



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Botucatu

Departamento de Química e Bioquímica

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia



PAULA CHIACHIA PASTA

**Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de
amostras aquosas em diferentes biossorventes**

BOTUCATU – SP

2019



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Botucatu

Departamento de Química e Bioquímica

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

PAULA CHIACHIA PASTA

**Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de
amostras aquosas em diferentes biossorventes**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” de Botucatu como requisito para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Giuseppina Pace
Pereira Lima

BOTUCATU – SP

2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORM.
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CÂMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: ROSANGELA APARECIDA LOBO-CRB 8/7500

Pasta, Paula Chiachia.

Análise da adsorção de contaminantes orgânico e inorgânicos de amostras aquosas em diferentes bioissorventes / Paula Chiachia Pasta. - Botucatu, 2019

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de Botucatu

Orientador: Gustavo Rocha de Castro

Coorientador: Giuseppina Pace Pereira Lima

Capes: 90400003

1. Adsorção. 2. Biotecnologia. 3. Caranguejo. 4. Água - Poluição.

Palavras-chave: adsorção de contaminantes; biotecnologia ; carapaça de Brachyura; reaproveitamento; taboa.

EPÍGRAFE

“É necessário se espantar, se indignar e se contagiar, só assim é possível mudar a realidade.”

Nise de Silveira

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde, toda oportunidade e situações de vida que tive e ainda terei. Tal força tem me sustentado em todas as ocasiões e sei que posso contar a qualquer momento e lugar.

Agradeço a cada integrante da minha família que me apoiou durante a trajetória da minha vida. Em especial, agradeço a meus pais, Maria Aparecida Chiachia Pasta e Wilson Pasta, os quais amo com todo meu coração, ainda mais, por serem fortes e carinhosos nas circunstâncias mais adversas. Lembro que, quando criança, era assustada e preocupada com situações novas, e meus pais estavam ao meu lado dando força, mostrando como aprender e como fazer, desde andar, falar, escrever, dirigir, cozinhar e tantas outras ações que nos formam como seres humanos de maneiras singulares e belas. Novamente sou muito grata por me darem o melhor que dispunham, como educação, disciplina e muitas felicidades! Hoje sou mais plena por poder aumentar o vínculo de pais e filha, bem como, eles poderem contar comigo como amiga disposta a trocar experiências, apesar de eu ser um pouco brava às vezes. Desejo sempre honrá-los por tudo que já me ensinaram e ensinam. Outra parte fundamental da minha existência foi a participação dos meus avós maternos, Josepha Maria Chiachia e Antônio Chiachia, além dos avós paternos, Nair Dupas e Arlindo Pasta, que me inspiraram a ser uma pessoa mais amorosa, justa, visionária, curiosa e batalhadora. Onde estiverem, desejo que estejam felizes e em paz. Agradeço, em especial, à pessoa que mais me acompanhou, dia a dia e lado a lado, nessa caminhada, Camila Hipolito Bernardo, por ser o brilho de todos os meus dias e por ter sido uma pessoa iluminada que me motiva a ser um ser humano mais evoluído. Nossas vidas já se cruzaram várias vezes, mas recentemente tem sido

ainda mais especial para desenvolvermos, tanto socialmente, quanto no âmbito acadêmico ao trocarmos ideias, experimentos em conjunto, e discussões profundas nas mais diversas áreas da Ciência. Espero ser tão presente em sua vida, assim como é na minha. Também é importante a participação dos meus irmãos, Angelo Augusto Chiachia Pasta e Felipe Chiachia Pasta, cada um com seu jeito peculiar, compartilhando brincadeiras, conquistas, discussões e amor. São presentes e lições que Deus colocou em minha vida e só tenho a agradecer. Com a sucessão da vida, alegro-me em pensar nos meus sobrinhos e passar momentos com eles, Lucas Henrique, José Gabriel, Giulia e Daniel, por eu ser a tia mais privilegiada do mundo, pelo carinho que eles têm por mim e eu por eles. O sorriso deles me dá alegria, esperança e sempre vou querer abraçá-los apertado. Agradeço também àqueles que fazem parte da família que escolhemos para estar do nosso lado, também chamados de amigos. Nesse quesito, a qualidade supera a quantidade. Tive e tenho amigos passageiros que foram tão marcantes quanto os que estão na batalha diária. Por onde passei, desde a escola, faculdade, eventos esportivos e culturais, intercâmbio e ambientes de trabalho, desejo agradecer a cada um que me fez crescer, assim como espero ter deixado minha marca construtiva para todos.

Agradeço a todos docentes, discentes e funcionários do Instituto de Biociências da Unesp de Botucatu, com os quais compartilhei momentos inesquecíveis durante o período do Mestrado. Quero destacar a atenção e respeito do professor Doutor Gustavo Rocha de Castro que concordou em me orientar e ajudar durante todo o caminho, desde o debate de ideias até a execução dos experimentos. Agradeço ainda por disponibilizar o laboratório e fazer o possível para o andamento do projeto. Assim como todo trabalho e pesquisa, tivemos momentos difíceis e satisfatórios nos quais pude contar com a compreensão e ensinamentos do professor. Tenho certeza

que adquiri muitas experiências e espero ter colaborado com o grupo e desenvolvido um ambiente amigável entre todos. Desta forma, também quero agradecer a meus amigos do laboratório Alexandre, Adrielli, Daiane, Joseana, Janaína, Joseane, Alessandra e meus queridos/fofos orientados de iniciação científica Vinícius e Toncler, não apenas pela contribuição teórica e prática na parte acadêmica, mas também por proporcionarem momentos de descontração, envolvendo piadas, lanches da tarde, músicas e muitas histórias. Agradeço em especial também aos colegas/amigos mais experientes Igor Otavio Minatel pela ajuda operacional e prontidão para discutir dados e encontrar soluções, Thiago Gianeti (Thiaguera) pela amizade e compartilhamento de ideias filosóficas, assim como, Kassandra Sussi Mustafé Oliveira pela amizade acolhedora, além de aceitar com tanto carinho meu convite para participar como membro da comissão examinadora da Defesa de Mestrado, contribuindo intensamente com considerações pertinentes e produtivas. Agradeço a todos os professores do Departamento de Química e Bioquímica pelo exímio trabalho que desenvolvem, especialmente, aos professores que tive mais contato diretamente Giuseppina Pace Pereira Lima por ser minha co-orientadora, ajudando na pesquisa com ideias, bem como disponibilizando o equipamento HPLC, além da simpatia e bom humor; Margarida Juri Saeki pelo companheirismo de professora/amiga, além do grande auxílio científico e tecnológico; Pedro de Magalhães Padilha pela atenção, bem como conhecimentos e experimentos compartilhados; Willian Fernando Zambuzzi pela contribuição científica ao estimular o pensamento crítico e pelo carinho amigável ao encontrá-lo pelos corredores; Valber de Albuquerque Pedrosa pela história de vida e incentivar a dedicação aos estudos. Agradeço a cada professor que também contribuiu com minha formação durante as disciplinas ministradas com maestria e didáticas particulares, as quais eu

recordarei pelo resto da vida. Agradeço aos funcionários que estavam direta e indiretamente ligados a mim e que muito facilitaram na parte burocrática, experimental e organizacional, Gabriela Cristina Gomes Valim Athanazio (Gabi) pelas impressões de papeladas, auxílio com informações e conversas descontraídas, Danielle Fernandes da Silva (Dani) pelo auxílio desde o início quando eu ainda só estava na sala ao lado do laboratório, fazendo pesquisas, além de ser a cliente mais assídua e animada pelos doces que eu vendia, Fábio Henrique Fava (Fabinho) pelo auxílio e conversas descontraídas sobre os eventos da cidade e nosso jeito sitiante de viver vinculado com a natureza; assim como, Elaine (Miga) pela organização e limpeza das dependências do departamento e sorriso amigável de cada dia.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Sendo assim, agradeço novamente pelo investimento tanto financeiro quanto científico para que fosse possível a elaboração e execução dos experimentos envolvidos na pesquisa.

CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DE *Typha angustifolia* L. COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS AQUOSAS

RESUMO

A identificação e quantificação de diferentes contaminantes em águas naturais têm sido amplamente divulgadas em meios científicos. Nas duas últimas décadas, a remoção, em meio aquoso, de fármacos e seus metabólitos, também designados contaminantes emergentes, tem recebido destaque. O problema da existência destes compostos no ambiente, além da sua persistência, relaciona-se com a ocorrência de bactérias mais resistentes, sendo um grave risco para a saúde. Desta forma, os objetivos desse projeto foram caracterização das folhas da taboa, *Typha angustifolia* L. *in natura*, e aplicação desse bioissorvente para remoção do antibiótico cloranfenicol em amostras aquosas. O material foi caracterizado por Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ponto de Carga Zero (PZC), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX), análise elementar de nitrogênio e enxofre, além da medida de área superficial (Brunauer, Emmett, Teller - BET). Foram realizados experimentos em batelada em função do pH, tempo de contato e concentração do analito, cuja solução sobrenadante foi quantificada por Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC). Resultados referentes ao espectro de FTIR, bem como as análises de RMN, corroboraram ao identificar grupos químicos funcionais que promovem interação entre o bioissorvente e analito. O pH_{PZC} , calculado em torno de 5,75, foi considerado para escolher pH ideal do meio que favoreça a adsorção. Por imagens de MEV, o material caracterizou-se por placas paralelas com grande quantidade de canais (superfície heterogênea). A isoterma do tipo II foi obtida a partir do método BET, apresentando baixa área superficial, não porosa ou macroporosa, adsorção mono e multicamadas. Pseudo-segunda ordem foi o modelo que mais se ajustou à cinética de adsorção, enquanto que, para determinação da capacidade máxima, o modelo de Freundlich apresentou maior concordância.

Palavras-chaves: adsorção de antibióticos; taboa; biorremediação; biotecnologia ambiental.

CHAPTER 1: USE OF *Typha angustifolia* L. AS BIOSORBENT TO REMOVE CHLORAMPHENICOL IN AQUEOUS SAMPLES

ABSTRACT

The identification and quantification of different contaminants in natural waters have been widely disseminated in scientific journals. In the last two decades, removal from aqueous samples of drugs and their metabolites, also called emerging contaminants, have been highlighted. The problem of their existence in the environment, besides its persistence, is related to the occurrence of more resistant bacteria, being a serious risk to health. Thus, the objectives of this project were characterization of cattail leaves, *Typha angustifolia* L. *in natura*, and its application for the removal of the antibiotic chloramphenicol in aqueous samples. The material was characterized by Fourier Transform in the Infrared Region (FTIR), Point of Zero Charge (PZC), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), elemental analysis of nitrogen and sulfur, as well as surface area measurements (Brunauer, Emmett, Teller-BET). Batch experiments were performed considering the influence of pH, contact time and analyte concentration, whose supernatant solution was quantified by Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC). Both results, regarding FTIR spectrum and NMR analysis, corroborated by identifying functional chemical groups that promote interaction between biosorbent and analyte. The pH_{PZC} , estimated around 5.75, was considered to choose the ideal pH of the medium that favors adsorption. By means of SEM images, the material was characterized by parallel plates with large number of channels (heterogeneous surface). Type II isotherm was obtained from BET method, with low surface area, nonporous or macroporous, mono and multilayer adsorption. Pseudo-second order was the model that best fit the adsorption kinetics, while for determining the maximum capacity, the Freundlich model showed the highest agreement.

Keywords: antibiotic adsorption; taboa; bioremediation; environmental biotechnology.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DE *Typha angustifolia* L. COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS AQUOSAS

Figura 1 – Rotas de exposição ambiental de fármacos residuais. Fonte: Adaptado de Hirsch et al., 1998.....	30
Figura 2 – Fórmula estrutural do fármaco analisado (TIAN & BAYEN, 2018).....	35
Figura 3 – Processos de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).....	39
Figura 4 – Imagem da <i>Typha angustifolia</i> L. evidenciando suas folhas e inflorescência.....	42
Figura 5 – Local aproximado da coleta da taboa, destacado em vermelho na imagem de satélite.....	44
Figura 6 – Fluxograma de preparação e obtenção do bioissorvente.....	45
Figura 7 – Curva de calibração para cloranfenicol.....	49
Figura 8 – Diferentes partes da planta <i>T. angustifolia</i> L. verificadas em espectro na região do infravermelho.....	58
Figura 9 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ (traço inferior) e polarização direta (traço superior) da folha de taboa.....	60
Figura 10 – Imagens obtidas pelo MEV do pó da folha de taboa <i>in natura</i> . A micrografia A possui magnificação de 100 vezes, B de 500 vezes, C de 1000 vezes, D de 2000 vezes, E de 5000 vezes e F de 10000 vezes.....	61
Figura 11 – Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) da folha da taboa.....	64
Figura 12 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poro para o bioissorvente constituído de folhas de taboa.....	65
Figura 13 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC. À esquerda, isotermas de fissorção e, à direita, o tipo de histeresis.....	66
Figura 14 – Carvão ativado produzido após queima em mufla do bioissorvente (taboa).....	67

Figura 15 – Espectro na região do infravermelho proveniente do carvão ativado do bioissorvente (taboa).....	68
Figura 16 – Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do carvão ativado produzido a partir do pó das folhas de taboa.....	69
Figura 17 – Estudo cinético da remoção de cloranfenicol pela taboa em meio aquoso.....	72
Figura 18 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção, aplicando ao modelo de pseudo-primeira ordem.....	73
Figura 19 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção, aplicando ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	73
Figura 20 – Estudo da capacidade máxima de adsorção de cloranfenicol pela taboa em meio aquoso.....	75
Figura 21 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção, aplicando ao modelo de Langmuir.....	75
Figura 22 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção, aplicando ao modelo de Freundlich.....	76

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA CARAPAÇA DE BRACHYURA E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E COBRE EM AMOSTRAS AQUOSAS

Figura 1 – Estrutura primária de quitina com ligação covalente β -(1,4) entre dois monômeros, em que n é o grau de polimerização. Fonte: FCIências, 2014.....	99
Figura 2 – Caranguejos e siris utilizados no preparo do bioissorvente para ensaios de adsorção. Fonte: Autoria.....	103
Figura 3 – Curvas de calibrações para os metais cobre (a) e cádmio (b).....	106
Figura 4 – Diferentes espécies de caranguejos e siri verificadas em espectro na região do infravermelho. Fonte: https://www.ct-botanical-society.org/Plants/view/647	109

Figura 5 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ (traço inferior) e polarização direta (traço superior) da carapaça de Brachyura.....	110
Figura 6 – Imagens obtidas pelo MEV da carapaça macerada e triturada, sendo que a micrografia a) possui magnificação de 100 vezes, b) de 500 vezes e c) de 4000 vezes.....	111
Figura 7 – Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) da carapaça.....	114
Figura 8 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poro para o biossorvente constituído de carapaça de Brachyura.....	115
Figura 9 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC. À esquerda, isotermas de fissorção e, à direita, o tipo de histeresis.....	116
Figura 10 – Influência do pH na adsorção das espécies metálicas, Cd (II) e Cu (II), pela carapaça em meio aquoso.....	117
Figura 11 – Estudo cinético da adsorção das espécies metálicas, Cu (II) e Cd (II), pela carapaça em meio aquoso.....	118
Figura 12 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção, aplicando ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	119
Figura 13 – Estudo da capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas, Cu (II) e Cd (II), pela carapaça em meio aquoso.....	120
Figura 14 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção, aplicando ao modelo de Langmuir.....	122

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DE *Typha angustifolia* L. COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS AQUOSAS

Tabela 1 – Concentrações médias de fármacos encontrados em matrizes aquosas.....	36
Tabela 2 - Diferentes métodos e materiais utilizados para adsorver cloranfenicol e seus respectivos resultados.....	37
Tabela 3 – Constituição elementar da folha de taboa em relação à porcentagem em massa dos elementos predominantes em espectro de 20kV e magnificação de 500x.....	62
Tabela 4 – Análise elementar de nitrogênio e enxofre da taboa.....	63
Tabela 5 – Resultados preliminares da adsorção de cloranfenicol pelo bioissorvente <i>T. angustifolia</i> L.....	71
Tabela 6 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para o fármaco cloranfenicol.....	74
Tabela 7 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para o analito cloranfenicol.....	76
Tabela 8 – Porcentagem de remoção e q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) de cloranfenicol por meio do bioissorvente taboa com tratamentos alternativos.....	78

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA CARAPAÇA DE BRACHYURA E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E COBRE EM AMOSTRAS AQUOSAS

Tabela 1 – Constituição elementar da carapaça dos siris e caranguejos em relação à porcentagem em massa dos elementos predominantes.....	112
Tabela 2 – Análise elementar de nitrogênio e enxofre da carapaça.....	113

Tabela 3 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para os metais analisados.....	119
Tabela 4 – Comparação da capacidade máxima de adsorção da carapaça de <i>Brachyura</i> com diversos bioissorventes e carvão ativado comercial.....	122
Tabela 5 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para os metais analisados.....	123

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DE *Typha angustifolia* L. COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS AQUOSAS

Quadro 1 – Métodos convencionais de tratamento de água.....	32
Quadro 2 – Reagentes utilizados nos experimentos.....	44
Quadro 3 – Condições previamente estabelecidas dos testes envolvendo taboa e cloranfenicol para posterior diagnóstico dos resultados no sistema UPLC.....	51

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA CARAPAÇA DE BRACHYURA E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E COBRE EM AMOSTRAS AQUOSAS

Quadro 1 – Reagentes e soluções utilizados nos experimentos.....	102
Quadro 2 – Condições operacionais utilizadas na determinação de Cu (II) e Cd (II) por FAAS em soluções aquosas.....	108

LISTA DE ABREVIACÕES

Agência Nacional das guas	ANA
Agência Nacional de Vigilância Sanitária	ANVISA
Anatomical Therapeutical Chemical	ATC
Brunauer, Emmett, Teller	BET
Coeficiente de Variação de Injeções	CVI
Coeficiente de Variação entre Análises	CVA
Conselho Nacional do Meio Ambiente	CONAMA
Desvio Padrão Relativo	D.P.R.
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária	EMBRAPA
Energia Dispersiva de raios X	EDX
Espectrometria de Absorção Atmica em Chama	FAAS
Estações de Tratamento de Esgoto	ETEs
Fauna acompanhante	by-catch
Fluoreto de polivinilideno	PVDF
Fourier-Transform Infrared	FTIR
Fundação de Amparo  Pesquisa do Estado de São Paulo	FAPESP
Gas Chromatography	GC
High Performance Liquid Chromatography	HPLC
Instituto de Física de São Carlos-Universidade de São Paulo	IFSC-USP
International Union of Pure and Applied Chemistry	IUPAC
Limite de Detecção	LD
Limite de Quantificação	LQ
Liquid Chromatography	LC

Magic Angle Spinning	MAS
Mass Spectrometry	MS
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Para Análise	P.A
Polarização Cruzada	CP
Poli(álcool vinílico)	PVA
Ponto de Carga Zero	PZC
Potencial hidrogeniônico	pH
Potencial hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero	pH _{PZC}
Processos Oxidativos Avançados	POA
Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal	PPCPs
Ressonância Magnética Nuclear	RMN
Tetrametilsilano	TMS
Ultra Performance Liquid Chromatography	UPLC
Ultra Violeta Visível	UV-Vis
Universidade Estadual Paulista	UNESP
World Water Assessment Programme	WWAP

LISTA DE SÍMBOLOS

Ácido nítrico	HNO_3
Ácido perclórico	HClO_4
Ångström	Å
Cádmio	Cd
Cálcio	Ca
Capacidade máxima de adsorção	q_{max}
Carbonato de cálcio	CaCO_3
Carbono	C
Centímetro elevado a -1	cm^{-1}
Cloreto de bário	BaCl_2
Cloro	Cl
Cobre	Cu
Coeficiente de correlação	R^2
Concentração inicial	C_0
Concentração no equilíbrio	C_e
Constantes da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem	K_1
Constantes da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem	K_2
Constante de acidez	pKa
Constante de capacidade de adsorção de Freundlich	K_F
Constante de interação adsorvato/adsorvente	K_L
Constante relacionada à heterogeneidade da superfície	$1/n$
Enxofre	S
Fósforo	P

Gramas por quilograma	g kg^{-1}
Graus Celsius	$^{\circ}\text{C}$
Hidróxido de sódio	NaOH
Hora	h
Infinito	∞
Iodo	I
Isótopo de carbono com massa atômica 13	^{13}C
Isótopo de hidrogênio com massa atômica 1	^1H
Magnésio	Mg
Manganês	Mn
Metro quadrado por grama	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Micrograma	μg
Micrograma por litro	$\mu\text{g L}^{-1}$
Microlitro	μL
Miligrama	mg
Miligrama por litro	mg L^{-1}
Mililitro	mL
Mililitro por minuto	mL min^{-1}
Milímetro	mm
Minuto	min
Nanograma por litro	ng L^{-1}
Nanômetro	nm
Nitrogênio	N
Oxigênio	O
Partes por milhão	ppm

Porcentagem	%
Potássio	K
Quantidade de analito adsorvido por grama de biossorvente	q_e
Quantidade de metal adsorvido por grama de biossorvente	N_f
Quilo elétrons-volt	keV
Quilo Hertz	kHz
Resistividade em megaohms centímetros	MΩ.cm
Sódio	Na
Sulfato de bário	BaSO ₄
Tempo	t

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	25
CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DE <i>Typha angustifolia</i> L. COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS AQUOSAS.....	29
1. INTRODUÇÃO.....	29
1.1. Contaminação dos recursos hídricos e impactos ambientais.....	29
1.2. Fármacos.....	33
1.3. Métodos utilizados na determinação de fármacos.....	37
1.3.1. Adsorção.....	38
1.4. Adsorventes com potencial para remoção de fármacos.....	40
1.4.1. Biossorventes.....	41
2. OBJETIVOS.....	43
2.1. Objetivos gerais.....	43
2.2. Objetivo específico.....	43
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1. Reagentes.....	44
3.2. Coleta e preparo do material.....	44
3.3. Caracterização do adsorvente.....	46
3.3.1. Caracterização por FTIR.....	46
3.3.2. Caracterização por RMN.....	46
3.3.3. Caracterização por MEV e EDX.....	47
3.3.4. Caracterização por análise elementar.....	47
3.3.5. Caracterização por pH _{PZC}	48

3.3.6. Caracterização por BET.....	48
3.4. Preparo das soluções.....	49
3.5. Ensaios em batelada para remoção/adsorção do antimicrobiano.....	50
3.5.1. Testes preliminares.....	51
3.5.2. Influência do pH.....	52
3.5.3. Cinética de adsorção.....	52
3.5.3.1. Modelos cinéticos.....	52
3.5.4. Capacidade máxima de adsorção.....	54
3.5.4.1. Modelos de capacidade máxima.....	54
3.6. Preparo do carvão ativado de <i>T. angustifolia</i> L.....	55
3.7. Análise em UPLC.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. Caracterização do bioissorvente <i>T. angustifolia</i> L.....	58
4.1.1. Caracterização por FTIR.....	58
4.1.2. Caracterização por RMN.....	59
4.1.3. Caracterização por MEV e EDX.....	60
4.1.4. Caracterização por análise elementar.....	63
4.1.5. Caracterização por pH _{PZC}	63
4.1.6. Caracterização por BET.....	65
4.2. Caracterização do carvão ativado do bioissorvente <i>T. angustifolia</i> L.....	67
4.2.1. Caracterização por FTIR.....	67
4.2.2. Caracterização por pH _{PZC}	69
4.3. Estudos de adsorção do analito cloranfenicol.....	70
4.3.1. Influência do pH.....	70
4.3.2. Testes preliminares.....	71

4.3.3. Cinética de adsorção.....	72
4.3.4. Capacidade máxima de adsorção.....	74
4.3.5. Testes alternativos.....	77
5. PERSPECTIVAS.....	79
6. REFERÊNCIAS.....	80
CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA CARAPAÇA DE BRACHYURA E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E COBRE EM AMOSTRAS AQUOSAS.....	93
RESUMO.....	93
ABSTRACT.....	95
1. INTRODUÇÃO.....	97
2. OBJETIVOS.....	101
2.1. Objetivos gerais.....	101
2.2. Objetivo específico.....	101
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	102
3.1. Reagentes e soluções.....	102
3.2. Coleta e preparo do material.....	102
3.3. Caracterização do adsorvente.....	104
3.3.1. Caracterização por FTIR.....	104
3.3.2. Caracterização por RMN.....	104
3.3.3. Caracterização por MEV e EDX.....	104
3.3.4. Caracterização por análise elementar.....	105
3.3.5. Caracterização por pH _{PZC}	105
3.3.6. Caracterização por BET.....	105
3.4. Preparo das soluções.....	105

3.5. Ensaio em batelada para avaliação da capacidade de adsorção.....	106
3.5.1. Influência do pH.....	107
3.5.2. Influência do tempo de contato.....	107
3.5.3. Capacidade máxima de adsorção.....	107
3.6. Análise por FAAS.....	108
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
4.1. Caracterização do biossorvente.....	109
4.1.1. Caracterização por FTIR.....	109
4.1.2. Caracterização por RMN.....	110
4.1.3. Caracterização por MEV e EDX.....	111
4.1.4. Caracterização por análise elementar.....	113
4.1.5. Caracterização por pH _{PZC}	113
4.1.6. Caracterização por BET.....	114
4.2. Ensaio de adsorção de Cu (II) e Cd (II).....	116
4.2.1. Influência do pH.....	116
4.2.2. Influência do tempo de contato.....	117
4.2.3. Capacidade máxima de adsorção.....	120
5. PERSPECTIVAS.....	124
6. REFERÊNCIAS.....	125
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
REFERÊNCIAS.....	132

APRESENTAÇÃO E JUSTIFICATIVA

A qualidade da água representa um relevante tópico da química analítica ambiental. Sua caracterização consiste na aferição de parâmetros físico-químicos, além de identificação e quantificação de diferentes espécies (orgânicas e inorgânicas) nela presentes, dentre as quais, a classe dos fármacos é de especial interesse. Estudos feitos em vários países já constataram a presença destas substâncias e seus metabólitos em águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento, além de seus efeitos no ambiente. Sua ocorrência também está relacionada com o surgimento de bactérias resistentes a certos antibióticos (superbactérias) (HIRSCH et al., 1998; MIRANDA & ZEMELMAN, 2002). Além de tais organismos, genes de resistência a antibióticos podem ser liberados e capturados por outros seres vivos, sendo também considerados poluentes ambientais emergentes (PRUDEN et al., 2006; TRIPATHI & TRIPATHI, 2017; ZHAO et al., 2017; HE et al., 2018). Atualmente, tais genes são difundidos em áreas urbanas por meio de sistemas de água, que consistem no sistema de abastecimento de água (WANG et al., 2016), sistema de drenagem (COUTUET al., 2013) e corpo d'água receptor (JIANG et al., 2011). Além disso, a presença de antibióticos residuais, genes de resistência a antibióticos e elementos gênicos móveis pode aumentar a proliferação e a disseminação por meio da transferência horizontal no sistema de água urbano (RAMSDEN et al., 2010; GILLINGS & STOKES, 2012). As Estações de Tratamento de Águas Residuais, contendo frequentemente vestígios de antibióticos e bactérias patogênicas, são importantes reservatórios para a introdução de tais genes na água de superfície (AMOS et al., 2014; XU et al., 2015).

Nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), o tratamento depende das características do esgoto; com isso, substâncias como fármacos e seus metabólitos

apresentam baixa biodegradabilidade e efeitos tóxicos (KUMMERER, 2009; REGITANO & LEAL, 2010). Sendo assim, tais propriedades podem explicar sua ocorrência em águas superficiais. Isso também é influenciada pela limitação das estações de tratamento de esgoto, as quais lançam seus efluentes em um corpo receptor, que também pode ser utilizado para captação de água e representar um risco para a população (BOYD et al., 2003; TERNES et al., 2002). Assim, o ciclo de contaminação continua a se propagar, visto que o microbioma humano possui muitos genes de resistência a antibióticos e qualquer perturbação na composição do microbioma pode aumentar as chances de transferência gênica horizontal desses genes (SOMMER et al., 2010).

Desta forma, devido à remoção limitada dos antimicrobianos pelas estações de tratamento de água por meio dos processos tradicionais de coagulação e sedimentação, diversos métodos físicos ou químicos, a saber, processos de desinfecção como ozonização, cloração, filtração através de membranas ou processos oxidativos avançados (POA) (TERNES et al., 2002; ADAMS et al., 2002; TROVÓ et al., 2013), vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de retirar tais substâncias. Além dos métodos citados anteriormente, a adsorção destaca-se por ser uma técnica bastante eficiente na remoção desses contaminantes (MOREIRA et al., 2009). Um biossorvente pode ser utilizado como adsorvente alternativo, e pode apresentar considerável capacidade de adsorção a um custo mais acessível, por se tratar de um material biodegradável, proveniente de recursos renováveis. Além das propriedades mencionadas anteriormente, também é de fácil manuseio, preparo e obtenção da biomassa a partir de qualquer matéria orgânica de origem animal, vegetal ou microbiana (ZULUAGA et al., 2019; BENGUELLA & BENAÏSSA, 2002;

AHSAN et al., 2018; YALÇINKAYA et al., 2002; DING, et al., 2019), bem como a vantagem de não gerar resíduos.

Quanto à contaminação dos recursos hídricos por metais tóxicos e potencialmente tóxicos, tais elementos podem estar dispostos nas formas solúveis, adsorvidos em sedimentos em suspensão, complexados e/ou precipitados nos sedimentos (ELDER, 1988). Segundo as Nações Unidas, por meio do programa relacionado a recursos hídricos, World Water Assessment Programme (WWAP, 2003), cerca de 300 a 400 milhões de toneladas de efluentes, oriundos das atividades industriais, são descartados sem nenhum tratamento nos corpos d'água ao redor do mundo por ano. Dentre os contaminantes presentes nos efluentes, destacam-se algumas espécies metálicas, como por exemplo, cádmio, chumbo, cobre e níquel, consideradas tóxicas para humanos, fauna e flora (BRASIL, 2013). Quando a presença natural destes metais nos meios aquáticos se dá a níveis de traços, estes são denominados de metais ou elementos traço (MENESES, 2008). Para algumas espécies aquáticas, em que os metais não agredem de imediato a qualidade de vida desses organismos, estes atuam como bioacumuladores de metais, fazendo com que a concentração dos metais aumente em cada nível trófico da cadeia alimentar (BUENO et al., 2008).

Destaca-se, com isso, que o presente estudo está em concordância com cinco dos dezessete objetivos sobre desenvolvimento sustentável da Agenda 2030 (COLGLAZIER, 2015), a saber, 3 – Saúde e Bem Estar, 6 – Água potável e Saneamento, 12 – Consumo e Produção Sustentáveis, 14 – Vida na Água e 15 – Vida Terrestre. Delineadas tais problemáticas, a presente dissertação de mestrado almejou fundamentar os conhecimentos atuais a cerca das propriedades físico-químicas dos biossorventes para promover a adsorção tanto de contaminantes

orgânico quanto inorgânicos. Além disso, por meio de um estudo teórico e prático, os bioissorventes foram caracterizados quanto suas respectivas eficiências na remoção de antibiótico, e íons metálicos tóxicos e potencialmente tóxicos, de soluções aquosas. A fim de tornar mais prática e fluente a leitura desse estudo, a dissertação foi estruturada no formato de capítulos, sendo eles:

Capítulo 1: Utilização de *Typha angustifolia* L. como bioissorvente para remoção de cloranfenicol em amostras aquosas: Este capítulo compila conhecimentos científicos a respeito das propriedades físico-químicas do bioissorvente lignocelulósico, e do seu uso na área ambiental para remoção de contaminante orgânico de amostras aquosas, além de testes alternativos com diferentes tratamentos do biomaterial para aumentar sua eficiência de remoção. O capítulo 1 é encerrado por uma breve conclusão sobre a importância do bioissorvente em promover a melhoria da qualidade dos recursos hídricos sem utilizar reagentes custosos e poluentes.

Capítulo 2: Caracterização da carapaça de *Brachyura* e sua utilização na adsorção de cádmio e cobre em amostras aquosas: Este capítulo trata sobre um estudo experimental que discute o reaproveitamento do material da fauna acompanhante da indústria pesqueira destinada a camarões, bem como a eficiência desse bioissorvente, com abundante quantidade do polímero de quitina, para a remoção de diferentes íons metálicos, Cu (II) e Cd (II), de meio aquoso. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados para investigar o pH ideal, determinar o tempo de equilíbrio dinâmico, além de investigar a isoterma e o modelo teórico de adsorção mais adequados.

CAPÍTULO 1: UTILIZAÇÃO DE *Typha angustifolia* L. COMO BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DE CLORANFENICOL EM AMOSTRAS AQUOSAS

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contaminação dos recursos hídricos e impactos ambientais

Os recursos hídricos naturais, nos últimos anos, vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes de atividades antrópicas (ROCHA & HIRCHE, 1994; ZUCCARI, 1991). Dentre esses subprodutos (metais, resíduos orgânicos, entre outros), os fármacos representam uma preocupação recente, pois afetam a qualidade dos recursos hídricos, e a eficácia do tratamento de água para removê-los do meio aquoso.

Percebendo a alta quantidade e variedade de substâncias utilizadas pelo homem, criou-se uma classe denominada de contaminantes emergentes. Segundo Rodriguez-Mozaz et al. (2004), tais contaminantes podem ser classificados de acordo com sua classe química, tipo de uso (industrial ou doméstico), efeito, fonte e exposição. Sendo assim, inúmeras substâncias enquadram-se na classe dos contaminantes emergentes, tais como: produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs), repelentes, produtos de origem veterinária, disruptores endócrinos, drogas, surfactantes, produtos para desinfecção de água, aditivos, antibióticos, pesticidas, cafeína, produtos industriais, produtos de beleza e limpeza, hormônios e esteroides etc. (REIS FILHO et al., 2007; DA SILVA & COLLINS, 2011).

Segundo estimativa da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2005), no Brasil, 20% de toda a produção farmacêutica acaba descartada no lixo comum. O índice é formado basicamente pelo descarte inapropriado de sobras de

medicamentos vencidos nas residências. Todavia, além do descarte indevido, os esgotos urbanos também são compostos de fármacos residuais eliminados durante a excreção, e que acabam contaminando o ambiente (CAVALCANTI et al., 2015). Atualmente, tanto na legislação brasileira quanto na internacional, não existe regulamentação para o controle de resíduos de fármacos em água para consumo humano. Isto acontece porque a concentração de fármacos encontrada na água potável é geralmente baixa, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , e também porque há falta de conhecimento sobre o grau de toxicidade aguda e principalmente crônica desses compostos à saúde humana (OLLER et al., 2010). Na Figura 1, os possíveis caminhos em que ocorre o descarte dos mesmos no meio ambiente estão descritos.

Figura 1 – Rotas de exposição ambiental de fármacos residuais.



Fonte: Adaptado de Hirsch et al., 1998.

A partir da Figura 1, nota-se que o uso do lodo digerido na agricultura, proveniente das ETEs (BILA & DEZOTTI, 2003), configura outra fonte de contaminação por fármacos residuais. Assim como medicamentos utilizados na medicina humana irão atingir as redes de esgotos, por meio de efluentes domiciliares e hospitalares, chegando a contaminar as águas de subsolo e águas superficiais. A presença destes compostos nas águas subterrâneas pode ser devido a várias fontes, tais como lixiviações de aterros sanitários, resíduos das indústrias farmacêuticas, ou lodo proveniente da atividade agrícola (HEBERER, 2002).

A Figura 1 também evidencia as rotas oriundas pelas indústrias farmacêuticas com a disposição em aterros sanitários, contaminando as águas de subsolo nas adjacências do aterro (BILA & DEZOTTI, 2003). No entanto, estes resíduos são sujeitos a maior fiscalização, e usualmente devem ser tratados de forma diferenciada em estações de efluentes conforme a legislação vigente (GIL & MATHIAS, 2005). Sendo assim, os principais sítios de ocorrência ambiental de fármacos residuais podem ser divididos em cinco grupos fundamentais: (1) Lençóis freáticos: por infiltração de linhas de esgoto ou efluentes; (2) Águas superficiais: por despejo de esgotos doméstico, hospitalar, industrial ou rural quando transportadas do solo com o auxílio das chuvas; (3) Oceanos: por despejo de esgotos ou dos rios contaminados; (4) Sedimentos: pela deposição de espécies ativas insolúveis; (5) Solo: pelo despejo urbano inadequado ou do uso rural (HALLING-SØRENSEN et al., 1998 apud GIL & MATHIAS, 2005).

Tratando-se especificamente sobre Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), estas têm por principal finalidade eliminar a matéria orgânica presente nos recursos hídricos, utilizando sistemas aeróbicos e anaeróbicos, para atender as legislações específicas de cada país, em relação ao seu descarte ou reuso. No

Brasil, o tratamento de efluente deve seguir a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 430 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2011). Existe uma variedade de métodos e processos para o tratamento de contaminantes em água, que podem ser classificados em três principais grupos (Quadro 1).

Quadro 1 – Métodos convencionais de tratamento de água.

Tratamentos físicos	Tratamentos químicos	Tratamentos biológicos
Arraste com ar	Estabilização química	Lodos ativados
Adsorção por carvão ativado	Catálise	Lagoas aeradas
Centrifugação	Clorólise	Digestão anaeróbica
Destilação	Eletrólise	Tratamento enzimático
Eletrodialise	Hidrólise	Filtros de percolação
Filtração	Neutralização	Lagoas de estabilização
Floculação	Oxidação	
Cristalização por congelamento	Ozonólise	
Troca iônica	Fotólise	
Destilação por vapor	Precipitação	
Adsorção em resina	Redução	
Osmose reversa		
Sedimentação		
Extração líquido-líquido		
Arraste com vapor		
Ultrafiltração		
Microondas		

Fonte: GÁLVEZ, 2001.

O interesse que a comunidade científica tem demonstrado a respeito dos fármacos se deve a suas possíveis interações com os sistemas biológicos, e a ocorrência dos mesmos em diferentes compartimentos ambientais. Sendo assim, torna-se relevante aprofundar o tema, não apenas conceitualmente, mas também especificando seu papel no ecossistema, implicações do seu uso demasiado na sociedade e regulamentações já existentes.

1.2. Fármacos

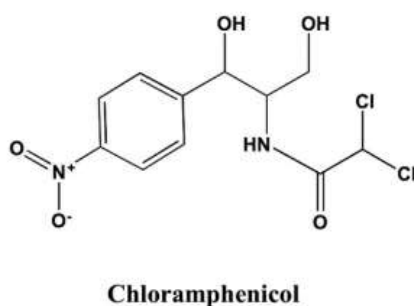
Os fármacos são substâncias químicas com estruturas definidas e que apresentam propriedades farmacológicas, ou seja, são drogas utilizadas com fim medicinal. Sua categoria de compostos pode ser designada como micropoluentes, pois, apresentam-se no meio aquático em concentrações bastante variáveis, compreendidas entre ng L^{-1} à $\mu\text{g L}^{-1}$ (SCHRIKS et al., 2010). Os antibióticos destacam-se pela importância, pois são substâncias que interagem com microrganismos causadores de infecções no organismo; além de manter as doenças sob controle, ou como ainda, preveni-las (BARREIRO, 2001). Atualmente, os antibióticos são obtidos por síntese química ou por modificação química de compostos de origem natural. O termo antibiótico pode ser definido como composto produzido por um microrganismo que inibe o crescimento de outro microrganismo (KUMMERER, 2009). No organismo humano, processos de distribuição e eliminação resultam na remoção das substâncias no sangue, compreendendo as etapas do metabolismo e excreção das drogas em sua forma ativa por meio da urina (SMITH, 2006). Conforme constatado nos estudos de Kummerer (2001), no caso da medicina humana, os antibióticos usados entram no ambiente, através de efluentes hospitalares e águas residuais municipais.

Anfenicóis compõem uma classe de antibióticos bacteriostáticos que inibem a síntese dos polipeptídeos bacterianos. Pertencem a este grupo o cloranfenicol, o tianfenicol e o florfenicol. O cloranfenicol foi isolado originalmente em *Streptomyces venezuelae* no ano de 1948, porém também pode ser obtido por síntese laboratorial (SPINOSA et al., 2006). O composto cloranfenicol, D-(-)-treo-2,2-dicloro-N-[β-hidroxi-α-(hidroximetil)-p-nitrofenil], de massa molar 323,1325 g mol⁻¹, fórmula molecular C₁₁H₁₂Cl₂N₂O₅ e pka 5,5 (MARTINDALE, 1989), é um antimicrobiano que atua como um agente de amplo espectro contra diversos tipos de organismos gram-positivos e gram-negativos.

Desde os anos 50, o cloranfenicol foi utilizado consideravelmente no tratamento de animais domésticos e na medicina humana, devido ao seu baixo custo, alta eficiência e fácil disponibilidade (AJIT et al., 2006; REZENDE et al., 2010). Diversos estudos revelam que este antibiótico tem sido encontrado nas águas e efluentes de diferentes países do mundo (ZEEGERS et al., 1997; PENG et al., 2006; CHOI et al., 2008; PENG et al., 2008; LIU et al., 2009; XU et al., 2011). Concentrações médias do fármaco na ordem de 2,08 e 26,6 µg L⁻¹ foram encontradas em efluentes de ETEs na China (PENG et al., 2006; LIU et al., 2009). Possíveis efeitos tóxicos desencadeados pela sua presença em ambientes aquáticos têm sido avaliados em humanos, como a reticulocitopenia (podendo evoluir para anemia), a granulocitopenia, a trombocitopenia, a depressão da medula óssea (caso mais sério, anemia aplástica fatal) e a síndrome do bebê cinzento (WOODWARD, 2004; ANVISA, 2012). Devido a isso, o uso de tal fármaco em animais produtores de alimentos tem sido banido em muitos países, incluindo a União Européia (EEC, 1990). Atualmente é usado quase que exclusivamente como medicamento oftálmico (REBSTOCK et al., 1949; SIGMA, 2018). A Figura 2

representa a estrutura do antibiótico cloranfenicol, código Anatomical Therapeutic Chemistry (ATC) J01BA01.

Figura 2 – Fórmula estrutural do fármaco analisado.



Fonte: TIAN & BAYEN, 2018.

De acordo com sua estrutura, este composto possui comportamento físico-químico semelhante a alguns tipos de pesticidas, por ser lipofílico, sendo capaz de atravessar membranas, e por ser de difícil degradação. Tal composto possui como destino final os compartimentos solo e/ou água, sendo muitas vezes encontrado sem nenhuma mudança em sua estrutura ou acompanhado de seus produtos de degradação (HALLING-SØRENSEN et al., 1998).

A resolução n° 306/04 da ANVISA regula o gerenciamento dos resíduos do serviço de saúde, sendo classificados em cinco grupos: grupo A (potencialmente infectantes), grupo B (químicos), grupo C (rejeitos radioativos), grupo D (resíduos comuns), grupo E (perfurocortantes) (BRASIL, 2004). Enquadram-se no grupo B (resíduos químicos): (B1) - Os resíduos dos medicamentos ou dos insumos farmacêuticos quando vencidos, contaminados, apreendidos para descarte, parcialmente utilizados e demais medicamentos impróprios para consumo, que oferecem risco. Incluem-se neste grupo (BRASIL, 2003):

- Produtos hormonais de uso sistêmico;
- Produtos hormonais de uso tópico, quando descartados por serviços de saúde, farmácias, drogarias e distribuidores de medicamentos;
- Produtos antibacterianos de uso sistêmico;
- Produtos antibacterianos de uso tópico, quando descartados por serviços de saúde, farmácias, drogarias e distribuidores de medicamentos;
- Medicamentos citostáticos;
- Medicamentos antineoplásicos;
- Medicamentos digitálicos;
- Medicamentos imunossupressores;
- Medicamentos imunomoduladores;
- Medicamentos antirretrovirais.

Fornecendo maiores informações numéricas, a Tabela 1 resume algumas das principais classes de substâncias encontradas em meios aquosos.

Tabela 1 – Concentrações médias de fármacos encontrados em matrizes aquosas.

Substâncias	Classe das substâncias	Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Matrizes	Referência
Ciprofloxacina	Antibiótico	0,02	Água natural/EUA	1
Cloranfenicol	Antibiótico	0,1123 1,73 – 2,43	Água natural/China Esgoto doméstico/China	2 3
Tetraciclina	Antibiótico	1,2 a 4,2	Água superficial/Alemanha	4
Estrona	Hormônio	0,02 a 0,05 0,04	Água superficial/Brasil Esgoto doméstico/Brasil	5 5
Testosterona	Hormônio	0,116 0,11	Água natural/EUA Água natural/EUA	1 1
Ácido Clofibríco	Metabólito de antilipêmicos	0,02 a 0,03 1,0	Água superficial/Brasil Esgoto doméstico/Brasil	6 6

¹ Kolpin et al., 2002; ² Sun et al., 2017; ³ Peng et al., 2006; ⁴ Mulroy, 2001; ⁵ Ternes et al., 1999; ⁶ Stumpf et al., 1999.

Tais substâncias, assim como suas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) representam assunto relevante quanto à contaminação dos recursos hídricos não apenas nacionalmente, mas também mundialmente.

1.3. Métodos utilizados na determinação de fármacos

Atualmente não existe ainda um método aceito mundialmente para a determinação de fármacos e seus metabólitos em ambientes aquáticos (Tabela 2). Muitas dessas substâncias possuem grupos funcionais polares e/ou são termicamente lábeis. Sendo assim, para sua determinação, são utilizadas técnicas como cromatografia líquida e gasosa acoplada a espectrômetro de massas (LC/MS, GC/MS), espectrômetro com detector seletivo de massa em tandem (LC/MS/MS, GC/MS/MS) e detector espectrofotométrico (LC/UV-Vis) (MARTÍNES-CARBALHO et al., 2007; HIRSCH et al., 1998; BOYD et al., 2003; HIRSCH et al., 1999; KAALE et al., 2008). A escolha da técnica é baseada nas características físico-químicas do analito (WANG et al., 2004; BOYD et al., 2003; TERNES et al., 2002; ADAMS et al., 2002; HIRSCH et al., 1998).

Tabela 2 - Diferentes métodos e materiais utilizados para adsorver cloranfenicol e seus respectivos resultados.

Materiais e técnicas	Degradação (%)	q_e (mg g⁻¹)	Recuperação (%)	Referências
Hidrogel de palha de trigo com nanocompósito de cobre	90,59	-	-	DING et al., 2018
Processo Foto-Fenton	88	-	-	RICARDO et al., 2018
Carvão ativado (biomassa de eucalipto)	-	9,81	-	AHMED et al., 2017
Líquido orgânico, iônico e magnético	-	-	94,6–99,72	YAO & YAO, 2017

Outro fator importante na determinação dessas substâncias em baixas concentrações é o preparo da amostra. Com isso, em muitos casos, uma etapa de pré-concentração que antecede a determinação se faz necessária para atingir o limite de quantificação do método. Sendo assim, para este projeto, o sistema Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC) foi escolhido devido ao *know-how* já estabelecido pelo grupo e colaboradores do Departamento de Química e Bioquímica, assim como menor custo quando comparado aos sistemas acoplados, além de apresentar alta resolução dos resultados gerados nos cromatogramas.

1.3.1. Adsorção

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa, analisando a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando, assim a separação de outros componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al., 2014). Quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção, uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa. Devido a isso, geralmente utilizam-se adsorventes sólidos que consistem de partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

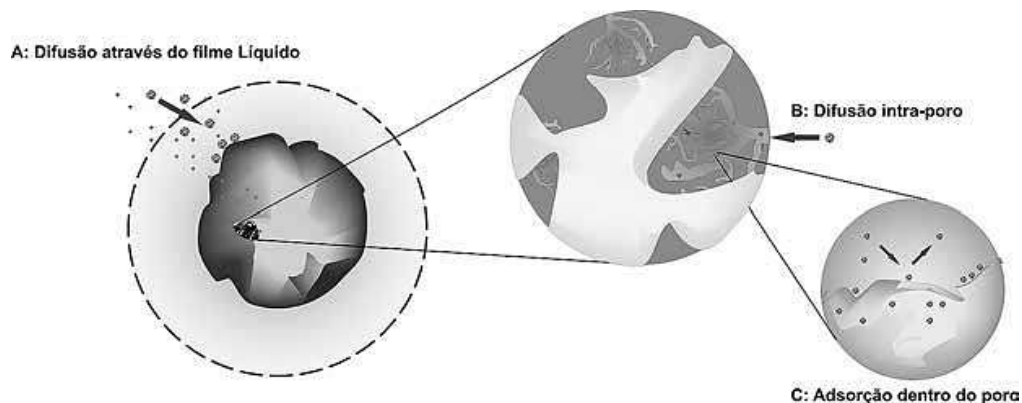
Adsorvato ou adsorbato normalmente é a denominação dada à espécie que se acumula na interface do material; enquanto que a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, classifica-se como adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984). Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: quanto ao mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais; para os mecanismos

de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos; já o mecanismo cinético baseia-se nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998).

A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, conforme exemplificado na Figura 3 (NASCIMENTO et al., 2014; DĄBROWSKI, 2001):

- A. Transferência de massa externa: transferência de moléculas da fase fluida para superfície da partícula adsorvente;
- B. Difusão no poro: difusão de moléculas para o interior dos poros;
- C. Difusão na superfície: difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Figura 3 – Processos de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Da mesma forma, é importante considerar os processos de fisissorção e quimissorção, dependendo da natureza das forças envolvidas. No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, sendo que a

energia liberada pelo sistema é pequena, tal qual a ordem de grandeza de uma condensação. Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Na prática, este critério não é absoluto, embora seja válida a tendência de quanto maior energia liberada, maior propensão para formação de ligações químicas entre adsorvente – adsorvato. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara (ADAMSON & GAST, 1997), pois ambos os processos podem ser frequentemente descritos em termos dos princípios da adsorção física. De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser sumarizadas como: a adsorção física é inespecífica, enquanto que a adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (NASCIMENTO et al., 2014).

1.4. Adsorventes com potencial para remoção de fármacos

Os adsorventes devem ter características adequadas, tais como uma elevada seletividade, área de superfície elevada, a capacidade de adsorção elevada, boa capacidade de regeneração, tempo de vida elevado e de baixo custo (SOTELO, 2012).

Além do carvão ativado, que é o adsorvente usualmente utilizado no tratamento de águas residuais e de abastecimento público, outros adsorventes apresentam potencial aplicação na remoção dos compostos farmacológicos, tais como, argilas, sílicas gel organomodificadas (EVANGELISTA et al., 2007), polímeros como poli(tereftalato de etileno) e resíduos de produção agroindustrial, como por exemplo o bagaço da cana-de-açúcar (MESTRE et al., 2009).

1.4.1. Biossorventes

Os biossorventes caracterizam-se pela alta capacidade de remoção de contaminantes em efluentes e alta disponibilidade a um custo relativamente baixo (disponíveis na natureza, ou são subprodutos de atividades agrícolas e industriais) e, dependendo do volume produzido, representam um problema ambiental, como é o caso da casca de arroz e de coco (IMMICH, 2006). Bagaço de caju (BRITO et al., 2009), derivados da madeira ou da celulose (casca de semente, de árvore, serragem) (ROYER, 2009; GONG et al., 2005), quitosana (ALBERTINI et al., 2009), folhas de Neem (IMMICH, 2006), biomassa fúngica (PRIGIONE et al., 2008) são alguns exemplos de biossorventes de baixo custo que têm sido investigados em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos, apresentando diferentes graus de eficiência.

