

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**EVELYN KRUGER**

**MICROESFERAS DO BIOSORVENTE QUITOSANA: OBTENÇÃO E  
APLICABILIDADE NA REMOÇÃO DE 17- $\beta$ -ESTRADIOL EM MEIO AQUOSO**

**CAMPO MOURÃO**

**2022**

**EVELYN KRUGER**

**MICROESFERAS DO BIORSORVENTE QUITOSANA: OBTENÇÃO E  
APLICABILIDADE NA REMOÇÃO DE 17- $\beta$ -ESTRADIOL EM MEIO AQUOSO**

**Microspheres of chitosan biosorvet: obtation and applicability for removal of 17- $\beta$ -  
estradiol in aqueous medium**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada  
como requisito para obtenção do título de Licenciada em  
Química do curso de Licenciatura em Química da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rafaele Bonzanini Romero

**CAMPO MOURÃO**

**2022**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**EVELYN KRUGER**

**MICROESFERAS DO BISSORVENTE QUITOSANA: OBTENÇÃO E  
APLICABILIDADE NA REMOÇÃO DE 17- $\beta$ -ESTRADIOL EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada  
como requisito para obtenção do título de Licenciada em  
Química do curso de Licenciatura em Química da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 23/Novembro/2022

---

Rafaelle Bonzanini Romero  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

David Lucas Zegolan Marcondes  
Graduado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

---

Adriano Lopes Romero  
Doutor  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

**CAMPO MOURÃO**

**2022**

Dedico este trabalho à minha orientadora, sem ela este momento não seria possível.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar neste percurso me mantendo sempre firme em minhas escolhas.

Fico eternamente grata ao meu pai, minha mãe e minha avó que me acompanharam nesses anos, tanto no amadurecimento como pessoa quanto no profissional, me deram apoio, carinho, afeto, e chamaram atenção quando necessário.

A minha orientadora Profa. Dra. Rafaelle Bonzanini Romero, por ter me acolhido, me orientado, por estar comigo em todas as etapas, mesmo sabendo de minha rotina, da correria que seria naquele momento. Sem a sua sabedoria, paciência e compreensão eu não teria chegado até aqui e não teria a certeza que eu tenho hoje do caminho que quero seguir, desde as suas aulas até o presente trabalho, cada segundo foi determinante para prosseguir com a caminhada, pois ainda estou só no começo.

Ao meu colega de lab. Isaac que também auxiliou desde o início.

Agradeço ao professor Adriano e ao David por aceitar fazer parte desta etapa. Ao professor Adriano que esteve presente auxiliando sempre que precisávamos, contribuindo sempre com sua sabedoria, ao mais novo Licenciado em Química e Mestrando David, que esteve presente também em vários momentos do percurso.

Professores Cesar, Natalia, Barbara, Paula, Ricardo Sander, Vanessa S., Vanessa J., Patrícia A., não tenho palavras para descrever o quão importante foram nessa trajetória não somente em relação a vida profissional, mas também ao meu crescimento pessoal, embora uns eu não mantenha tanto contato quanto outros, só tenho a agradecer, bem como aos demais professores que contribuíram para minha formação durante esses anos.

Agradeço aos técnicos Moacir, Kassia, Marcelo, Vanessa e Adriele que me acompanham e estão sempre auxiliando desde a época de estágio até o presente momento.

Aos meus amigos em especial João, Vinicius, Gabrieli e Nayane que estavam ao meu lado desde o início do percurso, vários momentos compartilhados juntos que ficarão sempre guardados comigo, agradeço cada segundo que passei com vocês, aprendemos muitas coisas junto uns aos outros. Às amigas que fiz ao longo do curso, Nathalia que está o tempo todo comigo, Amanda, Cindy, Leonildo e Rhuanito. Também ao fotógrafo mais curioso e empolgado que me acompanhou durante este período Daniel, eternamente grata!

Ao Rodrigo e Renan fico grata pelo apoio e compreensão neste momento, pois não fazem ideia do quanto agradeço por tê-los conhecido e conviver mesmo que um pouco com vocês.

E de forma geral agradeço a todos que de alguma maneira contribuíram no processo.

*“Seja impetuoso, um livre-pensador, supere suas  
limitações.”  
Friedrich W. Nietzsche (1844-1900).*

## RESUMO

A presença de poluentes emergentes em recursos hídricos representa uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana. Nos últimos anos, o aumento do consumo de medicamentos tem tornado as substâncias que os constituem como os principais contaminantes de águas residuais. Entre essas substâncias, o 17- $\beta$ -estradiol vem sendo estudado por ser um poluente emergente que em pequenas concentrações, na escala de micro e nanogramas por litro, pode causar alterações fisiológicas tanto em seres humanos quanto em animais, principalmente aqueles que vivem em ambiente aquático. O presente trabalho teve como objetivo estudar a obtenção e aplicabilidade de microesferas do biossorvente quitosana na remoção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso. As microesferas de quitosana foram obtidas utilizando o método de coagulação alcalina e modificadas com glutaraldeído. Os biossorbentes foram caracterizados por Microscopia Óptica (MO), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e foram realizados estudos de cinética de adsorção e equilíbrio. Nesse sentido, para a cinética, foram ajustados os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, enquanto que para equilíbrio foram ajustados às isoterms de Langmuir e Freundlich. A partir das imagens de MO foi possível observar a presença de microesferas, sem a formação de agregados, com diâmetro médio de  $894,8 \pm 65,4 \mu\text{m}$  para as microesferas de quitosana desidratadas. Os resultados de FTIR indicaram existência de grupos funcionais C=O (amida) e a ligação imina (C=N), confirmando a modificação da quitosana com glutaraldeído. Quanto à adsorção, as microesferas de quitosana desidratadas foram capazes de remover 98% do 17- $\beta$ -estradiol, para o equilíbrio ajustou-se o modelo de Langmuir ( $R^2_{adj} = 0,946$ ;  $q_{max} = 242,0 \text{ mg g}^{-1}$ ), sugerindo que a adsorção pode ser reversível e confirmando a possibilidade de regeneração do adsorvente. As microesferas de quitosana, enquanto sistema para remoção de poluentes presentes no meio aquoso, mostraram-se como um bom adsorvente em relação ao hormônio 17- $\beta$ -estradiol. Porém, do ponto de vista da ciência básica, concluímos que outros parâmetros devem ser analisados com o intuito de conhecer melhor o sistema, assim como o mecanismo de ação do mesmo. Do ponto de vista da ciência aplicada, os resultados ora apresentados indicam que o sistema estudado possui potencial de uso para situações reais, nos quais poluentes do tipo hormônios, com estrutura semelhante ao estradiol, sejam contaminantes de recursos hídricos. Ambas as perspectivas apontam para possibilidades da continuação deste trabalho.

Palavras-chave: recursos hídricos; poluentes emergentes; biopolímero; adsorção.



## ABSTRACT

The presence of emerging pollutants in water resources represents a serious threat to the environment and human health. In recent years, the increase in drug consumption has made the substances that constitute them the main contaminants of wastewater. Among these substances, 17- $\beta$ -estradiol has been studied because it is an emerging pollutant that in small concentrations, on the scale of micro and nanograms per liter, can cause physiological changes in both humans and animals, especially those that live in an environment aquatic. The present work aimed to study the obtainment and applicability of chitosan biosorbent microspheres in the removal of 17- $\beta$ -estradiol in aqueous medium. Chitosan microspheres were obtained using the alkaline coagulation method and modified with glutaraldehyde. The biosorbents were characterized by Optical Microscopy (OM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and adsorption kinetics and equilibrium studies were performed. In this sense, for the kinetics, the pseudo-first order and pseudo-second order models were adjusted, while for equilibrium, the Langmuir and Freundlich isotherms were adjusted. From the OM images, it was possible to observe the presence of microspheres, without the formation of aggregates, with a mean diameter of  $894.8 \pm 65.4 \mu\text{m}$  for the dehydrated chitosan microspheres. The FTIR results indicated the existence of functional groups C=O (amide) and the imine bond (C=N), confirming the modification of chitosan with glutaraldehyde. As for adsorption, dehydrated chitosan microspheres were able to remove 98% of 17- $\beta$ -estradiol, for equilibrium the Langmuir model was adjusted ( $R^2_{adj} = 0.946$ ;  $q_{max} = 242.0 \text{ mg g}^{-1}$ ), suggesting that the adsorption can be reversible and confirming the possibility of regeneration of the adsorbent. Chitosan microspheres, as a system for removing pollutants present in the aqueous medium, proved to be a good adsorbent in relation to the hormone 17- $\beta$ -estradiol. However, from the point of view of basic science, we conclude that other parameters must be analyzed in order to better understand the system, as well as its mechanism of action. From the point of view of applied science, the results presented here indicate that the studied system has potential for use in real situations, in which hormone-like pollutants, with structure similar to estradiol, are contaminants of water resources. Both perspectives point to possibilities for the continuation of this work.

Keywords: Water resources; emerging pollutants; biopolymer; adsorption.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1</b>	<b>Contaminação de Recursos Hídricos .....</b>	<b>14</b>
<b>3.2</b>	<b>Poluentes emergentes.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3</b>	<b>Hormônios femininos como desreguladores endócrinos .....</b>	<b>19</b>
<b>3.4</b>	<b>Tratamentos de Recursos Hídricos .....</b>	<b>21</b>
<b>3.5</b>	<b>Adsorção método versátil e eficaz na remoção de poluentes emergentes? ..</b>	<b>25</b>
<b>3.6</b>	<b>Tipos de Adsorventes.....</b>	<b>27</b>
<b>3.7</b>	<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>29</b>
3.7.1	Modelos Cinéticos de Adsorção .....	30
3.7.1.1	Modelo cinético de Ordem geral .....	30
3.7.1.2	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem .....	31
3.7.1.3	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	32
<b>3.8</b>	<b>Isoterma de adsorção.....</b>	<b>32</b>
3.8.1	Isoterma de Langmuir .....	33
3.8.2	Isoterma de Freundlich .....	34
<b>3.9</b>	<b>Quitosana como biossorvente .....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....</b>	<b>39</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2</b>	<b>Obtenção do Biossorvente Quitosana .....</b>	<b>40</b>
4.2.1	Obtenção das microesferas de quitosana .....	40
4.2.2	Modificação das esferas de quitosana.....	41
4.2.3	Caracterização dos Biossorvente Quitosana .....	41
4.2.3.1	Microscopia Óptica.....	41
4.2.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	42
<b>4.3</b>	<b>Experimentos de Adsorção.....</b>	<b>42</b>
4.3.1	Análise da concentração de 17- $\beta$ -estradiol .....	42
4.3.2	Estudo de Adsorção de 17- $\beta$ -estradiol.....	43
4.3.3	Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção .....	43
4.3.4	Estudo de Dessorção do 17- $\beta$ -estradiol .....	44
4.3.5	Cinética de Adsorção de 17- $\beta$ -estradiol.....	44
4.3.6	Isotermas de adsorção de 17- $\beta$ -estradiol.....	44

<b>4.4</b>	<b>Avaliação Estatística dos Parâmetros de Cinética e das Isotermas de Adsorção.....</b>	<b>45</b>
<b>4.5</b>	<b>Aplicação do Adsorvente.....</b>	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos adsorventes .....</b>	<b>47</b>
5.1.1	Microscopia óptica .....	47
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	52
<b>5.2</b>	<b>Estudos de Adsorção.....</b>	<b>54</b>
5.2.1	Análise da concentração de 17- $\beta$ -estradiol .....	54
5.2.2	Estudo de Adsorção do 17- $\beta$ -estradiol.....	58
5.2.3	Dessorção do 17- $\beta$ -estradiol.....	61
5.2.4	Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção .....	62
5.2.5	Modelos de Cinética de Adsorção .....	63
5.2.7	Isoterma de Adsorção .....	66
<b>5.3</b>	<b>Aplicação do Adsorvente.....</b>	<b>68</b>
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos são de extrema importância no que diz respeito à vida como um todo, porém, desde o início das atividades antrópicas no processo de urbanização e crescimento populacional exponencial, a disponibilidade e qualidade desses recursos vem sendo afetada. Com o aumento da poluição pós guerras, águas residuais não tratadas e lançadas na natureza (BAGGIO; QADIR; SMAKHTIN, 2021; AHMED; HAMEED, 2018; GOMINHO, 2010) passaram a ser preocupação quando se refere à fontes pontuais e difusas de poluição. Isso se dá pelo risco que oferece a saúde do ecossistema e ao ser humano (SODRÉ, 2012), devido ao fato de que consumir água não tratada corretamente faz com que vários problemas decorrentes da presença de poluentes comecem a se manifestar.

Entre os vários tipos de poluentes que têm contaminado os recursos hídricos, destacam-se os poluentes/contaminantes emergentes, termo cunhado nas últimas décadas, cuja identificação e quantificação só ser possível por meio de técnicas analíticas e físico-químicas (SOARES; SOUZA, 2020). Alguns poluentes emergentes já conhecidos são de origem por processos industriais, farmacológicos, hospitalares, atividades referentes à agricultura e pecuária intensas (ACAYABA; MONTAGNER; VIDAL, 2017; ARAÚJO, 2021), mas também estão inclusos nessa categoria aqueles excretados diariamente pelo ser humano, animais e plantas, que também podem poluir o meio ambiente.

Alguns dos problemas mais conhecidos causados pela bioacumulação de poluentes oriundos de resíduos fármacos estão associados ao sistema endócrino, este por sua vez é constituído de vários órgãos que fazem parte do ciclo de formação e liberação de hormônios no organismo. Quando passa-se a consumir de forma direta ou indireta hormônios sintetizados fora do organismo, como é caso do 17- $\alpha$ -etinilestradiol, é possível observar a presença de respostas fisiológicas na condição biológica do ambiente, fauna e até mesmo em seres humanos. Isso se dá pelo fato dessas substâncias, assim como até mesmo os hormônios naturais em excesso excretados na natureza, possuírem um grande potencial produzir efeitos adversos mesmo que em baixa concentração, tal como micro ou nanogramas por litro (BILA; DEZOTTI, 2007; VIALI, 2014; LIMA *et al.*, 2017; SOUZA, 2019).

No caso dos seres humanos, alterações no sistema reprodutivo já foram observadas por meio de efeitos agonistas e antagonistas de desregulares endócrinos, que podem tanto substituir o hormônio natural no receptor quanto bloquear este (BILA; DEZOTTI, 2007; CAIS, 2016; SOUZA, 2019). Entre os efeitos observados para nossa espécie pode-se citar a antecipação da puberdade em meninas e ginecomastia em meninos (CHAVES, 2016). Em

animais a feminilização de peixes machos (BILA; DEZOTTI, 2007; CUNHA *et al.*, 2016; SANTOS, 2019).

Devido a necessidade de remoção de poluentes presentes no meio aquático, vários estudos visando o desenvolvimento de adsorventes vêm sendo realizados nas últimas décadas. Entre os vários tipos de materiais utilizados para produção de adsorventes destaca-se os biossorventes, que têm sido estudados, principalmente, para remoção de corantes em indústrias têxteis e de resíduos farmacológicos (FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010; AMARANTE; GARCIA; BARBOSA, 2016; CARDOSO, 2019), até mesmo remoção de sais de metais pesados, tal como de  $\text{Cu}^{2+}$  (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

A natureza produz muitas substâncias, em grande quantidade, com potencial de serem utilizadas como biossorventes, tal fato chama a atenção devido ao baixo custo e pela possibilidade de produção de materiais com aplicabilidade para remoção de poluentes, tais como os emergentes, de recursos hídricos poluídos (BONILHA, 2019). Alguns exemplos de biossorventes são aqueles provenientes de biomassa (fungos, leveduras, bactérias e algas), turfa, quitina/quitosana, polissacarídeos e seus derivados (celulose, amido, ciclodextrinas e alginatos) (CRINI *et al.*, 2019), tendo também como vantagem ser biopolímeros biodegradáveis (ARAÚJO *et al.*, 2021).

Entre os materiais citados anteriormente, no presente trabalho optamos pelo uso da quitosana, um biopolímero oriundo de crustáceos (camarões e carangueijos), insetos e fungos (PANIC *et al.*, 2013). Esse biopolímero é empregado em várias áreas, tais como em indústrias farmacêutica e de cosméticos, como membranas poliméricas e biomateriais (ARAÚJO *et al.*, 2021). Segundo Panic *et al.* (2013), a quitosana é utilizada também na agricultura e nas indústrias alimentícias, de higiene pessoal, de produtos biomédicos, de fibras têxteis, de tecnologia de papel bem como no tratamento de águas residuais.

Muitos resíduos agroindustriais são, ainda hoje, considerados problemáticos, principalmente no que se refere à questões ambientais. Esses resíduos podem contribuir, por exemplo, para o desenvolvimento de novos produtos inovativos, tais como adsorventes para poluentes. Além de seu baixo custo, estão disponíveis em grande quantidade e são ambientalmente amigáveis. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a obtenção e aplicabilidade de microesferas do biossorvente quitosana na remoção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar a obtenção e aplicabilidade de microesferas do bioissorvente quitosana na remoção do poluente emergente 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso.

### 2.2 Objetivos Específicos

Estudar as condições para obtenção de microesferas do bioissorvente quitosana.

Caracterizar os bioissorventes produzidos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e microscopia óptica (OM).

Avaliar, por espectroscopia UV-Vis, a capacidade de adsorção dos bioissorventes preparados na remoção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso.

Determinar a cinética de adsorção e dessorção de 17- $\beta$ -estradiol no bioissorvente que obtiver melhores resultados de capacidade de adsorção.

Determinar as isotermas de adsorção de 17- $\beta$ -estradiol utilizando o melhor bioissorventes obtiveram melhores resultados de capacidade de adsorção.

Testar a aplicabilidade do bioissorvente quitosana para remoção de 17- $\beta$ -estradiol presente em meio aquoso.

### 3 REVISÃO TEÓRICA

Nesta seção apresentamos aspectos teóricos utilizados para o delineamento e desenvolvimento da presente pesquisa.

#### 3.1 Contaminação de Recursos Hídricos

O surgimento da civilização desde os tempos primórdios, não só afetou as paisagens naturais com a presença de elementos culturais no que se refere à estética, mas também em termos de disponibilidade de recursos hídricos e a qualidade destes devido às atividades antrópicas nos processos de urbanização (HADDAD; MAGALÃES JÚNIOR, 2010; SODRÉ, 2012).

Um estudo de estimativa de disponibilidade de recursos hídricos para 2050, realizado em 2021, indica que a reutilização de águas residuais deve aumentar em 51% em relação ao nível atual. O estudo também relata que um dos motivos se dá pelo fato de que nem 40% do efluente lançado no meio ambiente passa por algum tipo de tratamento, conseqüentemente gera grandes impactos na para saúde humana e meio ambiente (BAGGIO; QADIR; SMAKHTIN, 2021).

Para Baggio, Qadir e Smakhtin (2021, p. 6) países com índice atual de recursos hídricos renováveis anuais maior que 1700 m<sup>3</sup>/ano “provavelmente se tornarão escassos de água até 2050 devido apenas ao crescimento populacional e às exigências ambientais”. Estima-se que 87 países vivenciarão essa projeção (BAGGIO; QADIR; SMAKHTIN, 2021). Tal alerta aponta que se não houver prudência em relação à utilização de recursos, tratamento de efluente e esgotos adequados e reutilização da água de chuvas e até mesmo atividades domésticas, a tendência é a escassez desse recurso tão necessário para a geração atual e futura.

No Brasil, apesar da significativa disponibilidade hídrica, a distribuição das demandas no território nacional não está alinhada com a oferta, ou seja, existe alta concentração de demanda em locais onde a oferta não é equivalente. Há alguns anos, a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) publicou nos relatórios “Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil”, informações referentes à disponibilidade de recursos hídricos, sejam eles superficiais ou subterrâneos.

Segundo os relatórios da ANA, apesar de o Brasil possuir 13% da água doce disponível do planeta, a distribuição é desigual. Cerca de 80% de sua água doce disponível está concentrada na região hidrográfica amazônica, onde está o menor contingente populacional - pouco mais de 5% da população brasileira - e a menor demanda, enquanto nas

regiões hidrográficas banhadas pelo Oceano Atlântico, que concentram 45,5% da população do País, estão disponíveis apenas 2,7% dos recursos hídricos (ANA, 2022).

Para avaliar a disponibilidade e a demanda de recursos hídricos, a ANA utiliza o conceito de disponibilidade hídrica superficial. Esse balanço hídrico determina a relação entre a oferta de água superficial e a demanda por essa água em diversas atividades humanas, sendo o principal dispositivo de orientação das atividades de gestão dos recursos hídricos (ANA, 2022).

Na Figura 1 é possível ver a disponibilidade de recursos hídricos superficiais no país, no Paraná essa disponibilidade é grande, com 9240 m<sup>3</sup>/s (estimativa realizada em fevereiro de 2022).

**Figura 1 - Disponibilidade hídrica superficial no Brasil, com destaque para informações do Paraná**

■ Intermitente ■ até 1m<sup>3</sup>/s ■ de 1 a 10m<sup>3</sup>/s ■ de 10 a 100m<sup>3</sup>/s ■ de 100 a 500m<sup>3</sup>/s ■ acima de 500m<sup>3</sup>/s

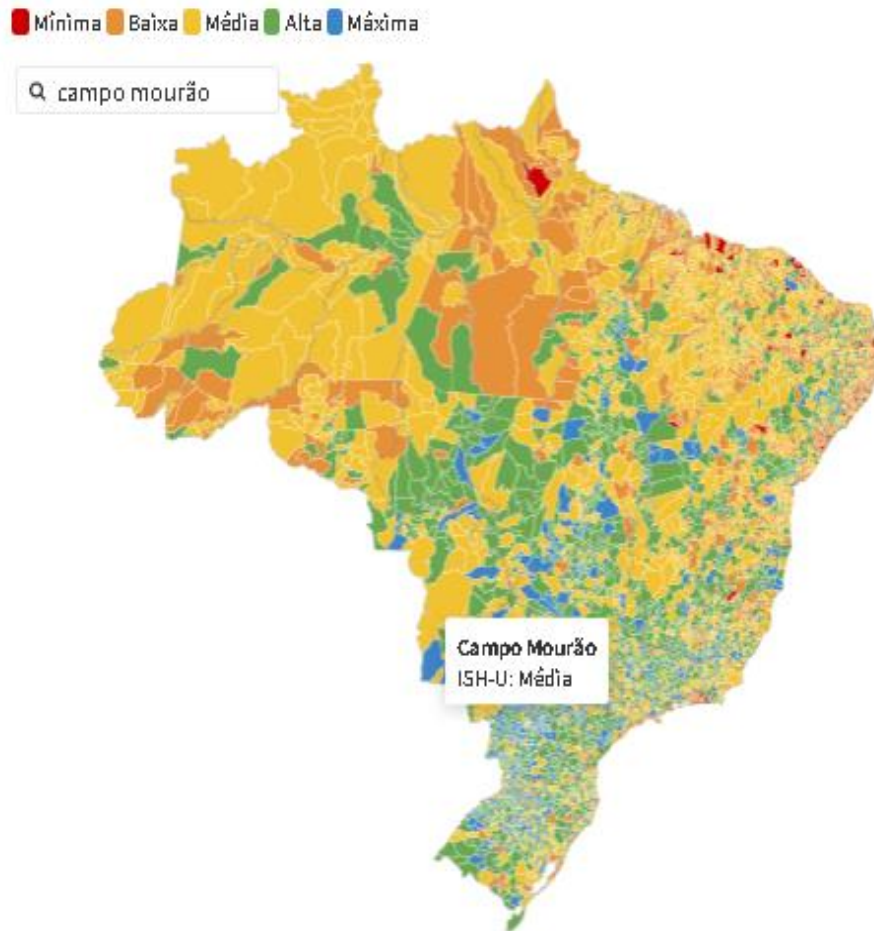


Fonte: ANA (2022), online.

