dessorção de 20 segundos com 3 ciclos. Em resumo, as condições otimizadas para a etapa de preparo de amostras foram definidas da seguinte forma, na primeira etapa, utilizou-se uma massa de 20 mg da fase extratora, na segunda etapa, optou-se por uma mistura de acetonitrila e etanol na proporção de 75:25 (v/v) como solvente de dessorção. Na terceira etapa de extração, foram aplicados 7 ciclos de 10 segundos cada, com 3,8 mL de amostra. Por último, na quarta etapa de dessorção, realizaram-se 3 ciclos de 20 segundos.

10.2. VALIDAÇÃO DO MÉTODO DO MÉTODO ANALÍTICO

Com o procedimento de preparo de amostras por DPX otimizado, os parâmetros de validação do método analítico foram obtidos. Na Tabela 13 estão apresentados os dados de

linearidade e limites do método.

Tabela 13. Linearidade, coeficiente de determinação, LOQ, e LOD dos quatro DEs empregando o método desenvolvido.

Analitos	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação Linear	R²	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
MePa	10 – 1000	$y = 0,3017x + 0,889$	0,995	2,32	0,70
BFA	10 – 1000	$y = 0,308x + 11,546$	0,994	1,97	0,60
EE2	10 – 1000	$y = 0,1754x + 14,419$	0,995	3,28	0,98
TCS	10 – 1000	$y = 0,3813x + 31,118$	0,988	1,44	0,43

Os coeficientes de determinação encontrados foram $\geq 0,988$, indicando uma boa correlação linear em toda a faixa de concentração para todos os DEs. Nenhum dos analitos analisados apresenta regulação na legislação para limites máximos permitidos conforme a Resolução do CONAMA de 2011. Os limites de quantificação variaram de 1,44 (TCS) a 3,28 $\mu\text{g L}^{-1}$ (EE2), enquanto os limites de detecção variaram de 0,43 (TCS) a 0,99 $\mu\text{g L}^{-1}$ (EE2). Os resultados referentes aos experimentos de precisão e exatidão (recuperação) estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Precisão intradia, interdia e recuperação relativa obtida em soluções aquosas.

Analitos	Nível Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precisão Intradia (%) n=3	Precisão Interdia (%) n=9	Recuperação Relativa (%) n=3
MePa	50	11,0 $\pm$ 2,49		87,2 $\pm$ 5,5

	200	$4,1 \pm 8,50$	$15,2 \pm 6,5$	$93,7 \pm 6$
	1000	$2,1 \pm 6,1$		$87,9 \pm 5,2$
	50	$7,4 \pm 2,1$		$112,9 \pm 7,1$
BFA	200	$2,8 \pm 1,6$	$7,9 \pm 4,7$	$111,9 \pm 4,8$
	1000	$2,8 \pm 8,9$		$81,1 \pm 2,1$
	50	$9,8 \pm 2,4$		$92,4 \pm 11,8$
EE2	200	$11,3 \pm 5,0$	$13,1 \pm 7,1$	$105,1 \pm 2,7$
	1000	$5,6 \pm 10,6$		$85,4 \pm 4,9$
	50	$5,0 \pm 2,4$		$115,1 \pm 10,7$
TCS	200	$5,6 \pm 7,0$	$6,1 \pm 8,1$	$116,5 \pm 12,7$
	1000	$1,1 \pm 4,4$		$96,4 \pm 7,1$

A precisão intradia (n=3) foi determinada em três concentrações diferentes, enquanto a precisão interdia (n=9) foi avaliada em uma única concentração. Os dados foram expressos como desvio padrão relativo (RSD) com base na resposta analítica de extrações triplicadas realizadas para cada concentração testada. Os valores de precisão intradiária variaram de 1,1% a 11,3%, e a precisão interdiária variou entre 6,1% e 15,2%. A precisão do método foi avaliada por meio de testes de recuperação em soluções aquosas em três concentrações distintas, com resultados variando de 81,2% a 116,5%. De acordo com as diretrizes da AOAC (2016), os parâmetros de precisão e exatidão obtidos são considerados adequados. O método analítico desenvolvido foi aplicado à extração de cinco amostras distintas de águas superficiais (n=3) coletadas em diferentes bairros da cidade de Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Aplicação do método DPX proposto para determinação de DEs em amostras de águas superficiais.