Typha angustifolia L., é uma planta herbácea perene pertencente à família Typhaceae, sendo também conhecida popularmente como taboa no Brasil (Fig. 4). As plantas desse gênero são comuns em todo o mundo, pois se desenvolvem em ambiente de água doce, e conseqüentemente, são encontradas em zonas úmidas como, por exemplo, nas margens de córregos, rios e lagos (BONANNO & CIRELLI, 2017). As plantas, originárias da América do Sul, atualmente encontram-se

disseminadas por todo o planeta, e suas folhas podem chegar a mais de 3 metros de altura (OLIVEIRA & PETACCI, 2009).

Figura 4 – Imagem da *Typha angustifolia* L. evidenciando suas folhas e inflorescência.



Fonte: <https://www.ct-botanical-society.org/Plants/view/647>.

Uma das características da *T. angustifolia* é sua estrutura interna, que além de espessa, apresenta um formato similar a uma esponja, devido à presença de canais de ar (DEMIREZEN & AKSOY, 2004).

Segundo Almeida et al. (2007) a *T. angustifolia* apresenta bons resultados no tratamento de esgoto devido a sua capacidade de absorção de nutrientes. Além dessa aplicação, também foram constatados altos valores de adsorção de contaminantes emergentes, utilizando o pó gerado a partir das folhas de *T. angustifolia* L., conforme estudo de Sousa (2015). Sendo assim, a disponibilidade de obtenção e sua estrutura fazem da *T. angustifolia* um promissor bioissorvente.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos específicos

- Caracterizar o material (taboa) a fim de identificar os grupos químicos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), características da partícula por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medida de área superficial por Brunauer, Emmett, Teller (BET), sendo fundamentais para o entendimento do processo envolvido na adsorção/remoção;
- Determinar o pH no qual a superfície do adsorvente possui cargas equivalentes tanto positivas, quanto negativas, ao analisar o pH_{PZC} ;
- Caracterizar a composição química por espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX) e análise elementar;
- Elucidar a estrutura do material, utilizando Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ com polarização cruzada;
- Identificar o analito em amostras aquosas e realizar teste de remoção utilizando o adsorvente produzido a partir de folhas da *T. angustifolia in natura*.

2.2. Objetivo geral

O principal objetivo deste projeto foi caracterizar as folhas de *T. angustifolia in natura* como potencial bioissorvente para analisar a eficiência na remoção de antimicrobianos de matrizes aquosas por meio de experimentos em batelada, envolvendo estudo da influência do pH, cinética envolvida no processo de adsorção, determinação da capacidade máxima e aplicar modelos matemáticos para entendimento do mecanismo envolvido.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste estudo possuem grau analítico (P.A), conforme apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Reagentes utilizados nos experimentos.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
Ácido acético glacial	CH_3COOH	Mallinckrodt
Acetonitrila grau HPLC $\geq 99,9\%$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	Sigma-Aldrich
Brometo de potássio	KBr	Sigma-Aldrich
Cloranfenicol	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$	Proton research
Hidróxido de sódio P.A	NaOH	Impex
Ácido nítrico P.A	HNO_3	Impex

3.2. Coleta e preparo do material

As folhas da taboa foram coletadas em um açude situado na região rural de Ourinhos-SP com coordenadas aproximadas 23°02'48.9"S 49°53'12.6"W (Fig. 5).

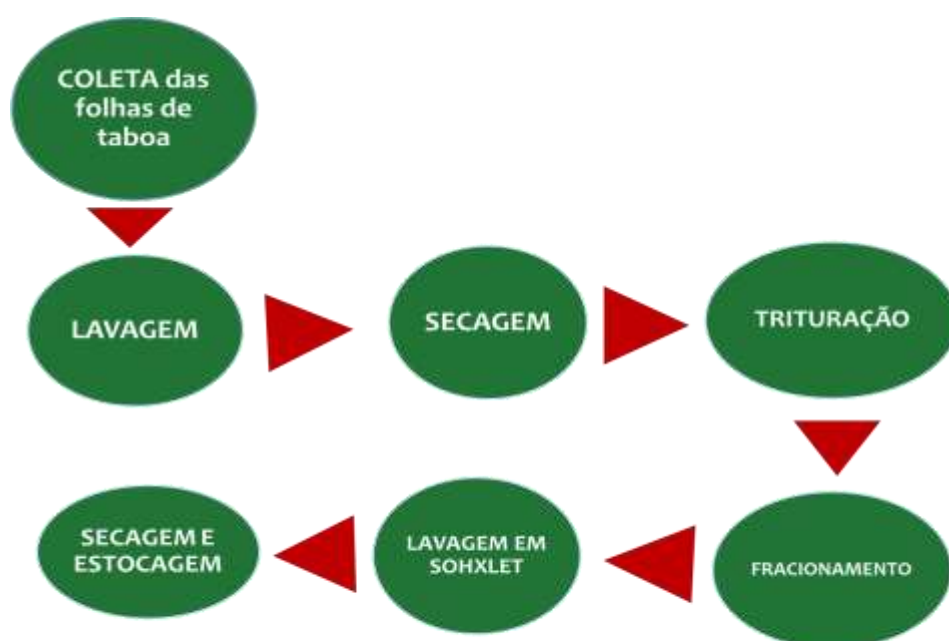
Figura 5 – Local aproximado da coleta da taboa, destacado em vermelho na imagem de satélite.



Fonte: Google Maps.

A biomassa foi preparada a partir da lavagem das folhas da *T. angustifolia* L. com água destilada, para que fossem removidas possíveis impurezas advindas da natureza. Em seguida, foi seca em estufa a 100°C por 24h para depois ser triturada em moinho de facas. Com o objetivo de selecionar uma granulometria com área superficial mais elevada, a biomassa fracionada em peneiras (63µm a 106µm) foi selecionada para o estudo. Para que fossem removidas moléculas orgânicas solúveis em água que possam influenciar na adsorção dos antimicrobianos nos sítios ativos da biomassa, o material foi lavado em sistema Soxhlet utilizando apenas água ultrapura (18,2 MΩ.cm a 25°C). O material obtido, após lavagem, foi seco em estufa a 50°C e estocado em dessecador para uso posterior (Fig. 6).

Figura 6 – Fluxograma de preparação e obtenção do bioissorvente.



3.3. Caracterização do adsorvente

As folhas de *T. angustifolia* L. *in natura* foram caracterizadas pela Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX), análise elementar dos elementos nitrogênio e enxofre, determinação do Ponto de Carga Zero, além do que a área de superfície específica será determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller).

3.3.1. Caracterização por FTIR

Os grupos funcionais foram identificados utilizando o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet NEXUS 670, faixa de espectro de 4000-400 cm^{-1} com 200 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado para tal análise se encontra no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu da UNESP campus Botucatu. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr contendo 1% (m:m) do material.

3.3.2. Caracterização por RMN

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de alta resolução em estado sólido no espectrômetro Agilent DD2 em um campo magnético de 5.9 Tesla. Os espectros de RMN da taboa foram obtidos a partir da amostra sólida, sendo empacotada em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Os experimentos de ^{13}C foram realizados na condição de rotação em ângulo mágico (MAS) com frequência de 5 kHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi 1 ms e o pulso $\pi/2$ de ^1H teve duração de 6

μ s. Durante a aquisição do sinal de ^{13}C foi aplicado descoplamento heteronuclear de ^1H com natação de 100 kHz. Para cada espectro, foram coletados da ordem de 20000 sinais com tempo de espera de 5 s. O desvio químico de ^{13}C foi referenciado com relação ao tetrametilsilano (TMS), usando uma amostra sólida de adamantano como padrão secundário, cuja ressonância de CH_2 é observada em 38.6 ppm/TMS. Tais experimentos foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP).

3.3.3. Caracterização por MEV e EDX

A análise morfológica do biossorvente foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), marca FEI e modelo Quanta 200, no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências de Botucatu – UNESP/ campus de Botucatu. Para determinação dos elementos químicos, foi utilizado o detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX) acoplado ao MEV, marca Oxford Instruments X-Max, modelo 51-XX1119, do mesmo instituto.

3.3.4. Caracterização por análise elementar

A análise elementar de nitrogênio total (N) foi realizada na Faculdade de Ciências Agronômicas UNESP – campus de Botucatu, no Departamento de Solos e Recursos ambientais. A determinação de N foi feita pelo método de Kjeldhal (CARMO et al., 2000), que consiste em uma digestão ácida com ácido sulfúrico, em presença de sulfato de cobre, sendo o nitrogênio determinado por destilação por arraste a vapor, seguido de titulação com hidróxido de sódio. A determinação de enxofre, por sua vez, foi realizada de acordo com o procedimento proposto pela

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelo método de turbidimetria (CARMO et al., 2000). Neste procedimento, após digestão da amostra com ácido nítrico (HNO_3) e perclórico (HClO_4), o enxofre foi precipitado na forma de sulfato de bário (BaSO_4), pela adição de cloreto de bário (BaCl_2), sendo que o íon sulfato foi quantificado por espectrômetro de UV-Vis (CARMO et al., 2000).

3.3.5. Caracterização por pH_{PZC}

O pH_{PZC} da *T. angustifolia* foi determinado através de um experimento em batelada utilizando 25 mg de taboa, sendo transferida para tubo Falcon de 50 mL contendo 25 mL de solução aquosa, cujos valores de pH estavam na faixa entre 2 a 12. O pH inicial foi ajustado usando soluções aquosas diluídas de HNO_3 e NaOH . Os tubos foram submetidos a agitação por 24 horas e o pH final foi determinado usando o pHmetro digital de bancada modelo PHS-3B da marca Phtek. Tal experimento foi realizado no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu da UNESP campus Botucatu.

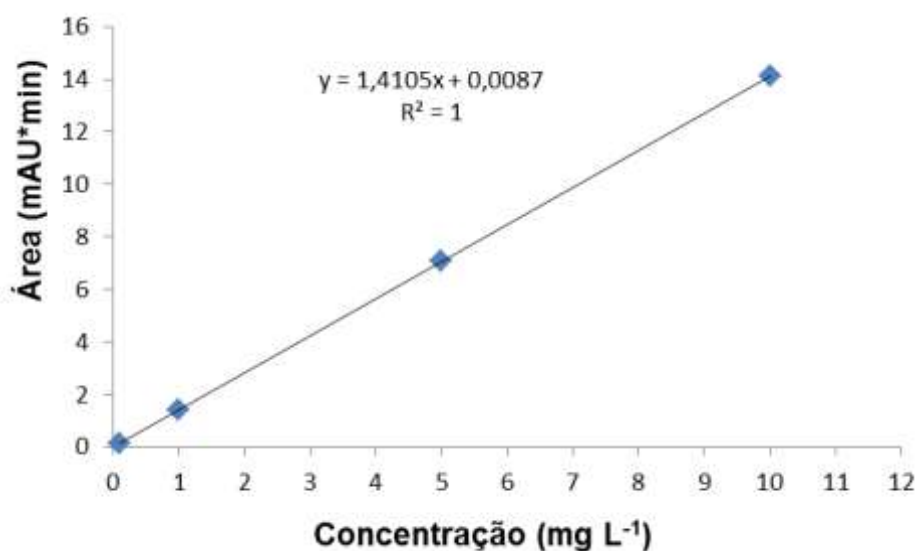
3.3.6. Caracterização por BET

A área superficial foi determinada pelo método BET, sendo que a distribuição do volume de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2010. O equipamento utilizado para tal análise se encontra no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu da UNESP campus Botucatu.

3.4. Preparo das soluções

As soluções utilizadas em todos os experimentos foram preparadas com reagentes de grau analítico, grau HPLC e água ultrapura (sistema Milli-Q – resistividade 18,2 MΩ.cm a 25°C), sendo mantidas em recipientes protegidos da incidência de luz e sob refrigeração. Para padronização do método, soluções com o fármaco, compreendendo a faixa entre 0,1 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹ (APÊNDICES 1A, 1B, 1C e 1D), foram obtidas para a construção da curva de calibração analítica (Figura 7) em 278 nm no UPLC.

Figura 7 – Curva de calibração para cloranfenicol.



As soluções de trabalho utilizadas para otimização do sistema foram preparadas a partir de diluições da solução estoque de 100 mg L⁻¹ do antibiótico estudado, dissolvido em 2% de ácido acético glacial. As soluções podem ser armazenadas em um período de 6 meses a -18°C, enquanto que a estabilidade do composto é reduzida a 3 meses a 4°C (PANG, 2018).

3.5. Ensaios em batelada para remoção/adsorção do antimicrobiano

Os experimentos propostos foram realizados em batelada a partir da mistura do volume (20 mL) de solução do antimicrobiano com 100 mg de biomassa de taboa a temperatura próxima de 25° C. Após a agitação e decantação das partículas, foi realizada a filtração da mistura contida nos tubos com filtros de seringas de fluoreto de polivinilideno (PVDF), medindo 17mm e 0,45µm (porosidade), para armazenamento do sobrenadante em vials com volume de 2 mL. Em seguida, o sobrenadante foi quantificado por UPLC, sendo que os experimentos foram analisados em triplicata.

A fim de se quantificar os resultados, os dados foram calculados e analisados conforme as seguintes equações (1 e 2), considerando também seus respectivos erros padrões incluídos no gráfico.

$$\text{Remoção} = \left(\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que C_0 representa a concentração inicial (mg L^{-1}) da amostra e C_e a concentração no equilíbrio após a adsorção (mg L^{-1}).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2)$$

No qual q_e consiste na quantidade do analito adsorvido por grama de bioissorvente ($\mu\text{g g}^{-1}$), após conversão de unidades; C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) da amostra e C_e a concentração no equilíbrio após adsorção (mg L^{-1}); V é o volume da solução de trabalho (L) e m é a massa do bioissorvente utilizada (g).

3.5.1. Testes preliminares

A fim de ajustar os parâmetros mais adequados para o método, os testes preliminares contendo o grupo branco, controle e amostra foram realizados. O grupo branco caracteriza-se como sendo o experimento composto por apenas água ultrapura e taboa; o grupo controle foi preparado com água ultrapura e cloranfenicol e, por fim, a amostra foi composta por água ultrapura, cloranfenicol e taboa. Tais grupos foram estabelecidos nas seguintes condições conforme o Quadro 3.

Quadro 3 – Condições previamente estabelecidas dos testes envolvendo taboa e cloranfenicol para posterior diagnóstico dos resultados no sistema UPLC.

TESTES	Massa do bioissorvente (mg)	Concentração do analito (mg L⁻¹)	pH_{inicial}
Branco	100,6	-	5,9
Controle	-	1	5,9
Amostra	100,2	1	5,9

Os tubos Falcon de 50 mL do grupo branco possuíam apenas a biomassa (100mg) em solução de 20 mL de água ultrapura, enquanto que o grupo controle continha solução de 20 mL do antimicrobiano (1 mg L⁻¹), e o grupo amostra 100 mg de taboa em solução de 20 mL do antimicrobiano (1 mg L⁻¹). Todos os tubos foram agitados por 24 horas, sendo que o pH da solução foi estabelecido anteriormente próximo a 6,0.

3.5.2. Influência do pH

No estudo da influência do pH no processo de adsorção, os tubos Falcon, contendo a biomassa (100mg) e a solução de 20 mL do antimicrobiano (1 mg L^{-1}), foram agitados por 24 horas, sendo que o pH da solução foi estabelecido anteriormente próximo a 6,0. Tal valor de pH foi mantido em virtude dos valores de pKa do analito, bem como o valor de pH_{PZC} do bioissorvente, sendo que o valor de pH 6,0 representa a condição ideal para que ocorra a adsorção, o que será mais detalhadamente discutido na seção 4.3.1. de Resultados e Discussão.

3.5.3. Cinética de adsorção

No estudo cinético, tubos Falcon, contendo a biomassa, foram agitados com a solução do antimicrobiano a uma concentração fixa (1 mg L^{-1}) e pH ajustado para a faixa ideal de acordo com os resultados obtidos no experimento anterior. Então, o tempo de contato dinâmico foi estudado em um intervalo de 1 hora a 48 horas. De posse dos dados cinéticos, modelos matemáticos de pseudo-primeira (LAGERGREN, 1898) e segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) foram aplicados para entendimento do mecanismo envolvido no processo de adsorção.

3.5.3.1. Modelos cinéticos

O estudo cinético demonstra a velocidade de remoção dos materiais em solução, sendo utilizados geralmente modelos cinéticos simples como equações de primeira e segunda ordem para representar sistemas de adsorção (GONÇALVES, 2015). Deste modo, foram utilizadas os modelos de pseudo-primeira (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4), para que se verifique a melhor correlação de dados experimentais.

Pseudo-primeira ordem:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (\text{LAGERGREN, 1898}) \quad (3)$$

Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{HO \& MCKAY, 1999}) \quad (4)$$

No qual q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t ; K_1 e K_2 são as constantes da taxa de adsorção de pseudo-primeira e segunda ordem.

A cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois é possível determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção (SILVA, 2005). A variação temporal da capacidade de adsorção, isto é, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio, pode ser submetida a diferentes tratamentos matemáticos, os quais são considerados modelos cinéticos de adsorção. O método usado para gerar os dados experimentais é razoavelmente simples, devendo adicionar uma quantidade conhecida de soluto a um sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente, sob agitação e temperatura constantes, variando somente o tempo. A diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução, dá o valor da quantidade adsorvida na superfície do adsorvente (TAMBOSI, 2008).

A adsorção não envolve apenas um único mecanismo. Esse processo consiste em diversos mecanismos que diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies envolvidas. O mecanismo da adsorção de antibióticos sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

1. Difusão das moléculas de antibióticos em solução para a superfície externa do sólido (adsorvente);
2. Adsorção nos sítios da superfície externa;
3. Difusão interna do antibiótico dentro da partícula, seja por difusão nos poros, difusão de superfície, ou ambos.

Assim, os modelos cinéticos de adsorção podem ser divididos em dois tipos, os modelos baseados em modelos de difusão e os baseados na reação. Modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são os dois modelos cinéticos baseados em reação mais comumente usados (PONNUSAMI et al., 2010). A pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são equações utilizadas quando a adsorção ocorre por quimissorção (HO & MCKAY, 1999).

3.5.4. Capacidade máxima de adsorção

Ensaio com diversas concentrações do analito (0,1 a 10 mg L⁻¹) foram realizados, fixando o pH ideal assim como o tempo de contato determinado na seção anterior. Os dados obtidos foram aplicados a alguns modelos matemáticos, como por exemplo, Langmuir e Freundlich, para determinação da capacidade máxima e das constantes envolvidas no processo de adsorção. Os resultados foram comparados com dados existentes na literatura para o analito estudado.

3.5.4.1. Modelos matemáticos

O modelo de Langmuir descreve a adsorção em monocamada, a qual considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem entre si e os adsorvatos adsorvem em sítios definidos. Para calcular a capacidade de adsorção no equilíbrio

pelo modelo de Langmuir, utiliza-se a equação linearizada de Hannes-Woolf (Equação 5).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{BOLSTER \& HORNBERGER, 2006}) \quad (5)$$

Na qual q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio, $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção, K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente e C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio.

Outro modelo utilizado para descrever os dados experimentais é o modelo de Freundlich, que descreve a adsorção em multicamadas considerando a superfície do adsorvente heterogênea. O modelo de Freundlich é descrito pela equação linearizada conforme Equação 6.

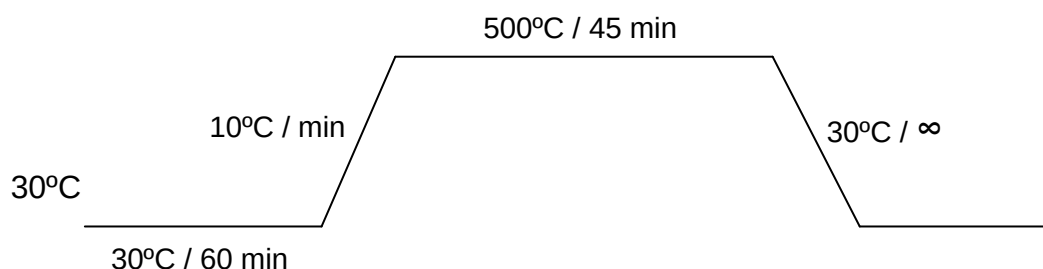
$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{FEBRIANTO, 2009}) \quad (6)$$

Em que q_e é a quantidade de soluto adsorvido, C_e é a concentração de equilíbrio em solução, $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

3.6. Preparo do carvão ativado de *T. angustifolia* L.

A fim de se aumentar a remoção do antibiótico do meio aquoso, produziu-se o carvão ativado a partir do pó preparado previamente das folhas de taboa. Desta forma, o método adaptado de Qambrani (2017) serviu como modelo para se obtivesse o carvão, sendo utilizado mufla INTI nº TL- 1200/401/09 com controlador

de fluxo de nitrogênio gasoso (MKS Instruments Type 247) na taxa de 80 mL min^{-1} , conforme a rampa a seguir.



3.7. Análise em UPLC

A quantificação do analito (cloranfenicol) foi feita na porção sobrenadante, após a filtração da mistura, proveniente dos experimentos em batelada utilizando sistema de UPLC Thermo/ Dionex Ultimate 3000 (Thermo Scientific, Alemanha). Equipamento disponível no Departamento oriundo de Projeto FAPESP (2011/16291-9).

Conforme metodologia prévia do estudo de Vella et al. (2015), com separação cromatográfica em fase reversa e coluna ACE® 5 C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 μm) protegida por uma coluna ACE® 5 C18 (10 mm × 4,6 mm, 5 μm), foi estipulada, para este projeto, uma separação cromatográfica em fase reversa com a coluna Luna 2.5 μC18 (2) – HST (50 mm × 2.00 mm, 2.5 μm) protegida por uma coluna Phenomenex Ultra Holder C18 (2.1 mm × 4,6 mm). As temperaturas da coluna e sua injeção foram mantidas a 25 ° C. A amostra foi injetada através de um circuito de amostra fixo com um volume de 20 μL . O detector UV foi utilizado, sendo que o melhor comprimento de onda foi ajustado de acordo com os padrões para o antibiótico, sendo escolhidos os comprimentos de onda 250, 270, 278 e 280 nm, com melhor resolução em 278 nm. O sistema foi operado na forma de fluxo em gradiente a uma taxa de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando como fase móvel acetonitrila e água ultrapura com 0,1% de ácido

acético, sendo a proporção de 10:90 (v/v), respectivamente, até 1.4 minutos, mudando para 23:77 (v/v) entre 1.4 e 4 minutos, retomando a 10:90 (v/v) após 4.1 minutos até o fim da corrida. Além disso, o equipamento utilizado nas análises apresenta um coeficiente de variação de injeção (CVI) < 2,5% e coeficiente de variação entre análises (CVA) < 3,0%, limite de detecção (LD) estimado por método visual próximo à $0,0532 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que limite de quantificação (LQ) em torno de $0,0617 \text{ mg L}^{-1}$, por método baseado em parâmetros da curva analítica.

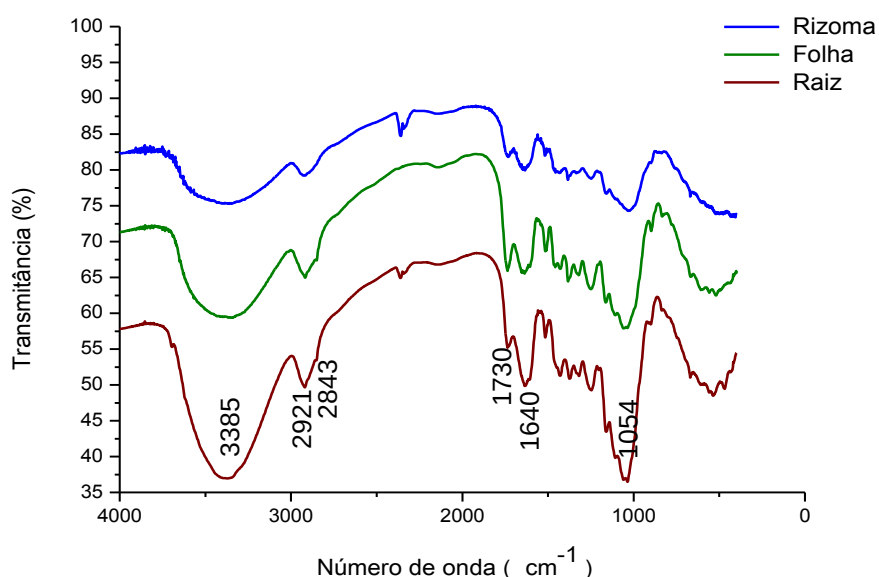
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do bioissorvente *T. angustifolia* L.

4.1.1. Caracterização por FTIR

A escolha do material mais promissor para finalidade proposta foi feita mediante uma triagem, a qual consistiu na análise por FTIR de diferentes partes do vegetal. Devido a grande similaridade dos espectros obtidos para as diferentes partes investigadas (folhas, rizoma e raízes), optou-se por trabalhar com as folhas em função do maior rendimento em relação a produção de biomassa. A Figura 8 apresenta os espectros de FTIR para as diferentes partes da *T. angustiflora*.

Figura 8 – Diferentes partes da planta *T. angustifolia* L. verificadas em espectro na região do infravermelho.



Fonte: Autoria.