Esse recurso disponibilizado pela ANA permite buscar informações sobre a segurança hídrica de cada município. Em Campo Mourão o nível de segurança hídrica em novembro de 2021, foi considerado médio (Figura 2).



**Figura 2 - Nível de seguridade hídrica em Campo Mourão em novembro de 2021**



**Fonte: ANA (2022), online.**

É importante destacar que nem toda água que compõe a disponibilidade hídrica é utilizada para consumo. Tendo em vista garantir o uso múltiplo das águas, no processo de gestão são previstos limitadores percentuais e absolutos do consumo ou retirada dessas quantidades de referência para viabilizar usos não consuntivos como geração de energia, recreação, manutenção de comunidades aquáticas, entre outros.

Dentre os parâmetros básicos analisados para que a água seja considerada de qualidade para atividades humanas estão: pH, temperatura, oxigênio dissolvido (OD), turbidez e condutividade elétrica (ANA, 2021). Ainda há o monitoramento de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), parâmetro que está relacionado ao consumo de oxigênio por microrganismos em processos de degradação de matéria orgânica. Tal parâmetro é importante, ao considerar que o Brasil conta com um sistema de saneamento básico pouco estruturado, no qual grandes concentrações de matéria orgânica são encontradas principalmente em regiões urbanas, o que pode acarretar em processos de eutrofização das águas que percorrem essas regiões (ANA, 2021).

Como se pode notar a água é considerada uma “peça-chave” que mantém a sociedade, portanto, demanda responsabilidade ambiental, cultural e econômica para manutenção deste recurso natural limitado, como prevê o Art. 1º da Lei das Águas, nº 9.433/97 de (BRASIL, 1997). Esse recurso é essencial para a subsistência de seres humanos, de animais e vegetações, assim como serviços que utilizam deste bem para manutenção e abastecimento de cidades em diversos setores como alimentício, elétrico e saúde (CAIS, 2016).

Com o aumento da demanda para abastecimento e destino dos recursos hídricos, a contaminação por diversos tipos de poluentes tornou-se um problema desde o período pós Segunda Guerra Mundial. A partir desse período observa-se um aumento na poluição das águas por resíduos oriundos de residências, bem como resíduos industriais não tratados antes de ser lançados de volta na natureza (GOMINHO, 2010; BAGGIO; QADIR; SMAKHTIN, 2021). Sendo assim, esses tipos de resíduos são considerados fontes pontuais de poluição, o que implica na possibilidade de diagnose e ações corretivas para regredir ou até mesmo extinguir o problema (SODRÉ, 2012). Já no caso das fontes difusas de poluição, segundo o autor:

Ao contrário das fontes pontuais, as fontes difusas de poluição, também denominadas não-pontuais, são aquelas cuja origem não pode ser facilmente identificada. Cargas difusas, originadas em extensas áreas, podem ser transportadas de inúmeras maneiras até atingir o corpo aquático receptor. Entretanto, na maioria das vezes, não é possível monitorar os agentes poluentes a partir do ponto de origem, pois a fonte exata da descarga e os meios de difusão do poluente são extremamente difíceis de identificar. Geralmente, a poluição difusa surge a partir de operações consecutivas sobre extensas áreas, ao contrário das atividades pontuais que tipicamente caracterizam-se por operações repetitivas concentradas sobre pequenas áreas (SODRÉ, 2012, p. 10).

Alguns exemplos de fontes difusas de poluição são geradas “por metais pesados, pesticidas e nutrientes, poluição causada principalmente pela agricultura intensiva” (GOMINHO, 2010, p. 24).

Diante do exposto pode se dizer que mesmo que haja sistemas de saneamento básico, portarias de enquadramento e potabilidade para água e seu destino (ANA, 2021), esses não contemplam os poluentes classificados como emergentes, que não são facilmente tratáveis e não existe regulamentação sobre seu monitoramento e remoção do meio aquoso (SOARES; SOUZA, 2020).

### 3.2 Poluentes emergentes

“Poluentes emergentes” ou “contaminantes emergentes” ou ainda “micropoluentes” podem ser definidos como compostos que não são atualmente cobertos pelos regulamentos de água existentes, mas, são considerados uma ameaça ao meio ambiente e para a saúde humana. A presença desses compostos ocorre, geralmente, em uma faixa de concentração muito baixa, normalmente em micro e nanogramas por litro (AHMED; HAMEED, 2018).

Esses poluentes presentes no meio ambiente em pequenas concentrações são denominados “emergentes” pelo fato de exigirem tecnologias de alto nível de complexidade e sensibilidade para sua quantificação (ARAÚJO, 2021; SOARES; SOUZA, 2020).

Embora a poluição por poluentes emergentes possa ser de origem natural, a principal fonte de introdução ambiental desses compostos é o lançamento de efluentes em corpos hídricos. Apesar disso, apenas há algumas décadas esses compostos despertaram interesse de cientistas, estudos visando removê-los do meio ambiente são ainda mais recentes (RIBAS, 2021). Assim, a aplicação de diferentes tecnologias para remoção de micropoluentes durante o tratamento de efluentes aparece como ferramenta essencial para reduzir a contaminação ambiental e conseqüentemente reduzir os efeitos adversos à vida aquática e à saúde humana.

Acayaba, Montagner e Vidal (2017) reportaram que em 58 trabalhos publicados no período de 1997 e 2016, sobre contaminantes emergentes, os primeiros indícios de pesquisa relacionadas a este tema foi no ano de 1995, com o objetivo de determinar: (i) alguns pesticidas da classe de triazinas em córregos; (ii) de determinar 60 tipos de pesticidas em uma lagoa (ACAYABA; MONTAGNER; VIDAL, 2017).

Os poluentes emergentes podem ser oriundos de processos industriais, farmacológicos, hospitalares, atividades referentes à agricultura e pecuária intensas, águas residuais de atividades domésticas utilizando produtos de limpeza, entre outros (ACAYABA; MONTAGNER; VIDAL, 2017; ARAÚJO, 2021). Além disso, os poluentes emergentes podem ser:

[...] hormônio, alquilfenóis e seus derivados, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, pesticidas; subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas [...]; retardantes de chama bromados; compostos perfluorados; siloxanos; benzotriazóis; ácidos naftênicos; percloratos; dioxinas; nanomateriais; líquidos iônicos e microplásticos. Além desses, alguns microorganismos e toxinas de algas [...]. (ACAYABA; MONTAGNER; VIDAL, 2017, p. 1094 apud KIMURA; RICHARDSON, 2016).

Como é possível notar há um grande espectro de compostos classificados como poluentes emergentes. Devido a inexistência de legislação acerca desse tipo de poluente, não

há tratamentos convencionais no Brasil visando sua remoção, apesar desses compostos afetarem direta ou indiretamente a saúde do ser humano, assim como das demais formas de vida existente no ambiente (ACAYABA; MONTAGNER; VIDAL, 2017).

Entre os poluentes emergentes, os mais estudados são os denominados de desreguladores endócrinos (ACAYABA; MONTAGNER; VIDAL, 2017; ARAÚJO, 2021), pois podem ocasionar uma série de mudanças em organismos vivos, alteram biologicamente a condição do indivíduo, da fauna ou flora por meio de respostas fisiológicas (LIMA *et al.*, 2017). Uma pequena parte dos desreguladores endócrinos conhecidos possuem limites de tolerância presentes na Resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2011). Mas, como dito anteriormente, não englobam todos os compostos responsáveis pela contaminação de recursos hídricos e danos à saúde do ser humano, animais e microrganismos que ali habitam.

Em relação aos efeitos de substâncias desreguladores endócrinos em animais que habitam o meio aquático ou que se alimentam dele:

Alguns efeitos citados na literatura, tais como diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associados à exposição de espécies de animais aos desreguladores endócrinos (BILA; DEZOTTI, 2007, p. 652).

Já em seres humanos, os desreguladores endócrinos podem causar respostas negativas no desenvolvimento cerebral de crianças fazendo com que desenvolvam déficits psicossociais (MODOVNIK, *et al.*, 2011); podem ser responsáveis também por doenças como diabetes, obesidade e doenças cardiovasculares (PONTELLI; NUNES; OLIVEIRA, 2016); síndrome do ovário policístico e problemas de infertilidade (RUTKOWSKA; DIAMANTI-KANDARAKIS, 2016); incidência de câncer de mama, próstata, tireoide e testículo (BILA; DEZOTTI, 2007; BENEDITTI *et al.*, 2017), redução de espermatozoides e incidência de endometriose (BILA; DEZOTTI, 2007).

### **3.3 Hormônios femininos como desreguladores endócrinos**

Uma das principais fontes de desreguladores endócrinos presentes no meio ambiente é oriunda do consumo de hormônios femininos. Essas substâncias podem ser classificadas de acordo com o seu mecanismo de ação no organismo como:

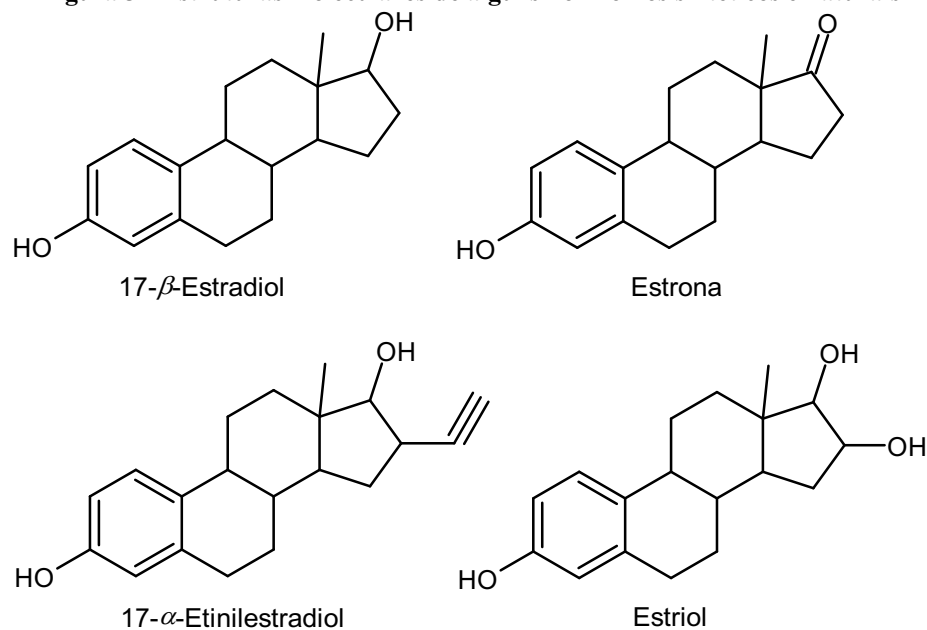
Agonistas: imitam os efeitos dos hormônios naturais, ocupando os receptores hormonais; – Antagonistas: bloqueiam os receptores hormonais naturais; – Estimuladores: estimulam a formação de receptores hormonais nas células; –

Depletors hormonais: aceleram a degradação e eliminação dos hormônios naturais;  
 – Inibidores enzimáticos: interferem com as enzimas que metabolizam os hormônios naturais;  
 – Destruidores hormonais: reagem direto ou indiretamente, com um hormônio natural, modificando a sua estrutura ou influenciando o ritmo da síntese de hormônios naturais (SOUZA, p. 21, 2019).

Os estrógenos são classificados como agonistas ou antagonistas (BILA; DEZOTTI, 2007; SOUZA, 2019), são excretados frequentemente pelos organismos vivos, e possuem alto potencial de causar efeitos adversos mesmos em concentrações na escala de micro ou nanogramas por litro (BILA; DEZOTTI, 2007; VIALI, 2014; SOUZA, 2019).

Esses hormônios presentes no corpo da mulher, sintetizados a partir do colesterol de forma natural ou derivado do mesmo (OLIVEIRA, 2020), quando excretados e misturados aos efluentes aquáticos não são eliminados facilmente pelos tratamentos convencionais. As estruturas moleculares dos estrógenos mais conhecidos são apresentadas na Figura 3: (i) podem ser naturais como a estrona, 17- $\beta$ -estradiol e o estriol ou; (ii) derivados sintéticos utilizados como tratamento farmacológico, como é o caso do 17- $\alpha$ -etinilestradiol usado em contraceptivos (BILA; DEZOTTI, 2007; VIALI, 2014; SOUZA, 2019).

**Figura 3 - Estruturas moleculares de alguns hormônios sintéticos e naturais**



**Fonte: Autoria Própria (2022)**

No caso da estrona a excreção diária de uma mulher é de 8,0  $\mu\text{g}$  no período menstrual, 600  $\mu\text{g}$  no período gestacional e 4,0  $\mu\text{g}$  na menopausa; para o 17- $\beta$ -estradiol 4,8  $\mu\text{g}$  no período menstrual, 6000  $\mu\text{g}$  no período gestacional e 1,0  $\mu\text{g}$  na menopausa; e por último para o estriol 3,5  $\mu\text{g}$  no período menstrual, 259  $\mu\text{g}$  no período gestacional e 2,5  $\mu\text{g}$  na menopausa (VIALI, 2014). No caso do 17- $\alpha$ -etinilestradiol por se tratar de um hormônio

sintético, quando ingerido, 40% deste é excretado na urina e 60% nas fezes em forma de sulfatos e glicuronídeos (CUNHA, 2014; CUNHA *et al.*, 2016).

A incidência de estrógenos em ambientes aquáticos foi associada em diversos estudos principalmente a “feminização” de peixes machos (BILA; DEZOTTI, 2007), isso devido à produção de um nutriente lipídico-proteico (vitelogenina). Esse nutriente, que normalmente é encontrado em fêmeas, tem sido produzido por machos em ambientes aquáticos onde a concentração de 17- $\alpha$ -etinilestradiol é maior que 1 ng L<sup>-1</sup> (CUNHA *et al.*, 2016; SANTOS, 2019). Em relação à saúde humana, alguns dos distúrbios endócrinos associados à estrógenos são a antecipação da puberdade em meninas e ginecomastia em meninos (CHAVES, 2016).

Mesmo que os hormônios estrógenos, tanto os de origem natural quanto de sintética, tenham meia vida consideravelmente curta quando comparado a outros compostos orgânicos, os frequentes lançamentos destes fazem com que sua permanência em ambientes aquáticos se torne constante (CHAVES, 2016; CUNHA *et al.*, 2016). Outro fator importante relacionado à presença dos hormônios em ambientes aquáticos é a solubilidade, que pode ser afetada pela matéria orgânica dissolvida no corpo d’água. Desta forma, ainda que a solubilidade em água dos hormônios seja baixa (estrona, 17- $\beta$ -estradiol e estriol possuem solubilidade de 13 mgL<sup>-1</sup>; 17- $\alpha$ -etinilestradiol possui solubilidade de 4,8 mgL<sup>-1</sup>) a concentração destes no meio aquático natural pode ser maior do que esses valores de referência (CHAVES, 2016; SILVA; MARQUES; GARCIA, 2019).

### 3.4 Tratamentos de Recursos Hídricos

Os processos convencionais de tratamento de água para abastecimento humano envolvem vários processos: captação, pré-desinfecção, coagulação, floculação, decantação, desinfecção, fluoretação, correção de acidez, filtração e somente depois desse processo a água tratada é envazada, reservada e distribuída para população (FRANCISCO; POHLMANN; FERREIRA, 2011).

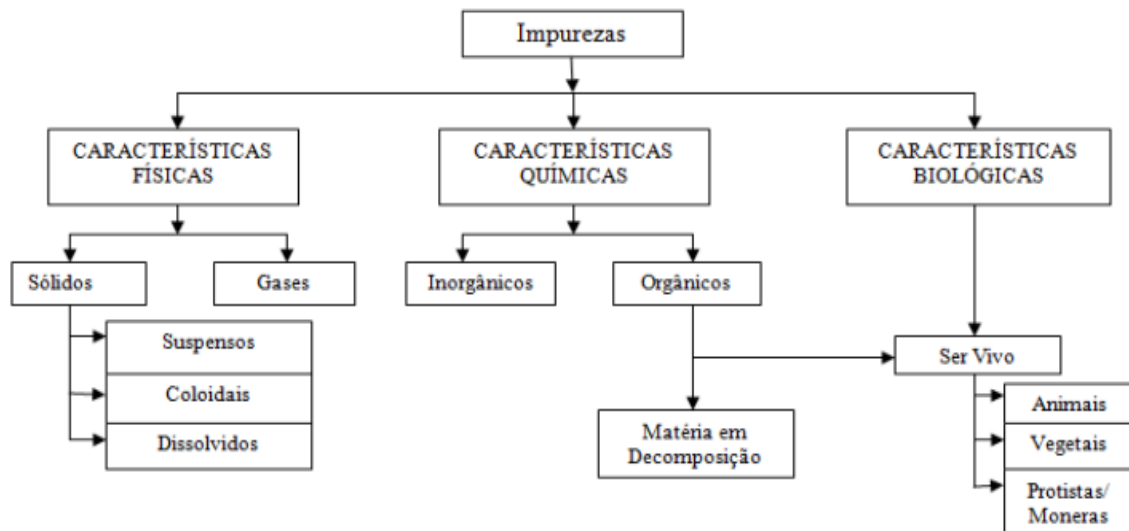
As impurezas presentes em recursos hídricos podem ser classificadas em impurezas químicas, físicas e biológicas, que podem ser subdivididas de acordo com suas características, tal como indicado no esquema apresentado na Figura 4.

Os tratamentos convencionais envolvem etapas sequenciais de tratamentos complementares (FRANCISCO; POHLMANN; FERREIRA, 2011). Porém, devido ao amplo espectro de poluentes emergentes presentes no meio aquático os tratamentos não dão conta de

remover todos, que são negligenciados em análises de água tratadas uma vez que são complexos de identificar e quantificar.

Em relação aos tratamentos de esgoto e de efluente, os métodos convencionais utilizados, principalmente no que diz respeito à remoção de DBO, que está relacionada à concentração de matéria orgânica, são: Lagoa facultativa; Lagoa anaeróbia-lagoa facultativa; Lagoa aerada facultativa; Lagoa aerada de mistura completa-lagoa de decantação; Lodos ativados convencionais; Aeração prolongada; Filtro biológico (baixa carga); Filtro biológico (alta carga); Biodisco; Reator anaeróbio de manta de lodo; Fossa séptica-filtro anaeróbio; Infiltração lenta no solo; Escoamento superficial no solo (VON SPERLING, 1996).

**Figura 4 - Classificações de impurezas presentes na água**



**Fonte: Francisco, Pohlmann e Ferreira (2011, p. 3)**

Entre os métodos citados anteriormente, Chaves (2016) destaca o lodo ativado, devido ao baixo custo e manutenção, sendo passível de melhorias em relação ao tratamento convencional com este adsorvente. Entre as melhorias possíveis estão: a inserção de bioreatores de membranas, que permite a microfiltração para remoção de bactérias, cistos e oocistos; nanofiltração e osmose reversa para remoção de partículas entre 0,001-0,01  $\mu\text{m}$ ; e ainda a ultrafiltração para remoção de partículas maiores advindos de moléculas grandes, bactérias e vírus na escala de 0,01-0,1  $\mu\text{m}$  (CHAVES, 2016).

A literatura apresenta também, segundo Chaves (2016), uma gama de trabalhos sobre aplicação de processos de oxidativos avançados, que consistem em tornar algumas espécies extremamente reativas e que não tem potencial de oxidação seletivo como é o caso das hidroxilas. Dentre esses processos estão: a reação do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e radiação UV ou visível com auxílio de catalisador; a ativação de hidroxilas partindo do

oxigênio do dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$  por irradiação UV; ozonização partindo do  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$  para geração de hidroxilas em meio alcalino; processo Fenton partindo do  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$  e foto-Fenton com utilização de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  e UV. Porém, embora os processos de oxidativos avançados sejam eficientes para remoção de compostos considerados nocivos, acabavam gerando compostos ainda mais tóxicos do que aqueles estudados (CHAVES, 2016).

Outro tipo de tratamento utilizado em testes com alguns desreguladores endócrinos consiste no uso do carvão ativado e carvão ativado granular. Porém, embora houvesse resposta positiva em relação à adsorção do 17- $\alpha$ -etinilestradiol, a meia vida do carvão ativado granular é curta, inviabilizando o uso da técnica em larga escala (CHAVES, 2016). Contudo, segundo Crini *et al.* (2019), o carvão ativado é, ainda hoje, um dos métodos mais utilizados, devido a sua capacidade de adsorção e redução de grandes cargas de matéria orgânica. Além disso, os carvões ativados possuem amplo espectro associado a eliminação de poluentes artificiais, como pesticidas, derivados aromáticos e fenólicos, tais como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e policlorobifenilos.

Entre as tecnologias avançadas para a remoção de poluentes emergentes, as baseadas em processos de adsorção podem ser consideradas promissoras, uma vez que o método de adsorção apresenta algumas vantagens, tais como, fácil operação, baixo custo, baixo consumo de energia, alta eficiência, mínima produção de lodo e sem risco de subprodutos tóxicos. Devido a essas vantagens e dos bons resultados na remoção de fármacos, muitas pesquisas têm explorado o processo de adsorção (AHMED; HAMEED, 2018).

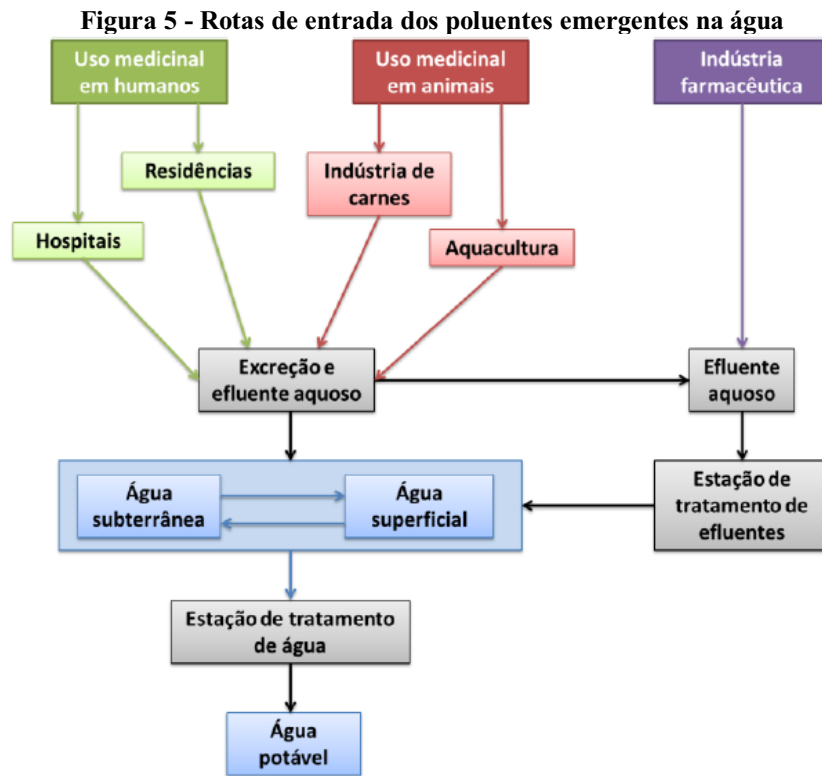
A principal forma de entrada dos poluentes emergentes no meio ambiente é via excreção pela urina e fezes. As outras formas incluem o suor (que libera os poluentes aplicados na pele ou os que foram excretados pela pele), a disposição inapropriada de produtos não utilizados ou parcialmente utilizados, efluentes de fábricas de medicamentos e efluentes de hospitais. Os poluentes emergentes utilizados na medicina veterinária são excretados no solo ou diretamente em águas superficiais sem passar por uma estação de tratamento de efluentes, o que torna mais difícil seu controle. Na pecuária intensiva, os poluentes emergentes entram diretamente no meio ambiente por meio da aplicação de estrume e purina como fertilizantes. Substâncias químicas utilizadas na piscicultura são diretamente liberadas na água superficial e contribuem como agentes poluidores do meio aquático (SAUCIER, 2017).