Amostra	MePa	BFA	EE2	TCS
Água	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)
Superficial				
1	<LOD	<LOD	<LOD	$462 \pm 8,16$
2	<LOD	<LOD	<LOD	$562 \pm 8,21$
3	<LOD	<LOD	$385 \pm 12,49$	$548 \pm 14,23$
4	<LOD	<LOD	$434 \pm 2,30$	<LOD
5	<LOD	<LOD	$334 \pm 10,14$	$241 \pm 8,17$

n = 3

Os compostos TCS e EE2 foram os mais detectados entre os analisados. O TCS esteve presente em quatro das cinco amostras, com as maiores concentrações observadas nas amostras 2 e 3, atingindo $562 \pm 8,21 \mu\text{g L}^{-1}$ e $548 \pm 14,23 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Na amostra 4, contudo, não foi detectado (<LOD). O EE2 foi identificado em três amostras (3, 4 e 5), apresentando concentrações entre $334 \pm 10,14 \mu\text{g L}^{-1}$ (amostra 5) e $434 \pm 2,30 \mu\text{g L}^{-1}$ (amostra 4). Por outro lado, os analitos MePa e BPA não foram detectados em nenhuma das amostras, permanecendo abaixo do limite de detecção (LOD). Os resultados sugerem contaminação nas amostras de águas superficiais analisadas. A ausência de MePa e BPA pode estar relacionada a processos de degradação ou a uma baixa contribuição ambiental. Em contrapartida, as concentrações detectadas de EE2 e TCS reforçam o impacto das atividades humanas na introdução desses compostos nos sistemas aquáticos.

10.3. MÉTRICAS VERDES

A avaliação do caráter ecológico do procedimento analítico aqui proposto foi realizado por meio das métricas AGREE e AGREEprep. Essas ferramentas fornecem informações sobre

a eficiência ecológica do método, permitindo identificar aspectos que podem ser otimizados ou ajustados no sentido de se possível, reduzir seu impacto no meio ambiente e nos analistas Sajid; Plotka-Wasyłka (2022). A métrica AGREE avalia 12 critérios que refletem os 12 princípios da química analítica verde, enquanto a AGREEprep concentra-se na avaliação de 10 critérios na etapa de preparo da amostra em si. Essas métricas levam em consideração diferentes aspectos do procedimento analítico para fornecer o índice verde do procedimento. Os critérios das duas métricas estão descritos abaixo.

- AGREE:

1. Técnicas analíticas diretas devem ser aplicadas para evitar o tratamento de amostras.
2. Tamanho mínimo da amostra e número mínimo de amostras são objetivos.
3. Medições *in situ* devem ser realizadas.
4. A integração de processos analíticos e operações economiza energia e reduz o uso de reagentes.
5. Métodos automatizados e miniaturizados devem ser selecionados.
6. A derivatização deve ser evitada.
7. A geração de um grande volume de resíduos analíticos deve ser evitada e o gerenciamento adequado dos resíduos analíticos deve ser fornecido.
8. Métodos multianalíticos ou multiparâmetros são preferíveis em vez de métodos que usam um analito por vez.
9. O uso de energia deve ser minimizado.
10. Reagentes obtidos de fontes renováveis devem ser preferidos.
11. Os reagentes tóxicos devem ser eliminados ou substituídos.
12. A segurança do operador deve ser aumentada.

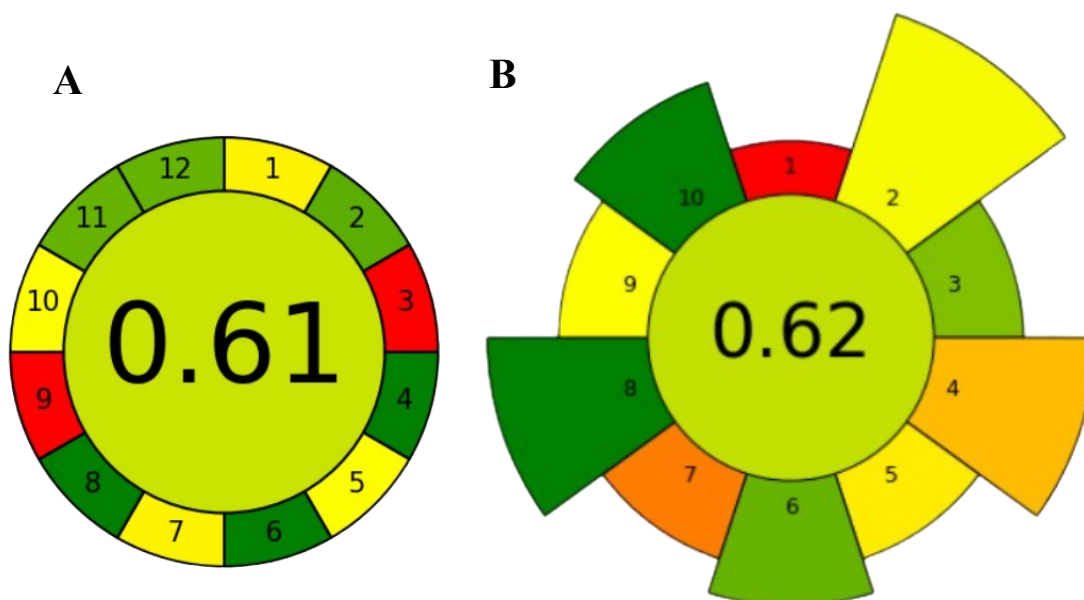
- AGREEprep:

1. Posicionamento da preparação da amostra.
2. Materiais perigosos.
3. Sustentabilidade, renovabilidade e reutilização de materiais.
4. Resíduos.
5. Economia de tamanho da amostra Massa ou volume da amostra.
6. Rendimento da amostra.
7. Integração e automação Etapas de preparação da amostra.
8. Consumo de energia.

9. Configuração de preparação pós-amostra para análise GC e HPLC com detecção não MS, espectroscopia de absorção atômica, eletroforese capilar, etc.
10. Segurança do operador.

Os resultados obtidos a partir da análise da verdura do método DPX são apresentados na Figura 23.

Figura 23. Avaliação do caráter verde do método proposto por DPX na determinação de DEs em água: a) pictograma AGREE e b) pictograma AGREEprep.



Fonte própria.

Os resultados obtidos indicam que o método proposto, envolvendo a DPX seguida por HPLC-DAD, oferece um caráter verde satisfatório. A abordagem demonstrou-se eficiente na redução do consumo de solventes e materiais descartáveis, utilizando ponteiros do tipo blank, que são reutilizáveis e as fases sorventes que são biodegradáveis. Esse processo minimiza a geração de resíduos, pois o material plástico da ponteira não é descartado, sendo reutilizado em várias extrações. Esse resultado ressalta o potencial do método para aplicações ambientalmente responsáveis em análises químicas, em conformidade com os princípios da GAC, tais como preferência por métodos miniaturizados, eliminação de etapas de derivatização e redução da geração de grandes volumes de resíduos analíticos.

Outro aspecto importante a ser considerado é a substituição de materiais adsorventes sintéticos por materiais de origem renovável, como o BC. Essa troca proporciona uma alternativa mais sustentável e ecologicamente responsável em comparação ao uso de fases extratoras sintéticas, por exemplo. O uso de BC, por ser derivado de resíduos de biomassa, alinha-se aos princípios GAC e contribui para a redução do impacto ambiental, reforçando o caráter verde do método. O tempo requerido para o preparo da amostra é outro aspecto relevante. No método proposto, a preparação leva, em média, menos de 3 minutos, o que diminui o tempo total do procedimento analítico e também reduz a exposição do analista. Todos esses aspectos citados contribuíram para pontuação nas métricas AGREE e AGREEprep.

As penalidades que afetaram o índice da métrica AGREE estão relacionadas as medições que devem ocorrer *in situ* (critério 3), ou seja, em vez de ocorrer diretamente no local de coleta, é conduzida no laboratório. A outra penalidade se dá pelo uso da cromatografia líquida como técnica de análise, que resulta em um maior consumo de solventes. Outro fator que contribui para as penalizações é a utilização de acetonitrila na mistura do solvente de dessorção. No entanto, é importante ressaltar que apenas 275 µL desse solvente foram empregados no processo de dessorção, o que ajuda a minimizar a geração de resíduos tóxicos. Por fim, a penalidade na métrica AGREEprep (critério 1) decorre novamente do fato de a amostragem não ser realizada *in situ*, e sim ocorrer em laboratório. No critério 4, a cor está laranja pois há uma geração de resíduos por conta das fases móveis do equipamento cromatográfico. No critério 7 a coloração é mais alaranjada por conta da não automação na análise das amostras, por conta do uso de um injetor manual no cromatógrafo.