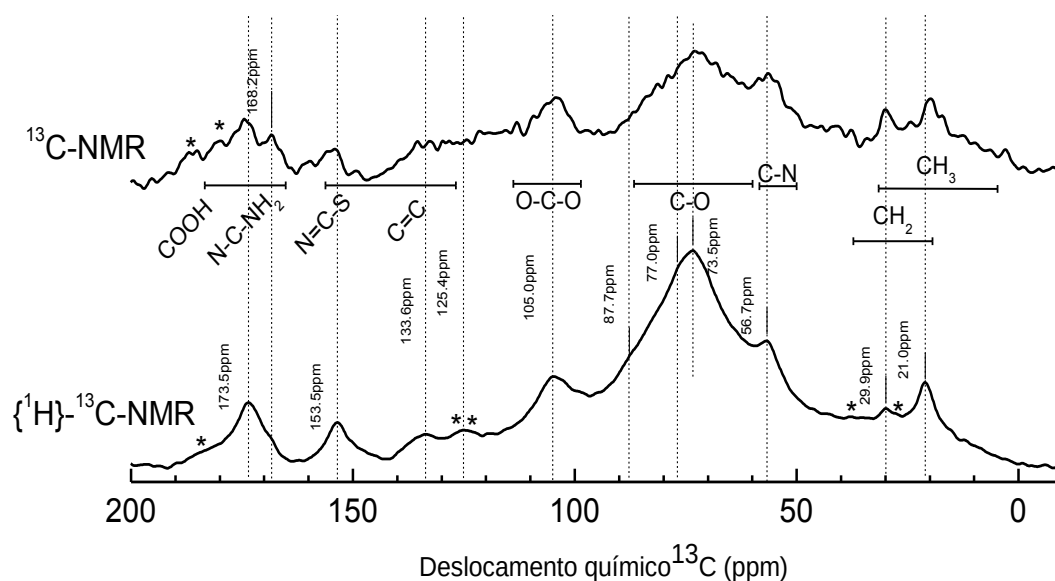
A partir dos espectros apresentados na Figura 8, é possível identificar que o material apresenta bandas principais características de um polissacarídeo.

Resultado este já esperado por se tratar de um material natural no qual seu principal constituinte é a celulose (grupos glicosídicos). A intensa banda observada em 3385 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional de grupos hidroxilas OH existentes em cada unidade glicosídica do polímero de celulose (JORGETTO et al., 2015). Na região de 2921 e 2843 cm^{-1} são observadas duas bandas que podem ser atribuídas ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de CH_2 , respectivamente (JORGETTO et al., 2015; ALI et al., 2015). A banda localizada na região de 1730 é atribuída às ligações C-H e o C-O do grupo acetil na hemicelulose, enquanto que a banda de 1640 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O presentes em amidas primárias. Já a banda de 1054 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O de álcoois em celulose e lignina e ao alongamento C-O-C em hemicelulose e celulose. Os sinais menos intensos observados na regiões de 1607 , 1511 , 1427 , e 1323 cm^{-1} estão presentes na lignina e são característicos de vibrações do anel aromático (NASCIMENTO et al., 2014). A presença dos grupos citados anteriormente é fundamental no direcionamento dos elétrons isolados para promover a adsorção dos analitos com o bioissorvente, sendo também dependente do pH do meio.

4.1.2. Caracterização por RMN

Quanto ao espectro de RMN de polarização cruzada, verifica-se o acoplamento dipolar forte para os carbonos do tipo C-O e O-C-O, e moderado para os demais grupos, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ (traço inferior) e polarização direta (traço superior) da folha de taboa.



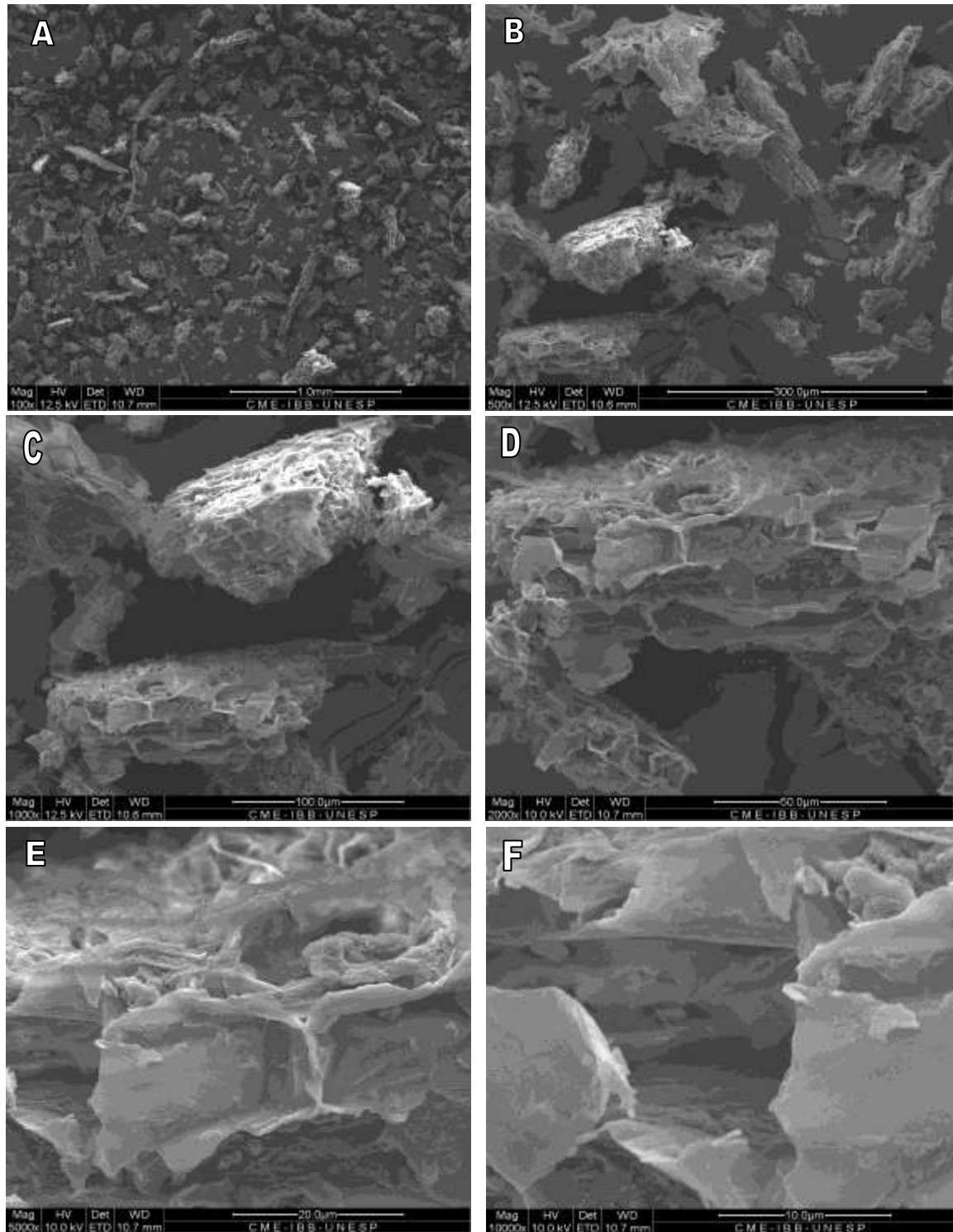
Fonte: Autoria.

Na região de 50-80 ppm, pode-se observar um pequeno pico consistente com a ligação C-N (56 ppm) e outro bem resolvido em 73,2 ppm, associado a ligação C-O (Fig. 9). Além dos outros picos identificados como: CH₂ (29 ppm), C-O (73-77 ppm), O-C-O (105 ppm), COOH (173 ppm) (BENDJELLOUL et al., 2017) com acoplamento dipolar forte para os carbonos de tipo C-O e O-C-O, e moderado para N=C-S (153 ppm), N-C-NH₂ (168 ppm) e -C-N (56 ppm). A presença dos picos com grupos nitrogenados, embora moderada, também favorece a interação com o analito.

4.1.3. Caracterização por MEV e EDX

Para avaliar a morfologia da *T. angustifolia* L., considerando estrutura das partículas, textura e rugosidade do material, utilizou-se o MEV, e assim, foram obtidas micrografias de diferentes magnificações (Figura 10).

Figura 10 – Imagens obtidas pelo MEV do pó da folha de taboa *in natura*. A micrografia A possui magnificação de 100 vezes, B de 500 vezes, C de 1000 vezes, D de 2000 vezes, E de 5000 vezes e F de 10000 vezes.



Fonte: Autoria.

As imagens das partículas (segmentos das folhas) indicam um material com superfície heterogênea composta por placas paralelas onde se encontra distribuída uma grande quantidade de canais, os quais são característicos de tais plantas fibrosas (ANISUZZAMAN et al., 2014; GIBSON, 2012).

Os resultados em relação à determinação dos elementos químicos presentes nas folhas da taboa, usando o detector de EDX por contagem elementar semi-quantitativa em função da energia em keV, podem ser visualizados na Tabela 3. Foram escolhidas 3 diferentes regiões da amostra para se realizar a média das concentrações de cada elemento, além de verificar a uniformidade da distribuição dos mesmos.

Tabela 3 – Constituição elementar da folha de taboa em relação à porcentagem em massa dos elementos predominantes em espectro de 20kV e magnificação de 500x.

Elementos	Concentração em massa (%)
C	55,72
O	43,31
Ca	0,79
Mn	0,10
Mg	0,08

Com base nos resultados expostos na Tabela 3, é possível verificar que a concentração dos elementos oxigênio e carbono é bem superior em comparação com aquelas obtidas para os demais elementos. Tais resultados eram esperados pois carbono e oxigênio são os principais elementos constituintes da lignina, celulose e hemicelulose (RODRIGUES, 2014).

4.1.4. Caracterização por análise elementar

Para se efetuar a análise elementar de nitrogênio e enxofre, o nitrogênio foi determinado pelo método de Kjeldahl, enquanto que, a determinação de enxofre na amostra do biossorvente foi realizada por turbidimetria, ambos métodos descritos anteriormente na seção 3.3.4.

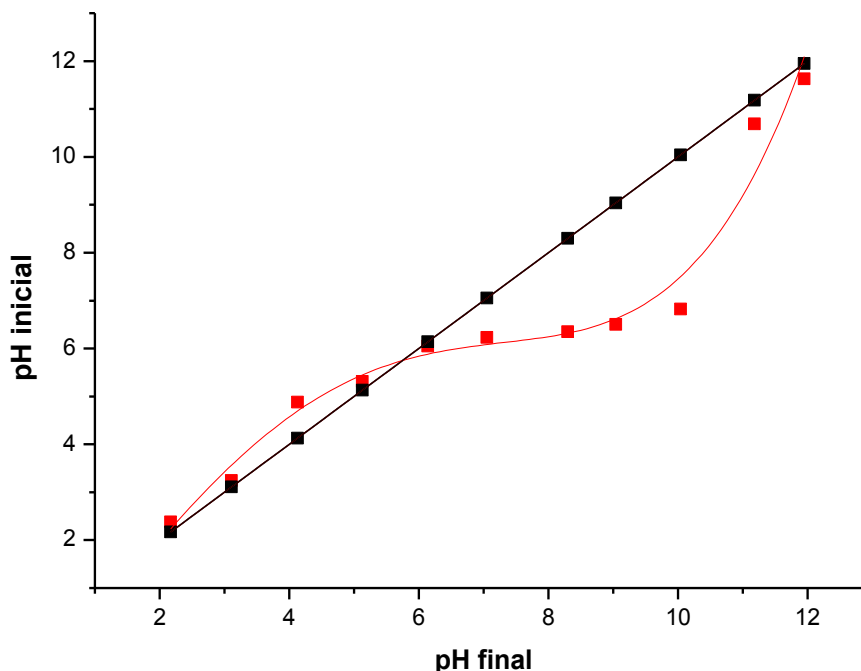
Tabela 4 – Análise elementar de nitrogênio e enxofre da taboa.

	N (g kg⁻¹)	S (g kg⁻¹)
TABOA	13	0,8

Os valores indicam maior quantidade do elemento de nitrogênio na amostra do que o enxofre (Tabela 4), o que corrobora com os dados do FTIR. É relevante ressaltar que tais valores representam a quantidade total dos elementos presentes na partícula e não apenas os elementos que participam na adsorção.

4.1.5. Caracterização por pH_{PZC}

Destacando-se mais uma caracterização determinante, pode-se verificar o ponto de carga zero (pH_{PZC}), responsável por avaliar se a superfície do material está carregado positivamente ou negativamente em função do pH do meio. O pH_{PZC} sinaliza o pH no qual a superfície do material se encontra com cargas equivalentes. Abaixo do valor do pH_{PZC} a superfície do material está carregada positivamente, favorecendo a adsorção do analito desprotonado. Acima do valor do pH_{PZC} a superfície do material possui carga negativa, sendo eficaz na adsorção do analito protonado.

Figura 11 – Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) da folha da taboa.

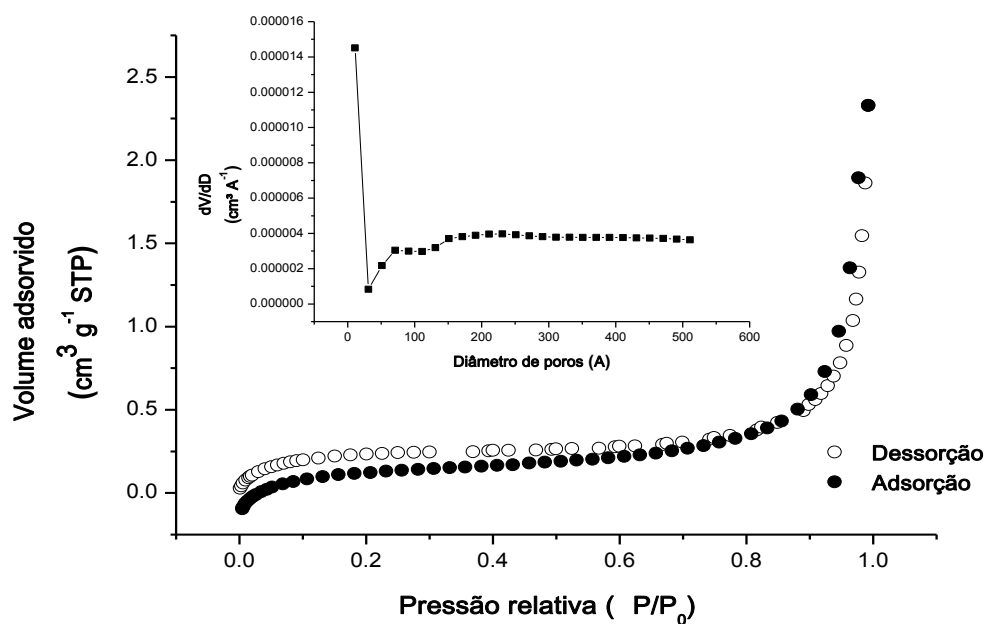
Fonte: Autoria.

Sendo assim, também é necessário considerar o valor de pK_a do cloranfenicol igual a 5,5, pois é determinante em relação à forma iônica em que a substância estará dependendo do pH do meio. Desta forma, pode-se ressaltar que abaixo do valor de $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5,75$ (Fig. 11), a superfície da partícula da taboa apresenta cargas positivas, favorecendo a adsorção das partes desprotonadas do analito, ao passo que, ao redor do valor de pH_{PZC} , ocorre maior interação entre as cargas tanto da partícula (cargas equilibradas) quanto do analito que está carregado negativamente. Conclui-se que a faixa de pH ideal deve ser estabelecida entre 5,5 e 6,0 a fim de otimizar a quimissorção.

4.1.6. Caracterização por BET

Para quantificar o volume de poro e área superficial do bioissorvente, utilizou-se a isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K, a qual, para o referido material, encontra-se apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poro para o bioissorvente constituído de folhas de taboa.



Fonte: Autoria.

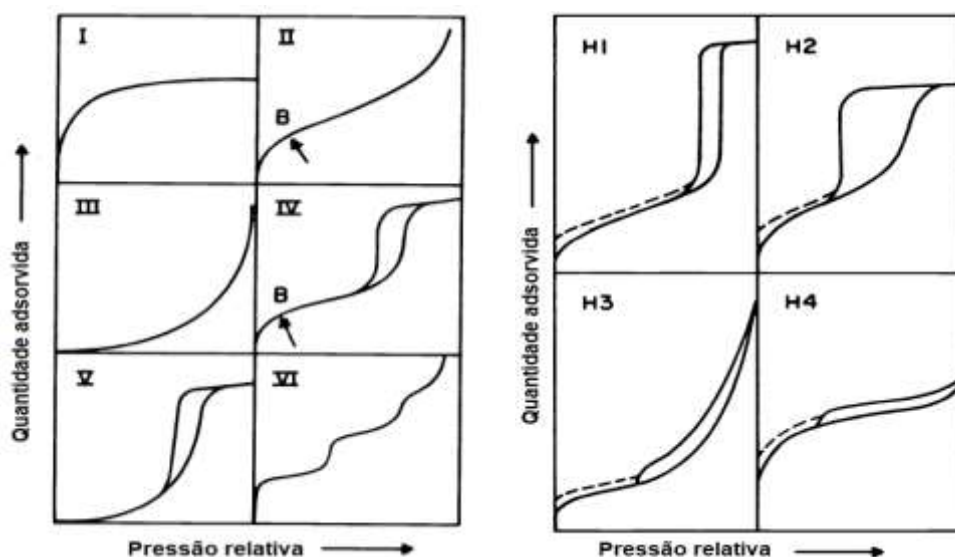
Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a isoterma de adsorção é classificada em seis diferentes tipos (Fig. 13 à esquerda).

- Tipo I → encontrada em sólidos microporosos, cujo poro está no intervalo de 0 a 2 nm (0 a 20 Å) e a adsorção forma apenas monocamada;
- Tipo II → caracterizado por materiais sólidos não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos, sendo que

mesoporos são poros no intervalo de 2 a 50 nm (20 a 500 Å) e macroporos no intervalo de 50 a 7500 nm (500 a 75000 Å);

- Tipos III e V → relacionadas às interações muito fracas em materiais contendo macro e mesoporos;
- Tipo IV → característico de material com mesoporos e está associado ao procedimento de condensação capilar (histerese) apresentada na Figura 13 (à direita), que resulta no preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1.
- Tipo VI → representada pela adsorção gradual da multicamada e estão associadas à adsorção sobre superfície não porosas uniformes. Variante do tipo II. A altura do degrau representa a formação de uma monocamada completa e, para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas.

Figura 13 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC. À esquerda, isotermas de fissorção e, à direita, o tipo de histeresis.



Fonte: Adaptado de Schmal (2013).

É possível verificar que o perfil das isotermas obtidas para o adsorvente preparado a partir de folhas da taboa (Fig. 12) assemelha-se à isoterma do tipo II, de acordo com a classificação de isotermas de adsorção da IUPAC. Ainda de acordo com a IUPAC, este tipo de isoterma comprova ser característico de materiais de baixa área superficial (menores que $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), não-porosos ou que apresentam macroporosidade, além de adsorção de mono e multicamadas; o ponto B (Fig. 13 à esquerda) representa o começo da secção média quase linear da isoterma, sendo frequentemente usado para indicar o estágio em que a cobertura em monocamada é completa e, em multicamadas, está prestes a começar (SING et al., 1985).

4.2. Caracterização do carvão ativado do bioissorvente *T. angustifolia* L.

4.2.1. Caracterização por FTIR

O carvão ativado gerado após pirólise em mufla do pó das folhas de *T. angustifolia* L. (Figura 14) foi caracterizado por meio da análise da região do infravermelho, sendo possível verificar bandas que se mantiveram em relação ao bioissorvente *in natura* e outras regiões diferenciadas.

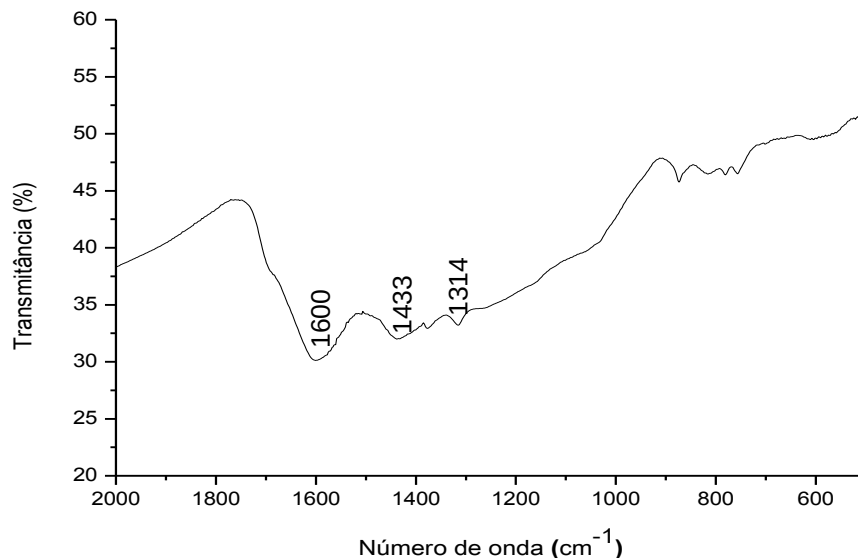
Figura 14 – Carvão ativado produzido após queima em mufla do bioissorvente (taboa).



Fonte: Aatoria

Paula Chiachia Pasta, 2019

Figura 15 – Espectro na região do infravermelho proveniente do carvão ativado do biossorvente (taboa).



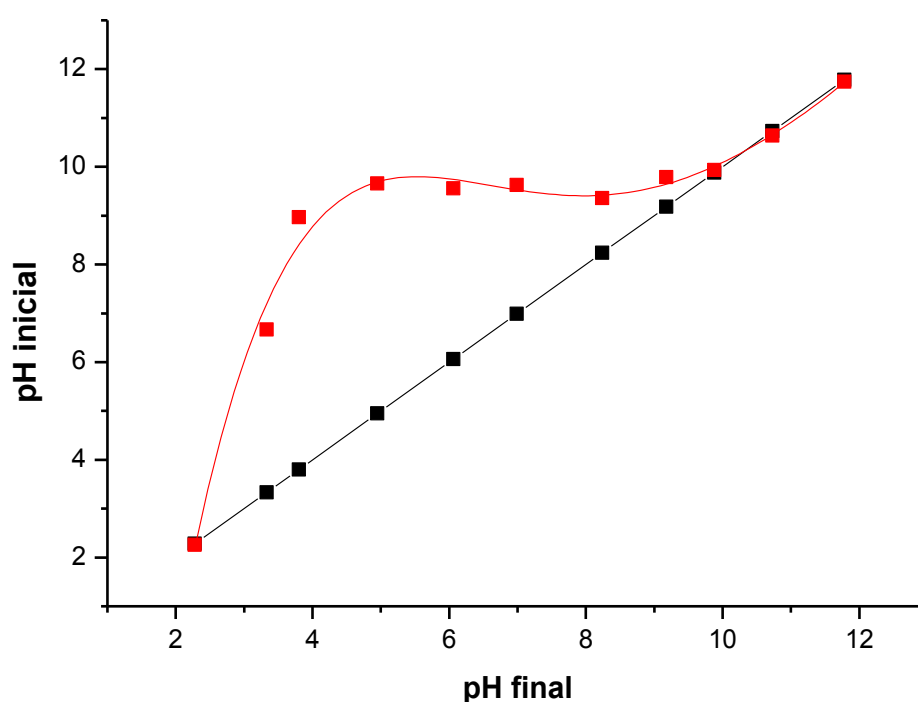
Fonte: Autoria

Analisando o espectro de FTIR apresentado na Figura 15, é possível compará-lo com outros presentes na literatura que são similares entre si por se tratarem de espectros referentes a carvão ativado das folhas de taboa *in natura* (SHI et al., 2010; REN et al., 2011). A intensa banda observada em 1600 cm^{-1} é possivelmente atribuída ao estiramento de grupos C=O existentes em carboxilas, cetonas, aldeídos e lactonas (ANISUZZAMAN et al., 2015). Estiramentos vibracionais de anel aromático ou ligações do tipo C=C são observados em torno de 1433 cm^{-1} , sendo que a presença desses grupos funcionais indica a formação de grupo que contém carbonila e aromatização do precursor (GUO & ROCKSTRAW, 2006). Enquanto que a banda ao redor de 1314 cm^{-1} , é tipicamente representada pelo grupo C-O (ANISUZZAMAN et al., 2015).

4.2.2. Caracterização por pH_{PZC}

Foram realizados experimentos de pH_{PZC} a fim de se caracterizar mais detalhadamente o comportamento das cargas das partículas de carvão ativado de taboa em função da mudança de pH do meio. De acordo com estudos de Qambrani et al. (2017), a vasta maioria das amostras de carvões ativados apresentaram pH alcalino ($\text{pH} > 7,0$).

Figura 16 – Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do carvão ativado produzido a partir do pó das folhas de taboa.



Fonte: Autoria.

Obteve-se um valor de pH_{PZC} próximo a 10,30 ao se aplicar a função polinomial de quinto grau no software Origin.

4.3. Estudos de adsorção do analito cloranfenicol

4.3.1. Influência do pH

Conforme apresentado anteriormente na seção 3.5.2 da seção Material e Métodos, todas as soluções dos experimentos foram previamente ajustadas em aproximadamente pH 6,0 devido aos valores de pKa e pH_{PZC} , uma vez que, em tal pH, a forma iônica do analito apresenta carga negativa, enquanto que a superfície da partícula do biossorvente está próxima ao equilíbrio de cargas, condições que podem favorecer o estabelecimento de interações / ligações entre a superfície do adsorvente e o adsorvato.

É possível que as interações eletrostáticas entre cargas do adsorvente e adsorvato tenham alterado a distribuição de carga no anel aromático pelos efeitos de ressonância dos substituintes, uma vez que grupo nitro (substituinte e π -acceptor de elétrons) no cloranfenicol e, as hidroxilas desprotonadas, possam ter interagido com grupos protonados da partícula do biossorvente (ZHAO et al., 2016).

Foram realizados testes com carvão ativado de taboa e variando o pH da solução entre 4,0 e 8,0, os quais resultaram em valores de porcentagem de remoção com baixa variação entre eles com média de $55,37 \pm 1,99$ % (D.P.R.), exceto em pH próximo a 8,0, obtendo remoção em torno de $44,08 \pm 1,05$ % (D.P.R.), sendo mais baixa comparada às outras. Tais resultados inferem que a influência do pH da solução não é um fator determinante para que ocorra remoção do analito. Sendo assim, o pH fixado em torno de 6,0 foi estabelecido para os testes seguintes, não só pela condição ideal de adsorção, mas também para simular condições mais reproduzíveis em que tais águas contaminadas podem se encontrar na natureza, não sendo necessário, desta forma, o ajuste do pH para valores extremos.