As diferentes rotas possíveis através das quais os poluentes emergentes entram em contato com a água estão apresentadas na Figura 5.

Após a sua liberação no sistema de esgoto, os poluentes passam pelas estações de



tratamento de efluentes. Como não são completamente removidos, entram na rede de distribuição de água, onde uma grande variedade desses compostos e seus metabólitos tem sido detectada, produzindo uma complexa mistura de compostos que pode ter efeitos sinérgicos. Muitos desses compostos metabólitos são mais bioativos do que seu precursor (SAUCIER, 2017).



Fonte: Saucier (2017, p. 9)

De acordo com as normas vigentes, o lançamento de quaisquer resíduos só poderá acontecer desde que atendam às condições dispostas em legislação. Para que as indústrias possam atender as normas estabelecidas pelas leis ambientais e minimizar os impactos gerados aos ecossistemas, vários métodos de tratamento de efluentes podem ser empregados. Um método versátil e eficaz na remoção de metais pesados, corantes e poluentes emergentes envolve o uso do processo de adsorção (MARTINS, 2015).

Os adsorventes mais utilizados para remoção de compostos orgânicos e íons metálicos são de alto custo e/ou de natureza impactante com relação ao meio ambiente. Desta forma, a busca por novos materiais alternativos de baixo custo, de fonte renovável, de fácil manuseio, de alta eficiência e menor impacto ambiental quando descartados são extremamente almejados (MARTINS, 2015).

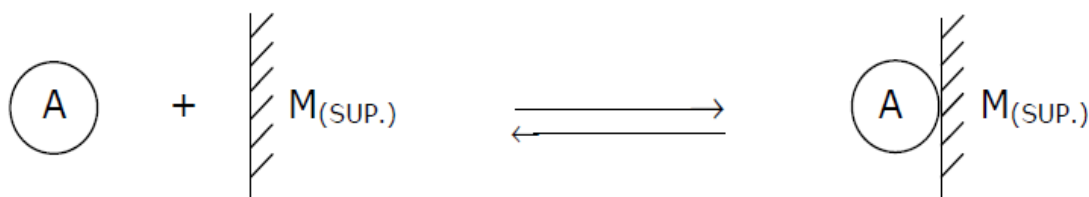
### 3.5 Adsorção método versátil e eficaz na remoção de poluentes emergentes?

Na busca do melhor tratamento para remoção de poluentes emergentes presentes em efluentes aquosos diversos métodos têm sido estudados, tais como biodegradação (ZHOU *et al.*, 2017), eletrocoagulação (NARIYAN *et al.*, 2017), ozonização (GOMES *et al.*, 2017), membrana de ultrafiltração (SHENG *et al.*, 2016) e adsorção (MARQUES *et al.*, 2017). Dentre esses métodos, adsorção é um dos métodos mais promissores por causa da sua simplicidade, eficiência e economia (BHADRA *et al.*, 2016; MORO *et al.*, 2017) e por não gerar produtos de degradação tóxicos.

O processo de adsorção, como definido pela IUPAC, consiste no “aumento da concentração de uma substância dissolvida na interface de um condensado e uma fase líquida (ou gasosa) devido à operação de forças de superfície”. Após esse processo, o efluente tratado pode ser liberado nos corpos receptores ou utilizado em algum processo industrial. Os adsorventes também podem ser regenerados e reutilizados.

O mecanismo de adsorção, segundo Adamson e Gast (1997), envolve um processo de equilíbrio entre duas fases, na qual a superfície onde ocorre a adsorção chama-se adsorvente e a substância que é adsorvida é denominada adsorvato. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância (adsorvato) sobre a superfície do adsorvente é o que caracteriza o processo de adsorção. Esse processo é representado na Figura 6.

**Figura 6 - Representação esquemática do processo da adsorção, onde A representa o adsorvato e  $M_{(SUP.)}$  representa o adsorvente**



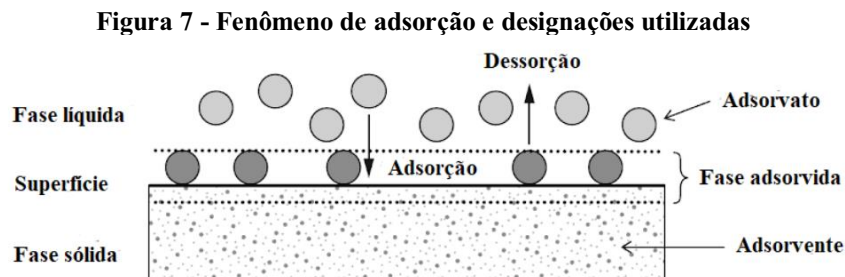
Fonte: Chaves (2009, p. 6)

De forma similar, Artioli (2008, p. 60) define adsorção como “o processo quando uma molécula ou íon, chamado de adsorvato, a qual está presente em uma fase líquida ou gasosa, adere-se à uma fase sólida [...], chamada de adsorvente”. O processo inverso à adsorção, a dessorção, pode ser alcançado através do controle das propriedades da fase líquida, como pH, temperatura e concentração (CARIJO, 2019, p. 19).

Portanto, o processo de adsorção é um fenômeno de transferência de massa que exige o contato de duas fases. A substância sólida (adsorvente) pode seletivamente remover as substâncias dissolvidas na solução (adsorvato) de uma fase para outra. Uma esquematização

do processo está ilustrada na Figura 7, indicando as principais designações utilizadas no estudo teórico da adsorção (CARIJO, 2019, p. 20).

Dependendo da natureza da força que atua na adsorção, o processo pode ser classificado em adsorção física ou adsorção química. Dessa forma, é denominada adsorção física, ou de van der Waals, se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals (CASTELLAN, 1986). A adsorção física, também conhecida como fisissorção ocorre em multicamadas. As moléculas são fracamente ligadas à superfície e o adsorvente é facilmente regenerado. Os calores de adsorção são baixos e um aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (CASTELLAN, 1986).



Fonte: Carijo (2019, p. 20)

Dependendo da natureza da força que atua na adsorção, o processo pode ser classificado em adsorção física ou adsorção química. Dessa forma, é denominada adsorção física, ou de van der Waals, se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de van der Waals (CASTELLAN, 1986). A adsorção física, também conhecida como fisissorção ocorre em multicamadas. As moléculas são fracamente ligadas à superfície e o adsorvente é facilmente regenerado. Os calores de adsorção são baixos e um aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (CASTELLAN, 1986).

A adsorção química também conhecida como quimissorção, por outro lado, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. Neste sentido, na quimissorção o adsorvato se liga mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares), que são formadas devido a troca de elétrons. A variação de entalpia é significativamente maior do que para adsorção física. Na adsorção química há a formação de apenas uma monocamada sobre a superfície do adsorvente (CASTELLAN, 1986).

O processo de adsorção está relacionado à capacidade de adesão da superfície do adsorvente com o poluente. Sendo assim, fatores que influenciam na capacidade de adsorção do poluente estão associados à superfície de contato, os grupos funcionais presentes na

superfície, tanto do adsorvato quanto do adsorvente, e o pH do meio reacional, pois irá determinar o momento de equilíbrio de adsorção devido a presença de mais cátions ou ânions no sítios ativos para receber o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

O potencial de carga zero (PZC) é quem determina se haverá uma repulsão eletrostática entre adsorvato e adsorvente, valores de pH abaixo do PZC indica a predominância de cátions e valores acima do PZC a predominância de ânions, neste caso se o adsorvato possuir presença de ânions na sua superfície, o adsorvente deve predominar na presença de cátions para que ocorra a adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Considerando que a maioria dos adsorventes não são seletivos, a presença de interferentes pode competir com o adsorvato pelo sítio ativo do adsorvente, diminuindo, por conseguinte, a taxa de adsorção do material de interesse. A temperatura é outro fator que influencia nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas que constituem o sistema, interfere nas forças de atração e repulsão dessas moléculas e também entre o adsorvato e o adsorvente (CARMO; GUBULIN, 1997).

Além da temperatura, outros fatores que podem influenciar a eficiência e velocidade da adsorção são: velocidade de agitação; tamanho da partícula do adsorvente; tempo de contato; outros compostos competindo pelos mesmos sítios ativos e as características texturais e químicas do adsorvente (SALAME; BANDOSZ, 2003).

### 3.6 Tipos de Adsorventes

Vários adsorventes têm sido utilizados para tratamento de efluentes, dentre os quais, pode-se citar: carvão ativado (CALISTO *et al.*, 2017), biocarvão (LIN *et al.*, 2017), sílica mesoporosa (LIANG *et al.*, 2016), zeólita (SUN *et al.*, 2017), quitosana (KYZAS *et al.*, 2017; CRINI *et al.*, 2019; CRINI, 2005), nanotubos de carbono (ZHAO *et al.*, 2016), argilas (DORDIO *et al.*, 2017), resina (ZHENG *et al.*, 2017), resíduos de biomassa (ZHOU *et al.*, 2015), óxido de grafeno (SHAN *et al.*, 2017), entre outros.

Segundo Crini *et al.*, 2019 os adsorventes podem ser classificados em cinco categorias:

- 1- Materiais naturais, como serragem, madeira, terra de fuller ou bauxita;
- 2- Materiais naturais tratados para desenvolver suas estruturas e propriedades, como carvão ativado, alumina ativada ou sílica em gel;
- 3- Materiais manufaturados como resinas poliméricas, zeólitas ou aluminossilicatos;

- 4- Resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais como caroços de tâmaras, cinzas volantes ou lama vermelha;
- 5- Biossorventes como quitina/quitosana, fungos ou biomassa bacteriana.

O Quadro 1 apresenta um panorama sobre os tipos de adsorventes convencionais e não convencionais que estão sendo utilizados ou estudados.

**Quadro 1 - Tipos de adsorventes separados por classificações**

<b>Adsorventes convencionais</b>	
<b>Carvões ativados comerciais</b>	Madeira, cascas, coco de turfa, carvões (antracito, betuminoso, linhita...)
<b>Material inorgânico</b>	Alumina ativada, gel sílica, zeólitos e peneiras moleculares.
<b>Resinas de troca iônica</b>	Resinas orgânicas poliméricas, resinas não porosas, polímeros reticulados porosos.
<b>Adsorventes não convencionais</b>	
<b>Materiais naturais</b>	Materiais siliciosos (alunita, perlita, solomita, vidros...), argilas (bentonita, caulita, diatomita, sepiolita, vermiculita...), materiais inorgânicos (clinoptilolita...).
<b>Resíduos agrícola</b>	Serragem, casca, caroço de tâmara, espiga de milho, palha de trigo, casca de laranja...)
<b>Subprodutos industriais</b>	Cinzas volantes, lama vermelha, lama, metal e hidróxido.
<b>Carvões ativados de resíduos sólidos</b>	Resíduos sólidos agrícola (pedras inatas, bagaço de cana, sabugo de milho...), subprodutos industriais (garrafas PET, lamas, resíduos de jornais...).
<b>Biossorventes</b>	Biomassa (fungos, leveduras, bactérias e algas), turfa, quitina/quitosana, polissacarídeos e seus derivados (celulose, amido, ciclodextrinas e alginatos)
<b>Adsorventes diversos</b>	Resíduos de algodão, hidrogéis, calixarenos, cucurbituril.

**Fonte: Adaptado de Crini *et al.* (2019)**

Podemos observar que há uma grande variedade de materiais que podem atuar como adsorventes classificados como não convencionais, a maioria deles resíduos de diferentes setores produtivos. A quitosana, como pontuada por Crini (2005), é um adsorvente não convencional. Assim como ocorre para outros resíduos ou biomassas, há algumas desvantagens em se utilizar esses materiais em relação aos adsorventes convencionais. Sendo assim, observa-se que muitos trabalhos têm buscado alternativas para mitigar essas desvantagens e tornar esses biopolímeros tão eficientes e economicamente viáveis de serem utilizados quanto os convencionais. Tal fato, justifica a continuidade de estudos, sejam eles de cunho aplicado ou básico, como os que envolvem estudar os mecanismos de adsorção de biossorventes (CRINI *et al.*, 2019; CRINI, 2005).

### 3.7 Cinética de adsorção

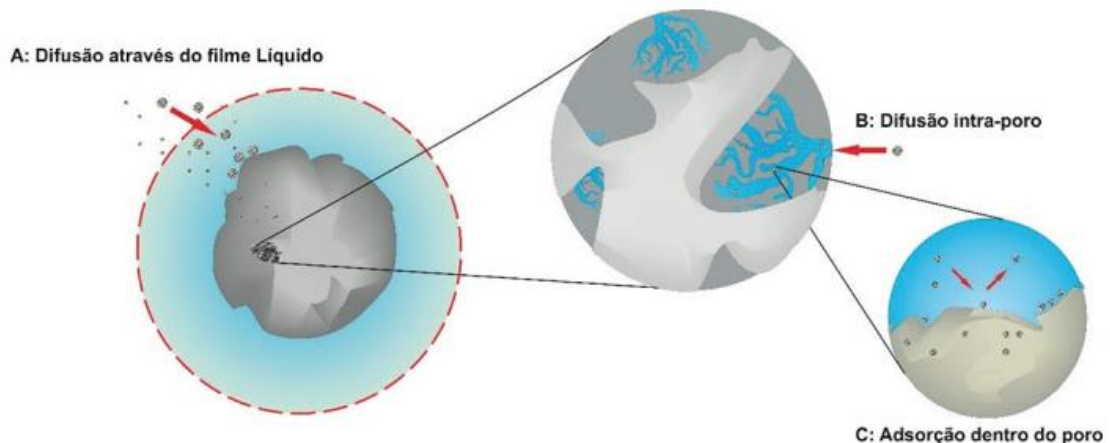
A cinética de adsorção é um fator importante para o processo de adsorção. O estudo da cinética expressa a taxa de remoção do adsorvato da solução em relação ao tempo e envolve o tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio. Isso com a finalidade de compreender de forma mais clara o comportamento do adsorvente e investigar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

De acordo com Nascimento *et al.* (2020) a cinética de adsorção pode ser conduzida por diversos mecanismos:

- Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferências de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Essas etapas descritas acima podem ser observadas na Figura 8.

**Figura 8 - Esquema das etapas do processo das cinéticas de adsorção**



Fonte: Nascimento *et al.* (2020, p. 65)

A quantidade removida por meio do ensaio de adsorção pode ser determinada por balanço de massa, que está descrita na **Equação 1**:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{M} \quad (1)$$

Em que:

$q_t$  = quantidade de adsorvato adsorvida no tempo  $t$  (mg g<sup>-1</sup>);

$C_o$  = concentração inicial de adsorvato (mg L<sup>-1</sup>);

$C_t$  = concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>);

$V$  = volume de solução de adsorvato (L);

$m$  = massa de adsorvente (g).

Todos esses parâmetros estão associados à cinética de adsorção, a partir da qual é possível determinar a variação da taxa de adsorção em relação à variação do tempo. Portanto, quanto maior o tempo e menor a taxa de adsorção, indica que o sistema atingiu a capacidade máxima de adsorção. Para tanto, estabelecer o tempo em que a reação entrou em equilíbrio, atingindo sua capacidade máxima de adsorção, é necessário para determinar parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação (CHAVES, 2009). Além de possibilitar um melhor entendimento do mecanismo controlador do processo de adsorção.

### 3.7.1 Modelos Cinéticos de Adsorção

Estudos de cinética são importantes no tratamento de efluentes aquosos porque fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção. A cinética permite que seja determinada a taxa com que um determinado contaminante é removido de uma solução aquosa. Muitos modelos de cinética foram desenvolvidos com o objetivo de encontrar as constantes intrínsecas da cinética de adsorção (HO; MCKAY, 1999).

#### 3.7.1.1 Modelo cinético de Ordem geral

Os expoentes de leis de velocidade de reações químicas normalmente não dependem dos coeficientes das equações químicas. Isso significa que a ordem da reação química deve ser determinada experimentalmente. Com o objetivo de estabelecer uma lei geral de velocidade, a adsorção na superfície do adsorvente será tomada como a etapa determinante da velocidade. Assim, será considerada a mudança do número de sítios ativos efetivos na superfície do adsorvente durante a adsorção e não a concentração do adsorvato na solução.

Quando a lei universal de velocidade de reação é aplicada à **Equação 2**, a expressão da velocidade de adsorção é obtida (LIU; LIU, 2008; LIU; SHEN, 2008; ALENCAR *et al.*, 2012).

$$\frac{dq}{dt} = k_N (q_e - q_t)^n \quad (2)$$

em que  $k_N$  é a constante de velocidade,  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio,  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo  $t$  e  $n$  é a ordem da adsorção em relação à concentração dos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente. O expoente  $n$  pode ser um número inteiro ou racional. A **Equação 3** descreve o número de sítios ativos ( $\theta_t$ ) disponíveis na superfície do adsorvente:

$$\theta_t = 1 - \frac{q_t}{q_e} \quad (3)$$

A **Equação 4** descreve a relação entre a variável  $\theta_t$  e a velocidade de adsorção:

$$\frac{d\theta_t}{dt} = -k\theta_t^n \quad (4)$$

em que  $k = k_N(q_e)^{n-1}$ . Para o adsorvente puro,  $\theta_t = 1$ . O valor de  $\theta_t$  diminui durante a adsorção. Quando o equilíbrio é atingido,  $\theta_t$  se aproxima de um valor fixo. Para um adsorvente saturado,  $\theta_t = 0$ . Após a integração e considerando  $k = k_N(q_e)^{n-1}$ , obtém-se a **Equação 5**

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/1-n}} \quad (5)$$

A **Equação 5** é a equação de cinética de ordem geral de adsorção, sendo válida para  $n \neq 1$  (LIU; LIU, 2008; LIU; SHEN, 2008; ALENCAR *et al.*, 2012).

### 3.7.1.2 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de cinética de pseudo-primeira ordem é um caso particular do modelo de ordem geral. Considerando a **Equação 4** quando  $n = 1$ . Após a integração,  $k$  é substituída por  $k_1$ , é obtida a **Equação 6** ou modelo de cinética de pseudo-primeira ordem.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

O modelo de pseudo-primeira ordem ou relação de Lagergren, sugere que a adsorção seja controlada principalmente pela adsorção física, reversível, com equilíbrio entre a fase líquida e sólida (HO; MCKAY, 1999).



### 3.7.1.3 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem é outro caso particular do modelo de ordem geral (LIU; LIU, 2008; LIU; SHEN, 2008; ALENCAR, *et al.*, 2012). Será considerada agora a **Equação 5** quando  $n = 2$ , é possível obter a **Equação 7** ou modelo de cinética de pseudo-segunda ordem

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_N(q_e) \cdot t + 1]} \quad (7)$$

De acordo com (BONILHA, 2019), o modelo de pseudo-segunda ordem define que o comportamento de adsorção é controlado por uma reação de segunda ordem, devido sua dependência da velocidade com o quadrado da concentração do reagente, assumindo que a quimissorção, através da partilha ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato, pode ser a etapa de controle da velocidade dos processos de adsorção, sendo expresso pela **Equação 7** (HO; MCKAY, 1999; HO, 2006).

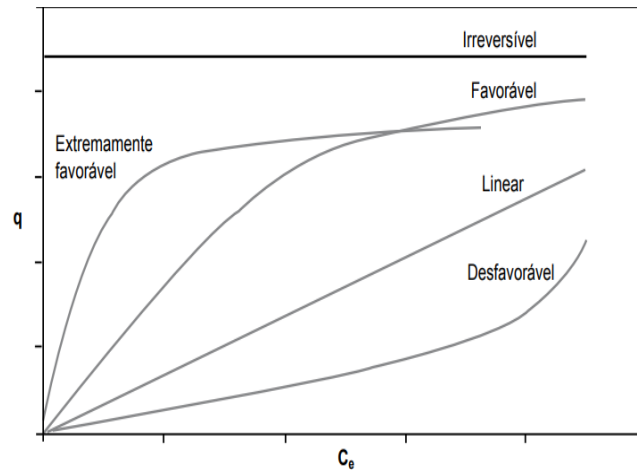
### 3.8 Isoterma de adsorção

Uma isoterma de adsorção descreve a distribuição do adsorbato entre a fase adsorvida e a fase em solução depois que o equilíbrio é atingido. Uma isoterma é característica de um sistema específico em uma temperatura particular. Os parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção fornecem informações úteis sobre as propriedades da superfície do adsorvente, o mecanismo de adsorção e as interações entre o adsorbato e o adsorvente. Além disso, podem ser utilizadas para selecionar o tipo de adsorvente mais apropriado e estimar a vida útil do adsorvente.

As isotermas podem ser classificadas, de acordo com a concavidade, desde irreversíveis até não favoráveis (MCCABE *et al.*, 1991), como apresentado na Figura 9.

No caso da isoterma irreversível a quantidade adsorvida, não depende da concentração de adsorbato. As isotermas côncavas são ditas favoráveis, por adsorver quantidades relativamente altas com baixa concentração do soluto. A isoterma linear (que sai da origem), a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. A isoterma convexa é denominada desfavorável, por adsorver quantidades baixas em baixas concentrações de soluto (MCCABE *et al.*, 1991).

**Figura 9 - Tipos de isotermas de adsorção**



Fonte: Nascimento *et al.* (2020, p. 28)

A isoterma linear, que sai da origem do gráfico, indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração de adsorvato no fluido, não prevendo, portanto, a saturação. As isotermas côncavas são chamadas de favoráveis, por removerem quantidades relativamente altas, mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas de desfavoráveis, ou não favoráveis, devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações.

Há diversas equações para descrever o equilíbrio de adsorção de um adsorvato por um adsorvente. A mais empregada e discutida é a de Langmuir. Outros modelos de isotermas como o de Freundlich e o de Liu também têm sido estudados (HO, 2004).

### 3.8.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir está descrita pela **Equação 8** (LANGMUIR, 1916):

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Em que:  $q_e$  é a quantidade do adsorvato adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_{max}$  a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $k_L$  é a constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de equilíbrio de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Este modelo está relacionado ao pressuposto que a adsorção ocorre em monocamada, na qual existe um número definido de sítios, com a mesma energia, que podem comportar apenas uma molécula e que não há interações entre as espécies de adsorvato (HAMEED; TAN; AHMAD, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Mediante a aplicação do modelo de Langmuir pode-se estimar a capacidade de adsorção e o tipo de interações adsorvato-adsorvente, que considera que a atração entre o

adsorvato e a superfície do adsorvente, baseia-se principalmente em forças eletrostáticas ou de van der Waals (LANGMUIR, 1918). O modelo tem como base as seguintes premissas: a adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente; cada molécula ocupa um centro ativo impedindo a adsorção de outra molécula neste centro, e sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes; e a energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção.