10.4. COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS ANALÍTICOS

Os resultados obtidos com o método desenvolvido foram comparados com estudos anteriores disponíveis na literatura, a fim de avaliar a eficiência da técnica proposta para a determinação dos DEs. As principais variáveis da etapa de preparo de amostra foram avaliadas, como técnica de separação, volume do solvente de dessorção, volume de amostra, tempo de extração, tempo de dessorção e o tempo total de preparação por amostra e LOD, foram analisadas e comparadas com outros estudos. Esses estudos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Estudos da literatura de determinação de DEs por outras técnicas de preparo de amostra.

Analitos	Técnica de preparação da amostra	Técnica de separação/detecção	Volume de amostra (mL)	Volume de solvente (µL)	Tempo de dessorção (min)	Tempo de preparo de amostra (min)	LOD (µg L ⁻¹)	Referência
MePa EE2 e outros DEs	HFRLM	HPLC-Fluorescência	1,5	15	45	-	15	Lopes et al. (2018)
BPA e outros DEs	TF-SPME	HPLC-DAD	1,5	300	30	2,8	8,0	Kirschner et al. (2017)
BPA	SPME	HPLC	10	50	30	75,0	10	Pacheco-Fernández et al. (2016)
BPA e outros DEs	TFME	HPLC-DAD	15	400	20	8,3	1,5	Scur et al. (2023)
Triclocarban e outros 4 DEs	TFME	HPLC-DAD	1,5	300	20	2,0	0,8	Morés et al. (2018)
EE2	SPE	LC-MS/MS	20	5 ^b	10	< 40,0	0,1 ^a	Goeury et al. (2022)
EE2 e outros hormônios	mini-SPME	GC-MS	2,0	-	20	< 80,0	0,025	Alimzhanova et al. (2022)
MePa e outros DEs	MEPS	UHPLC-MS/MS	1,5	100	-	-	0,15 ^a	Bocelli et al. (2023)
MePa BPA EE2 TCS	DPX	HPLC	4,0	300	1,0	< 3,0	3,03	Este trabalho

^a ng L⁻¹ ^b mL

Observa-se que técnicas como HFRLM, TF-SPME, SPME, TFME, SPE, mini-SPME, MEPS e DPX são aplicadas para a determinação de diferentes DEs, incluindo MePa, EE2, BPA, triclocarban e hormônios. Os volumes de amostra variam de 1,5 a 20 mL, e o volume de solvente de dessorção utilizado está na faixa de 5 mL a 400 μ L. O tempo de dessorção variou de 10 a 45 minutos, enquanto o tempo de preparo da amostra vai de 2 a 80 minutos. O LOD apresenta uma variação, sendo os menores valores observados para técnicas como SPE (0,1 ng L⁻¹) e mini-SPME (0,025 ng L⁻¹) para análises com a espectrometria de massas, enquanto DPX por HPLC-DAD apresentou um LOD de 3,03 μ g L⁻¹ para os analitos MePa, BPA, EE2 e TCS.

As técnicas mini-SPME e SPE apresentam menor LOD, o que pode indicar maior sensibilidade em comparação ao método da DPX aqui proposto. No entanto, a escolha do HPLC-DAD se deu por ser uma técnica mais acessível e prática para muitos laboratórios de análises. Essa acessibilidade torna o método proposto válido, já que o custo e a manutenção do HPLC são mais acessíveis, fazendo dele uma alternativa viável. Além disso, a técnica DPX se destaca pela rapidez, com tempo de preparo inferior a 3 minutos, o que a torna vantajosa para análises que exigem alta eficiência e menor tempo de processamento.

10.5. CONCLUSÃO PARCIAL

O método analítico de DPX combinado com HPLC-DAD desenvolvido apresenta-se como uma abordagem verde, de fácil manuseio, de baixo custo e eficiente, alinhada aos princípios da GAC, para a determinação de DEs em amostras de água superficial. Os diferenciais do método incluem a proteção ao analista, proporcionando uma baixa exposição a substâncias químicas, a rapidez na execução, com menos de 3 minutos de preparo por amostra, e o uso de ponteiros reutilizáveis, o que reduz a geração de resíduos. A utilização de uma fase extratora de origem biológica, como o biocarvão, é outro aspecto importante, pois além de ser mais sustentável, contribui para a minimização do impacto ambiental do processo. A miniaturização do processo, que resulta na diminuição do volume de reagentes utilizados, também favorece a redução dos custos operacionais e do desperdício de materiais. Essa combinação de características torna o método eficaz e ambientalmente responsável, oferecendo uma solução promissora para o monitoramento de DEs em águas, com alta aplicabilidade em diversas áreas da análise ambiental e de saúde pública.