4.3.2. Testes preliminares

Na etapa inicial dos experimentos envolvendo taboa e cloranfenicol, foram preparados os seguintes grupos: branco, controle e amostra, sob as condições descritas na seção 3.5.1. Foi possível verificar que os picos no cromatograma do grupo branco, contendo apenas taboa, não coincidiram com o pico do fármaco na amostra (taboa com cloranfenicol), ou seja, o tempo de retenção do cloranfenicol era específico e bem definido, não atrapalhando na integração da área do pico para posterior cálculo da concentração após adsorção (APÊNDICES 2A, 2B, 2C e 2D). Além disso, não houve variação significativa do valor do pH após interação, indicando que a adsorção se manteve nas condições previstas entre o pKa do fármaco e o pH_{PZC} do bioissorvente. Os resultados dos testes preliminares podem ser observados na Tabela 5, sendo submetidos a 24 horas de agitação.

Tabela 5 – Resultados preliminares da adsorção de cloranfenicol pelo bioissorvente *T. angustifolia* L.

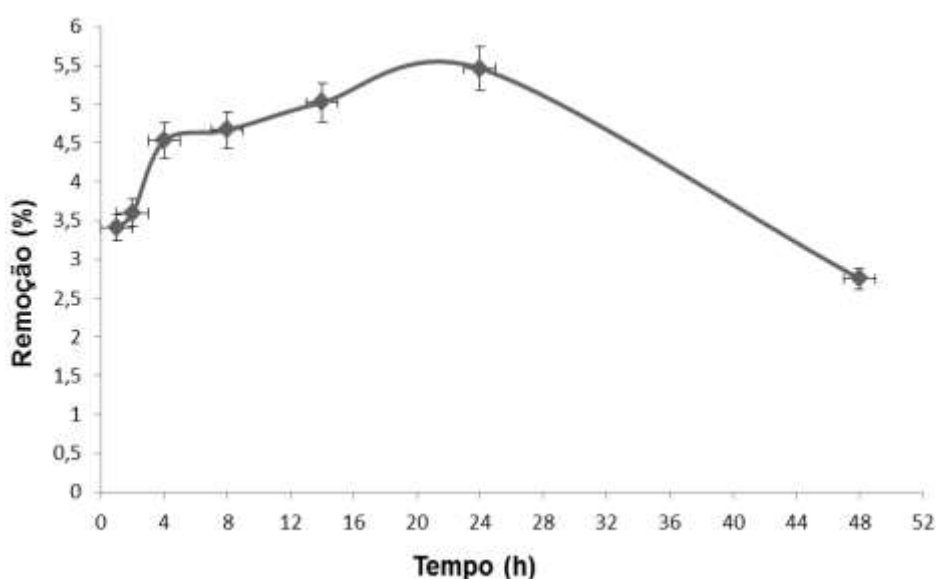
Taboa (mg)	Remoção (%)	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D.P.R. (%)
100,2	5,6160	11,0331	0,4438

Outros estudos, envolvendo bioissorção de cloranfenicol, apresentaram porcentagens de remoção próximas ou acima de 80% (RICARDO et al., 2018; DING et al., 2018; AHMED et al., 2017; YAO & YAO, 2017). Comparando tais dados com a porcentagem de remoção pelas folhas de taboa *in natura*, nota-se que as técnicas aplicadas nos estudos citados anteriormente (processo de Foto-Fenton, compósitos, carvão ativado, magnetismo), conferem propriedades que favorecem a adsorção de analitos mais complexos (elevada massa molecular, pKa).

4.3.3. Cinética de adsorção

Em relação ao tempo mínimo de contato para que ocorra a interação do fármaco e a superfície do bioissorvente, constatou-se que o estado de equilíbrio pode ser atingido a partir de 4 horas de agitação entre a solução contendo o analito e o bioissorvente (Fig. 17) e a maior remoção em 24 horas.

Figura 17 – Estudo cinético da remoção de cloranfenicol pela taboa em meio aquoso.



O modelo que melhor elucida a cinética de adsorção para o fármaco em estudo é o modelo de pseudo-segunda ordem (Fig. 19), com um coeficiente de correlação igual a 1 (HO & MCKAY, 1999), em oposição ao gráfico da Figura 18. O modelo de pseudo-segunda ordem também foi constatado no estudo de Sun et al. (2017) que utilizou argila e zeólitas modificadas por líquido iônico para aumentar a adsorção de cloranfenicol de meio aquoso.

Figura 18 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção, aplicando ao modelo de pseudo-primeira ordem.

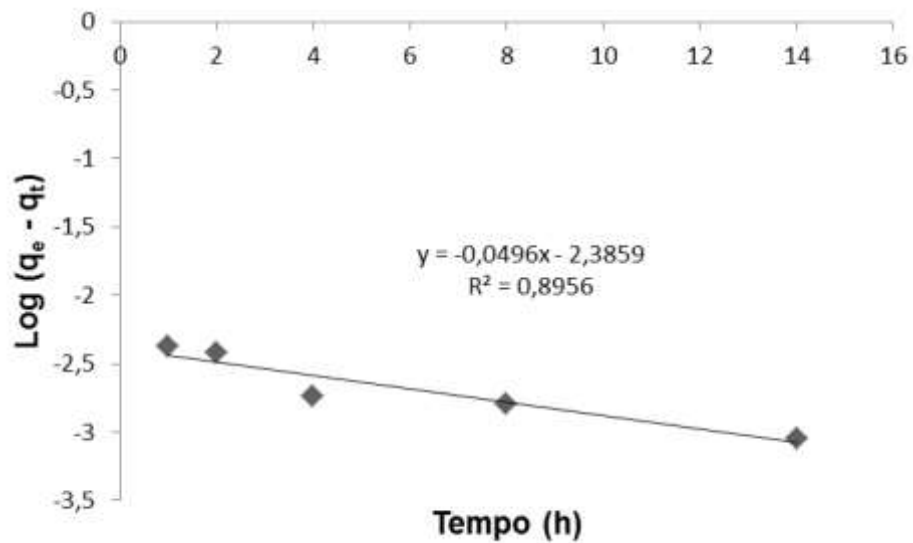
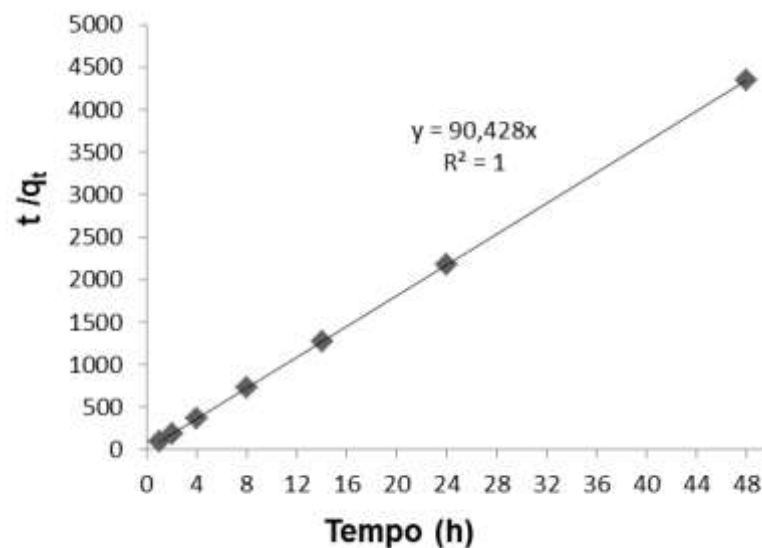


Figura 19 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção, aplicando ao modelo de pseudo-segunda ordem.



As constantes de q_e e K , assim como os valores de correlação foram apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para o fármaco cloranfenicol.

Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
q_e (exp)*	q_e (cal)**	K_1	R^2	q_e (cal)**	K_2	R^2
(mg g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(h ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(g mg ⁻¹ h ⁻¹)	
0,0111	0,0041	-0,1142	0,8956	0,0111	-3,5964x10 ¹⁶	1

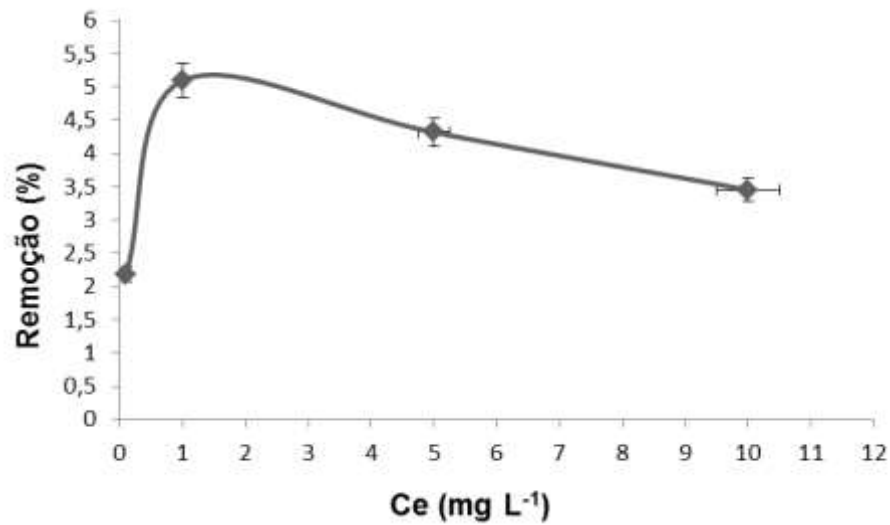
* experimental; ** calculado

Observando os valores dos parâmetros calculados, nota-se que tanto K_1 quanto K_2 apresentam valores negativos, indicando baixo crescimento da curva, não sendo favorável a uma cinética rápida. O valor obtido para q_e calculado apresenta-se coerente com o observado pela isoterma do modelo de pseudo-segunda ordem, cujo valor de q_e experimental é observado na isoterma. Além disso, esse modelo evidencia uma adsorção em multicamadas, e superfície do adsorvente heterogênea.

4.3.4. Capacidade máxima de adsorção

Quanto à capacidade máxima de adsorção, obteve-se remoção máxima próximo à 5% a partir de 1 mg L⁻¹ do fármaco (APÊNDICE 3). Tal valor foi investigado variando-se as concentrações de cloranfenicol conforme a isoterma de adsorção da Figura 20.

Figura 20 – Estudo da capacidade máxima de adsorção de cloranfenicol pela taboa em meio aquoso.



Os dados da isoterma foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich através de linearização (Figuras 21 e 22).

Figura 21 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção, aplicando ao modelo de Langmuir.

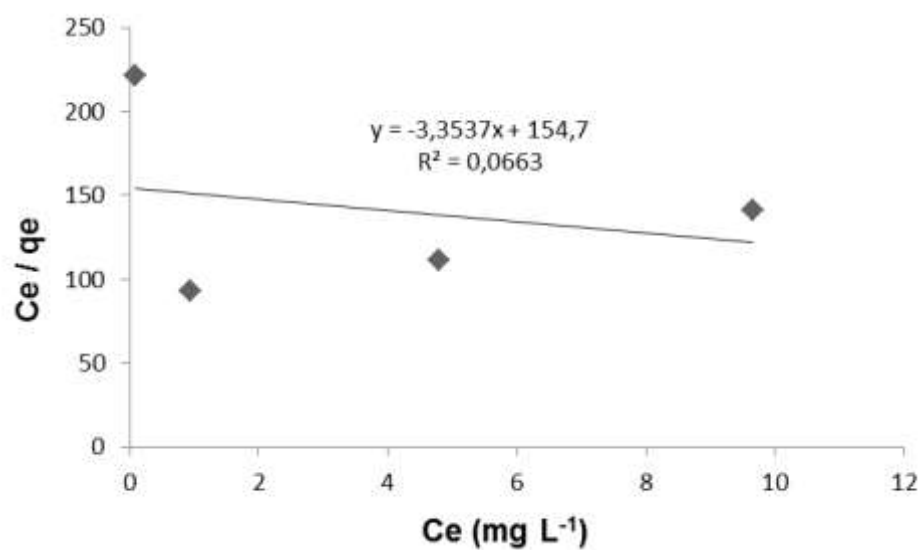
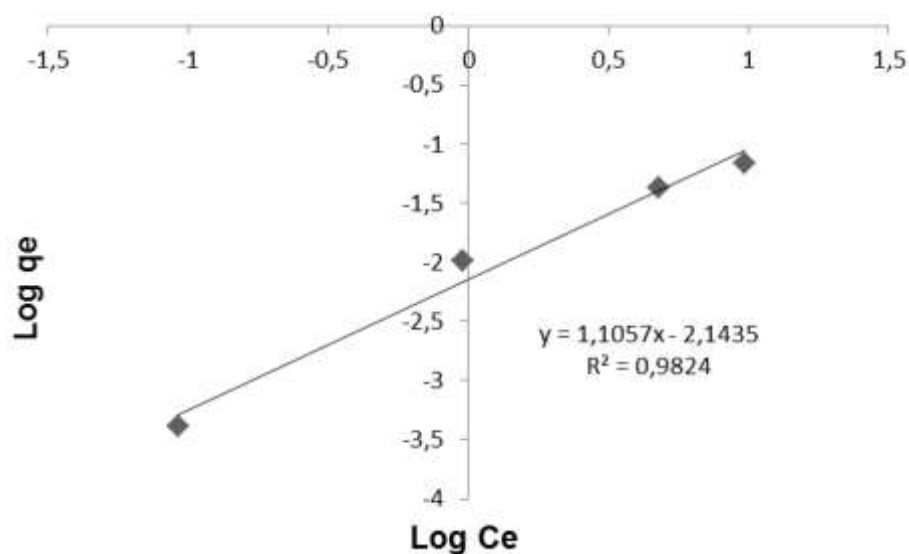


Figura 22 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção, aplicando ao modelo de Freundlich.



A partir da isoterma de Langmuir, percebe-se que o modelo não é descrito adequadamente, uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) é baixo (Tabela 6) e o valor do coeficiente angular é negativo. Tal parâmetro indica que, caso haja heterogeneidade na superfície, tanto os poros do adsorvente quanto a superfície irão influenciar na adsorção (FUNGARO et al., 2009).

A constante de Freundlich e os valores de correlação também foram apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para o analito cloranfenicol.

	q_e (exp)* (mg g ⁻¹)	Langmuir	Freundlich		
		R^2	K_F (cal)** (mg g ⁻¹)	n	R^2
Cloranfenicol	0,0103	0,0663	0,0072	0,9044	0,9824

* experimental; ** calculado

Ao se aplicar a linearização do modelo de Freundlich (Fig. 22), observou-se que o adsorvente, quando em contato com o composto em estudo, apresentou concordância com o coeficiente de correlação, indicando que os dados se ajustam melhor a esse modelo.

Para o modelo de Freundlich, o valor de K_F relaciona-se à capacidade de adsorção enquanto que o valor de n indica a intensidade da adsorção, ou seja, se a mesma é favorável ou não, assim como indica a distribuição dos sítios de adsorção quanto a sua energia. Como o valor de n é menor que 1, isso indica que os sítios altamente energéticos não são ocupados por outros menos energéticos. Ao analisar os dois fatores é possível verificar que o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas. Além disso, o valor de $1/n$ indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente, quanto mais próxima de zero, mais heterogênea será a superfície. O baixo valor de K_f indica pequena adsorção do composto, assim como a boa linearidade indica que a interação adsorvente-adsorvato pode ser de natureza física (TAVARES et al., 2003).

4.3.5. Testes alternativos

A fim de abordar dados complementares ao projeto e tentar aumentar a eficiência de remoção das folhas da taboa, foram realizados experimentos com as seguintes condições em triplicata: taboa tratada quimicamente com NaOH 0,1 mol L⁻¹; sistema em fluxo contínuo; além de carvão ativado de taboa (Tabela 8). Foi disponibilizado no APÊNDICE 4A, apenas o cromatograma referente ao grupo controle do fármaco na concentração 1 mg L⁻¹ e pH próximo a 6,0, bem como a comparação com carvão ativado de taboa, após adsorção, devido a seu maior valor de porcentagem de remoção (APÊNDICE 4B).

Tabela 8 – Porcentagem de remoção e q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$) de cloranfenicol por meio do biossorvente taboa com tratamentos alternativos.

Material	Massa (mg)	Remoção (%)	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	D.P.R. (%)
Taboa com NaOH	100,6	5,5143	10,9798	0,2288
Taboa em fluxo	10,8	8,2502	153,0190	0,4606
Carvão ativado de taboa	100	55,8384	125,8933	2,5712

A metodologia de Santos et al. (2012) foi aplicada para se fazer o tratamento químico com NaOH. Observa-se, na Tabela 8, que não houve diferença significativa entre a remoção por taboa *in natura* e taboa tratada com NaOH.

Enquanto que, para se realizar o experimento em fluxo contínuo, o seguinte procedimento foi feito: empacotamento da coluna em tubo Tygon, contendo 10 mg do material; em seguida foram percolados 20 mL da solução de cloranfenicol (1 mg L^{-1}), a 2 mL min^{-1} , sendo analisadas amostras de 10, 30 e 60 minutos. Constatou-se que a remoção foi maior que da taboa em sistema de batelada, ao passo que o q_e elevado reflete a baixa quantidade de material utilizada.

O carvão ativado de taboa foi utilizado por ser um material de fácil obtenção e processamento, ser constituído por grupos químicos que favorecem a adsorção de contaminantes, além de apresentar elevada área superficial. Observando a Tabela 8, é evidente que o carvão ativado de taboa, seguindo as mesmas condições dos testes preliminares do biossorvente de taboa *in natura*, apresentou a porcentagem de remoção mais significativa.

5. PERSPECTIVAS

- Aplicar o bioissorvente *in natura* e/ou seu carvão ativado, em tanques aerados nas ETEs, sob condições controladas, para remover cloranfenicol em amostras reais de efluentes para posterior quantificação por UPLC.

6. REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 3, p. 253-260, 2002.
- ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Adsorption of gases and vapors on solids. *Physical chemistry of surfaces*, p. 591-681, 1997.
- AHMED, M.B.; ZHOU, J.L.; NGO, H.H.; GUO, W.; JOHIR, M.A.H.; BELHAJ, D. Competitive sorption affinity of sulfonamides and chloramphenicol antibiotics toward functionalized biochar for water and wastewater treatment. *Bioresource technology*, v. 238, p. 306-312, 2017.
- AJIT, K.; SARMAH, A.K.; MEYER, M.T.; BOXALL, A.B.A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.
- ALBERTINI, S.; CARMO, L.F.; PRADO-FILHO, L.G. Elimination of dyes from aqueous solutions using iron oxides and chitosan as adsorbents. A comparative study. *Química Nova*, v.32, n.5, p.1239-1244, 2009.
- ALI, E. N.; ALFARRA, S.R.; YUSOFF, M.M.; RAHMAN, M.F. Environmentally friendly biosorbent from Moringa Oleifera leaves for water treatment. *International Journal of Environmental Science and Development*, v.6, p.165-169, 2015.
- ALMEIDA, R.A.; OLIVEIRA, L.F.C; KLIEMANN, H.J. Eficiência de espécies vegetais na purificação de esgoto sanitário. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 37, p. 1-9, 2007.
- ANISUZZAMAN, S.M.; JOSEPH, C.G.; DAUD, W.M.A.B.W.; KRISHNAIAH, D.; YEE, H.S. Preparation and characterization of activated carbon from *Typha orientalis* leaves. *International Journal of Industrial Chemistry*, v. 6, n. 1, p. 9-21, 2015.

ANVISA, Antimicrobianos – Bases Teóricas e Uso Clínico (Cloranfenicol). Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosade/controle/rede_rm/cursos/rm_controle/opas_web/modulo1/cloranfenicol6.htm>. Acesso em: 12/02/2019.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC 306/04, 2005. Disponível em: <<http://legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=13554>>. Acesso em: 22/06/2017.

BARREIRO, E.J. Sobre a química dos remédios, dos fármacos e dos medicamentos. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, n. 3, p. 4-9, 2001.

BENDJELLOUL, M.; ELANDALOUSSI, E.H.; MÉNORVAL, L.C.; BENTOUAMI, A. Quaternized triethanolamine-sebacoyl moieties in highly branched polymer architecture as a host for the entrapment of acid dyes in aqueous solutions. *Journal of Water Reuse and Desalination*, v. 7, n. 1, p. 53-65, 2017.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOLSTER, C.H.; HORNBERGER, G.M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal*, v. 71, p. 1796-1806, 2006.

BONANNO, G.; CIRELLI, G.L. Comparative analysis of elemento concentrations and translocation in three wetland congener plants: *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*. *Ecotoxology and Environmental Safety*, v.143, p.92–101, 2017.

BOYD, G.R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D.A.; MITRA, S. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of The Total Environment*, v. 311, p. 135-149, 2003.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Resolução RDC nº. 306, de 07 de dezembro de 2004. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Disponível em:

<http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/res0306_07_12_2004.pdf>.

Acesso em: 10/09/2018.

BRASIL. Conselho Federal de Farmácia. CFF. Resolução RDC nº 33, de 25 de fevereiro de 2003. Dispõe sobre o Regulamento Técnico para o gerenciamento de resíduos de serviços de saúde. Disponível em:<http://www.cff.org.br/userfiles/file/resolucao_sanitaria/33.pdf>. Acesso em: 10/09/2018.

BRITO, E.S.; MOREIRA, S.A.; NASCIMENTO, R.F.; OLIVEIRA, A.G.; SOUSA, F.W. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*, v.32, n.7, p.1717-1722, 2009.

CARMO, A.A.F.S.; ARAÚJO, W.S.; BERNARDI, A.C.C.; SALDANH, M.F.C. Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa solos. Rio de Janeiro, 2000.

CAVALCANTI, R.L.Z.; LIMA, G.M.S.; SILVA, M.C.; SCELZA, R.P.; MOURA, V.R.; LEITE, V.R. Descarte Domiciliar de Medicamentos. *Revista Presença*, v. 1, n. 2, p. 56-77, 2015.

CHOI, K.; KIM, Y.; JUNG, J.; KIM, M.H.; KIM, C.S.; KIM, N.H.; PARK, J. Occurrences and ecological risks of roxithromycin, trimethoprim, and chloramphenicol in the Han River, Korea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n. 3, p. 711-719, 2008.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DA SILVA, C.G.A.; COLLINS, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v. 34, n. 4, p. 665, 2011.

DEMIREZEN, D.; AKSOY, A. Accumulation of heavy metals in *Typha angustifolia* (L.) and *Potamogeton pectinatus* (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey). *Chemosphere*, v. 56, p. 685-696, 2004.

- DING, J.; LI, Q.; XU, X.; ZHANG, X.; SU, Y.; YUE, Q.; GAO, B. A wheat straw cellulose-based hydrogel for Cu (II) removal and preparation copper nanocomposite for reductive degradation of chloramphenicol. *Carbohydrate polymers*, v. 190, p. 12-22, 2018.
- DO, D.D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. 2 ed. London: Imperial college press, 1998. p. 1-18.
- EEC – COUNCIL REGULATION N°2377/90 – Laying down a Community procedure for establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. Official Journal of the European Community. L224, 1990.
- EVANGELISTA, S.M.; DEOLIVEIRA, E.; CASTRO, G.R.; ZARA, L.F.; PRADO, A.G.S. Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution. *Surface Science*, v. 601, p. 2194-2202, 2007.
- FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A.N.; SUNARSO, J.; JU, Y.H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 2009.
- FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; BRUNO, M. Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água. *Eclética Química*. São Paulo, v. 34, n.1, 2009.
- GÁLVEZ, J.B. Utilización de la radiación solar ultravioleta em processos fotocatalíticos de degradación de contaminantes persistentes em agua. 2001. 135 f. Memoria (Resumen Docente e Investigadora para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y la Suficiencia Investigadora) – Departamento de Física Aplicada, Universidad de Almería, Almería, 2001.
- GIBSON, L.J. Inside Plants: An Engineering's View of the Arnold Arboretum. 2012. Harvard University. Disponível em:< <http://arnoldia.arboretum.harvard.edu/pdf/articles/2012-70-2-inside-plants-an-engineer-s-view-of-the-arnold-arboretum.pdf>>. Acesso em: 13/02/2109.

- GIL, E.S.; MATHIAS, R.O. Chemical pharmaceutical wastes: classification and risks. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 2, n. 2, p. 87-93, 2005.
- GONÇALVES, T.R. Adsorção de Cu II em lignina e celulose obtidos a partir de resíduos agrícolas. 2015. 63 f. MONOGRAFIA. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão. 2015.
- GONG, R.; DING, Y.; LI, M.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, v.64, p.187-192, 2005.
- GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon*, v. 44, n. 8, p. 1464-1475, 2006.
- HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, N.N.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; LUTZHOFT, H.C.H.; JØRGENSEN, S.E. Occurrence, Fate and effects of pharmaceutical substances in the Environment – A review. *Chemosphere*, v.36, n.2, p. 357-393, 1998.
- HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.
- HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 109-118, 1999.
- HIRSCH, R.; TERNES, T.A.; HABERER, K.; MEHLICH, A.; BALLWANZ, F.; KRATZ, K-L. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 815, p. 213-223, 1998.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order for the sorption process. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451–465, 1999.