### 3.8.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação exponencial e assume que a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente aumenta com o aumento da concentração. Assim, em princípio, a adsorção ocorre infinitamente. O modelo também assume que a adsorção poderia acontecer em múltiplas camadas. A equação tem uma ampla aplicação em sistemas heterogêneos (FREUNDLICH, 1906).

A isoterma de Freundlich está descrita pela **Equação 9**:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

em que:  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície ou expoente de Freundlich (adimensional);  $k_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{m g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ).

### 3.9 Quitosana como bioissorvente

Os polímeros naturais ou polímeros biodegradáveis possuem estrutura particular, características físico-químicas, estabilidade química, capacidade de remoção de uma grande espectro de substâncias (íons de metais pesados, corantes, fármacos, entre outros). Alguns destes polímeros são os polissacarídeos, como amido, alginato, ciclodextrina, celulose e quitosana, possuem alto poder de remoção de poluentes na água o que os tornam viáveis devido ao seu baixo custo se comparado aos adsorventes convencionais (PANIC *et al.*, 2013; ARAÚJO *et al.*, 2021).

A quitosana, derivado *N*-desacetilado da quitina, é produzida pela hidrólise alcalina da quitina, um biopolímero encontrado em conchas de crustáceos (camarões e carangueijos), insetos e fungos (PANIC *et al.*, 2013).

A quitosana tem sido empregada em várias áreas, tais como indústria farmacêutica, em cosméticos, membranas poliméricas e biomateriais (ARAÚJO *et al.*, 2021) também é utilizada na agricultura, alimentos e bebidas, produtos de higiene pessoal, produtos biomédicos, fibras têxteis, tecnologia de papel e tratamento de águas residuais (PANIC *et al.*, 2013). Porém, algumas das desvantagens da quitosana, está em sua solubilidade em meio ácido e a não porosidade em sua estrutura. No entanto, essas desvantagens podem ser facilmente mitigadas, a porosidade e capacidade de adsorção da quitosana, por exemplo, pode ser melhorada por meio de processos físicos ou químicos que diminuem seu grau de reticulação cristalina (parte do polímero que possui estrutura e arranjo bem ordenado) (PANIC *et al.*, 2013).

Apesar das desvantagens apresentadas, a quitosana tem como vantagem ser um polímero versátil que pode resultar em materiais de variados formatos: géis, flocos, pó, esferas, membranas e partículas (PANIC *et al.*, 2013).

A remoção de íons de metais pesados é uma área amplamente pesquisada utilizando quitosana, estudos envolvendo a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ , por exemplo, se mostraram promissoras, no qual 1g de quitosana consegue remover até 13 mg de  $\text{Cu}^{2+}$  em seu estado de equilíbrio. O estudo também mostrou que a variação em relação a área de superfície de contato da quitosana tem influência na capacidade de adsorção do poluente, neste caso quanto menor o tamanho da partícula, maior a superfície de contato do adsorvente com o adsorvato, pois aumenta o número de sítios ativos para receber o poluente (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

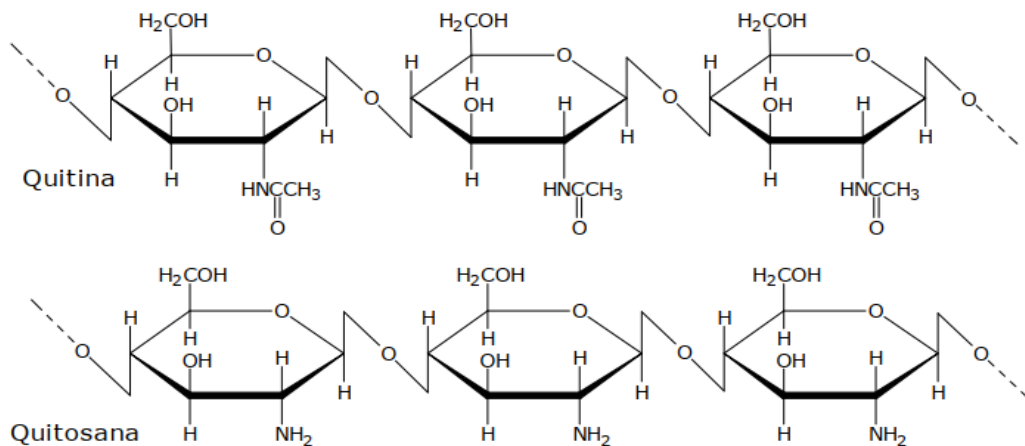
Como pode-se observar no Quadro 1 a quitosana, polímero obtido a partir da hidrólise da quitina, vem sendo estudada como adsorvente devido, principalmente, sua abundância na natureza, sendo o segundo material mais abundante depois da celulose (CHAVES, 2009; PANIC *et al.*, 2013). Na Figura 10 é possível notar a semelhança estrutural entre quitina e quitosana. A quitosana, por possuir grupos amino em sua extremidade, pode ser protonada e modificada com facilidade. Fávere, Riella e Rosa (2010), por exemplo, pautados nessas características modificaram o arranjo molecular da quitosana, transformando-a em um cloreto de *N*-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana, que foi posteriormente reticulada com glutaraldeído, para remoção dos corantes reativos Azul 4 e vermelho 120.

Os autores reportaram que, entre os dois corantes avaliados, o corante reativo azul 4 foi mais adsorvido pelo sítios ativos catiônicos do adsorvente. O mecanismo de adsorção envolve interações iônicas entre adsorvato-adsorvente, pode ser explicada pela isoterma de Langmuir e a cinética é do tipo pseudo-segunda ordem. Porém, diferente do que os autores

buscavam, o potencial de adsorção do adsorvente produzido continuou, assim como a quitosana, dependente do pH do meio (FÁVERE; RIELLA; ROSA, 2010).

Outro trabalho que buscou aplicabilidade da quitosana como adsorvente para corante ácidos foi o de Barcellos e colaboradores, estes utilizaram Blendas de Náilon-6,6/quitosana 80/20 (flocos). Os autores obtiveram resultados de remoção de corantes superior a 95% devido a afinidade da quitosana com os grupamentos sulfônicos presentes nos corantes ácidos, que são regulados em pH entre 3-4 no processo de tingimento. Nesta faixa de pH a quitosana é solúvel e extremamente reativa, devido as possibilidades de interações eletrostáticas pelos seus grupamentos catiônicos, mostrando-se eficaz na remoção de vários corantes (BARCELLOS *et al.*, 2008).

**Figura 10 – Estruturas moleculares da quitina e quitosana**



Fonte: Chaves (2009, p. 12)

Em outro trabalho buscando avaliar a remoção de estrona e de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso, a quitina e a quitosana foram alguns dos adsorventes utilizados, as mesmas não obtiveram resultados tão bons em relação aos demais adsorventes devido sua capacidade limitada de adsorção. Neste caso a quitina mostrou-se melhor do que a quitosana na remoção de estrona, os autores sugeriram que o processo se deu principalmente por adsorção do que troca iônica no caso da quitina (ZHANG; ZHOU, 2005).

Em outro estudo, Cardoso (2019) avaliou a remoção de bisfenol A, 17- $\alpha$ -estradiol e triclosan utilizando a quitosana normal e modificada com vanilina. O autor observou que a quitosana modificada apresentou maior interação com as substâncias avaliadas (CARDOSO, 2019).

Ao final da presente seção, vale a pena destacar as vantagens e desvantagens da utilização de quitosana como adsorvente para remoção de poluentes hídricos (Quadro 2).

O Quadro 3 apresenta um resumo das vantagens e desvantagens do uso da quitosana, bem como da quitina, como material adsorvente, comparando-as com outros materiais adsorventes.

**Quadro 2 - Vantagens e desvantagens do uso da quitosana como adsorvente**

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apresenta baixo custo, pois é obtida de fonte natural, enquanto que outros compostos poliméricos e certas resinas são derivados de materiais com origem no petróleo ou outras fontes não renováveis;</li> <li>• Versatilidade, pois pode ser usado sob diferentes formas, tais como esferas insolúveis, géis, esponjas, cápsulas, filmes e membranas ou fibras;</li> <li>• Eficiência na remoção de poluentes em diferentes concentrações. Possui alta capacidade e grande velocidade de adsorção, boa eficiência e seletividade tanto em soluções que apresentam altas ou baixas concentrações;</li> <li>• Devido a quantidade de grupos funcionais presentes e a sua repetibilidade na cadeia polimérica, possui excelentes propriedades na quelação e complexação para uma gama de compostos poluentes, como os corantes e metais pesados;</li> <li>• As etapas de regeneração da superfície desses materiais são relativamente fáceis. Podem ser regenerados, por exemplo, pela lavagem com solventes, desde que as interações entre o adsorvato e o adsorvente sejam basicamente de caráter eletrostático, hidrofóbico e de troca iônica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A capacidade de adsorção depende da origem do material polissacarídeo, da capacidade em adsorver água, da percentagem de desacetilação, da quantidade de grupos amino, etc;</li> <li>• A grande variação das águas residuais encontradas deve levar em consideração o grau de acetilação do polissacarídeo a ser utilizado, haja vista que alguns materiais possuem maiores ou menores afinidades com um ou outro poluente. Isso acarreta diferentes resultados para uma substância se adsorver a um determinado polissacarídeo;</li> <li>• A eficiência na adsorção depende também das características físico-químicas tais como, porosidade, área superficial específica, e tamanho das partículas do adsorvente. A quitosana é, em geral, não porosa e, conseqüentemente, possuem baixa área superficial;</li> <li>• A performance na adsorção é dependente dos parâmetros inerentes à própria amostra de água analisada. Particularmente, pode-se associar o processo da adsorção intrinsecamente dependente do pH do meio.</li> </ul>

Fonte: Crini (2005)

**Quadro 3 - Vantagens e desvantagens entre diferentes materiais adsorventes**

Adsorventes	Vantagens	Desvantagens
<b>Carvão ativado</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É o adsorvente mais eficiente.</li> <li>• É um adsorvente bastante poroso.</li> <li>• Possui alta área superficial.</li> <li>• A cinética de adsorção é bem rápida.</li> <li>• Possui uma grande capacidade para adsorver uma grande quantidade de poluentes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É um material caro.</li> <li>• O aumento da qualidade reflete no aumento do preço.</li> <li>• A performance é dependente do tipo de carvão utilizado.</li> <li>• É um material não seletivo.</li> <li>• Os custos de reativação são elevados.</li> <li>• O resultados da reativação levam a perdas do material.</li> </ul>
<b>Resina de troca iônica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possui boa área superficial.</li> <li>• É um adsorvente eficiente.</li> <li>• Possui excelente seletividade para</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É um material caro.</li> <li>• A performance é dependente do tipo de resina utilizada.</li> </ul>

	compostos aromáticos. • A regeneração não implica na perda de material.	• É sensível a particulados. • Possui dependência com o pH.
<b>Quitosana e Quitina</b>	• São polímeros naturais baratos. • Não causam danos ao meio ambiente. • Possuem alta seletividade e eficiência em descontaminar soluções concentradas ou diluídas. • São adsorventes versáteis. • São de fácil regeneração. • São facilmente encontrados em muitos países e com grande abundância natural.	• A capacidade adsorviva depende do tipo de polissacarídeo original e do grau de N-acetilação. • Possuem dependência com o pH. • Requerem modificações químicas para aumentar suas performances. • Possuem baixa afinidade para corantes básicos.

**Fonte: Adaptado de Chaves (2019)**

Com base nos artigos selecionados para a presente seção, observa-se que a eficiência do uso da quitosana como adsorvente é dependente das características da matriz na qual se pretende remover os poluentes, das propriedades físico-químicas dos poluentes, do arranjo molecular da quitosana (*in natura* ou modificações) e dos parâmetros explorados nos estudos de remoção de poluentes.

## 4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O presente trabalho é resultado de uma pesquisa aplicada, que “[...] objetiva gerar conhecimentos para aplicação prática, dirigida à solução de problemas específicos” (KAUARK; MANHÃES; MEDEIROS, 2010, p. 26), no caso ora reportado se refere ao desenvolvimento de materiais com potencial para remoção de poluentes em meio aquático. Do ponto de vista de seus objetivos, trata-se de uma pesquisa explicativa que “[...] visa identificar os fatores que determinam ou contribuem para a ocorrência dos fenômenos” (KAUARK; MANHÃES; MEDEIROS, 2010, p. 28), no caso ora reportado se refere ao estudo de fatores relacionados a produção e eficiência de adsorventes a base de quitosana, assim como dos fatores que influenciam a adsorção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso. Do ponto de vista dos procedimentos técnicos, trata-se de uma pesquisa experimental, que segundo Kauark, Manhães e Medeiros (2010) possui como características a determinação de um objeto de estudo, seleção de variáveis que seriam capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto.

### 4.1 Reagentes

Devido ao menor custo e maior facilidade de aquisição, no presente trabalho optou-se pelo uso do 17- $\beta$ -estradiol (adquirido da farmácia de manipulação da cidade de Campo Mourão) e quitosana (adquirido da Polymar Ind. Com. Imp. Exp. Ltda) comercializados nacionalmente. Para fins de comparação utilizou-se 17- $\beta$ -estradiol e quitosana (grau de desacetilação de 75-85%, baixo peso molecular) adquiridos da Sigma-Aldrich.

Os demais reagentes ácido acético, hidróxido de sódio, metanol P.A, fosfato de potássio monobásico e glutaraldeído 50% foram adquiridos da Proquímios. Todos os reagentes utilizados apresentam pureza analítica.



## 4.2 Obtenção do Biossorvente Quitosana

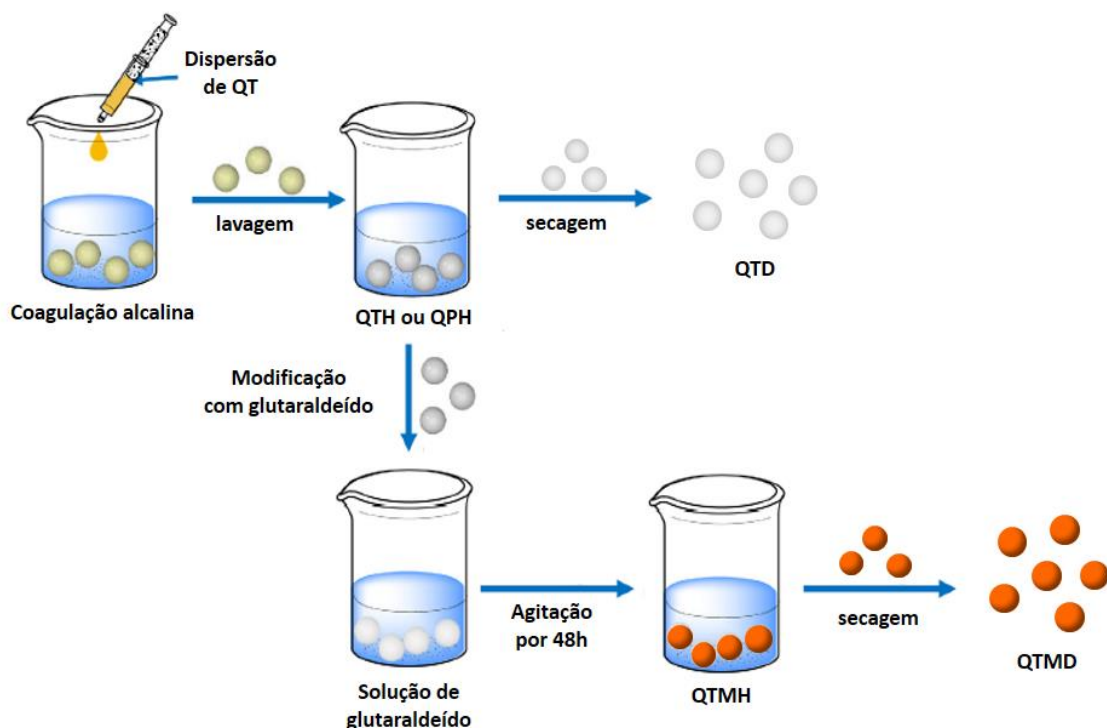
### 4.2.1 Obtenção das microesferas de quitosana

As microesferas de quitosana (QT) foram obtidas de acordo com a metodologia de Primo (2015), utilizando o método de coagulação em meio alcalino. Para isso, foi necessário dispersar 2 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético 3% (v/v) sob agitação constante, por 24 horas, em temperatura ambiente.

Consequente a dispersão de quitosana foi gotejada manualmente com o auxílio de uma bureta em uma solução de hidróxido de sódio ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), formando as esferas instantaneamente. As microesferas formadas foram deixadas na solução alcalina durante 24 horas, passado este período foram lavadas e filtradas repetidas vezes até obter pH neutro. Algumas foram espalhadas em papel filtro sob o vidro relógio passando pelo processo de desidratação em temperatura ambiente (microesferas desidratadas, designadas QTD), enquanto outras foram mantidas conservadas em água destilada (microesferas hidratadas, designadas QTH). A Figura 11 apresenta um esquema da obtenção das microesferas.

O mesmo procedimento foi realizado com a quitosana adquirida da Polymar, no qual preparou-se uma dispersão 3% (m/v) do polímero (microesferas desidratadas, designadas, QPD).

Figura 11 - Esquema para obtenção das microesferas



Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2020, p. 1181)

#### 4.2.2 Modificação das esferas de quitosana

As microesferas de quitosana foram modificadas, após o processo de neutralização, utilizando solução de glutaraldeído 5%, sob agitação constante durante 2 horas e o restante do tempo até completar 24 horas foram mantidas em repouso. Após esse período, algumas esferas foram lavadas e mantidas em água (microesferas hidratadas, designadas QTMH) e outras foram espalhadas em placas de Petri de plástico e secas em temperatura ambiente (microesferas modificadas hidratadas, designadas QTMH), Figura 12.

O Quadro 4 apresenta os códigos dos biossorbentes de quitosana obtidos neste trabalho.

**Figura 12 - Fotografia das microesferas antes e após a modificação**



Fonte: Autoria própria (2022)

**Quadro 4 - Código dos biossorbentes de quitosana obtidos neste trabalho**

<b>Código dos biossorbentes</b>	<b>Procedência da quitosana</b>	<b>Modificação com glutaraldeído</b>	<b>Microesferas</b>
QT	Sigma-Aldrich	Não	em pó
QTH	Sigma-Aldrich	Não	Hidratadas
QTD	Sigma-Aldrich	Não	Desidratadas
QTMH	Sigma-Aldrich	Sim	Hidratadas
QTMD	Sigma-Aldrich	Sim	Desidratadas
QPH	Polymar	Não	Hidratadas

Fonte: Autoria própria (2022)

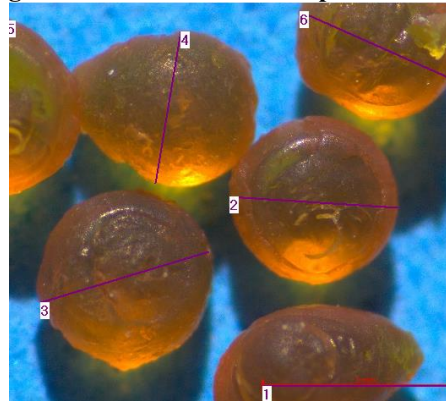
#### 4.2.3 Caracterização dos Biossorbente Quitosana

##### 4.2.3.1 Microscopia Óptica

A morfologia e tamanho das partículas foram analisadas por Microscopia Óptica (MO), utilizado um Microscópio Digital USB, ampliação 20-800x. Para dimensionar o

tamanho médio das micropartículas, foi utilizada o software *Size Meter*. Pelo menos 100 medidas de tamanho foram tomadas para cada amostra, Figura 13.

**Figura 13 - Fotografia do programa *Size Meter* utilizado para a determinar o diâmetro das esferas**



Fonte: Autoria própria (2022)

#### 4.2.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada a fim de verificar a presença de grupos químicos na superfície do adsorvente. As medidas foram realizadas em espectrômetro da marca Shimadzu IRAffinity-1. Em que as amostras foram analisadas na forma de pastilhas de KBr, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **4.3 Experimentos de Adsorção**

Os estudos de adsorção foram realizados para avaliar a capacidade dos biossorventes de quitosana (*QT*, *QTM* e *QPH*) em remover 17- $\beta$ -estradiol de solução aquosa, utilizando metodologia adaptada de LU *et al.* (2020).

#### 4.3.1 Análise da concentração de 17- $\beta$ -estradiol

Para a determinação da concentração de 17- $\beta$ -estradiol nas amostras antes e depois da adsorção foi utilizado um Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. Os valores de concentração foram determinados a partir de curva de calibração.

#### 4.3.2 Estudo de Adsorção de 17- $\beta$ -estradiol

Para estudar a cinética de adsorção do 17- $\beta$ -estradiol uma amostra de 30 mg de microesferas desidratadas de quitosana, ou 100 mg de esferas hidratadas, foram colocadas em contato com 20,0 mL de solução tamponada (pH 7), contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de 17- $\beta$ -estradiol {metanol:solução tamponada pH 7,0 (5:95, v:v)}. A solução foi agitada a 120 rpm, durante 24 h, utilizando uma incubadora com agitação orbital, modelo TE-4200, da Tecnal Equipamentos Científicos, a temperatura ambiente. Alíquotas de 1000  $\mu$ L foram retiradas e centrifugadas em uma centrífuga para tubos (QUIMIS), duas vezes, a 4000 rpm durante 10 min, o sobrenadante foi analisado por Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. Para todos os experimentos de adsorção foi realizado um controle (branco) contendo somente adsorvente e a solvente {metanol:solução tamponada pH 7,0 (5:95, v:v)}. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A quantidade de 17- $\beta$ -estradiol removida pelos adsorventes (quantidade adsorvida) e o percentual de remoção e dessorção do 17- $\beta$ -estradiol foram calculadas através das **Equações (10), (11) e (12)**.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) * V}{m} \quad (10)$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \quad (11)$$

$$\% \text{ Dessorção} = 100 - \left( 100 \cdot \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \right) \quad (12)$$

Em que:

$q$  = quantidade do 17- $\beta$ -estradiol adsorvido pelo adsorvente (mg g<sup>-1</sup>);

$C_o$  = concentração inicial do 17- $\beta$ -estradiol (mg L<sup>-1</sup>);

$C_t$  = concentração do 17- $\beta$ -estradiol (mg L<sup>-1</sup>);

$V$  = volume de solução que contém o 17- $\beta$ -estradiol (L);

$m$  = massa de adsorvente (g).

#### 4.3.3 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção

Utilizando o adsorvente que mostrou o melhor resultado de capacidade de adsorção, foi realizado estudo para investigar a dependência da massa do adsorvente no processo de

adsorção. Para isso realizou-se o estudo de adsorção, procedimento descrito no item 4.3.2, variando a massa do biossorvente (5, 10, 15, 30, 50, 70, 90 e 100 mg).

#### 4.3.4 Estudo de dessorção do 17- $\beta$ -estradiol

Após o estudo de adsorção, o adsorvente + 17- $\beta$ -estradiol foi decantado e o sobrenadante foi separado com auxílio de uma pipeta de Pasteur. Em seguida, foi adicionado 5,0 mL de metanol ao resíduo. Após 24 horas o sobrenadante foi separado, e a quantidade de 17- $\beta$ -estradiol foi determinada por espectrofotometria UV-Vis.