11 CONCLUSÃO FINAL

Os resultados obtidos nos dois capítulos desta tese revelam dois materiais bioissorventes promissores para a remoção e análise de DEs em soluções aquosas. O primeiro estudo destacou a produção e caracterização de um BC e um NC incorporado com nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), revelando estruturas porosas, relevante área superficial e interações químicas que favorecem a adsorção de DEs, por processos de quimissorção, conforme indicado pelo ajuste aos modelos cinéticos e isotérmicos. Esses materiais demonstraram grande potencial para aplicação em tratamentos de águas residuais e em técnicas de preparação de amostras, reforçando a versatilidade dos materiais bioissorventes.

Por sua vez, o segundo estudo propôs um método de preparo de amostra DPX, uma solução analítica prática e sustentável, alinhada aos princípios da química verde. O método demonstrou eficiência na determinação de DEs por HPLC-DAD, com precisão e rapidez na separação e validação analítica. A miniaturização do processo e o uso reduzido de solventes orgânicos tornam este método relevante para uma ampla aplicação em diversas matrizes aquosas.

Em conjunto, esses resultados ressaltam o avanço no desenvolvimento de materiais bioissorventes e de métodos analíticos, que não só contribuem para a mitigação de CEs em sistemas ambientais, como também apontam para novas possibilidades de aplicação em diferentes campos analíticos. A integração de materiais avançados e metodologias ecológicas sugere um futuro promissor para o aprimoramento da remoção e o monitoramento de DEs.

Por fim, este trabalho aponta para diversas abordagens que podem ampliar a aplicação dos materiais estudados. A utilização da característica magnética do NC pode otimizar a recuperação e reutilização dos adsorventes, tornando o processo mais eficiente e sustentável. A aplicação em larga escala, em sistemas de coluna leito fixo, por exemplo representa uma estratégia promissora para o tratamento contínuo de águas superficiais, contaminadas, aumentando a viabilidade dos materiais em cenários reais. Além disso, a realização de ciclos adicionais de dessorção pode contribuir para a regeneração dos adsorventes, minimizando a geração de resíduos e promovendo a sustentabilidade do processo. Por fim, a aplicação do BC em um maior número de amostras de águas superficiais permitirá uma avaliação mais abrangente da eficácia da técnica, impulsionando o desenvolvimento de soluções eficientes e viáveis para o tratamento de águas contaminadas por DEs.

REFERÊNCIAS

ABDEL MAKSOUD, M. I. A.; ELGARAHY, A. M.; FARRELL, C.; et al. Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. **Coordination Chemistry Reviews**, 15. jan. 2020.

ABUMELHA, H. M.; ALZAHIRANI, S. O.; ALREFAEE, S. H.; et al. Evaluation of tetracycline removal by magnetic metal organic framework from aqueous solutions: Adsorption isotherm, kinetics, thermodynamics, and Box-Behnken design optimization. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 27, n. 5, 2023.

AGUIAR JÚNIOR, C. A. S.; SANTOS, A. L. R. DOS; FARIA, A. M. DE. Disposable pipette extraction using a selective sorbent for carbendazim residues in orange juice. **Food Chemistry**, v. 309, 2020.

ALIMZHANOVA, M.; MAMEDOVA, M.; ASHIMULY, K.; ALIPULY, A.; ADILBEKOV, Y. Miniaturized solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry for determination of endocrine disruptors in drinking water. **Food Chemistry: X**, v. 14, 2022.

DE ALMEIDA, C. A. A.; OLIVEIRA, M. S.; MALLMANN, C. A.; MARTINS, A. F. Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 17192–17201, 2015.

AMUSAT, S. O.; KEBEDE, T. G.; DUBE, S.; NINDI, M. M. Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: A review. **Journal of Water Process Engineering**, 1. jun. 2021.

BABALOLA, J. O.; OLAYIWOLA, F. T.; OLOWOYO, J. O.; et al. Adsorption and desorption kinetics of toxic organic and inorganic ions using an indigenous biomass: *Terminalia ivorensis* seed waste. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 207–220, 2017.

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, 1. jul. 2018.

BERETTA, M.; BRITTO, V.; TAVARES, T. M.; DA SILVA, S. M. T.; PLETSCHE, A. L. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 7, p. 1278–1286, 2014.