- IMMICH, A.P.S. Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- JORGETTO, A.O.; SILVA, A.C.P.; WONDRACEK, M.H.P.; SILVA, R.I.V.; VELINI, E.D.; SAEKI, M.J.; PEDROSA, V.A.; CASTRO, G.R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. *Applied Surface Science*, v. 345, p. 81-89, 2015.
- KAALE, E.; CHAMBUSO, M.; KITWALA, J. Analysis of residual oxytetracycline in fresh milk using polymer reversed-phase column. *Food Chemistry*, v. 107, p. 1289-1293, 2008.
- KOLPIN, D.W.; FURLOG, E.T.; MEYER, M.T.; THURMAN, E.M.; ZAUGG, S.D.; BARBER, L.B.; BUXTON, H.T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1202, 2002.
- KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.
- KUMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnosticaids and disinfectants into wastewater by ecological indicators, Review of 1–13 hospitals in relation to other sources, *Chemosphere*, v. 45, p. 957–969, 2001.
- LAGERGREN, S. About Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Kungl. Svenska vetenskapsakademiens handlingar*, v. 24, p.1, 1898.
- LIU, H.; ZHANG, G.P.; LIU, C.Q.; LI, L.; XIANG, M. The occurrence of chloramphenicol and tetracyclines in municipal sewage and the Nanming River, Guiyang City, China. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 11, n. 6, p. 1199-1205, 2009.
- MARTINDALE, **The Extra Pharmacopoeia**, 29th ed., London: The Pharmaceutical Press, 1989. 769p.

- MARTÍNES-CARBALHO, E.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; SCHARF, S.; GANS, O.
Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution*, v. 148, p. 570-579, 2007.
- MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.; PARRA, J.B.; CARVALHO, A.P.; ANIA, C.O.
Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011.
Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 13/09/2018.
- MULROY, A. When the cure is the problem. *Water Environment & Technology*, v. 13, n. 2, p. 32-37, 2001.
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Cinética de adsorção. In:____. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- OLIVEIRA, C.S.; PETACCI, F. Cinética de decomposição da macrófita *Typha angustifolia* L.
In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, VI. Goiânia. Anais do VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão. Goiás: CONPEEX, 2009. p. 2976-2988, 2009.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. *Science of the Total Environment*, v. In Press, Corrected Proof, 2010.

- PANG, G.F. Chloramphenicol. In____: **Analytical Methods for Food Safety by Mass Spectrometry: Veterinary Drugs (Volume II)**. London: Academic Press, 2018. cap. 4. p. 123-141.
- PENG, X.; TAN, J.; TANG, C.; YU, Y.; WANGT, Z. Multiresidue determination of fluoroquinolone, sulfonamide, trimethoprim, and chloramphenicol antibiotics in urban waters in China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, n. 1, p. 73-79, 2008.
- PENG, X.; WANG, Z.; KUANG, W.; JIANHUA, T.; KEN, L. A preliminary study on the occurrence and behavior of sulfonamides, ofloxacin and chloramphenicol antimicrobials in wastewaters of two sewage treatment plants in Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, v. 371, p. 314-322, 2006.
- PONNUSAMI,V.; RAJAN, K.S.; SRIVASTAVA, S.N. Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 163, n. 3, p. 236–242, 2010.
- PRIGIONE, V.; VARESE, G.C.; CASIERI, L.; MARCHISIO, V.F. Biosorption of simulated dyed effluents by inactivated fungal biomasses. *Bioresource Technology*, v.99, p.3559-3567, 2008.
- QAMBRANI, N.A.; RAHMAN, M. M.; WON, S.; SHIM, S.; RA, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 255-273, 2017.
- REBSTOCK, M.C.; CROOKS Jr., H.M.; CONTROULIS, J.; BARTZ, Q.R. Chloramphenicol (Chloromycetin). *Journal of American Chemical Society*, n. 71, p. 2458-2462, 1949.
- REIS FILHO, R.W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E.M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. *Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 2, p. 283-288, 2007.

- REN, L.; ZHANG, J.; LI, Y.; ZHANG, C. L. Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2, 4-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 553-561, 2011.
- REZENDE, L.G.P.; PRADO, V.M.; ROCHA, R.S.; BEATI, A.A.G.F.; SOTOMAYOR, M.P.T.; LANZA, M.R.V. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1088-1092, 2010.
- RICARDO, I.A.; PAIVA, V.A.; PANIAGUA, C.E.; TROVÓ, A.G. Chloramphenicol photo-Fenton degradation and toxicity changes in both surface water and a tertiary effluent from a municipal wastewater treatment plant at near-neutral conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 763-770, 2018.
- ROCHA, J.C.; HIRCHE, R.N. Determinação de metais totais e metais solúveis em amostras de água bruta e água tratada de represas de captação da estação de tratamento de águas (ETA) de Araraquara-SP. *Eclética Química*, São Paulo, v. 19, p. 105-117, 1994.
- RODRIGUES, F.S.C. Análise da composição da *Typha domingensis* e quantificação de glicose gerada a partir de hidrólise ácida. 2014. 76 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba-SP, 2014.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; LOPEZ DE ALDA, M.J.; BARCELÓ, D. Picogram per liter level determination of estrogens in natural waters and waterworks by a fully automated on-line solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry method. *Analytical Chemistry*, v. 76, n. 23, p. 6998- 7006, 2004.
- ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; CALVETE, T.; VESES, R.C. Applications of Brazilian pine-fruit Shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1213-1222, 2009.

- RUTHVEN, D. M. **Principle of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. cap. 2-3. 433 p.
- SANTOS, V.C.G.D.; SALVADO, A.D.P.A.; DRAGUNSKI, D.C.; PERARO, D.N.C.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J. Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments. *Química Nova*, v. 35, n. 8, p. 1606-1611, 2012.
- SCHRIKS, M.; HERINGA, M.B.; VAN DER KOOL, M.M.E.; VOOGT, P.; VAN WEZEL, A.P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Research*, v. 44, p. 461, 2010.
- SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química, teoria e exercícios**. Rio de Janeiro: Synergia; 2013. 700 p.
- SHI, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LI, C.; ZHANG, B.; HU, W.; XU, J.T.; ZHAO, R. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, n. 1, p. 91-97, 2010.
- SIGMA. Chloramphenicol. Product information. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/c0378pis.pdf>. Acesso em: 10/09/2018.
- SILVA, A.S. Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos)- Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

- SMITH, H.J. Introduction to the principles of drug design and action. *Boca Raton: Taylor & Francis Group*, 2006.
- SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, Amsterdam, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012.
- SOUSA, P.A.R.D. Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da *Typha angustifolia* L. 2015. 117 f. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão), 2015.
- SPINOSA, H.S.; GÓRNIK, S.L.; BERNARDI, M.M. **Farmacologia aplicada à medicina veterinária**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006. 897p.
- STUMPF, M.; TERNES, T.A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S.V.; BAUMANN, W. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 135, 1999.
- SUN, K.; SHI, Y.; XU, W.; POTTER, N.; LI, Z.; ZHU, J. Modification of clays and zeolites by ionic liquids for the uptake of chloramphenicol from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 336-344, 2017.
- TAMBOSI, J.L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)– Departamento de engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- TAVARES, C.R.G.; VEIT, M.T.; COSSICH, E.S.; GOMES-DA-COSTA, S.M.; GONZALES, A.M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre Biomassa fúngica morta. *Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA*, Rio de Janeiro – RJ, p. 24-31, 2003.
- TERNES, T.A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H-J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of

- pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 3855-3863, 2002.
- TERNES, T.A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 225, p. 81-90, 1999.
- TIAN, L.; BAYEN, S. Thermal degradation of chloramphenicol in model solutions, spiked tissues and incurred samples. *Food chemistry*, v. 248, p. 230-237, 2018.
- VELLA, J.; BUSUTTIL, F.; BARTOLO, N.S.; SAMMUT, C.; FERRITO, V.; SERRACINO-INGLOTT, A.; AZZOPARDI, L.; LAFERLA, G. A simple HPLC–UV method for the determination of ciprofloxacin in human plasma. *Journal of Chromatography B*, v. 989, p. 80-85, 2015.
- WANG, Q.; LIU, Q.; LI, J. Tissue distribution and elimination of oxytetracycline perch *Lateolabrus janopicus* and black seabream (*Sparus macrocephalus*) following oral administration. *Aquaculture*, v. 237, p. 31-40, 2004.
- WOODWARD, K.N. Pesticide, Veterinary and Other Residues in Food. In: Watson, D. H., ed.; Cambridge: Woodward Publisher Limited, 2004. cap. 8. p. 176.
- XU, Y.; LUO, F.; PAL, A.; GIN, K.Y.H.; REINHARD, M. Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore. *Chemosphere*, v. 83, n. 7, p. 963-969, 2011.
- YAO, T.; YAO, S. Magnetic ionic liquid aqueous two-phase system coupled with high performance liquid chromatography: A rapid approach for determination of chloramphenicol in water environment. *Journal of Chromatography A*, v. 1481, p. 12-22, 2017.
- ZEEGERS, F.; GIBELLA, M. TILQUIN, B. Analysis of some products from the irradiation of solid chloramphenicol. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 50, n. 2, p. 149-153, 1997.

ZHAO, H.; LIU, X.; CAO, Z.; ZHAN, Y.; SHI, X.; YANG, Y.; ZHOU, J.; XU, J. Adsorption behaviour and mechanism of chloramphenicols, sulfonamides, and non-antibiotic pharmaceuticals on multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, v.310, p. 235-245, 2016.

ZUCCARI, M.L. Determinação de fatores abióticos e bióticos do Ribeirão Lavapés Botucatu-SP. 1991. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Botucatu, 1991.

WWAP, U. N. United Nations World Water Assessment Programme. The world water development report 1: water for people, water for life. 2003. Disponível em: <<http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/wwdr1-2003/>>. Acesso em: 11/07/2019.

Tratamento dos Resíduos Gerados

Os resíduos líquidos gerados neste estudo consistem basicamente em soluções aquosas do antibiótico (cloranfenicol), que foram tratadas utilizando-se procedimentos já adotados nos laboratórios do Departamento de Química e Bioquímica IBB/UNESP – Botucatu, essencialmente consistindo em: resíduos de ácidos e bases neutralizados antes do descarte; resíduos orgânicos e misturas de solventes utilizados nas reações acondicionados em galões de 10 L (separados para cada tipo de solvente) e estocados em depósito de resíduo do Campus até o recolhimento pela Empresa Responsável pela destinação final (Ambicamp). O resíduo sólido gerado (adsorventes contendo antibióticos) foi também armazenado em recipientes fechados e encaminhado para posterior tratamento por incineração.

CAPÍTULO 2: CARACTERIZAÇÃO DA CARAPAÇA DE BRACHYURA E SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE CÁDMIO E COBRE EM AMOSTRAS AQUOSAS

RESUMO

Diversos estudos indicam que determinadas concentrações de cobre, Cu (II), e cádmio, Cd (II), comumente descartadas por indústrias de galvanoplastia, mineração, curtimento, radiador, fundição, ligas e armazenamento de baterias podem ser prejudiciais ao fígado, brânquias, rins e intestinos de organismos aquáticos e, portanto, devem ser removidas dos efluentes para proteger os recursos hídricos. A técnica de adsorção tem se mostrado muito eficiente no tratamento desses efluentes com metais. Além do carvão ativado, que é o adsorvente normalmente utilizado no tratamento de efluentes, outros adsorventes têm potencial aplicação na remoção de metais, como os subprodutos de atividades agrícolas, industriais e pesqueiras. Esses materiais são chamados de biossorventes. Brachyura são considerados fauna acompanhante da pesca de arrasto de camarão e, portanto, o uso de suas carapaças pode diminuir o impacto ambiental de seu descarte. Sua carapaça consiste de polímeros de quitina e quitosana e funciona como um biossorvente. O objetivo deste estudo foi caracterizar o material derivado da carapaça de caranguejos e siris da Baía de Ubatuba (litoral de São Paulo, Brasil), com o propósito de remover cádmio e cobre do meio aquoso. O biossorvente foi processado até obter um pó com partículas padronizadas entre 63 μm e 106 μm . Este material foi caracterizado por espectroscopia de Transformada de Fourier na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espectroscopia de raios X de Energia Dispersiva (EDX), análise elementar de nitrogênio e enxofre, ponto de carga zero (PZC), bem como medições de área de superfície (Brunauer, Emmett, Teller, BET). Analisando o espectro de FTIR, podemos observar uma faixa de estiramento OH em 3474 cm^{-1} ; amida I a 1660 cm^{-1} ; além disso, possíveis trechos NC de estruturas aromáticas podem ser observados a 1400 cm^{-1} . O reconhecimento desses grupos na constituição do material é importante, pois podem atuar como sítios de adsorção de

metais. Por meio das análises de RMN, foi possível identificar CH_2 (23 e 31 ppm), C-O (75 ppm) e COOH (173 ppm), que corroboram com os resultados do FTIR. O PZC representa o ponto em que as cargas na superfície da partícula estão equilibradas e foi verificado em valor de pH 10,14. Portanto, os grupos funcionais apresentados na amostra e as demais características físico-químicas são favoráveis aos experimentos de adsorção. Experimentos em batelada, nos quais ocorre a agitação do adsorvente em contato direto com o adsorvato no meio aquoso, foram desenvolvidos em três fases para definir o pH ideal, estudo cinético e capacidade máxima de adsorção do bioadsorvente. O pH ideal para adsorver os íons metálicos foi obtido em torno de 2,0. Também foi possível determinar que tanto o equilíbrio de adsorção de Cu (II) e de Cd (II) foram atingidos após 10min de reação, ajustando as isotermas de adsorção em um modelo de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção foi obtida em 44,48 mg das espécies metálicas por g de bioadsorvente para cobre e 48,33 mg g^{-1} para cádmio. Além disso, os gráficos foram linearizados e se ajustam ao modelo de Langmuir. De acordo com esses resultados, o material estudado pode ser aplicado em experimentos de adsorção com matrizes aquosas reais.

Palavras-chaves: reaproveitamento; carapaça de caranguejo; bioadsorção de metais; biotecnologia ambiental.

CHAPTER 2: CHARACTERIZATION OF BRACHYURA CARAPACE AND ITS USE IN THE ADSORPTION OF CADMIUM AND COPPER IN AQUEOUS SAMPLES

ABSTRACT

Several studies indicate that certain concentrations of copper, Cu (II), and cadmium, Cd (II), commonly discarded by electroplating, mining, tanning, radiator, casting, alloy and storage battery industries can be harmful to the liver, gills, kidneys and intestines of aquatic organisms and therefore must be removed from the effluents to protect water resources. Adsorption technique has shown to be very efficient in the treatment of these effluents with metals. In addition to activated charcoal, which is the adsorbent usually used in wastewater treatment, other adsorbents have potential application in the removal of metals such as by-products from agricultural, industrial and fishing activities. These materials are called biosorbents. Brachyurans are considered a by-catch in shrimp trawl fisheries, and thus their carapace usage may decrease the environmental impact of its discard. Their carapace consists of chitin and chitosan polymers and functions as a biosorbent. The objective of this study was to characterize the material derived from the carapace of crabs and swimming crabs from Ubatuba Bay (São Paulo littoral, Brazil), in order to remove cadmium and copper from aqueous medium. The biosorbent was processed until getting a powder with standard particles (63 μm – 106 μm). This material was characterized by means of Fourier Transform in the Infrared Region (FTIR) spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), elemental analysis of nitrogen and sulfur, Point of Zero Charge (PZC), as well as surface area measurements (BET-Brunauer, Emmett, Teller). From FTIR spectrum, we can observe an OH stretch band at 3474 cm^{-1} ; amide I at 1660 cm^{-1} ; besides those, possible NC stretch of aromatic structures can be observed at 1400 cm^{-1} . The recognition of these groups in the material constitution is important since they may act as metals adsorption sites. Through NMR analyses, it was possible to identify CH_2 (23 and 31 ppm), C-O (75 ppm) and COOH (173 ppm), that corroborate with FTIR results. PZC represents the point that charges on the particle surface are balanced and it was verified at a pH of 10.14. Therefore, the functional

groups presented in the sample and the other physico-chemical characteristics are favourable to adsorption experiments. Batch experiments, in which occurs agitation of the adsorbent in direct contact with the adsorbate in the aqueous medium, were developed in three phases to define the ideal pH, kinetic study and maximum adsorption capacity of the biosorbent. The ideal pH to adsorb the metallic ions was obtained around 2.0. It was also possible to determine that the equilibrium adsorption of Cu (II) and Cd (II) was both achieved after 10min of reaction, fitting both adsorption isotherms into a pseudo second order model. Maximum adsorption capacity could be obtained at 44.48mg of the metallic species per g of biosorbent for copper and 48.33mg g⁻¹ for cadmium. In addition, the graphics were linearized and fit into a Langmuir model. According to these results, the studied material can be applied in adsorption experiments with real aqueous matrices.

Keywords: reuse; crab carapace; metal biosorption; environmental biotechnology.

1. INTRODUÇÃO

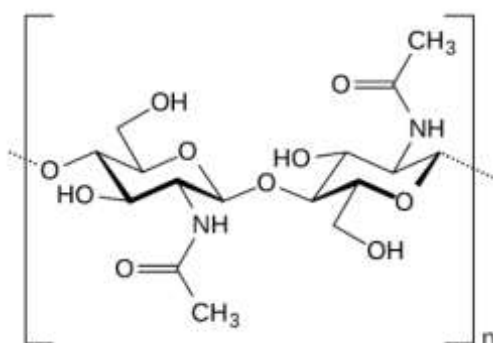
Resíduos aquosos de indústrias de galvanoplastia, mineração, curtumes, fabricação de radiadores, fundição, liga e baterias de armazenamento estão contaminados com metais tóxicos ou potencialmente tóxicos. Tais resíduos são liberados em grande quantidade no meio ambiente e isso tem gerado uma preocupação global (ISAAC et al., 2015). Também representou destaque, não apenas nacionalmente, mas também mundialmente, o rompimento da barragem da Vale (mineradora multinacional brasileira) em Brumadinho, região metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais, em janeiro de 2019, causando uma grande avalanche de rejeitos de minério de ferro (SANTOS, 2019). De acordo com a Vale, a lama proveniente do rompimento da barragem não era tóxica. Todavia, de qualquer forma, esse desastre representou problemas graves ao meio ambiente. A grande quantidade de material liberado passou por uma grande área, desencadeando de forma imediata a morte de várias pessoas e também de outros animais e plantas. É importante frisar que a região atingida era uma área com remanescentes da Mata Atlântica e, portanto, rica em biodiversidade. Os impactos ambientais do rompimento da barragem em Brumadinho foram provavelmente inferiores aos impactos do rompimento da barragem em Mariana, que é considerado o maior desastre ambiental do nosso país (FREITAS et al., 2019). A WWF Brasil emitiu uma nota de pesar em relação ao rompimento da barragem em Brumadinho. Tal organização ressaltou que um desastre dessas proporções poderia, e deveria ser evitado por meio de leis ambientais que possam garantir a segurança das comunidades e da natureza (SANTOS, 2019). Além dos impactos ambientais, estudos indicam que os metais cobre (Cu^{2+}) e o cádmio (Cd^{2+}) comumente descartados por essas

indústrias podem ser nocivos ao fígado, brônquias, rins e intestinos de organismos; com isso, devem ser removidos dos efluentes para proteger os recursos hídricos (RAJESHKUMAR & LI, 2018; BRANCO, 1978). Além disso, em humanos e toda biota, as altas concentrações de cobre podem atingir o sistema nervoso central, ocorrer à corrosão de mucosas e causar problemas hepáticos e renais (CASTRO, 2006). No caso da contaminação por cádmio, dentre os males causados pelo contato direto com este elemento, pode-se destacar problemas de disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, doenças crônicas em idosos e câncer (CASTRO, 2006).

A fim de solucionar essa problemática, a técnica de adsorção tem se mostrado muito eficiente no tratamento de efluentes com metais tóxicos e potencialmente tóxicos (MOREIRA et al., 2009). É favorável quando os adsorventes apresentam características adequadas, tais como uma elevada seletividade, área de superfície e capacidade de adsorção elevada, boa capacidade de regeneração, tempo de vida prolongado e baixo custo (SOTELO, 2012; BAIRD, 2002). Além do carvão ativado, que é o adsorvente usualmente utilizado no tratamento de águas residuais, outros adsorventes apresentam potencial aplicação na remoção das espécies metálicas, tais como, subprodutos de atividades agrícolas, industriais e pesqueira. Esses materiais são denominados de bioadsorventes (ABDELFATTAH et al., 2016; ROYER, 2009; MESTRE et al., 2009).

Alguns estudos mostram que a carapaça de crustáceos pode ser utilizada como um bioadsorvente de metais tóxicos e potencialmente tóxicos (ZULUAGA et al., 2019; BENGUELLA & BENAÏSSA, 2002), sendo ela composta principalmente de carbonato de cálcio combinado com quitina (Fig. 1), formando composto mais resistente, além de ser amplamente descartada como subproduto da pesca de arrasto de camarões.

Figura 1 – Estrutura primária de quitina com ligação covalente β -(1,4) entre dois monômeros, em que n é o grau de polimerização.



Fonte: www.fciencias.com/2014/05/15/quitina-molecula-da-semana/.

A falta de seletividade do apetrecho de pesca direcionada a camarões de interesse comercial (*Xiphopenaeus kroyeri*, *Farfantepenaeus brasiliensis* e *Farfantepenaeus paulensis*), leva à captura de uma fauna com muita diversidade de outros organismos, nos quais os crustáceos se destacam compreendendo muitas espécies de siris e caranguejos (DA COSTA et al., 2016; MANTELATTO et al., 2016; BRANCO & VERANI, 1996; COELHO et al., 1986). Essas espécies acessórias são denominadas de “by-catch” (ALVERSON et al., 1996), e são devolvidas ao mar estando debilitadas ou mortas, por não apresentarem nenhum interesse direto (MANTELLATO et al., 2016; BROADHURST & KENNELLY, 1996). As estimativas mundiais indicam que a rejeição de fauna acompanhante é, no mínimo, cerca de cinco vezes a produção de camarão (CLUCAS, 1998), sendo, na atualidade, um dos maiores problemas no uso de recursos do mar (HALL, 1999).

Considerando que os siris e caranguejos são amplamente rejeitados, como subprodutos da pesca direcionada a camarões e, que suas carapaças possuem a capacidade de adsorver metais, os quais são liberados na natureza em águas

residuais, a motivação deste estudo foi caracterizar o biossorvente proveniente da carapaça de siris e caranguejos para averiguar sua eficiência na adsorção de cádmio e cobre.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos específicos

- Promover o reaproveitamento de um descarte da pesca a fim de destiná-lo à recuperação de recursos hídricos contaminados por metais.
- Caracterizar o bioissorvente por meio das técnicas de FTIR, RMN, MEV, EDX, análise elementar, pH_{PZC} e área de superfície por BET.

2.2. Objetivo geral

Em virtude da intensa atividade antrópica ao se desperdiçar materiais e contaminar recursos hídricos, o principal objetivo deste projeto foi utilizar a carapaça de *Brachyura* como potencial bioissorvente a fim de analisar a eficiência na adsorção de metais tóxicos, como o cádmio, e potencialmente tóxicos, tal qual o cobre, em matrizes aquosas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste estudo possuem grau analítico (P.A), além do que as soluções de trabalho foram preparadas a partir das soluções padrões, como apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Reagentes e soluções utilizados nos experimentos.

Reagentes/Soluções	Composição	Procedência
Hidróxido de sódio P.A	NaOH	Impex
Ácido nítrico P.A	HNO ₃	Impex
Solução padrão de cobre	Cu ²⁺ (1000 mg L ⁻¹)	SpecSol
Solução padrão de cádmio	Cd ²⁺ (1000 mg L ⁻¹)	SpecSol

3.2. Coleta e preparo do material

As carapaças dos caranguejos e siris foram obtidas da fauna acompanhante da pesca direcionada ao camarão *X. kroyeri*, na Enseada de Ubatuba, litoral norte de São Paulo. Foram selecionadas para as análises as espécies de siris e caranguejos mais abundantes na enseada segundo Mantelatto et al., (2016), sendo elas *Callinectes danae*, *Callinectes ornatos*, *Hepatus pudibundus* e *Persephona mediterranea*, exemplificadas na Figura 2.

Figura 2 – Caranguejos e siris utilizados no preparo do bioissorvente para ensaios de adsorção.



A biomassa foi preparada a partir da lavagem das carapaças dos siris e caranguejos com água destilada, para que fossem removidas possíveis impurezas advindas da natureza. Em seguida, foi seca em estufa a 100°C por 24h para depois ser macerada em almofariz de porcelana com auxílio de um pistilo. Com o objetivo de fracionar a biomassa com granulometria específica, esta foi peneirada em tamises de laboratório com tamanhos padronizados entre 63µm – 106 µm, com o auxílio de um agitador de peneiras. Para que fossem removidas moléculas orgânicas solúveis que pudessem influenciar na adsorção dos metais nos sítios ativos da biomassa, o material foi lavado em um sistema característico de Soxhlet. A princípio, foram preparados pequenos envelopes com papéis filtro quantitativos, nos quais a biomassa foi distribuída. Em seguida, estes envelopes foram levados ao extrator contendo 400 mL de água ultrapura. O pó bruto foi lavado até que a água de lavagem se tornasse incolor, e depois foi levado à estufa de secagem e esterilização

a 100° C durante 24 horas, sendo mantido posteriormente em outra estufa a 50°C para depois ser conservado em um dessecador.

3.3. Caracterização do adsorvente

As carapaças. *in natura* foram caracterizadas pela Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX), análise elementar de nitrogênio e enxofre, determinação do Ponto de Carga Zero, além do que a área de superfície específica foi determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller).

3.3.1. Caracterização por FTIR

Foram adotados os mesmos procedimentos, equipamentos e local das análises já citados anteriormente no Capítulo 1 desse estudo, seção 3.3.1.

3.3.2. Caracterização por RMN

Foram adotados os mesmos procedimentos, equipamentos e local das análises já citados anteriormente no Capítulo 1 desse estudo, seção 3.3.2.

3.3.3. Caracterização por MEV e EDX

A análise morfológica do bioadsorvente foi determinada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), marca Carl Zeiss EVO LS15. Para determinação os elementos químicos, foi utilizado o detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X da marca Oxford Instruments e modelo INCAx-act, acoplado ao MEV,

sendo que ambas as análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Faculdade de Ciências da UNESP/ campus Bauru.