#### 4.3.5 Cinética de Adsorção de 17- $\beta$ -estradiol

A cinética de adsorção foi determinada para o biossorvente que obteve melhor resultado de capacidade de adsorção. Para estudar a cinética de adsorção do 17- $\beta$ -estradiol uma amostra de 30 mg (ou 15 mg) de esferas desidratadas de quitosana foi colocada em contato com 20,0 mL de solução tamponada (pH 7), contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de 17- $\beta$ -estradiol {metanol:solução tamponada (5:95, v:v)}. A solução foi agitada, durante 24 h, utilizando um agitador magnético, a temperatura ambiente. Alíquotas de 1000  $\mu$ L foram retiradas e centrifugadas, o sobrenadante (500  $\mu$ L) foi analisado por Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics e o restante da alíquota foi homogeneizada e devolvido a solução de adsorção. As alíquotas foram retiradas nos tempos de adsorção entre 0 a 24 horas. Para todos os experimentos de adsorção foi realizado um controle (branco) contendo somente adsorvente e 20,0 mL da solução tamponada (pH 7). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Para elucidar a cinética de adsorção do 17- $\beta$ -estradiol pelo biossorvente, formas não lineares dos modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregadas.

#### 4.3.6 Isotermas de adsorção de 17- $\beta$ -estradiol

As isotermas de adsorção foi determinada para o biossorvente que obteve melhor resultado de capacidade de adsorção. Para tanto foram preparadas soluções contendo 10, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300 e 500 mg L<sup>-1</sup> de 17- $\beta$ -estradiol em solução tamponada (pH 7), as quais permaneceram em contato com adsorvente por 48 horas sob agitação em uma incubadora com agitação orbital, modelo TE-4200, da Tecnal Equipamentos Científicos, a temperatura ambiente. Alíquotas de 1000  $\mu$ L foram retiradas o sobrenadante foi analisado por

Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. Para todos os experimentos de adsorção foi realizado um controle (branco) contendo somente adsorvente e {metanol:solução tamponada (5:95, v:v)}. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich foram utilizados para análise dos dados das isotermas.

#### 4.4 Avaliação Estatística dos Parâmetros de Cinética e das Isotermas de Adsorção

O ajuste não linear para os dados de cinética e de equilíbrio de adsorção foram realizados utilizando-se Simplex e o método de aproximação sucessivas pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt. Essas ferramentas estatísticas estão disponíveis no recurso *nonlinear fitting do software Microcal Origin 8.5*.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) e o desvio padrão dos resíduos ( $SD$ , do inglês *standard deviation*) foram utilizados para avaliar a adequação dos modelos. O desvio padrão dos resíduos é uma medida da diferença entre as quantidades teórica (obtida através do modelo ajustado) e experimental adsorvidas. As expressões matemáticas de  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  e  $SD$  estão apresentadas nas **Equações 13, 14 e 15**, respectivamente.

$$R^2 = \left( \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (13)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left( \frac{n - 1}{n - p - 1} \right) \quad (14)$$

$$SD = \sqrt{\sum_i^n \left( \frac{q_{i,exp} - q_{i,model}}{n - p} \right)^2} \quad (15)$$

em que:  $q_{i,model}$  representa cada valor de  $q$  teórico individual predito por um dado modelo;  $q_{i,exp}$  representa cada valor de  $q$  experimental individual;  $q_{exp}$  representa a média dos valores experimentais de  $q$ ;  $n$  representa o número de experimentos;  $p$  representa o número de parâmetros do modelo.

#### 4.5 Aplicação do Adsorvente

A aplicabilidade da quitosana QTD foi avaliada por meio de coluna empacotada com esse material. Para isso utilizou-se como suporte uma pipeta de Pasteur de vidro com diâmetro de 0,61 mm, 500 mg do adsorvente, que resultou em uma altura de material empacotado de 2,3 cm. Para o teste utilizou-se 20 mL de uma solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $17\text{-}\beta\text{-estradiol}$  {metanol:solução tamponada pH 7,0 (5:95, v:v)} que foi percolado pela coluna. Ao final do processo, o percolado obtido teve seu espectro de absorção determinado em Espectrofotômetro UV-Vis da marca Red Tide USB650UV Ocean Optics. O percentual de remoção foi determinado comparando a absorção em 280 nm da solução antes e após a percolação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresenta-se os resultados e discussão relativo à caracterização dos adsorventes, estudos de adsorção e aplicação do adsorvente.

### 5.1 Caracterização dos adsorventes

Para caracterização das microesferas de quitosana, que foram utilizadas como adsorventes no presente trabalho, utilizou-se das técnicas de microscopia óptica e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), cujos resultados são apresentados e discutidos a seguir.

#### 5.1.1 Microscopia óptica

As microesferas de quitosana foram obtidas utilizando o método de coagulação alcalina, que consiste no gotejamento de uma dispersão ácida de quitosana, em uma solução alcalina, com o auxílio de uma seringa e/ou bureta, provocando imediata coagulação do gel em formato esférico. Esse método foi escolhido por ser um método simples e de baixo custo.

As imagens de microscopia óptica dos biossorventes obtidos estão apresentadas na Figuras 14, 15, 16 e 17. A partir das imagens é possível observar a presença de microesferas, sem a formação de agregados, com diâmetro médio de  $4582,3 \pm 504,0 \mu\text{m}$  para QTH;  $894,8 \pm 65,4 \mu\text{m}$  para QTD;  $5161,5 \pm 490,6 \mu\text{m}$  para QTMH e  $1171,5 \pm 249,2 \mu\text{m}$  para QTMD. Além disso, é possível observar que essas micropartículas apresentaram morfologia irregular que tende, de forma geral, ao formato esférico.

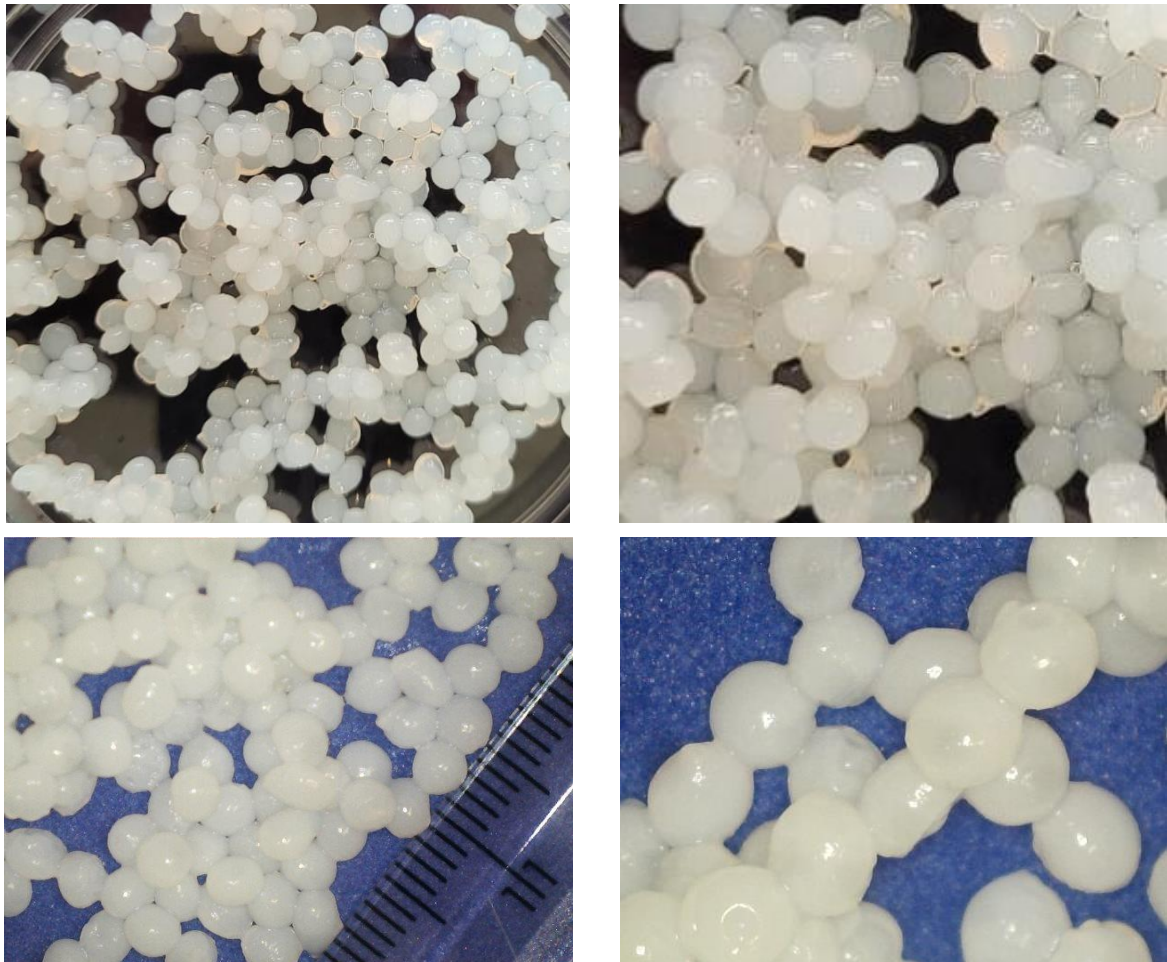
Tal característica é devido a forma de gotejamento realizado, embora tenha buscado uma vazão constante da bureta, as pequenas diferenças de volumes das gotas formadas resultam em partículas de formatos diferenciados, mas próximo ao esférico. Para uma uniformidade maior dos formatos e dimensão das partículas faz-se necessário o uso de equipamento que permita o controle da vazão da solução e volume das gotas formadas. Para fins de discussão no presente trabalho adota-se que o formato das partículas obtidas é esférico, logo o material obtido é denominado de microesferas de quitosana.

A partir da análise da Figura 15 é possível observar a presença de rugosidades nas superfícies das microesferas. Levando em consideração que a adsorção é um fenômeno de superfície que influencia a eficiência do processo de remoção de substâncias de interesse, ressalta-se a necessidade do uso de métodos microscópicos mais avançados para analisar



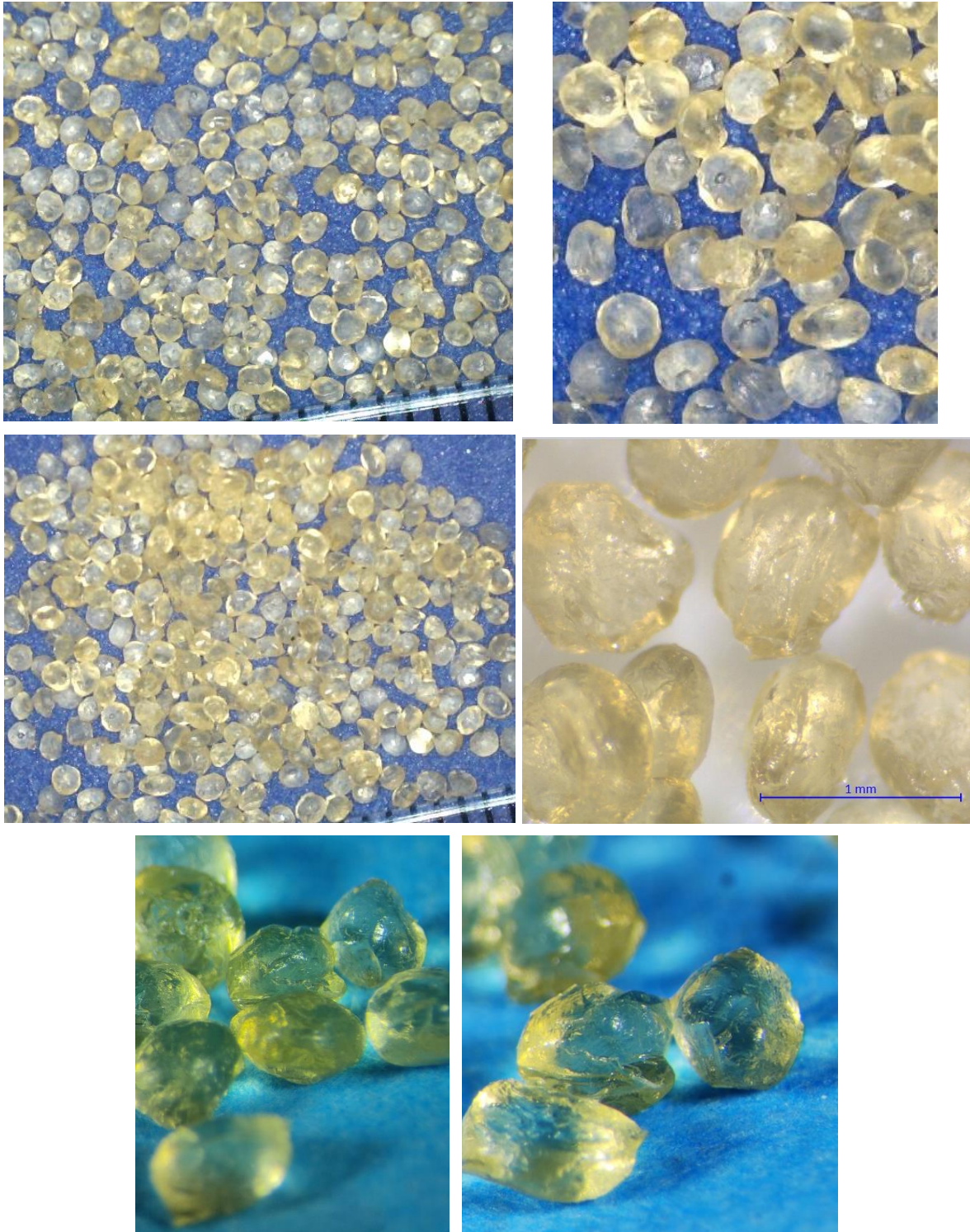
melhor a superfície do adsorvente produzido. A Figura 16 apresenta fotografias das esferas hidratadas de quitosana após modificação (QTMH), algumas evidências de que houve a modificação da superfície são: (i) mudança de coloração das esferas antes e após o contato com solução de glutaraldeído; (ii) aumento da opacidade das microesferas modificadas em relação às esferas sem modificação. Já para as microesferas QTMD (Figura 17), foi observado adicionalmente um aumento da dureza das microesferas modificadas em relação às esferas sem modificação. Tais evidências em conjunto indicam que a modificação das superfícies das esferas de quitosana, por meio da reticulação de glutaraldeído, foi realizada de forma satisfatória.

**Figura 14 - Imagens de microscopia óptica das microesferas de quitosana hidratada**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

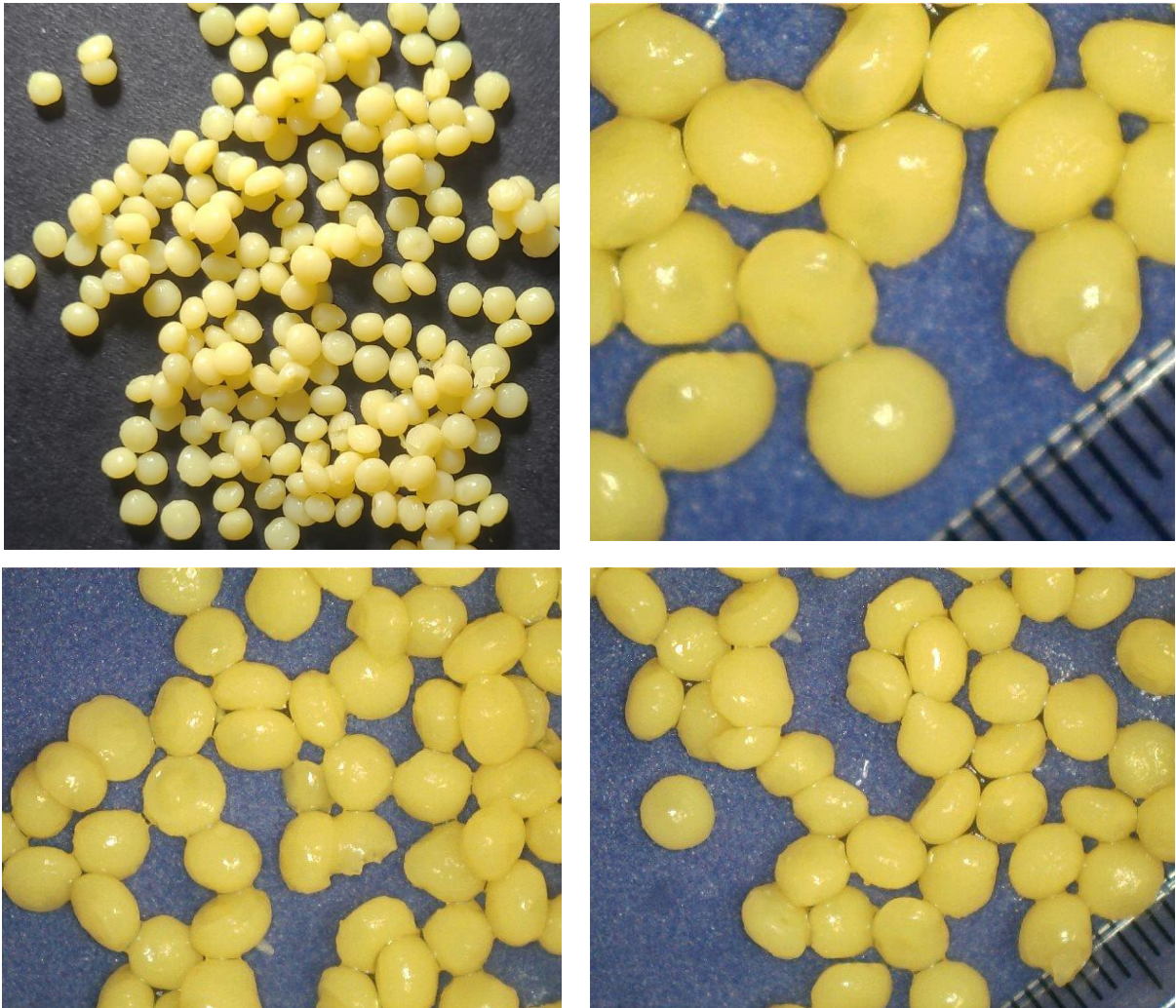
**Figura 15 - Imagens de microscopia óptica das microesferas de quitosana desidratada**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

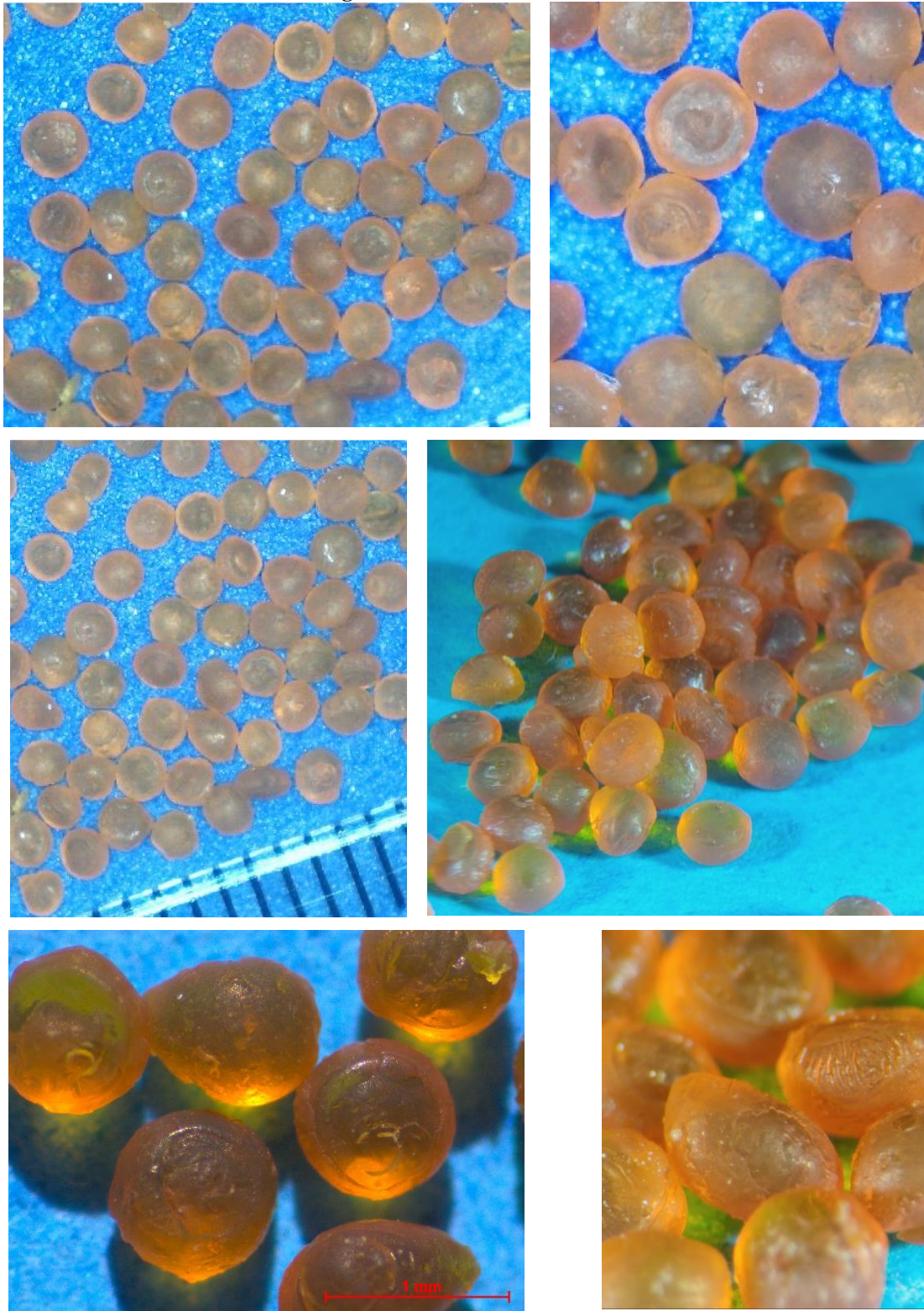


**Figura 16 - Imagens de microscopia óptica das microesferas de quitosana modificada com glutaraldeído desidratada**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

**Figura 17 - Imagens de microscopia óptica das microesferas de quitosana modificada com glutaraldeído desidratada**



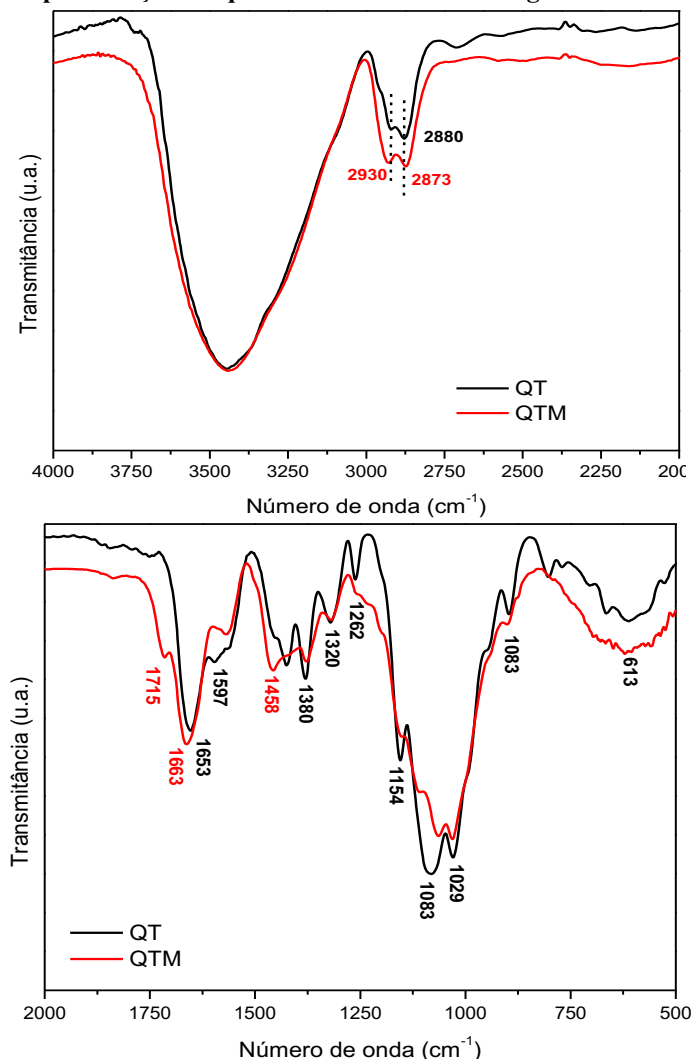
Fonte: Autoria própria (2022)



### 5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a modificação na superfície das microesferas de quitosana com glutaraldeído, as amostras foram analisadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de absorção da quitosana antes (QT) e após a modificação (QTM) são apresentados na Figura 18.