BOCELLI, M. D.; MEDINA, D. A. V.; LANÇAS, F. M.; DOS SANTOS-NETO, Á. J. Automated microextraction by packed sorbent of endocrine disruptors in wastewater using a high-throughput robotic platform followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 415, n. 25, p. 6165–6176, 2023.

BORDIN, D. C. M.; ALVES, M. N. R.; DE CAMPOS, E. G.; DE MARTINIS, B. S. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. **Journal of Separation Science**, 1. mar. 2016.

CALDAS, S. S.; ROMBALDI, C.; DE OLIVEIRA ARIAS, J. L.; MARUBE, L. C.; PRIMEL, E. G. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 676–688, 2016.

CAMPANHA, M. B.; AWAN, A. T.; DE SOUSA, D. N. R.; et al. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2015.

CANNAVACCIUOLO, C.; PAGLIARI, S.; CELANO, R.; CAMPONE, L.; RASTRELLI, L. Critical analysis of green extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, and optimization strategies-A review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 1. abr. 2024.

CAON, N. B.; CARDOSO, C. D. S.; FAITA, F. L.; VITALI, L.; PARIZE, A. L. Magnetic solid-phase extraction of triclosan from water using n-octadecyl modified silica-coated magnetic nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 2020.

CARASEK, E.; MORÉS, L.; HUELSMANN, R. D. Disposable pipette extraction: A critical review of concepts, applications, and directions. **Analytica Chimica Acta**, 1. fev. 2022.

DONG, M.; HE, L.; JIANG, M.; et al. Biochar for the Removal of Emerging Pollutants from Aquatic Systems: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 1. fev. 2023.

EGEA-CORBACHO, A.; GUTIÉRREZ RUIZ, S.; QUIROGA ALONSO, J. M. Removal of emerging contaminants from wastewater using nanofiltration for its subsequent reuse: Full-scale pilot plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 514–523, 2019.

ENDO, S.; PFENNIGSDORFF, A.; GOSS, K. U. Salting-out effect in aqueous NaCl solutions: Trends with size and polarity of solute molecules. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 3, p. 1496–1503, 2012.

FANG, Q.; CHEN, B.; LIN, Y.; GUAN, Y. Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 279–288, 2014.

DE FARIAS, M. B.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto organoclay: Experimental design, kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Powder Technology**, v. 395, p. 695–707, 2022.

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

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, 1. jan. 2010.

FROEHNER, S.; PICCIONI, W.; MACHADO, K. S.; AISSE, M. M. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 216, n. 1–4, p. 463–471, 2011.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2013.

GHOLAMI, Z.; FOROUGHI, M.; AHMADI AZQHANDI, M. H. Double ionic liquid reinforced g-CN nanocomposite for an enhanced adsorption of methylparaben: Mechanism, modeling, and optimization. **Chemosphere**, v. 349, 2024.

GOEURY, K.; VO DUY, S.; MUNOZ, G.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. Assessment of automated off-line solid-phase extraction LC-MS/MS to monitor EPA priority endocrine disruptors in tap water, surface water, and wastewater. **Talanta**, v. 241, 2022.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, L. A.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; OCAMPO-PÉREZ, R.; et al. Equilibrium and kinetic modelling of triclosan adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021.

GURAV, R.; BHATIA, S. K.; CHOI, T. R.; et al. Treatment of furazolidone contaminated water using banana pseudostem biochar engineered with facile synthesized magnetic nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 297, 2020.

HE, H.; YANG, S.; GUO, Z.; et al. Efficient removal of 17 α -ethinylestradiol by algae-based red mud catalyst activated persulfate: Removal mechanism and defect of quenching. **Separation and Purification Technology**, v. 342, 2024.

INYANG, M. I.; GAO, B.; YAO, Y.; et al. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 16. fev. 2016. Taylor and Francis Inc.

ISLAM, F.; IMRAN, A.; AFZAAL, M.; et al. Nutritional, functional, and ethno-medical properties of sweet corn cob: a concurrent review. **International Journal of Food Science and Technology**, 1. maio 2023.

ISMANTO, A.; HADIBARATA, T.; KRISTANTI, R. A.; et al. Endocrine disrupting chemicals (EDCs) in environmental matrices: Occurrence, fate, health impact, physio-chemical and bioremediation technology. **Environmental Pollution**, v. 302, 2022.

KABIR, E. R.; RAHMAN, M. S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, 1. jul. 2015.