3.3.4. Caracterização por análise elementar

Foram adotados os mesmos procedimentos, equipamentos e local das análises já citados anteriormente no Capítulo 1 desse estudo, seção 3.3.4.

3.3.5. Caracterização por pH_{PZC}

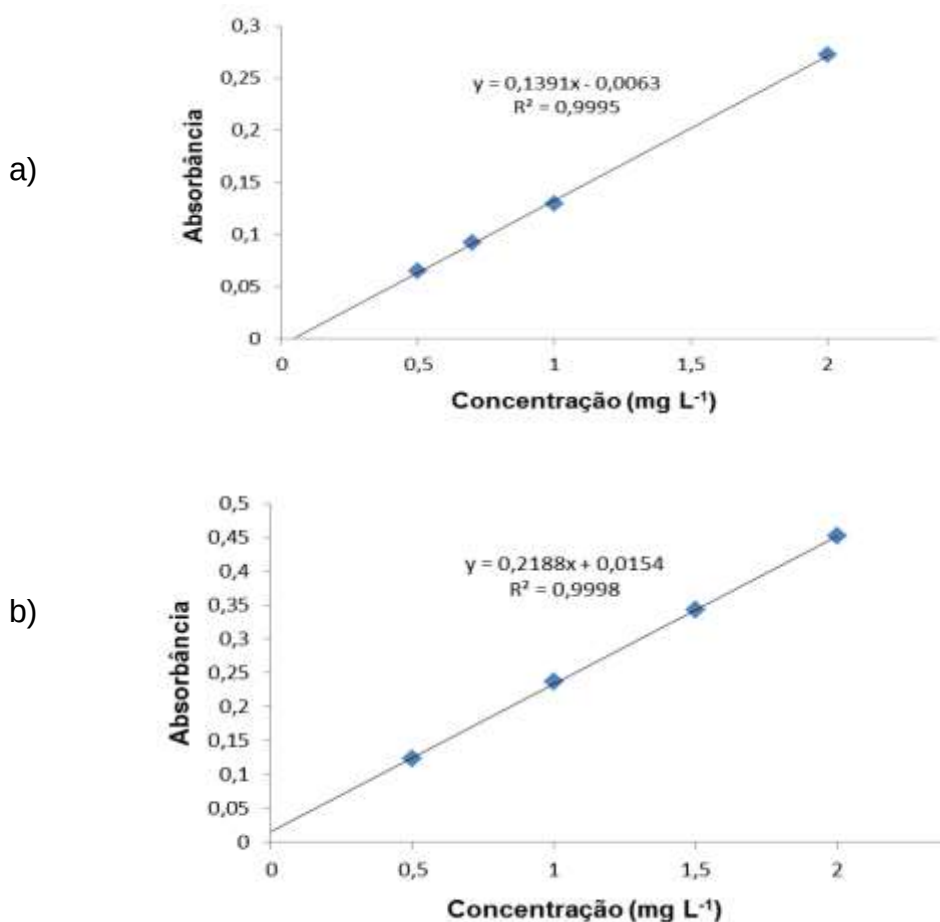
Foram adotados os mesmos procedimentos, equipamentos e local das análises já citados anteriormente no Capítulo 1 desse estudo, seção 3.3.5.

3.3.6. Caracterização por BET

Foram adotados os mesmos procedimentos, equipamentos e local das análises já citados anteriormente no Capítulo 1 desse estudo, seção 3.3.6.

3.4. Preparo das soluções

As soluções utilizadas em todos os experimentos foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura (sistema Milli-Q – resistividade 18,2 M Ω .cm a 25°C) sendo mantidas em recipientes sob refrigeração. As soluções de trabalho utilizadas para otimização do sistema foram preparadas a partir de diluições da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ das espécies metálicas estudadas. Para padronização do método, a concentração das espécies metálicas, compreendendo a faixa entre 0,5 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, foi obtida a partir de uma curva de calibração analítica (Figura 3).

Figura 3 – Curvas de calibrações para os metais cobre (a) e cádmio (b).

3.5. Ensaios em batelada para avaliação da capacidade de adsorção

Todos os experimentos propostos nas seções seguintes (3.5.1., 3.5.2. e 3.5.3.) foram realizados em batelada a partir da mistura do volume de 1,8 mL de solução de cada metal com 20 mg de biomassa de carapaça em temperatura próxima de 25° C.

A fim de se quantificar os resultados, os dados foram calculados e analisados conforme Equação 1, considerando também seus respectivos erros padrões incluídos nos gráficos.

$$N_f = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

No qual N_f consiste na quantidade das espécies metálicas adsorvidas por grama de bioissorvente (mmol g^{-1}); C_0 representa a concentração inicial (mg L^{-1}) da amostra e C_e a concentração no equilíbrio após adsorção (mg L^{-1}); V é o volume da solução de trabalho (L) e m representa a massa do bioissorvente utilizada (g).

3.5.1. Influência do pH

No estudo da influência do pH na reação de adsorção, os tubos Eppendorf contendo a biomassa e a solução de cada metal (também com concentração padronizada) foram agitados por 60 minutos, sendo que o pH da solução foi variado entre 1 e 6.

3.5.2. Influência do tempo de contato

No estudo cinético, tubos Eppendorf contendo a biomassa foram agitados com a solução de cada metal a uma concentração fixa de 50 mg L^{-1} e pH ajustado 2, e então, o tempo foi variado entre 1 e 240 minutos. Os resultados dos estudos cinéticos foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

3.5.3. Capacidade máxima de adsorção

O estudo da capacidade máxima consistiu na agitação das soluções de cada metal juntamente com a biomassa, tendo-se o pH e o tempo de agitação fixados em torno de pH 2 e 60 minutos, respectivamente, e os dados coletados a partir deste experimento foram avaliados com base nos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich. Foram utilizados dez amostras de 20 mg do material adsorvente com volume de 1,8 mL de solução de cada metal, sendo a concentração das soluções de

cada metal variada de 1 a 400 mg L⁻¹. Após a agitação, foi realizada filtração sob pressão na solução contida nos Eppendorf, e posterior armazenamento do sobrenadante. Em seguida, o sobrenadante foi diluído dentro das correspondentes concentrações padronizadas para cada metal, e então, as amostras foram levadas lidas por meio de Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS).

3.6. Análise por FAAS

O equipamento de foi utilizado para fazer a quantificação dos metais, cobre e cádmio (em concentrações pré-estabelecidas em experimentos anteriores), nas soluções tratadas com o bioissorvente (carapaças) em procedimentos de Extração em Fase Sólida, a fim de ser calculada sua capacidade de adsorção. A determinação das espécies metálicas, nas soluções aquosas, foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama, em equipamento da marca SHIMADZU, modelo AA7000 e as condições experimentais utilizadas para cada elemento foram apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 – Condições operacionais utilizadas na determinação de Cu (II) e Cd (II) por FAAS em soluções aquosas.

	Cobre	Cádmio
Corrente da lâmpada	6mA	8mA
Resolução espectral	0,7 nm	0,7 nm
Comprimento de onda	324,7 nm	228,8 nm
Fluxo de gás (Ar-Acetileno)	1,8 L min ⁻¹	3,2 Lmin ⁻¹
Curva de calibração (mg L ⁻¹)	0,5-0,7-1,0-2,0	0,5-0,7-1,0-2,0

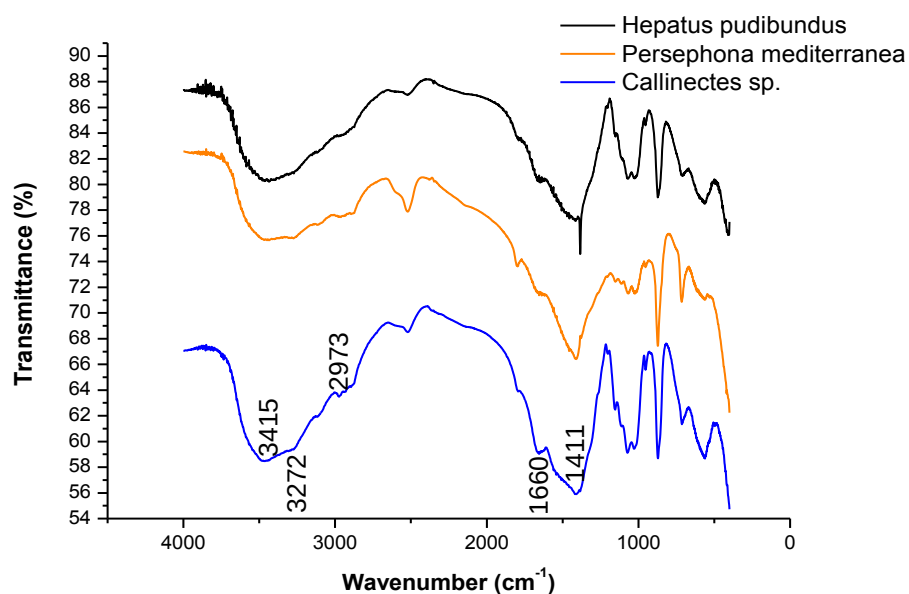
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do bioissorvente

4.1.1. Caracterização por FTIR

Existem importantes grupos químicos encontrados no espectro de FTIR da carapaça de *Brachyura in natura* (Fig. 4).

Figura 4 – Diferentes espécies de caranguejos e siri verificadas em espectro na região do infravermelho.



Fonte: Autoria.

São verificadas as seguintes bandas: banda de deformação axial atribuída ao grupo OH em 3415 cm^{-1} ; banda de deformação axial NH em 3272 cm^{-1} ; alargamento e a superposição de bandas na região correspondente às vibrações de deformação

axial de CH_2 próximo a 2973 cm^{-1} (CAMPANA-FILHO et al., 2007); banda de amida I em 1660 cm^{-1} e um pequeno ombro em 1619 cm^{-1} , representado a α -quitina (CÁRDENAS et al., 2004), além de bandas de deformações axial e angular do grupamento CH_2 relacionadas a mudanças de ambiente dos grupos CH_2 adjacentes a OH e, portanto, ao estabelecimento de diferentes ligações de hidrogênio atribuídas próximas a 1411 cm^{-1} , no caso da α -quitina (CAMPANA-FILHO et al., 2007).

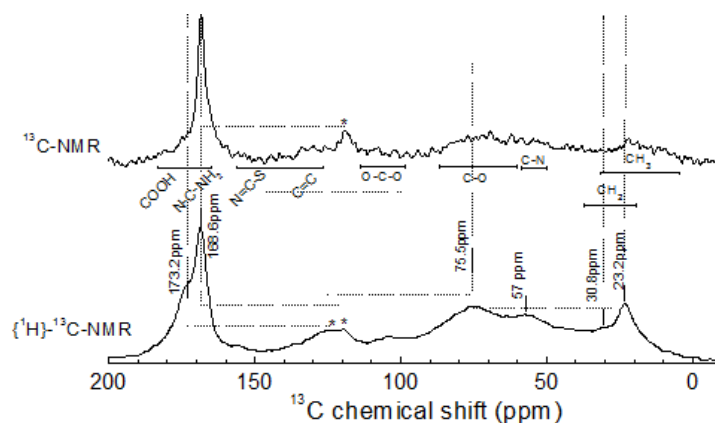
É relevante ressaltar que as bandas com baixa transmitância no espectro podem ser resultado de um material composto por diversos componentes presentes na carapaça bruta, e não apenas por um componente isolado tal qual a α -quitina.

4.1.2. Caracterização por RMN

No espectro de RMN de polarização cruzada (Fig. 5), verifica-se o acoplamento dipolar forte para os carbonos de tipo N-C-NH_2 , COOH e C-O , e moderado para os demais.

Os principais grupos identificados foram: CH_2 (23 e 31 ppm), C-N (57 ppm), C-O (75 ppm), N-C-NH_2 (168 ppm) e COOH (173 ppm) (ZDARTA et al., 2015).

Figura 5 – Espectro de RMN de polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ (traço inferior) e polarização direta (traço superior) da carapaça de Brachyura.



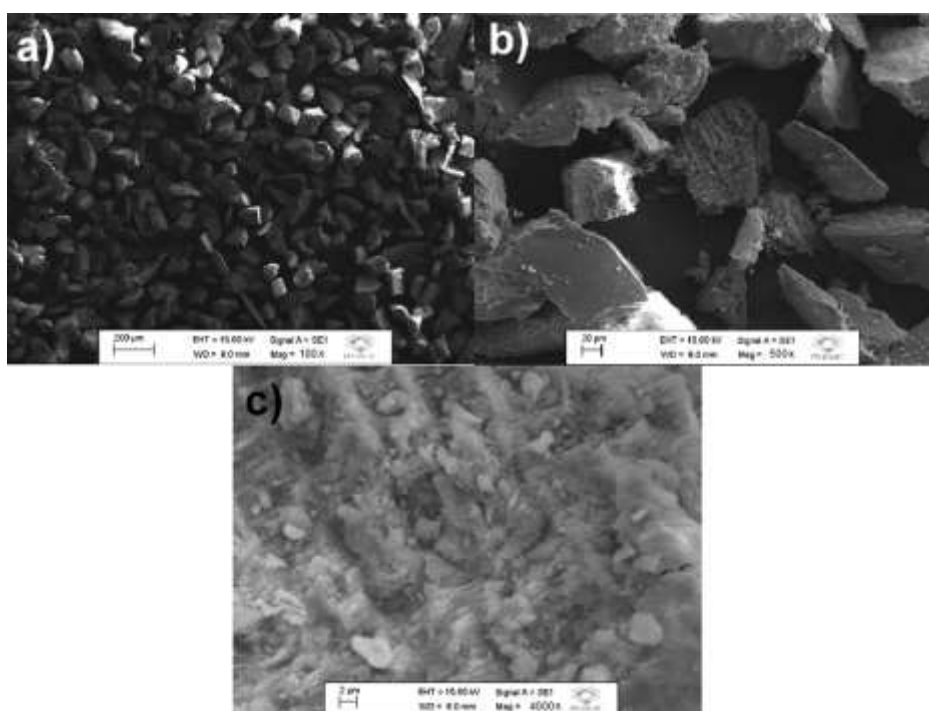
Fonte: Autoria.

Sendo assim, pode-se inferir que os dados do espectro de RMN (Fig. 5) corroboram com os grupos químicos encontrados no espectro de FTIR, contendo elementos que se comportam como bases de Lewis, como é o caso do oxigênio, e nitrogênio que possuem pares de elétrons isolados capazes de coordenar ligações com íons metálicos (carga positiva) (CASTRO et al., 2011).

4.1.3. Caracterização por MEV e EDX

É possível notar que, independente da parte da carapaça selecionada para fazer a micrografia, o material manteve suas características (Fig. 6).

Figura 6 – Imagens obtidas pelo MEV da carapaça macerada e triturada, sendo que a micrografia a) possui magnificação de 100 vezes, b) de 500 vezes e c) de 4000 vezes.



Fonte: Autoria.

Analisando a Figura 6, observa-se uma superfície rugosa com pouca porosidade, que pode estar relacionada ao seu alto conteúdo molecular, com ligações de hidrogênio inter ou intramoleculares, conferindo um alto grau cristalino à α -quitina (CÁRDENAS et al., 2004).

O padrão EDX exibiu, predominantemente, a presença de oxigênio, cálcio, iodo e fósforo, além de menores proporções de magnésio, sódio, cloro e potássio (Tabela 1).

Tabela 1 – Constituição elementar da carapaça dos siris e caranguejos em relação à porcentagem em massa dos elementos predominantes.

Elementos	Concentração em massa (%)
O	59,11
Ca	33,07
I	2,92
P	1,51
Mg	0,08
Na	0,83
Cl	0,33
K	0,29

A presença de tais elementos na carapaça desses animais é típica, devido ao habitat marinho e composição predominante de carbonato de cálcio (CaCO_3) em seu exoesqueleto (CAMPANA-FILHO et al., 2007). Sabe-se que o cálcio e outros metais atuam como núcleos para produzir reticulação entre α -quitina e proteínas, ou seja, ligações covalentes entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar (MUZZARELLI, 2013). O processo no qual os metais são usados para formar um compósito natural é conhecido como esclerotização,

semelhante à mineralização. Isso pode ser usado como proteção contra mudanças ambientais (temperatura e pressão) e contra o ataque de predadores naturais (ROBERTS, 1992).

4.1.4. Caracterização por análise elementar

Por meio da quantificação dos elementos nitrogênio e enxofre, pode-se visualizar, na Tabela 2, que o material apresenta maior concentração de nitrogênio (19 g kg^{-1}) do que enxofre ($0,9 \text{ g kg}^{-1}$), uma vez o nitrogênio está predominantemente presente na estrutura polimérica da carapaça de *Brachyura*. Além disso, tal análise leva em consideração a composição total presente na amostra e não apenas os elementos que participam na adsorção. Conforme anteriormente explicado na seção 4.1.2., o enxofre é um elemento que também possui pares de elétrons isolados, favorecendo a adsorção de íons metálicos (CASTRO et al., 2011).

Tabela 2 – Análise elementar de nitrogênio e enxofre da carapaça.

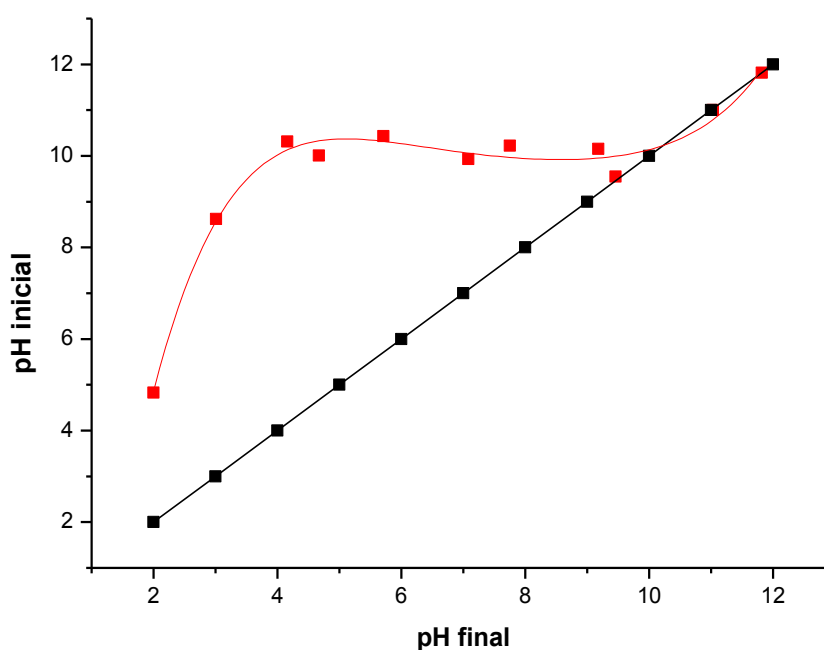
	N (g kg^{-1})	S (g kg^{-1})
CARAPAÇA	19	0,9

4.1.5. Caracterização por pH_{PZC}

O pH_{PZC} representa o ponto em que as cargas na superfície da partícula estão equilibradas, sendo verificado em 10,22. Tal resultado significa que, em soluções com pH inferior à 10,22, as partículas compostas por carapaça apresentam superficialmente cargas positivas, grupos protonados; ao passo que, as partículas ficam carregadas negativamente em soluções com pH superiores à 10,22.

Conforme observado no gráfico da Figura 7, a carapaça de *Brachyura* apresenta um comportamento diferente em relação a outros bioissorventes, pois tal biomassa promove o aumento do pH do meio mesmo em condições extremamente ácidas, comprovando ser inviável trabalhar com valores de pH entre 3,0 e 10,22, pois as espécies metálicas podem precipitar na forma de hidróxido em pH alcalino (BUTLER et al., 1998).

Figura 7 – Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) da carapaça.

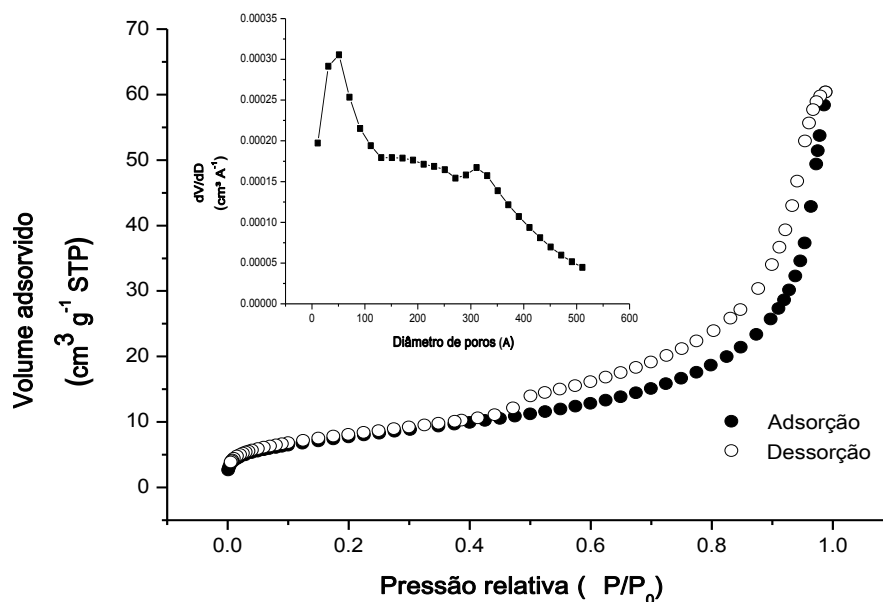


Fonte: Autoria.

4.1.6. Caracterização por BET

Para quantificar a área superficial do bioissorvente, utilizou-se a isoterma de Braunauer, Emmet e Teller (BET) construída pela adsorção e dessorção do gás nitrogênio em temperatura constante como apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho de poro para o biossorvente constituído de carapaça de *Brachyura*.

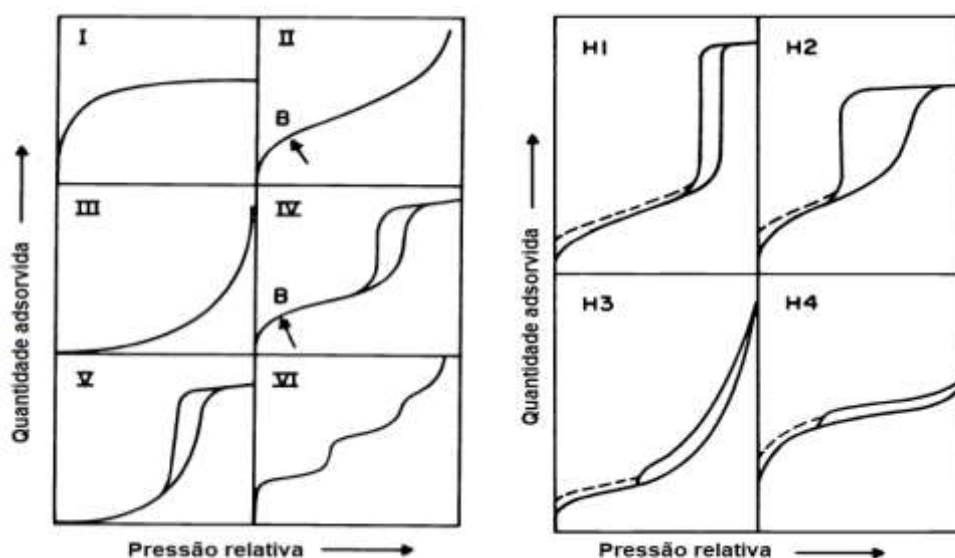


Fonte: Autoria.

Analisando o gráfico de distribuição de poros, pode-se confirmar que se trata de um material que contém predominantemente mesoporos, porém com pouca, mas presente quantidade de microporos. Além disso, pode-se observar que o material não apresenta alta área superficial. Calculada pelo método BET, a área foi em torno de $25,38 \pm 0,0676 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, e as isotermas de adsorção e dessorção correspondem à formação de mono e multicamada, tipo II.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a isoterma de adsorção é classificada em seis diferentes tipos (Figura 9).

Figura 9 – Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC. À esquerda, isotermas de fissorção e, à direita, o tipo de histeresis.



Fonte: Adaptado de Schmal (2013).

Sendo assim, a isoterma da carapaça mais se assemelha à do tipo II com histerese H3, ou seja, caracterizado por materiais sólidos com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos, sendo que mesoporos são poros no intervalo de 2 a 50 nm (20 a 500 Å) e macroporos está no intervalo de 50 a 7500 nm (500 a 75000 Å). Além disso, a histerese tipo H3 indica agregados de partículas semelhantes a placas dando origem a poros em forma de fenda (SING et al., 1985).

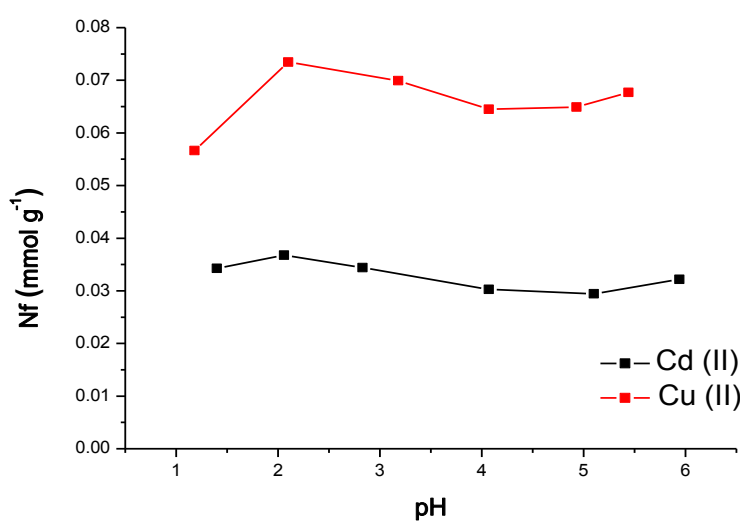
4.2. Ensaios de adsorção de Cu(II) e Cd(II)

4.2.1. Influência do pH

Conforme anteriormente esclarecido na seção 4.1.5., o pH ideal para se realizar os experimentos com soluções contendo metais é preferencialmente em torno de pH 2,0 (Fig. 10), visto que, ao se adicionar o bioissorvente em agitação, o meio ficará próximo a pH 4,83, e acima de pH 3,0 o meio já está alcalino (próximo a

8,62), conforme verificado na Figura 7. Tal fator é limitante, pois as espécies metálicas podem precipitar na forma de hidróxido em pH alcalino (BUTLER et al., 1998).