**Figura 18 - Espectros de FTIR da quitosana antes (QT) e após a modificação com glutaraldeído (QTM) e representação da quitosana modificada com glutaraldeído**



Fonte: Autoria própria (2022)

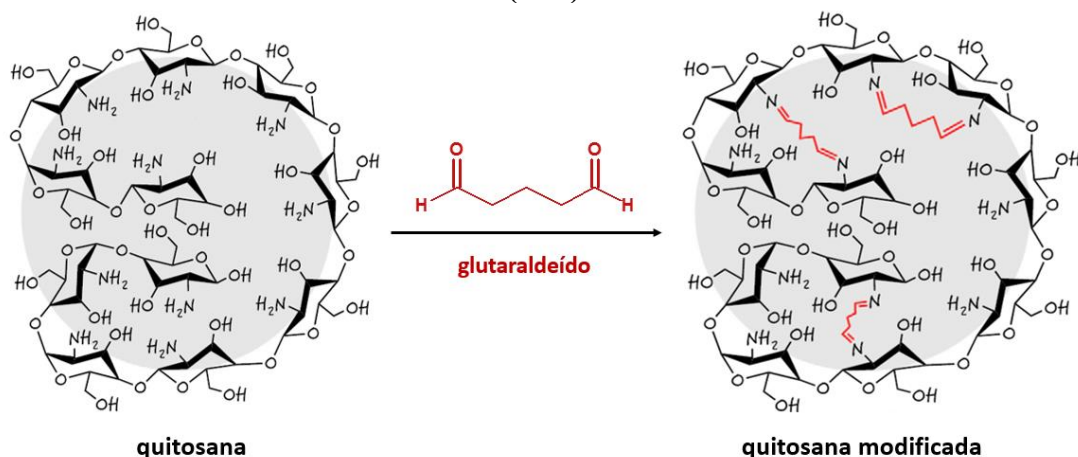
O estiramento O-H, pode ser notado na banda intensa e larga em  $3440\text{ cm}^{-1}$ , correspondente aos grupos C-OH e  $\text{H}_2\text{O}$  fisicamente adsorvida, com um ombro em aproximadamente em  $3368\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento N-H dos grupos  $\text{NH}_2$ . Entre  $2930\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  encontram-se os estiramentos C-H de grupos CH,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . As absorções entre  $1421$  e  $1378\text{ cm}^{-1}$  são características de diferentes modos de deformação C-H (CH,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ). A literatura descreve-os de forma típica, sendo a banda de amida I, a qual tem

contribuição principal do estiramento C=O, observada em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a deformação angular N-H do grupamento  $\text{NH}_2$  da amida II ocorre em  $1597\text{ cm}^{-1}$ . Além dessas amidas descritas anteriormente, pode-se observar uma banda fraca em aproximadamente  $1300\text{ cm}^{-1}$  referente à amida III, associada principalmente ao estiramento CN. A banda aguda a  $1378\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação simétrica do  $\text{CH}_3$ . Na região de  $700\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ , observam-se os modos das amidas IV, V e VI associados à deformação fora do plano de NH da quitosana. A banda larga e intensa com máximo em  $1029\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento C-O-C da cadeia da quitosana (GARCIA; SILVA; COSTA, 2008).

Nos espectros das amostras modificadas, as bandas características com estiramentos C-H (assimétrico) em  $-\text{CH}_2$  (grupos metilênicos), entre  $2923\text{--}2946\text{ cm}^{-1}$ , e a banda relacionada ao estiramento C-H (simétrico) aparece entre  $2870\text{--}2892\text{ cm}^{-1}$ , na qual essas bandas são intensificadas devido a presença do glutaraldeído, que possui três carbonos metilênicos em sua estrutura (SOBREIRA *et al.*, 2020; Lu *et al.*, 2020).

A banda observada entre  $1635\text{--}1678\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação axial do grupo C=O (amida) e a ligação imina (C=N). A ligação C=N é formada durante o processo de modificação com glutaraldeído, cuja reticulação de quitosana com glutaraldeído se dá a partir da reação entre os grupos  $-\text{NH}_2$  do biopolímero com os grupos  $-\text{C}=\text{O}$  do reticulante, resultando, dessa forma, na perda de uma molécula de água e na formação de ligação imina (C=N), estas novas ligações estão representada na Figura 19.

**Figura 19 - Representação da reticulação de quitosana com glutaraldeído e formação de ligação imina (C=N)**



Fonte: Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2020, p. 1181)

Nas microesferas modificadas, a banda entre  $1567\text{--}1597\text{ cm}^{-1}$ , indica a presença de ligação etilênica (C = C). A banda em  $1458\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a uma deformação do grupo amida (C-N). Outras deformações também são observadas entre as bandas  $1362\text{--}1386\text{ cm}^{-1}$  e

1249–1264  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao grupo alquil. As bandas entre 1075 e 1116  $\text{cm}^{-1}$ , correspondem à vibração do grupo amina (SOBREIRA *et al.*, 2020; Lu *et al.*, 2020).

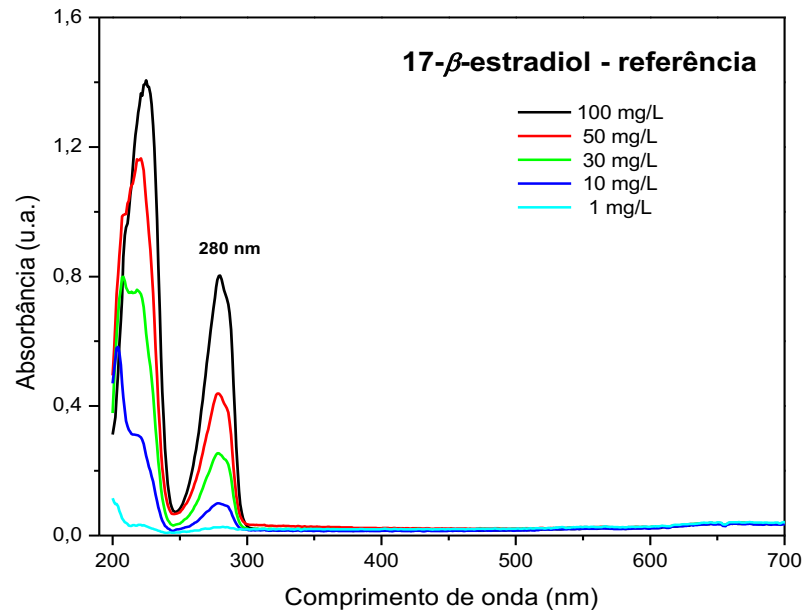
No espectro da quitosana modificada pôde-se observar que a intensidade da banda devido à amina alifática (1100  $\text{cm}^{-1}$ ) diminuiu, denotando que estes grupos foram ligados as moléculas de glutaraldeído, formando uma nova estrutura denominada imina (N=C), conforme mostra as Figuras 18 e 19. Este fato pôde ainda ser confirmado pelo aparecimento dos picos em 1655  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído a ligação imina N=C, e 1562  $\text{cm}^{-1}$ , associado à ligação etilênica C=C. O aparecimento de uma banda em 1715  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à carbonila do grupo aldeído, indicando a presença de glutaraldeído livre (SOBREIRA *et al.*, 2020; Lu *et al.*, 2020).

## 5.2 Estudos de Adsorção

### 5.2.1 Análise da concentração de 17- $\beta$ -estradiol

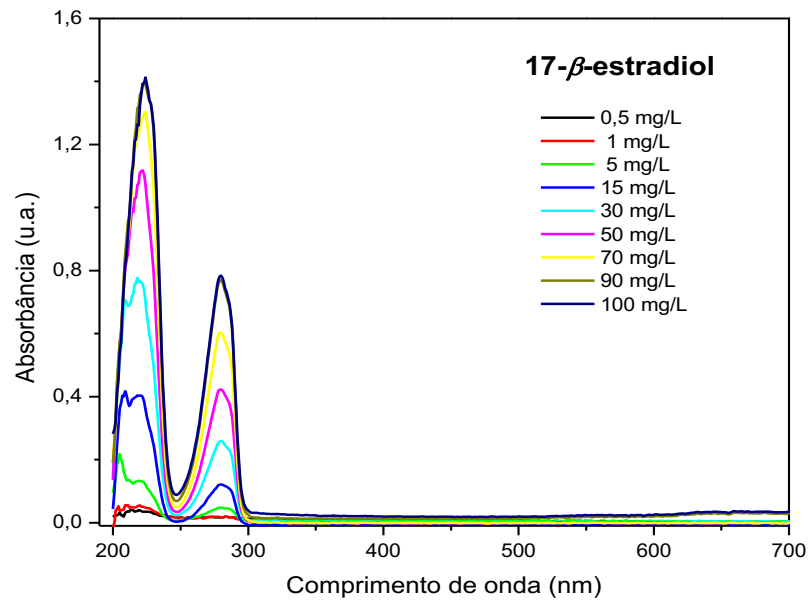
Os gráficos dos espectros de absorção UV-Vis do 17- $\beta$ -estradiol obtido da Sigma-Aldrich Corporation®, denominado de 17- $\beta$ -estradiol de referência, e o obtido da farmácia de manipulação, denominado de 17- $\beta$ -estradiol, em diferentes concentrações estão apresentadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Pode-se observar que, o 17- $\beta$ -estradiol apresenta absorvâncias máximas em aproximadamente 240 nm e 280 nm. Tal resultado está concordante com o estudo de Yilmaz e Kadioglu (2013) que reportaram que o 17- $\beta$ -estradiol tem comprimento de onda máximo em 281 nm.

Figura 20 - Espectro de absorvância *versus* comprimento de onda das soluções do 17- $\beta$ -estradiol de referência



Fonte: Autoria própria (2022)

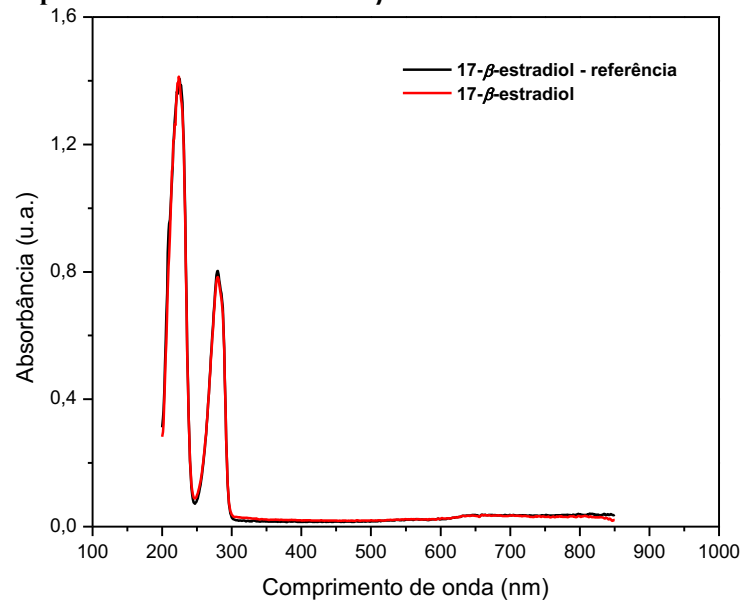
Figura 21 - Espectro de absorvância *versus* comprimento de onda das soluções do 17- $\beta$ -estradiol



Fonte: Autoria própria (2022)



**Figura 22 - Espectros de absorvância do 17- $\beta$ -estradiol de referênciã e do 17- $\beta$ -estradiol**



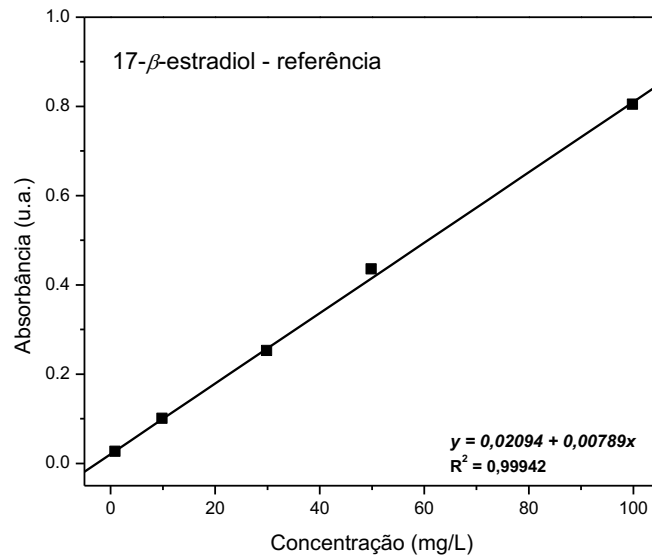
**Fonte: Autoria própria (2022)**

A Figura 22 apresentã os espectros de absorvância dos 17- $\beta$ -estradiol utilizados neste trabalho. É possível observar que não houve alteraçã no perfil de absorvâncias em função do comprimento de onda, por este motivo as bandas se sobrepõem, sugerindo que a origem do hormônio estudado não interfere diretamente nos resultados obtidos experimentalmente.

A partir dos espectros de absorçã do 17- $\beta$ -estradiol foi possível construir as curvas analíticas, correlacionando a absorçã *versus* concentraçã do 17- $\beta$ -estradiol, Figuras 23 e 24. A curva para 17- $\beta$ -estradiol-referênciã, foi determinada para fins de comparaçã. Além disso é possível observar um coeficiente de correlaçã de 0,9981 para a curva analítica do 17- $\beta$ -estradiol que foi utilizada nos demais experimentos, **Equaçã 16**:

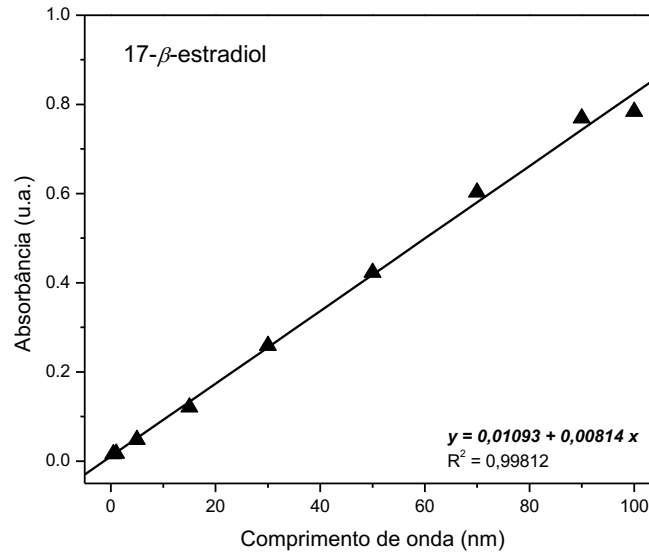
$$y = 0,01093 + 0,00814x \quad (16)$$

**Figura 23 - Curva analítica do 17- $\beta$ -estradiol de referência ( $\lambda = 280$  nm)**



Fonte: Autoria própria (2022)

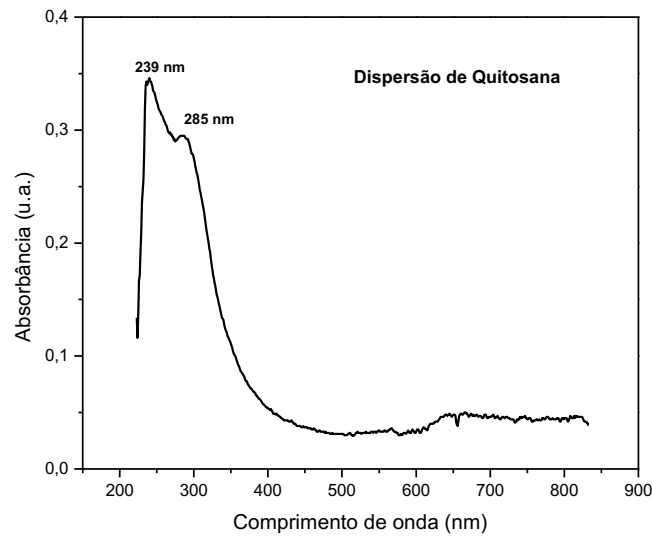
**Figura 24 - Curva analítica do 17- $\beta$ -estradiol ( $\lambda = 280$  nm)**



Fonte: Autoria própria (2022)

O espectros de absorvância da dispersão da quitosana em ácido acético está apresentada na Figura 25, na qual pode-se observar a presença de duas bandas de absorção máxima em aproximadamente 239 nm e 285 nm.

**Figura 25 - Espectros de absorvância da dispersão de quitosana em ácido acético.**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

### 5.2.2 Estudo de Adsorção do 17- $\beta$ -estradiol

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou que possa ser retirada da superfície do mesmo. Essa adsorção depende da natureza das forças envolvidas, ou seja, da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvedor. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente ( $q_e$ ).

Para determinar a quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvido por diferentes biossorventes obtidos neste trabalho, inicialmente, foi obtido o espectro de absorvância da solução de 17- $\beta$ -estradiol antes do estudo de adsorção, Figura 26, para determinar a concentração inicial de 17- $\beta$ -estradiol, utilizando a **Equação (16)**, que foi de 100,13 mg L<sup>-1</sup>.

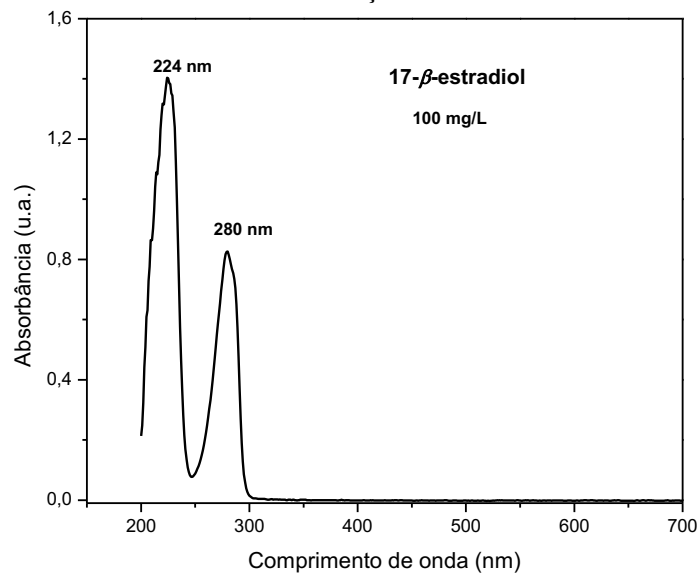
Nos espectros de absorvância, obtidos após o estudo de adsorção, foi possível observar dois picos de absorção, 220 e 280 nm, referentes ao 17- $\beta$ -estradiol. A quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida pelos adsorventes ( $q_e$ ) e o percentual de remoção (R) e dessorção foram calculadas por meio das **Equações (16)**, (10), (11) e (12).

A Figura 27 apresenta graficamente o quanto de 17- $\beta$ -estradiol foi adsorvido por diferentes biossorventes obtidos neste trabalho. É possível observar que, os biossorvente de quitosana desidratados possuem maior capacidade de adsorção ( $64,82 \pm 0,66$  mg g<sup>-1</sup> para QTD e  $60,30 \pm 1,09$  mg g<sup>-1</sup> para QTMD) em relação aos biossorvente hidratados ( $17,63 \pm 0,59$  mg g<sup>-1</sup> para QTH e  $17,11 \pm 0,65$  mg g<sup>-1</sup> para QTMD). Além disso, o percentual de remoção é de aproximadamente 98% para QTD (Figura 28 e Tabela 1). Além disso, é possível observar que o biossorvente QPH, obtido utilizando a quitosana adquirida da Polymar,

apresenta quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida de  $18,25 \pm 0,48 \text{ mg g}^{-1}$ , sendo esse valor semelhante aos valores apresentados pelos biossorvente hidratados, utilizando a quitosana adquirida da Sigma-Aldrich.

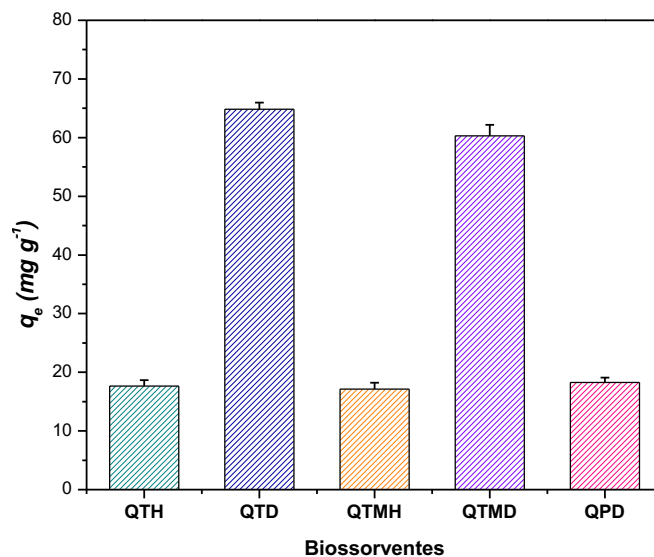
A Figura 29 representa graficamente o percentual de dessorção do 17- $\beta$ -estradiol na solução. Esses resultados indicam que o 17- $\beta$ -estradiol dessorve da superfície das microesferas após processo de adsorção, corroborando com a ideia de que as interações adsorvato-adsorvente são fracas e reversíveis.