KIRSCHNER, N.; DIAS, A. N.; BUDZIAK, D.; et al. Novel approach to high-throughput determination of endocrine disruptors using recycled diatomaceous earth as a green sorbent phase for thin-film solid-phase microextraction combined with 96-well plate system. **Analytica Chimica Acta**, v. 996, p. 29–37, 2017.

KUMAR, V.; SHARMA, P.; PASRIJA, R.; et al. Engineered lignocellulosic based biochar to remove endocrine-disrupting chemicals: Assessment of binding mechanism. **Chemosphere**, v. 362, 2024.

LIU, T.; GAO, B.; FANG, J.; WANG, B.; CAO, X. Biochar-supported carbon nanotube and graphene oxide nanocomposites for Pb(II) and Cd(II) removal. **RSC Advances**, v. 6, n. 29, p. 24314–24319, 2016a.

LIU, T.; GAO, B.; FANG, J.; WANG, B.; CAO, X. Biochar-supported carbon nanotube and graphene oxide nanocomposites for Pb(II) and Cd(II) removal. **RSC Advances**, v. 6, n. 29, p. 24314–24319, 2016b.

LOPES, D.; DIAS, A. N.; MERIB, J.; CARASEK, E. Hollow-fiber renewal liquid membrane extraction coupled with 96-well plate system as innovative high-throughput configuration for the determination of endocrine disrupting compounds by high-performance liquid chromatography-fluorescence and diode array detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 1040, p. 33–40, 2018.

MA, H.; LI, J. B.; LIU, W. W.; et al. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 13–20, 2015.

MARTINS, R. O.; CARDOSO, A. T.; BORSATTO, J. V.; LANÇAS, F. M. Advances in green carbon-based biosorbents: From conventional to miniaturized sample preparation strategies. **Talanta**, 1. fev. 2025.

MEDELLÍN-CASTILLO, N. A.; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, L. A.; OCAMPO-PÉREZ, R.; et al. Efficient removal of triclosan from water through activated carbon adsorption and photodegradation processes. **Environmental Research**, v. 246, 2024.

MOREIRA, D. S.; AQUINO, S. F.; AFONSO, R. J. C. F.; SANTOS, E. P. P. C.; DE PÁDUA, V. L. Occurrence of endocrine disrupting compounds in water sources of Belo Horizonte Metropolitan Area, Brazil. **Environmental Technology**, v. 30, n. 10, p. 1041–1049, 2009.

MORÉS, L.; BORGES, G. R.; SAGA KITAMURA, R. O.; et al. Assessment of a natural extraction phase in disposable pipette extraction coupled with the sub-minute determination of 11-nor- Δ^9 -tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid in human urine by fast-GC-FID. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 20, 2021.

MORÉS, L.; DIAS, A. N.; CARASEK, E. Development of a high-throughput method based on thin-film microextraction using a 96-well plate system with a cork coating for the extraction of emerging contaminants in river water samples. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 3, p. 697–703, 2018.

MUKHERJEE, A.; PATRA, B. R.; PODDER, J.; DALAI, A. K. Synthesis of Biochar From Lignocellulosic Biomass for Diverse Industrial Applications and Energy Harvesting: Effects of Pyrolysis Conditions on the Physicochemical Properties of Biochar. **Frontiers in Materials**, 3. jun. 2022.

NAMASIVAYAM, S. K. R.; PRAKASH, P.; BABU, V.; et al. Aquatic biomass cellulose fabrication into cellulose nanocomposite and its application in water purification. **Journal of Cleaner Production**, 10. abr. 2023.

PACHECO-FERNÁNDEZ, I.; NAJAFI, A.; PINO, V.; et al. Utilization of highly robust and selective crosslinked polymeric ionic liquid-based sorbent coatings in direct-immersion solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for determining polar organic pollutants in waters. **Talanta**, v. 158, p. 125–133, 2016.

PADILLA, E. R. D.; NAKASHIMA, G. T.; HANSTED, A. L. S.; et al. Thermogravimetric and FTIR analyzes of corn cob pyrolysis. **Quimica Nova**, v. 42, n. 5, p. 566–569, 2019.

PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE - Analytical GREEnness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020.

PEREIRA-COELHO, M.; DA SILVA HAAS, I. C.; VITALI, L.; DOS SANTOS MADUREIRA, L. A. Dispersive Pipette Extraction and HPLC-DAD for the Determination of Polyphenols in Grape Juice. **Food Analytical Methods**, 2023.