**Figura 26 - Espectros de absorvância da solução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do 17- $\beta$ -estradiol antes do estudo de adsorção**



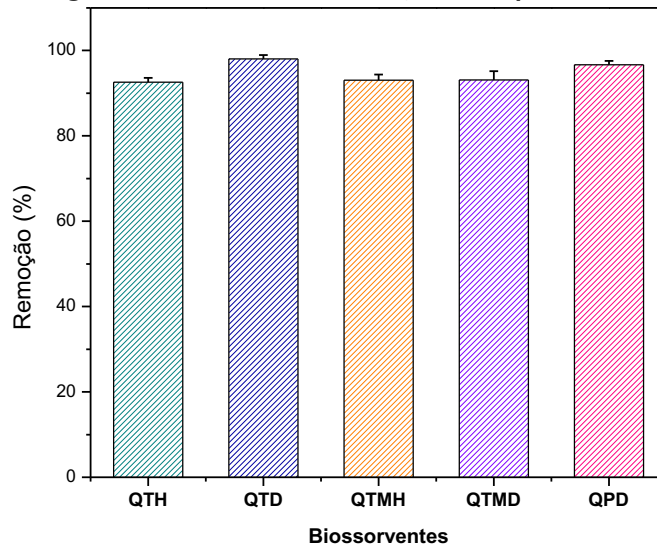
Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 27 - Quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) pelos diferentes biossorventes**



Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 28 – Percentual de remoção do 17- $\beta$ -estradiol**



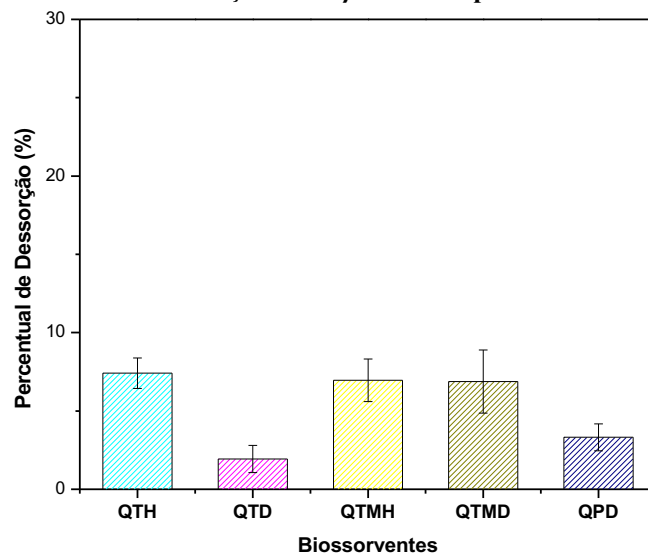
Fonte: Autoria própria (2022)

**Tabela 1 - Quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) e percentual de remoção pelos diferentes biossorventes**

Biossorventes	$q_e$ (mg/g)	Percentual de remoção (%)
QTH	17,63 ± 1,01	92,59 ± 0,98
QTD	64,82 ± 1,14	98,07 ± 0,87
QTMH	17,11 ± 1,13	93,04 ± 1,36
QTMD	60,30 ± 1,88	93,12 ± 2,02
QPH	18,25 ± 1,88	96,68 ± 0,86

Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 29 - Percentual de dessorção de 17- $\beta$ -estradiol pelos diferentes biossorventes**



Fonte: Autoria própria (2022)

### 5.2.3 Dessorção do 17- $\beta$ -estradiol

Com a finalidade de estudar a dessorção do 17- $\beta$ -estradiol adsorvido nos bioissorventes, após o estudo de adsorção, os bioissorventes foram colocados em contato com metanol. A quantidade de 17- $\beta$ -estradiol dessorvido e percentual de remoção são apresentados na Tabela 2 e na Figuras 30.

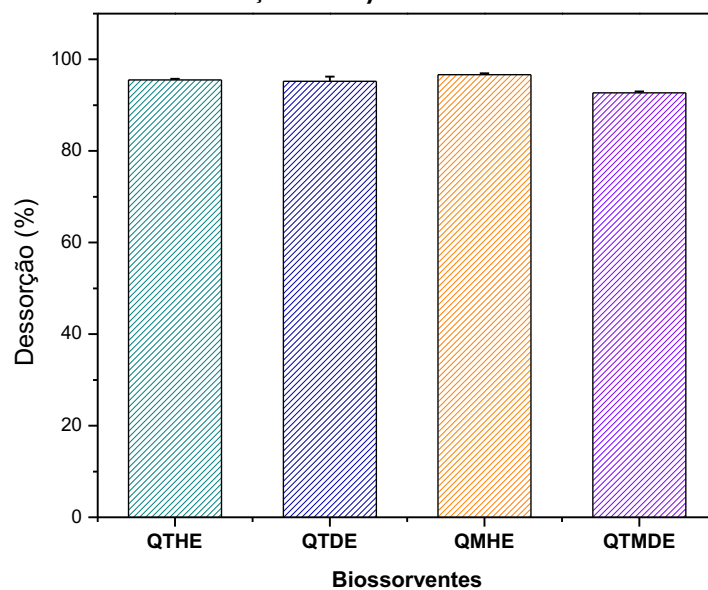
**Tabela 2 - Quantidade de 17- $\beta$ -estradiol dessorvido ( $q$ ) e percentual de remoção obtido do estudo de dessorção**

Bioissorventes	$q_{\text{dessorvido}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Percentual de remoção (%)
QTH	18,37 $\pm$ 0,61	95,53 $\pm$ 0,23
QTD	62,93 $\pm$ 0,75	95,20 $\pm$ 1,04
QTMH	17,77 $\pm$ 0,85	96,64 $\pm$ 0,33
QTMD	60,02 $\pm$ 0,17	92,71 $\pm$ 0,32

Fonte: Autoria própria (2022)

A quantidade de 17- $\beta$ -estradiol dessorvida, ou seja, que se regenerou na solução, é ligeiramente maior para os bioissorventes desidratados, sugerindo, de maneira geral, que ambos os sistemas avaliados possuem um bom percentual de regeneração tanto do bioissorvente quanto do poluente, sendo passível de reutilização. O percentual de remoção do 17- $\beta$ -estradiol da solução foi em torno de 95% indicando uma boa dessorção do poluente da superfície das esferas.

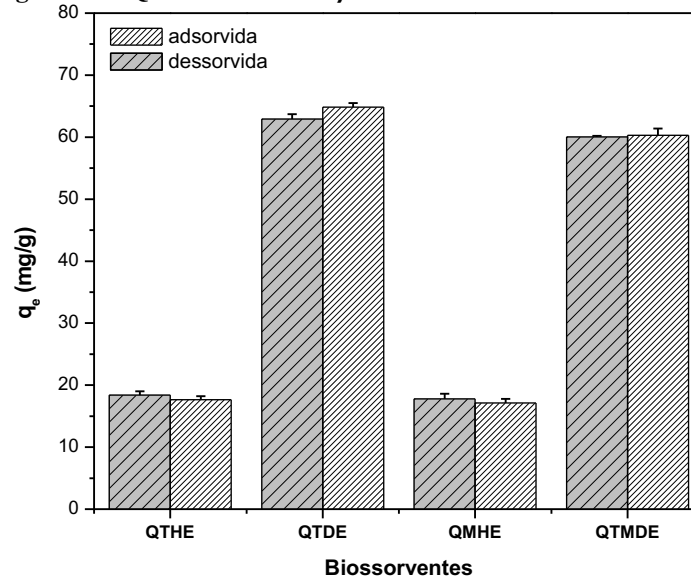
**Figura 30 – Percentual de remoção do 17- $\beta$ -estradiol obtido do estudo de dessorção**



Fonte: Autoria própria (2022)

Para fins de comparação, a Figura 31 apresenta a quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida (Figura 27) e dessorvida obtido do estudo de dessorção (Tabela 2), na qual é possível observar que não se diferem muito, indicando que houve adsorção do poluente e o mesmo pode ser regenerado podendo ser reaproveitado, bem como o bioissorvente, gerando menos custos para estações de tratamento.

**Figura 31 – Quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida e dessorvida**



Fonte: Autoria própria (2022)

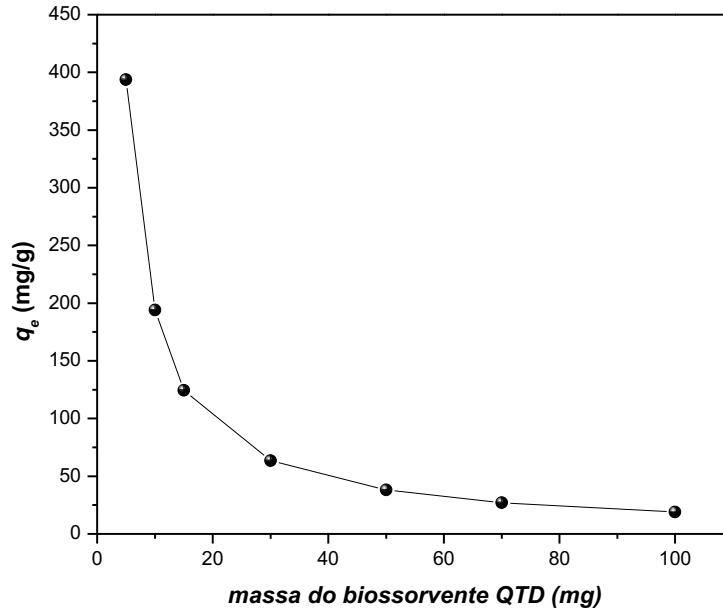
#### 5.2.4 Efeito da dosagem de adsorvente na adsorção

O efeito da dosagem de adsorvente foi investigado adicionando uma série de dosagens, isso é massa de bioissorvente QTD, para amostras de 20 mL de solução 17- $\beta$ -estradiol (Figura 32). A eficiência de adsorção de 17- $\beta$ -estradiol das amostras diminuiu com o aumento da dosagem das microesferas de quitosana até o nível máximo de remoção. Esse comportamento pode ser explicado devido a agregação de sítios de adsorção o que resulta numa diminuição da área total disponível nas esferas de quitosana.

O nível máximo de remoção está associado com o estado de equilíbrio da massa de adsorvato adsorvido pela massa do adsorvente, indicando que o sistema entrou em equilíbrio devido a saturação da superfície do adsorvente que não possui mais tantos sítios ativos para receber o adsorvato, dificultando o processo de adsorção. No processo de dessorção o solvente remove o poluente da superfície do adsorvato regenerando adsorvente para ser novamente utilizado. No caso da Figura 32, quanto menor a massa de adsorvente, maior é o percentual de remoção e dessorção em relação quantidade de 17- $\beta$ -estradiol em função da

massa de adsorvente, podendo observar capacidade máxima de adsorção em torno de 400 mg/g obtidos utilizando-se 5 mg do bioissorvente QTD.

**Figura 32 – Quantidade de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida ( $q_e$ ) em função da massa do bioissorvente QTD**



Fonte: Autoria própria (2022)

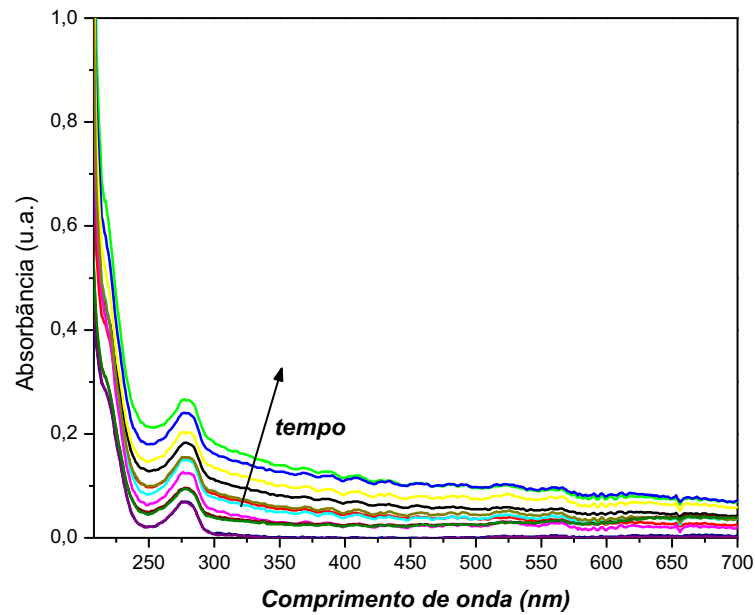
### 5.2.5 Modelos de Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados visando-se avaliar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Esses estudos são importantes para explicar o tipo de interação que ocorre no processo de adsorção entre o adsorvente e adsorvato, além de determinar parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação e tempos de equilíbrio reacional. Estes tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

Neste trabalho, o estudo de adsorção foi realizada em função da massa do bioissorvente QTD (15 e 30 mg). A Figura 33 mostra os espectros de absorvância em função do comprimento de onda em função do tempo, correlacionando com a curva de calibração, foi possível calcular a concentração de 17- $\beta$ -estradiol adsorvida, e construir gráficos de concentração do 17- $\beta$ -estradiol *versus* tempo, que estão apresentados na Figura 34. As curvas cinéticas de adsorção do 17- $\beta$ -estradiol pelo bioissorvente QTD demonstraram que a remoção ocorreu rapidamente, sendo o tempo de equilíbrio máximo em 400 minutos.

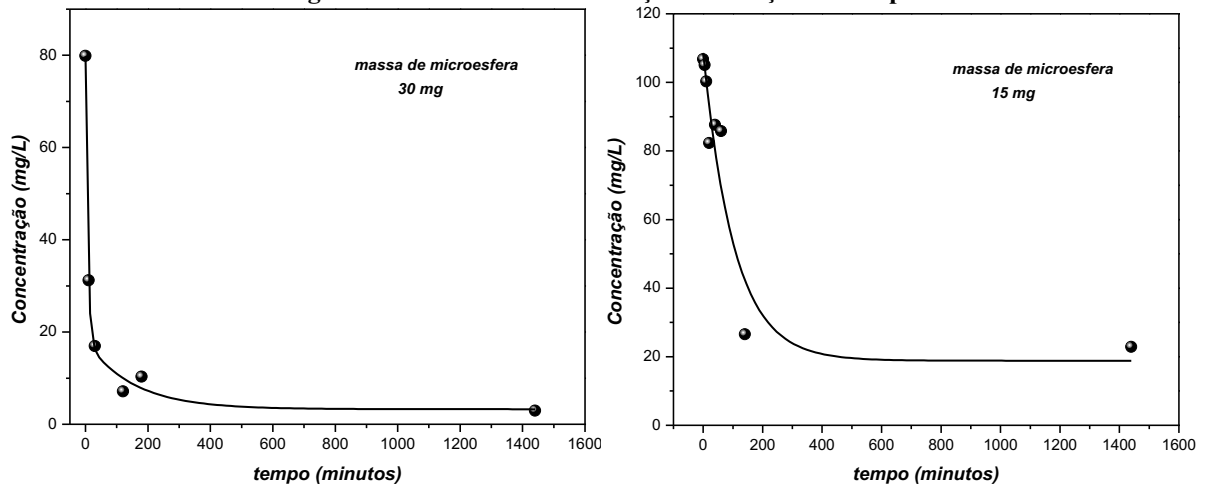


**Figura 33 - Espectro de absorvância em função do tempo**



Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 34 - Curva de concentração em função do tempo**



Fonte: Autoria própria (2022)

Para verificar qual o mecanismo cinético que rege o processo de adsorção dos bissorventes, os dados cinéticos foram tratados empregando equações não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (**Equação 6**) e pseudo-segunda ordem (**Equação 7**) utilizando o software *Microcal Origin 8.5*. As Figuras 35 e 36 mostram os ajustes para os dois modelos e os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Pode-se observar que as curvas mostraram comportamentos característicos de ensaios de adsorção nos quais ocorre a redução da taxa de adsorção com o aumento do tempo de contato adsorvente-adsorbato, observando-se redução da inclinação das curvas até a formação de patamares, indicando a concentração de equilíbrio para cada isoterma.

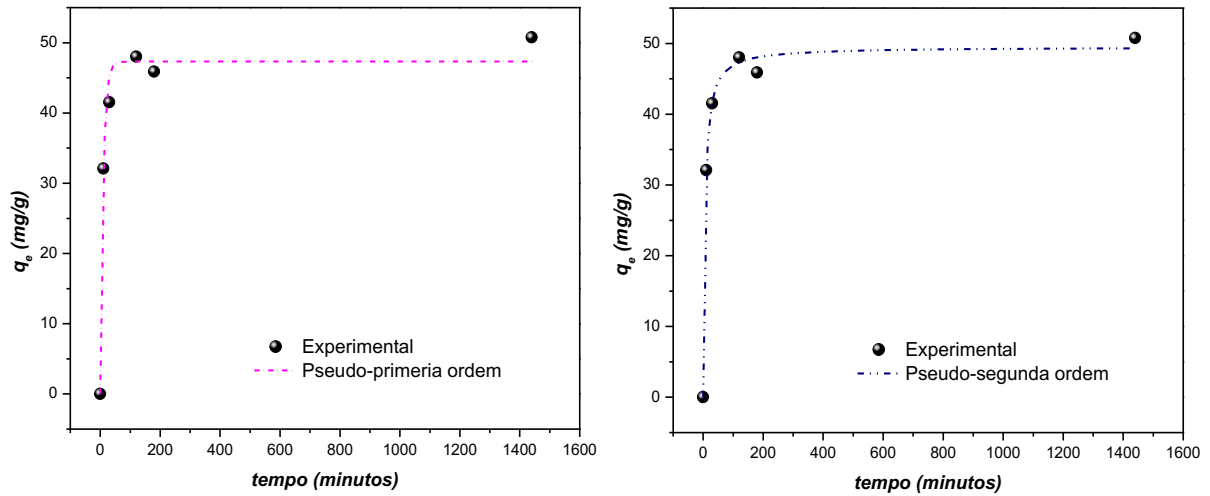
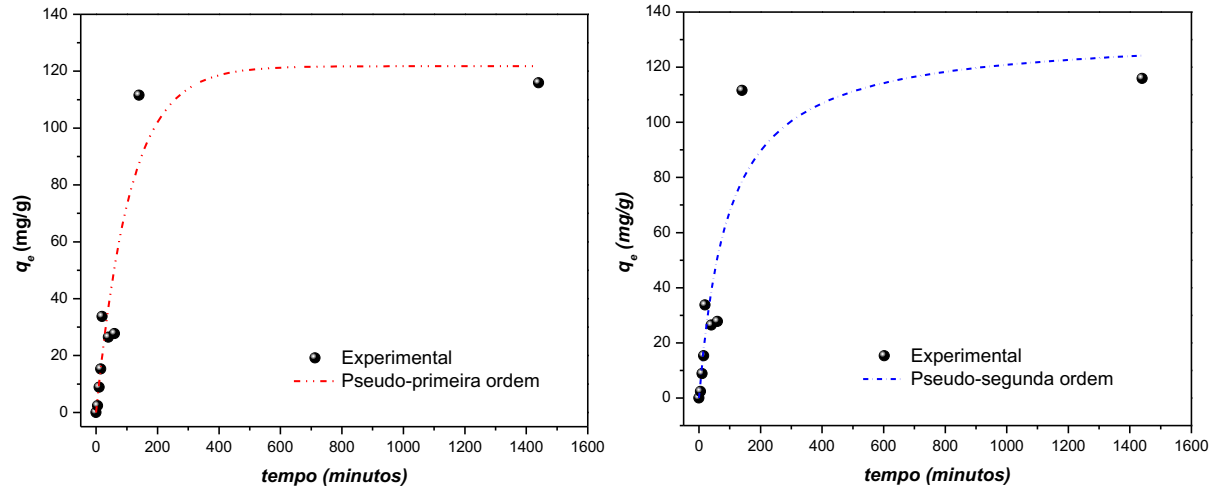
Figura 35 - Percentual de remoção do 17- $\beta$ -estradiolFigura 36 - Percentual de remoção do 17- $\beta$ -estradiol

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Modelos Cinéticos	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2_{adj}$
<b>Massa do biossorbente de 30 mg</b>			
Pseudo-primeira ordem	47,32 ± 1,48	0,105 ± 0,017	0,979
Pseudo-segunda ordem	49,50 ± 0,86	3,64 10 <sup>-3</sup> ± 0,51 10 <sup>-3</sup>	0,995
<b>Massa do biossorbente de 15 mg</b>			
Pseudo-primeira ordem	121,76 ± 14,10	9,12 10 <sup>-3</sup> ± 2,48 10 <sup>-3</sup>	0,894
Pseudo-segunda ordem	132,43 ± 19,68	7,91 10 <sup>-05</sup> ± 4,15 10 <sup>-05</sup>	0,855

Nota:  $q_e$  = quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio;  $k$  = constante de velocidade e  $R^2_{adj}$  = coeficiente de determinação ajustado.

Fonte: Autoria própria (2022)

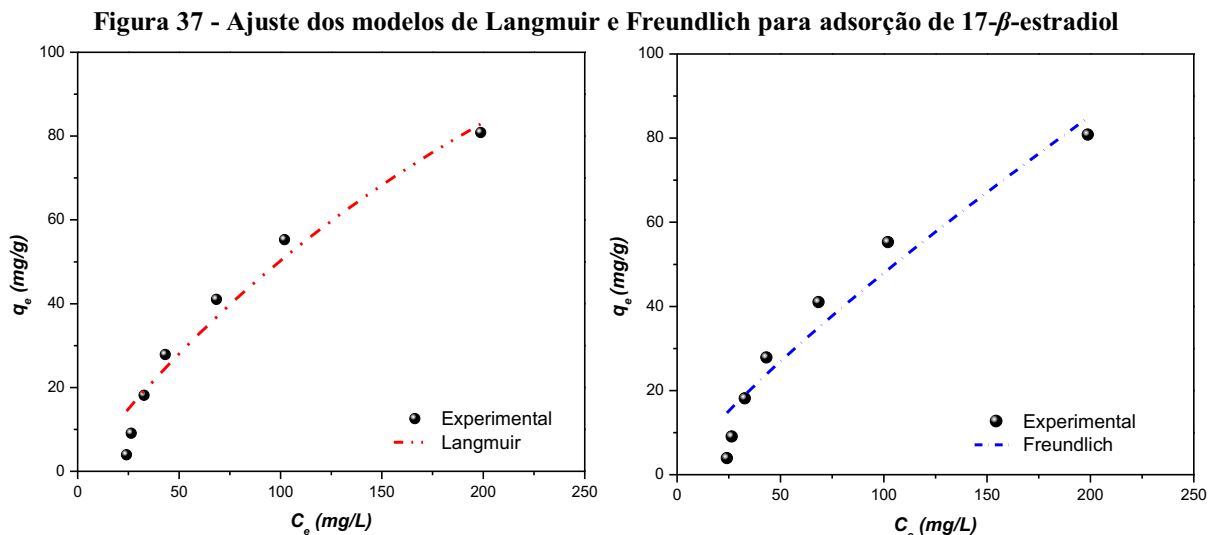
Analisando a Tabela 3, é possível observar que para o estudo utilizando 30 mg do biossorbente QTD o coeficiente de determinação ( $R^2_{adj} = 0,995$ ) foi maior para o mecanismo

cinético de pseudo-segunda ordem. Porém, para o estudo utilizando 15 mg do bioissorvente QTD o coeficiente de determinação ( $R^2_{adj} = 0,894$ ) foi maior para o mecanismo de pseudo-primeira ordem. Esses resultados são inconclusivos, sendo necessário um estudo estatístico para se determinar o melhor mecanismo que representa o estudo cinético de adsorção.

### 5.2.7 Isoterma de Adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando determinada quantidade de adsorvente, entra em contato com um volume de líquido contendo o adsorvato, a adsorção avança até que o equilíbrio seja alcançado. Ou seja, as moléculas ou íons do adsorvato tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que um equilíbrio se estabeleça e a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio, diz-se que o sistema atingiu o estado de equilíbrio, e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Para esse feito, utilizamos uma massa de adsorvente (bioissorvente quitosana QT) e várias concentrações iniciais de adsorvato (17- $\beta$ -estradiol).

Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção do bioissorvente de quitosana QT ( $q_e$ ) *versus* concentração do 17- $\beta$ -estradiol no equilíbrio ( $C_e$ ) foram construídos a partir de dados experimentais (Figura 37).



Fonte: Autoria própria (2022)

Aplicando modelagem com equações de isotermas, então a relação  $q_e$  *versus*  $C_e$  pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente

pode ser calculada experimentalmente. Os modelos de Langmuir (**Equação 8**) e Freundlich (**Equação 9**) foram ajustados aos dados das isotermas de adsorção através de regressão não linear utilizando o software *Microcal Origin 8.5*. A Figura 37 mostra os ajustes para os dois modelos e os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir e Freundlich**

Isoterma de Langmuir			
Parâmetros	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2_{adj}$
Valores	242,03	0,00262	0,946
SD	107,23	0,00157	
Isoterma de Freundlich			
Parâmetros	$k_F$ (m.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2_{adj}$
Valores	1,043	1,203	0,927
SD	0,563	0,162	

**Nota:**  $q_{max}$  = capacidade de adsorção do adsorvente;  $k_L$  = constante de equilíbrio de Langmuir;  $k_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich;  $n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície;  $R^2_{adj}$  = coeficiente de determinação ajustado; e SD = desvio padrão dos resíduos.

Fonte: A autoria própria (2022)

Comparando os valores dos coeficientes de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ) obtidos pelos modelos, observou-se que os valores de  $R^2_{adj}$  para as isotermas de adsorção de Langmuir foram maiores em relação as de Freundlich. Desta forma, o processo de adsorção é consistente com o modelo de Langmuir, indicando que a adsorção em monocamada de 17- $\beta$ -estradiol em biossorvente QT foi dominante, e que a atração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, baseia-se principalmente em forças eletrostáticas e/ou de van der Waals.

Esses resultados estão de acordo com Lu *et al.*; (2019), que estudaram o mecanismo de adsorção do diclofenaco, em diferentes pHs, com microesferas de quitosana modificadas. Os autores concluíram que, a adsorção do ânion diclofenaco ocorre preferencialmente, na faixa de pH 4,2-7,0, devido ao maior número de cargas positivas na superfície do adsorvente, favorecendo as interações eletrostáticas.

Além disso, observou-se na Tabela 4 que a capacidade máxima de adsorção foi de  $242,04 \pm 107,23$  mg g<sup>-1</sup> e a constante de equilíbrio de Langmuir foi de  $k_L$   $0,00262 \pm 0,00157$  L mg<sup>-1</sup>. Essa capacidade de adsorção foi comparada com outros adsorventes para a remoção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso (Quadro 5).

A capacidade de adsorção do material produzido foi superior aos dos indicados no Quadro 5. Sendo assim, é possível concluir que o biossorvente QT exibe boa capacidade de adsorção e seu processo de preparação simples e conveniente é vantajoso, tornando as

microesferas de quitosana interessantes como potenciais biossorventes para remoção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso.

**Quadro 5 - Capacidade máxima de adsorção de adsorventes para a remoção de 17- $\beta$ -estradiol em meio aquoso**

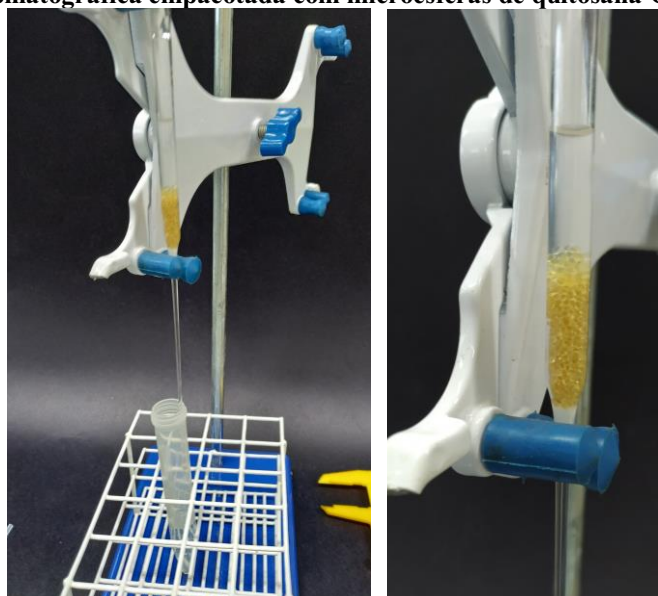
Adsorvente	Capacidade máxima de adsorção (mg g <sup>-1</sup> )	Referência
Presente Trabalho	242,0	-
Nanoesferas quitosana/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -hidroxiapatita	39,8	Li <i>et al.</i> (2020)
Polímero MAA-EDMA	28,5	Bravo <i>et al.</i> (2019)
Ossos carbonizados	10,1	Patel, Han, Gao (2015)
Compósito de carbono/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32,6	Wang <i>et al.</i> (2015)
Carvão ativado	8,0	Rovani <i>et al.</i> (2014)
Microesferas de quitosana magnéticas	7,8	Xu <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Autoria própria (2022)

### 5.3 Aplicação do Adsorvente

Com o intuito de avaliar, ainda que de forma preliminar, a aplicabilidade das microesferas de quitosana QTD como adsorvente para remoção do 17- $\beta$ -estradiol presente em meio aquoso montou-se a coluna indicada na Figura 38.

**Figura 38 - Registros fotográficos do processo de percolação de solução de estradiol em coluna cromatográfica empacotada com microesferas de quitosana QTD**

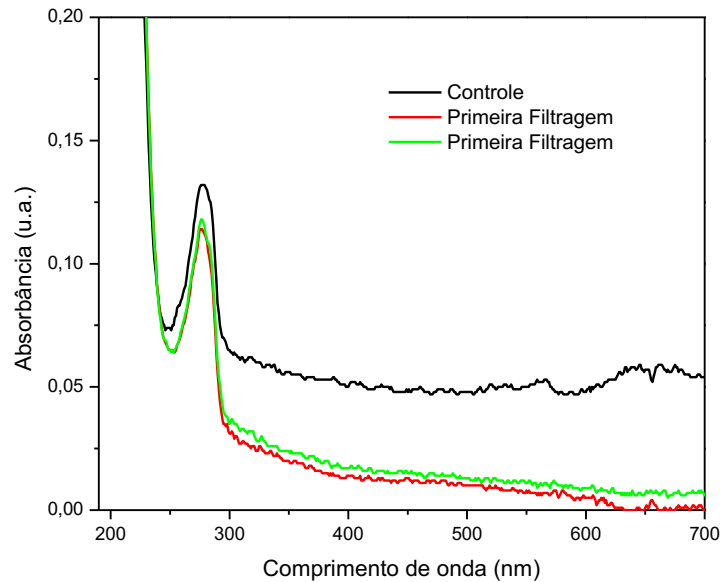


Fonte: Autoria própria (2022)

Devido a limitação de tempo para concluir o presente trabalho, avaliou-se apenas um processo de percolação de solução de 17- $\beta$ -estradiol em coluna empacotada com microesferas de quitosana. Pode-se observar, ao comparar os espectros de absorção UV-Vis da solução de 17- $\beta$ -estradiol antes e após a percolação, uma diminuição da absorção em 280 nm resultante da adsorção do poluente no adsorvente (Figura 39).

A partir dos valores de absorbância em 280 nm determinou-se que o percentual de estradiol adsorvido foi de 17%. Este resultado preliminar indica a viabilidade de remoção de estradiol por meio de percolação em coluna empacotada com microesferas de quitosana. No entanto, para se avaliar a eficiência do processo alguns parâmetros precisam ser estudados, tais como: relação entre diâmetro x altura da coluna x quantidade de adsorvente, tempo de contato da solução com o material empacotado, necessidade de uso de pressão para percolação da solução na coluna, dessorção do material adsorvido e reuso da coluna cromatográfica.

**Figura 39 - Comparação dos espectros de absorção da solução de 17- $\beta$ -estradiol antes e após o processo de percolação em coluna empacotada com microesferas de quitosana QTD**



Fonte: Autoria própria (2022)

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método utilizado para obtenção das esferas de quitosana foi bem sucedido para esferas preparadas partindo da quitosana da marca Sigma Aldrich.

As esferas preparadas com a quitosana da Polymar apresentaram maior solubilidade no processo de neutralização em água, portanto, não foi possível trabalhar com elas desidratadas. Sugerindo que a forma como a quitosana é produzida interfere no processo da coagulação quando se quer trabalhar com esferas. Tal fato sugere que a aplicabilidade do método de produção de microesferas de quitosana depende das características da quitosana utilizada como matéria-prima no processo.

Em relação às esferas de QT e QTM, a modificação das esferas foi confirmada por FTIR, indicando que o processo foi bem sucedido. As esferas desidratadas possuem maior percentual de adsorção em relação às esferas úmidas, tal fato pode ser explicado pelas interações competitivas, entre os grupos funcionais presentes na superfície das esferas, estabelecidas com as moléculas de água (ou seus constituintes ionizados) e/ou estradiol. Esse mecanismo deve ser melhor explorado em um trabalho futuro, visando tanto conhecer melhor o sistema e sua funcionalidade, mas, também com o objetivo de otimizar o sistema para que o mesmo possa ser mais eficiente. Visto que torna as esferas de QT e QTM menos reativas, sugerindo também que como se trata de um produto que é pouco hidrofílico, devido ao fato de perder mais de 44% de seu diâmetro no processo de desidratação, faz com que a disponibilidade dos sítios ativos aumente para receber o adsorvato.

Observou-se também que as microesferas do biossorvente QTD possuem maior adsorvidade alcançando aproximadamente um percentual de remoção de 17- $\beta$ -estradiol em solução aquosa de até 98% e um percentual de dessorção de 95%, indicando a possibilidade de reutilização do biossorvente, todavia que este pode ser regenerado no processo.

No estudo cinético a QTD foi escolhida devido aos seus resultados demonstrarem melhor adsorção do poluente, observou-se que os resultados foram favoráveis à cinética de pseudo-segunda ordem para os estudos de adsorção utilizando 30 mg de biossorvente QTD e de pseudo-primeira ordem para os estudos de adsorção utilizando 15 mg de biossorvente

QTD. Esses resultados são inconclusivos, sendo necessário um estudo estatístico para se determinar o melhor mecanismo que representa o estudo cinético de adsorção.

A isoterma que melhor se adequou ao equilíbrio de adsorção que foi estudado diz respeito à isoterma de Langmuir, indicando que a adsorção em monocamada de 17- $\beta$ -estradiol em bioissorvente QT foi dominante, e que a atração entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, baseia-se principalmente em forças eletrostáticas e/ou de van der Waals, sugerindo que a reação pode ser reversível confirmando a possibilidade de regeneração do adsorvente. Além disso, determinou-se capacidade máxima de adsorção do adsorvente 242,0 mg g<sup>-1</sup> e a constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de equilíbrio de Langmuir 1,04 L mg<sup>-1</sup>.

As microesferas de quitosana, enquanto sistema para remoção de poluentes presentes no meio aquoso, mostraram-se como um bom adsorvente em relação ao hormônio 17- $\beta$ -estradiol. Porém, do ponto de vista da ciência básica, concluímos que outros parâmetros devam ser analisados com o intuito de conhecer melhor o sistema, assim como o mecanismo de ação do mesmo. Do ponto de vista da ciência aplicada, os resultados ora apresentados indicam que o sistema estudado possui potencial de uso para situações reais, nos quais poluentes do tipo hormônios, com estrutura semelhante ao estradiol, sejam contaminantes de recursos hídricos. Ambas as perspectivas apontam para possibilidades da continuação deste trabalho.



## REFERÊNCIAS

- ACAYABA, R. D.; MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.
- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). **Qualidade e Quantidade da Água**. Disponível em: <https://relatorio-conjuntura-ana-2021.webflow.io/capitulos/quantiquali>. Acesso em: 3 nov. 2022.
- Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico**. Resumo da Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2013. Disponível em: <https://www2.ufjf.br/engsanitariaeambiental/2013/11/12/resumo-da-conjuntura-dosrecursos-hidricos-no-brasil-2013/>. Acesso em: 3 de nov. 2022.
- AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 257-266, 2018.
- ALENCAR, W. S. *et al.* Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. **Separation Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 513-526, 2012.
- AMARANTE, S. F.; GARCIA, C. A. B.; BARBOSA, C. D. do E. S. Estudo da Adsorção De Poluentes Orgânicos Em Materiais Poliméricos. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, p. 1-7, 2016.
- ARAÚJO, A. C. P. **Poluentes emergentes: contexto legal e impactos ambientais da farmacocontaminação**. 2021. 103f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Centro de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.
- ARAÚJO, B. A. *et al.* The application of biodegradable polymers as a sustainable alternative. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49010918248, 2021.
- ARTIOLI, Y. Adsorption. *Encyclopedia of Ecology*. p, 60-65. 2008.
- BABEL, S; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.
- BAGGIO, G.; QADIR, M.; SMAKHTIN, V. Freshwater availability status across countries for human and ecosystem needs. **The Science of the total environment**, v. 792, n. 148230, p. 148230, 2021.
- BARCELLOS, I. O., *et al.* Blenda de náilon-6, 6/quitosana como adsorvente de corantes ácidos para reutilização das soluções de corantes tratadas em tingimentos de poliamida. **Polímeros**, v. 18, p. 215-221, 2008.
- BENEDETTI, M. *et al.* Incidence of breast, prostate, testicular, and thyroid cancer in Italian contaminated sites with presence of substances with endocrine disrupting

properties. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 4, p. 355, 2017.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H.. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 27-34, 2016.

BILA, D, M.; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BRASIL. **Lei nº 9433, de 8 de janeiro de 1997**. Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Congresso Nacional, Brasília, DF.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 430**, Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, completa e altera a Resolução nº 35, de 2017 de março de 2005, de 13 de maio de 2011a. Brasília: CONAMA, 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br>. Acesso em 3 de nov. de 2022.

BRAVO, J.C.; GALLEGO, A.; PANIAGUA, G.; FERNÁNDEZ, P.; GARCINUÑO, R.M. Methacrylic acid -ethyleneglycol dimethacrylate polymeric sorbent for the removal of estrogens from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 143, p. 366-373, 2019.

BONILHA, R. C. F. **Mecanismo de remoção de paracetamol e Cu<sup>2+</sup> de soluções aquosas em carvões ativadas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Doutora em Engenharia Química, Maringá, 2019.

CARMO, M. J.; GUBULIN, J. C. Kinetic and thermodynamic study on adsorption by starchy materials in the ethanol-water system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, 1997.

CAIS, T. A. **Determinação de Hormônios Estrogênicos em Águas Superficiais do lago de Furnas no Município de Alfenas-MG**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química), Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, p. 110. 2016.

CALISTO, Vânia et al. Single and multi-component adsorption of psychiatric pharmaceuticals onto alternative and commercial carbons. **Journal of environmental management**, v. 192, p. 15-24, 2017.

CARDOSO, C. **Estudos de equilíbrio de adsorção de cinco contaminantes emergentes utilizando quitosana, quitosana modificada com vanilina e sabugo de milho**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 74. 2019.

CARIJO, P. M. **Funcionalização da palha de milho com 3-aminopropiltriétoxissilano para adsorção do corante vermelho reativo 141**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciência naturais e Exatas. Santa Maria – Rio Grande do Sul, 2019.

CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1986.

- CHAVES, K. S. **Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol-A,  $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etinilestradiol e estrona no rio Paraíba do Sul**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena – São Paulo, 2016.
- CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes Têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba – UFPB. João Pessoa – Paraíba, 2009.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in polymer science**, v. 30, n. 1, p. 38-70, 2005.
- CRINI, G. *et al.* Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195-213, 2019.
- CUNHA, D. L. **Avaliação do padrão de consumo do 17 $\alpha$  etinilestradiol no município de Santa Maria Madalena, RJ**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública e Meio Ambiente) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca ENSP, Rio de Janeiro, 2014.
- CUNHA, D. L. *et al.* Regulamentação do estrogênio sintético 17 $\alpha$ -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 32, p. 1-13, 2016.
- DORDIO, A. V. *et al.* Mechanisms of removal of three widespread pharmaceuticals by two clay materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 575-583, 2017.
- FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de N-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, p. 1476-1481, 2010.
- FRANCISCO, A. A.; POHLMANN, P. H. M.; FERREIRA, M. A. Tratamento convencional de águas para abastecimento humano: uma abordagem teórica dos processos envolvidos e dos indicadores de referência. **Eng. Ambiental**, Londrina, n. 1, p. 1-9, 2011.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in Solution. **Phys. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361–1368, 1906.
- GARCIA, R. B.; SILVA, D. L. P.; COSTA, M.; RAFFIN, F. N.; RUIZ, N. M. S. Avaliação de géis obtidos a partir da acetilação da quitosana em meio heterogêneo. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 486-492, 2008.
- GOMES, J. *et al.* Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 265-283, 2017.
- GOMINHO, M. F. A. **Gestão dos recursos hídricos no processo de desenvolvimento sustentável de Cabo Verde: uma proposta**. Instituto Universitário de Lisboa, 2010.
- HADDAD, E. A.; MAGALHÃES JÚNIOR, A. P. **Influência antrópica na qualidade da água da bacia hidrográfica do rio São Miguel**, carste do alto São Francisco, Minas Gerais. **Geosul**, v. 25, n. 49, p. 79-102, 2010.
- HAMEED, B. H.; TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical engineering journal**, v. 144, n. 2, p. 235-244, 2008

- HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- HO, Y.-S.; WANG, Ch-Ch. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 761-765, 2004.
- HO, Y.-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.
- KYZAS, G. Z.; BIKIARIS, D. N.; LAMBROPOULOU, D. A. Effect of humic acid on pharmaceuticals adsorption using sulfonic acid grafted chitosan. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 1-5, 2017.
- LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LIANG, Z. *et al.* Adsorption of quinolone antibiotics in spherical mesoporous silica: Effects of the retained template and its alkyl chain length. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, p. 8-14, 2016.
- LI, L. *et al.* Chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HA nanocomposite beads for efficient removal of estradiol and chrysoidin from aqueous solution. **International journal of biological macromolecules**, v. 145, p. 686-693, 2020.
- LIMA, D. R. S. *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 1043-1054, 2017.
- LIN, L.; JIANG, W.; XU, P. Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter. **Science of the Total Environment**, v. 601, p. 857-864, 2017.
- LIU, Y.; SHEN, L. A general rate law equation for biosorption. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 3, p. 390-394, 2008.
- LIU, Y.; LIU, Ya-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and purification technology**, v. 61, n. 3, p. 229-242, 2008.
- LU, Y. *et al.* Fabrication of cross-linked chitosan beads grafted by polyethylenimine for efficient adsorption of diclofenac sodium from water. **International journal of biological macromolecules**, v. 145, p. 1180-1188, 2020.
- MARQUES, S. C. R. *et al.* Pharmaceuticals removal by activated carbons: role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 233-244, 2017.
- MARTINS, W. A. *et al.* Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, p. 15, 2015.
- MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias em Ingeniería Química**. 4ª Ed. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana. p, 801-802. 1991.

MEDEIROS, C. H.; KAUARK, F. S.; MANHÃES, F. C. Metodologia da pesquisa: guia prático. **Itabuna: Via Litterarum**, 2010.

MIODOVNIK, A. *et al.* Endocrine disruptors and childhood social impairment. **Neurotoxicology**, v. 32, n. 2, p. 261-267, 2011.

MORO, T. R. *et al.* Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism. **Chemosphere**, v. 171, p. 57-65, 2017.

NARIYAN, E.; AGHABABAEI, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. **Separation and Purification Technology**, v. 188, p. 266-281, 2017.

NARAYANAN, N. *et al.* Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. **Chemosphere**, v. 173, p. 502-511, 2017.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 19 nov 2022.

OLIVEIRA, L. J. M. **Estratégias sustentáveis para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico de papel reciclado para detecção do hormônio 17 $\alpha$ -estradiol**. 2020. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020. doi:10.11606/D.75.2020.tde-15032021-172756. Acesso em: 2022-11-19.

OLIVEIRA, M. Z. F. S.; FERNANDES, T. S. M.; CARVALHO, T. V. **Síntese e caracterização de beads de quitosana comercial reticulados com glutaraldeído**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 26, 2021.

PANIĆ, V. *et al.* Adsorption of azo dyes on polymer materials. **Hemjska industrija**, v. 67, n. 6, p. 881-900, 2013.

PATEL, S.; HAN, J.; GAO, W. Sorption of 17 $\beta$ -estradiol from aqueous solutions on to bone char derived from waste cattle bones: Kinetics and isotherms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1562-1569, 2015.

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

RIBAS, P. P. *et al.* Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 9, n. 1, 2021.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546-582, 2016.

RUTKOWSKA, A. Z.; DIAMANTI-KANDARAKIS, E. Polycystic ovary syndrome and environmental toxins. **Fertility and Sterility**, v. 106, n. 4, p.948-958, 2016. Elsevier BV.

SALAME, I. I.; BANDOSZ, T. J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of colloid and interface science**, v. 264, n. 2, p. 307-312, 2003.

SANTOS, J. L. F. **Estudo da degradação do hormônio 17 $\alpha$ -etinilestradiol pelo processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C**. 2019. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) – Departamento de Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe, 2019

SAUCIER, C. **Preparação e caracterização de carvões ativos para remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Santa Maria – Rio Grande do Sul, 2017.

SHAN, D. *et al.* Preparation of porous graphene oxide by chemically intercalating a rigid molecule for enhanced removal of typical pharmaceuticals. **Carbon**, v. 119, p. 101-109, 2017.

SHENG, C. *et al.* Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 1075-1083, 2016.

SILVA, L. O.; MARQUES, P. M.; GARCIA, G. P. P. **Estrogênios no meio ambiente: seus efeitos na saúde humana e na biota aquática**. *Sustentare*, v. 3, n. 1, p. 75-92, 2019.

SOARES, A. F. S.; SOUZA, L. P. S. Contaminação das águas de abastecimento público por poluentes emergentes e o direito à saúde. **Revista de Direito Sanitário**, v. 20, n. 2, p. 100–133, 2020.

SOBREIRA, T. G. *et al.* Aspectos estruturais de esferas de quitosana/PVA reticuladas com glutaraldeído submetidas a diferentes tratamentos térmicos. **Química Nova**, v. 43, p. 1251-1257, 2020.

SODRÉ, F. F. Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. **Agricultura**, v. 1, n. 20, p. 30, 2012.

SOUZA, A. G. R. **Ocorrência de Fármacos e compostos Desreguladores de Endócrinos na água tratada da ETA Jiqui**, Natal/RN. 2019. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – Rio Grande do Norte, 2019.

SUN, K. *et al.* Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 584-592, 2017.

TORRES, M. A. *et al.* Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros**, v. 15, p. 306-312, 2005.

VIALI, A. M. **Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em estações de tratamentos de efluentes**. Monografia (Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora – Minas Gerais, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

WANG, F. *et al.* Adsorption of sulfamethoxazole and 17 $\beta$ -estradiol by carbon nanotubes/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p. 17-29, 2015.

XU, Z. *et al.* Preparation and characterization of magnetic chitosan microsphere sorbent for separation and determination of environmental estrogens through SPE coupled with HPLC. **Journal of separation science**, v. 34, n. 1, p. 46-52, 2011.

YILMAZ, B.; KADIOGLU, Y. Determination of  $17\beta$ -estradiol in pharmaceutical preparation by UV spectrophotometry and high performance liquid chromatography methods. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1422-S1428, 2017.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L. Removal of estrone and  $17\beta$ -estradiol from water by adsorption. **Water research**, v. 39, n. 16, p. 3991-4003, 2005.

ZHAO, H. *et al.* Adsorption behavior and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. **Journal of hazardous materials**, v. 310, p. 235-245, 2016.

ZHENG, S. *et al.* Effect of inorganic regenerant properties on pharmaceutical adsorption and desorption performance on polymer anion exchange resin. **Chemosphere**, v. 182, p. 325-331, 2017.

ZHOU, H. *et al.* Enhancement with physicochemical and biological treatments in the removal of pharmaceutically active compounds during sewage sludge anaerobic digestion processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 361-369, 2017.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 2015.