PONNUCHAMY, M.; KAPOOR, A.; JACOB, M. M.; et al. Adsorptive removal of endocrine disruptor bisphenol A from aqueous environment using sugarcane bagasse derived biochar. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2023.

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

REICHERT, G.; MIZUKAWA, A.; ANTONELLI, J.; et al. Determination of Parabens, Triclosan, and Lipid Regulators in a Subtropical Urban River: Effects of Urban Occupation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 3, 2020.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A.; BANDALA, E. R. Biochar-supported nanomaterials for environmental applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 25. out. 2019.

ROY, N.; SINHA, A.; MUKHERJEE, A. Insights into the removal of endocrine disruptor, bisphenol A (BPA) from aqueous solution using Fc-rGO/nZVI nanocomposite system. **Surfaces and Interfaces**, v. 44, 2024.

S. CARDOSO, C.; DA SILVA, M.; SAATKAMP, R. H.; et al. A Novel Nanocomposite Based on (Zea mays) Corn Cob Biochar and Maghemite for the Competitive Adsorption of Endocrine Disruptor Compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2025.

SADAF, S.; BHATTI, H. N. Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 541–553, 2014.

SAI BHARGAVA REDDY, M.; PONNAMMA, D.; SADASIVUNI, K. K.; KUMAR, B.; ABDULLAH, A. M. Carbon dioxide adsorption based on porous materials. **RSC Advances**, 11. mar. 2021.

SAJID, M.; PŁOTKA-WASYLKA, J. Green analytical chemistry metrics: A review. **Talanta**, 1. fev. 2022.

DOS SANTOS CARDOSO, C.; VITALI, L. Chitosan Versus Chitosan-Vanillin Modified: An Evaluation of the Competitive Adsorption of Five Emerging Contaminants. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 5, 2021.

SCOGNAMIGLIO, V.; ANTONACCI, A.; PATROLECCO, L.; et al. Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2016.

SCUR, R.; DAGNONI HUELSMANN, R.; CARASEK, E. Polyamide-coated paper-based sorptive phase applied in high-throughput thin film microextraction designed by 3D printing. **Microchemical Journal**, v. 189, 2023.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, p. 17–36, 2019.

TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, 1. dez. 2018.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

TAN, X. FEI; LIU, Y. GUO; GU, Y. LING; et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. **Bioresource Technology**, 1. jul. 2016.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, 1. abr. 2015.

TAPIA-OROZCO, N.; IBARRA-CABRERA, R.; TECANTE, A.; et al. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1. set. 2016.

VAFAKHAH, S.; BAHROLOLOOM, M. E.; BAZARGANLARI, R.; SAEEDIKHANI, M. Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 356–361, 2014.

WANG, H.; WANG, P.; KASAPIS, S.; TRUONG, T. Optimising corn (*Zea mays*) cob powder as an effective sorbent for diverse gel matrices: exploring particle size and powder concentration effects. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 59, n. 9, p. 6628–6641, 2024.

WANG, M.; WEN, B.; FAN, B.; ZHANG, H. Study on adsorption mechanism of silicate adsorbents with different morphologies and pore structures towards formaldehyde in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 599, 2020.

WANG, P.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; et al. Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 663, n. 1, p. 43–48, 2010.

WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M.; PENA-PEREIRA, F.; PSILLAKIS, E. AGREEprep – Analytical greenness metric for sample preparation. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 1. abr. 2022.

XIANG, L.; HARINDINTWALI, J. D.; WANG, F.; et al. Integrating Biochar, Bacteria, and Plants for Sustainable Remediation of Soils Contaminated with Organic Pollutants. **Environmental Science and Technology**, 6. dez. 2022.

XU, Q.; ZHANG, W.; CHI, Q.; et al. A novel magnetic porous organic cage adsorbent for high-efficient removal of endocrine disrupting chemicals from environmental water. **Chemical Engineering Science**, v. 285, 2024.

YIN, Z.; LIU, Y.; TAN, X.; et al. Adsorption of 17B-estradiol by a novel attapulgite/biochar nanocomposite: Characteristics and influencing factors. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 121, p. 155–164, 2019.

ZHU, S.; WANG, S.; YANG, X.; et al. Green sustainable and highly efficient hematite nanoparticles modified biochar-clay granular composite for Cr(VI) removal and related mechanism. **Journal of Cleaner Production**, v. 276, 2020.