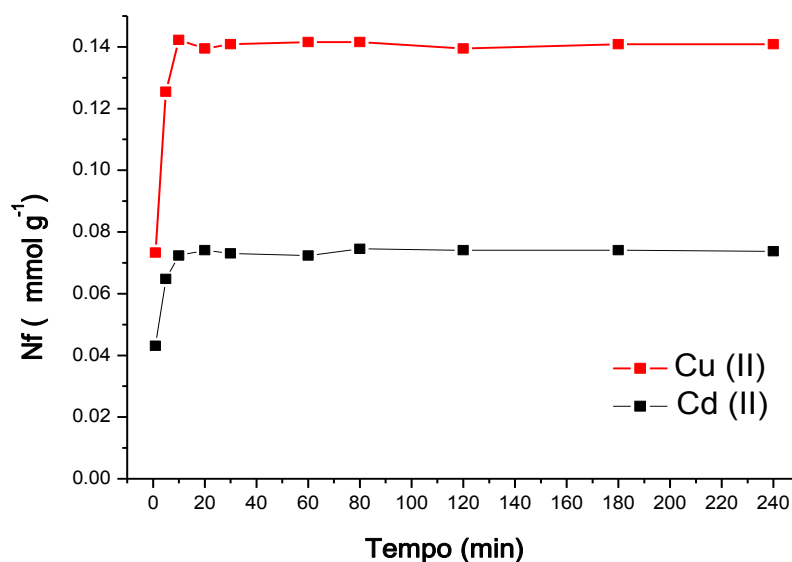
Figura 10 – Influência do pH na adsorção das espécies metálicas, Cd (II) e Cu (II), pela carapaça em meio aquoso.



4.2.2. Influência do tempo de contato

Quanto ao tempo mínimo de contato para que ocorra a interação do metal e superfície do biossorvente, constatou-se que o mesmo apresenta cinética de adsorção rápida, atingindo o estado de equilíbrio em 10 minutos (Fig. 11).

Figura 11 – Estudo cinético da adsorção das espécies metálicas, Cu (II) e Cd (II), pela carapaça em meio aquoso.



Os dados experimentais dos experimentos da cinética de adsorção, referentes a ambos os metais, foram aplicados aos modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, apresentando melhor correlação ao modelo de pseudo-segunda ordem (Fig. 12), o qual implica que a adsorção das espécies metálicas ocorre através da coordenação por pares de elétrons isolados que são compartilhados a partir dos átomos presentes na superfície do material (DUNDAR et al., 2008; YU et al., 2007). Nesse caso, a adsorção também pode ocorrer por processo de complexação, coordenação e/ou quelação (LU & GIBB, 2008). Isso também pode ser verificado por meio dos coeficientes de correlação (R^2) de adsorção de cada metal os quais apresentam boa concordância com os dados experimentais (Tabela 3).

Figura 12 – Linearização do gráfico da cinética de adsorção, aplicando ao modelo de pseudo-segunda ordem.

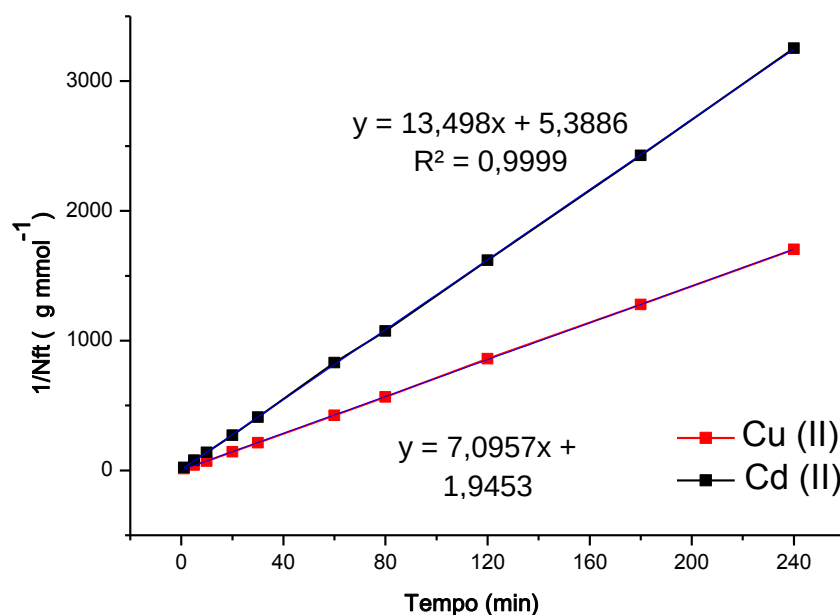


Tabela 3 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para os metais analisados.

	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	$N_f \text{ (exp)*}$ (mmol g ⁻¹)	$N_f \text{ (cal)**}$ (mmol g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$N_f \text{ (cal)**}$ (mmol g ⁻¹)	K_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Cu (II)	0,1408	0,0075	-0,0233	0,3663	0,1409	25,8824	0,9999
Cd (II)	0,0745	0,0052	-0,0239	0,3884	0,0741	33,8114	0,9999

* experimental; ** calculado

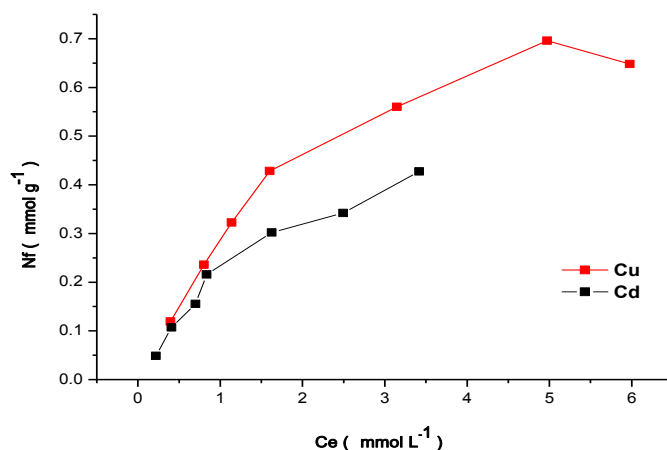
No caso do modelo de pseudo-primeira ordem, observa-se que os valores de N_f calculados foram muito diferentes em relação ao N_f experimental. Ao passo que, no modelo de pseudo-segunda ordem, os valores calculados correspondentes ao N_f foram praticamente iguais ao valor experimental respectivo a cada metal. Além

disso, os altos valores de K_2 indicam uma cinética de adsorção rápida. Ambos os valores de R^2 , para as curvas de cobre e cádmio, foram 0,9999, indicando uma excelente correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

4.2.3. Capacidade máxima de adsorção

Tratando-se da capacidade máxima de adsorção, esta foi investigada variando-se as concentrações de Cu (II) e Cd (II), conforme as isothermas de adsorção da Figura 13.

Figura 13 – Estudo da capacidade máxima de adsorção das espécies metálicas, Cu (II) e Cd (II), pela carapaça em meio aquoso.



Comparando as curvas que descrevem a adsorção dos metais, é possível observar que inicialmente começam juntas (sobrepostas), pois é a região em que a superfície do material não está saturada, e os íons têm acesso livre aos sítios de adsorção. No entanto com o aumento da concentração, a isoterma de cádmio deixa de sobrepôr a de cobre. Este fenômeno provavelmente se deve à afinidade dos íons

metálicos por elementos químicos específicos da molécula do bioissorvente. Considerando as características dos metais analisados no estudo e a teoria de Pearson, um ácido mole é considerado um aceitador de elétrons de baixa carga positiva, com tamanho grande e vários elétrons externos facilmente excitados. Enquanto que um ácido duro é um aceitador de elétrons com carga positiva alta, pequeno e não tem elétrons externos facilmente excitados (PEARSON & SONGSTAD, 1967). No caso do Cu (II), considera-se como sendo um ácido intermediário, o qual pode ter afinidade tanto por bases duras, onde a ligação ocorre praticamente por interações eletrostáticas, quanto por bases moles, em que as interações ocorrem por ligações covalentes. Normalmente, para este íon, o elemento nitrogênio apresenta característica de base intermediária, favorecendo a ligação. O Cd (II), por sua vez, é considerado como sendo um ácido mole, apresentando afinidade pelo nitrogênio e pelo enxofre; contudo, a afinidade pelo N é mais fraca em comparação com o S (PEARSON, 1963; PEARSON & SONGSTAD, 1967; CAMEL, 2003). Sendo assim, como o bioissorvente apresentou maior concentração do elemento nitrogênio, é possível inferir, portanto, que ocorreu maior adsorção preferencialmente de íons cobre devido à afinidade das ligações, conforme elucidado anteriormente.

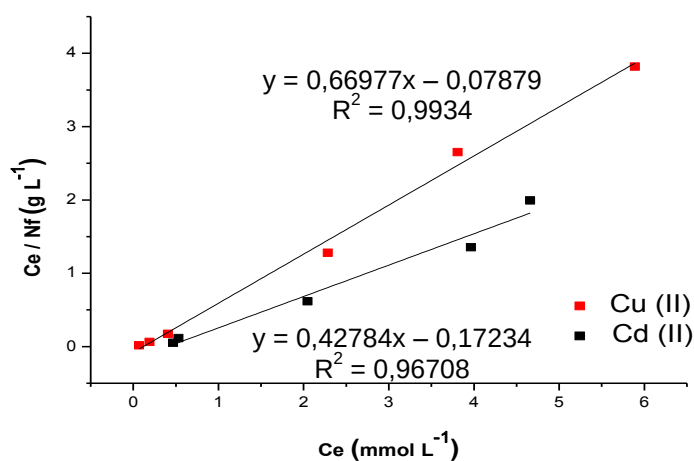
Comparando os resultados da Figura 13 com outros bioissorventes na literatura (Tabela 4), é notável seu valor significativo para adsorver os íons metálicos analisados no estudo e superior em relação a diversos outros. A maior ou menor capacidade de adsorção de um material, seja sintético ou natural, também é dependente da afinidade do material com os diferentes tipos de íons metálicos.

Tabela 4 – Comparação da capacidade máxima de adsorção da carapaça de *Brachyura* com diversos biossorventes e carvão ativado comercial.

Material testado	Capacidade Máxima (mmol g ⁻¹)		Referências
	Cu (II)	Cd (II)	
Casca de mandioca	0,14	0,109	JORGETTO et al., 2013; JORGETTO et al., 2014
Concha de mexilhão de água doce	-	0,231	VAN et al., 2018
Carvão ativado comercial	0,578	0,284	RICHARDS et al., 2019; VAN et al., 2018
Biomassa de <i>Aspergillus niger</i>	0,277	0,618	TSEKOVA et al., 2010
Biomassa fúngica imobilizada por PVA	0,537	0,536	TSEKOVA et al., 2010
Carapaça de <i>Brachyura</i>	0,70	0,43	Este estudo

Da mesma forma que os dados da cinética de adsorção foram linearizados, os experimentos relacionados à capacidade máxima de adsorção também foram inseridos nos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich, obtendo uma melhor correlação com o modelo de Langmuir (Fig. 14).

Figura 14 – Linearização do gráfico da capacidade máxima de adsorção, aplicando ao modelo de Langmuir.



O modelo de Langmuir estima que praticamente todos os sítios ativos e localizados de adsorção existentes na superfície do material estão sendo usados na coordenação de espécies metálicas (BOLSTER & HORNBERGER, 2007). Cada um destes sítios ativos pode acomodar um composto adsorvido e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície (CIOLA, 1981).

Tabela 5 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para os metais analisados.

	Langmuir				Freundlich		
	N_f (exp)* (mmol g ⁻¹)	N_f (cal)** (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R^2	K_F (cal)** (mmol g ⁻¹)	n	R^2
Cu (II)	0,6959	0,6733	11,5941	0,9947	0,2479	5,2715	0,9762
Cd (II)	0,4488	0,4488	4,1445	0,9729	0,0677	2,9674	0,8913

* experimental; ** calculado

É possível aplicar os resultados ao modelo de Langmuir (Tabela 5), devido à equivalência dos valores de N_f calculados com o respectivo valor de N_f experimental, bem como, a melhor concordância de coeficiente de correlação (R^2) para ambos metais analisados. A principal característica dessa isoterma supõe que a superfície do bioissorvente possui um número fixo de sítios de adsorção e todas as partículas adsorvidas interagem apenas com um sítio ativo, e não entre si. Sendo assim, assume-se que quanto mais sítios ativos estão ocupados, maior é a dificuldade de se preencher os sítios vagos, e ainda, adota-se que a adsorção é feita em monocamadas e existe uma pequena competição da superfície pelos átomos de metais (LETTERMAN, 1999). Além disso, o alto valor da constante K_L revela a elevada capacidade de adsorção do bioissorvente.

5. PERSPECTIVAS

- Realizar experimentos com íons interferentes (cloretos, sulfatos e nitratos) a fim de verificar a eficiência de adsorção do bioissorvente e sua afinidade pelos íons metálicos.
- Certificar a capacidade de adsorção por meio de análise de padrão certificado contendo os metais do estudo, para posterior leitura em FAAS.
- Aplicar o bioissorvente, constituído por carapaça de *Brachyura*, em matriz aquosa de efluentes sob condições controladas.

6. REFERÊNCIAS

- ABDELFATTAH, I.; ISMAIL, A. A.; SAYED, F. A.; ALMEDOLAB, A.; ABOELGHAIT, K. M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husks as efficient and cost effective adsorbent. *Environmental Nanotechnology, monitoring & management*, v. 6, p. 176-183, 2016.
- ALVERSON, D.L.; HUGHES, S.E. Bycatch: from emotion to effective natural resource management. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, v. 6, p. 443-462, 1996.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces*, v. 201, p. 143-150, 2002.
- BOLSTER, C.H.; HORNBERGER, G.M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. *Soil Science Society of America Journal*, v. 71, n. 6, p. 1796-1806, 2007.
- BRANCO, J.O.; VERANI, J.R. Pesca do camarão sete-barbas e sua fauna acompanhante, na Armação do Itapocoroy, Penha, SC. In: BRANCO, J. O.; MARENZI, A. W. C. (Org.). **Bases ecológicas para um desenvolvimento sustentável: estudos de caso em Penha, SC**. 291. Itajaí: Editora da UNIVALI, 2006. p. 153-170.
- BRANCO, S.M. Efeitos biológicos da poluição. **Hidrobiologia aplicada a engenharia sanitária**. 2.ed. São Paulo, 1978. cap. 8. p. 348 - 351.
- BROADHURST, M.K.; KENNELLY, S.J. Rigid and flexible separator trawls that reduce the by-catch of small fish in the Clarence River prawn-trawl fishery, Australia. *Marine and Freshwater Research*, v. 47, n. 8, p. 991-998, 1996.
- BUTLER, J.N.; BUTLER, J.N.; COGLEY, D.R. **Ionic equilibrium: solubility and pH calculations**. John Wiley & Sons, 1998. 576 p.
- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 58, p. 1177-1233, 2003.

- CAMPANA-FILHO, S.P.; BRITTO, D.; CURTI, E.; ABREU, F.R.; CARDOSO, M.B.; BATTISTI, M.V.; SIM, P.C.; GOY, R.C.; SIGNINI, R.; LAVALL, R.L. Extração, estruturas e propriedades de alfa- e beta-quitina. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 644-650, 2007.
- CÁRDENAS, G.; CABRERA, G.; TABOADA, E.; MIRANDA, S.P. Chitin Characterization by SEM, FTIR, XRD, and ^{13}C CrossPolarization/ Mass Angle Spinning NMR. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, p. 1876-1885, 2004.
- CASTRO, R.S.D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P.M.; SAEKI, M.J.; ZARA, L.F.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: Preconcentration of metals ions with a fruit waste, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 6, p. 3446-3451, 2011.
- CASTRO, S.V. Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do Alto Rio das Velhas-MG. 2006. 110f. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG. Belo Horizonte, 2006.
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora da USP, 1981. 377p.
- CLUCAS, I. La fauna acompañante? Es una bonificación del mar. *Infopesca International*, v. 38, p. 33-37, 1998.
- COELHO, J.A.P.; PUZZI, A.; GRAÇA-LOPES, R.; RODRIGUES, E.S.; PRETO, JR.O. Análise da rejeição de peixes na pesca artesanal dirigida ao camarão sete-barbas (*Xiphopenaeus kroyeri*) no litoral do Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Pesca*, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 51-61, 1986.
- DA COSTA, R.C.; CARVALHO-BATISTA, A.; HERRERA, D.R.; PANTALEÃO, J.A.F.; TEODORO, S.D.S.A.; DAVANSO, T.M. Carcinofauna acompanhante da pesca do camarão-sete-barbas *Xiphopenaeus kroyeri* em Macaé, Rio de Janeiro, Sudeste Brasileiro. *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 42, n. 3, 611-624, 2016.

- DUNDAR, M.; NUHOGLU, C.; NUHOGLU, Y. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest, *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 86-95, 2008.
- FCiências, Quitina – Molécula da Semana. Disponível em: <<https://www.fciencias.com/2014/05/15/quitina-molecula-da-semana/>>. Acesso em: 26/02/2019.
- FREITAS, C.M.; BARCELLOS, C.; ASMUS, C.I.R.F.; SILVA, M.A.; XAVIER, D.R. Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e Saúde Coletiva. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 5, e00052519, 2019.
- HALL, S.J. The Effects of Fishing on Marine Ecosystems and Communities. **Fish Biology and Aquatic Resources Series 1**. New York: Blackwell, 1999. cap. 2 e 9: p.16-47 e p. 220-222.
- ISAAC, C.P.J.; SIVAKUMAR, A.; KAMIL, M.S.M. Crab shell-treated custard apple shell for the removal of lead (II) and cadmium (II) from paint industry effluent: kinetic, thermodynamics and equilibrium studies. *Research on Chemical Intermediates*, v. 41, n. 2, p. 609-622, 2015.
- JORGETTO, A.O.; SILVA, A.C.P.; CAVECCI, B.; BARBOSA, R.C.; MARTINES, M.A.U.; CASTRO, G.R. Cassava Root Husks as a Sorbent Material for the Uptake and Pre-concentration of Cadmium(II) from Aqueous Media. *Orbital: the Electronic Journal of Chemistry*, v. 5, p. 206-212, 2014.
- JORGETTO, A.O.; SILVA, R.I.V.; SAEKI, M.J.; BARBOSA, R.C.; MARTINES, M.A.U.; JORGE, S.M.A.; SILVA, A.C.P.; SCHNEIDER, J.F.; CASTRO, G.R.; Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 356-362, 2013.
- LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5.ed. New York: McGraw-Hill, American Water Works Association, 1999. 1248 f.

- LU, S.; GIBB, S.W. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1509–1517, 2008.
- MANTELATTO, F.L.; BERNARDO, C.H.; SILVA, T.E.; BERNARDES, V.P.; COBO, V.J.; FRANSOZO, A. Composição e distribuição de crustáceos decápodes associados à pesca do camarão-sete-barbas *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) no litoral norte do estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Pesca*, São Paulo, v. 42, n. 2, p. 307-326, 2016.
- MESTRE, A.S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J.M.; PARRA, J.B.; CARVALHO, A.P.; ANIA, C.O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 100, n. 5, p. 1720-1726, 2009.
- MOREIRA, S.A.; SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, A.G.; NASCIMENTO, R.F.; BRITO, E.S. Metal removal from aqueous solution using cashew bagasse. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.
- MUZZARELLI, R.A.A. **Chitin**. Elsevier: eBook ISBN: 9781483159461, 2013. 326p.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.
- PEARSON, R.G.; SONGSTAD, J. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, v. 89, n. 8, p. 1827-1836, 1967.
- RAJESHKUMAR, S.; LI, X. Bioaccumulation of heavy metals in fish species from the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Toxicology Reports*. v. 5, p. 288–295, 2018.
- RICHARDS, S.; DAWSON, J.; STUTTER, M. The potential use of natural vs commercial biosorbent material to remediate stream waters by removing heavy metal contaminants. *Journal of environmental management*, v. 231, p. 275-281, 2019.
- ROBERTS, G.A.F. **Chitin chemistry**. Macmillan International Higher Education, 1992. 350p.

- ROYER, B.; CARDOSO, N.F.; LIMA, E.C.; VAGHETTI, J.C.P.; SIMON, N.M.; CALVETE, T.; VESES, R.C. Applications of Brazilian pine-fruit Shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1213-1222, 2009.
- SANTOS, V. Rompimento da barragem em Brumadinho. *Brasil Escola*, 2019. Disponível em: <<https://brasilestola.uol.com.br/biologia/rompimento-barragem-brumadinho.htm>>. Acesso em: 30/07/2019.
- SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química, teoria e exercícios**. Rio de Janeiro: Synergia; 2013. 700 p.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SOTELO, J.L.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. *Chemical Engineering Research and Design*, Amsterdam, v. 90, n. 7, p. 967–974, 2012.
- TSEKOVA, K.; TODOROVA, D.; DENCHEVA, V.; GANEVA, S. Biosorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*. *Bioresource technology*, v. 101, n. 6, p. 1727-1731, 2010.
- VAN, H.T.; NGUYEN, L.H.; NGUYEN, X.H.; NGUYEN, T.H.; NGUYEN, T.V.; VIGNESWARAN, S.; TRAN, H.N. Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption onto biogenic aragonite shells-derived biosorbent: Batch and column studies. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.079>, 2018.

YU, J.; TONG, M.S.; LI, X.B. A simple method to prepare poly(amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption, *Biochemical Engineering Journal*, v. 33, p. 126–133, 2007.

ZDARTA, J., KLAPISZEWSKI, Ł., WYSOKOWSKI, M., NORMAN, M., KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., MOSZYŃSKI, D.; EHRLICH, H.; MACIEJEWSKI, H.; STELLING, A. L.; JESIONOWSKI, T. Chitin-lignin material as a novel matrix for enzyme immobilization. *Marine drugs*, v. 13, n. 4, p. 2424-2446, 2015.

ZULUAGA, C.L.; JAMEEL, H.; GONZALEZ, R.W.; LUCIA, L. Crustacean shell-based biosorption water remediation platforms: Status and perspectives. *Journal of Environmental Management*, v. 231, p. 757-762, 2019.

Tratamento dos resíduos gerados

Os resíduos gerados, compostos basicamente por soluções aquosas de metais, ácidos e bases, foram tratados utilizando-se procedimentos já adotados nos laboratórios do Departamento de Química e Bioquímica do IBB/UNESP-Botucatu, sendo: Resíduos de ácidos e bases neutralizados antes do descarte; resíduos orgânicos e misturas de solventes utilizados nas reações acondicionados em galões adequados de 5 L (separados para cada tipo de solvente) e estocados em depósito de resíduo do Campus até o recolhimento pela empresa responsável pela destinação final (Ambicamp); assim como, resíduos contendo soluções de metais acondicionados em bombonas de 50 L e estocados até recolhimento pela empresa responsável pela destinação final (Ambicamp).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao se analisar ambos bioissorventes de composição polimérica diferenciada, sendo um à base de celulose e o outro de quitina, verifica-se a presença de elementos e grupos químicos viáveis para que ocorra a adsorção, conforme detectado nos gráficos de FTIR e RMN, além dos dados de análise elementar de nitrogênio e enxofre. Ambos os materiais *in natura* apresentam baixa área superficial, sendo típica de materiais não porosos ou com predominância de meso e macroporos. Além de tais características, também possuem superfície heterogênea que contribui para a adsorção, tanto de fármacos, quanto de metais por fisissorção.

Quanto aos ensaios em batelada, para o bioissorvente taboa, pode-se concluir, portanto, que é necessário ser submetida a outros tratamentos ou técnicas para ser utilizada como bioissorvente para adsorver contaminantes orgânicos, dentre os quais, antibióticos, sendo comprovada sua eficácia nos estudos em carvão ativado.

No caso da carapaça de *Brachyura*, analisando os resultados obtidos dos ensaios em batelada, é possível concluir que tal material representa um bioissorvente muito eficiente para adsorção dos metais analisados no estudo, tanto pela sua elevada capacidade de adsorção, sendo de 44,48 mg g⁻¹ para cobre e 48,33 mg g⁻¹ para cádmio, quanto a rapidez para se atingir o equilíbrio em torno de 10 minutos. Sendo assim, além de apresentar um relevante motivo sustentável, ao se aproveitar as carapaças descartadas, também representa uma alternativa para promover a descontaminação de recursos hídricos poluídos por metais tóxicos ou potencialmente tóxicos.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of Environmental Engineering*, v. 128, n. 3, p. 253-260, 2002.
- AHSAN, M.A.; ISLAM, M.T.; IMAM, M.A.; HYDER, A.H.M.G.; JABBARI, V.; DOMINGUEZ, N.; NOVERON, J.C. Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 6602-6611, 2018.
- AMOS, G.C.A.; HAWKEY, P.M.; GAZE, W.H.; WELLINGTON, E.M. Waste water effluent contributes to the dissemination of ctx-m-15 in the natural environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, v. 69, n. 7, p. 1785-1791, 2014.
- BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces*, v. 201, p. 143-150, 2002.
- BOYD, G.R.; REEMTSMA, H.; GRIMM, D.A.; MITRA, S. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Science of The Total Environment*, v. 311, p. 135-149, 2003.
- BRASIL. Cuidando das Águas - Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Revista Ambiente e Água. 2013. 157 p. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/CuidandoDasAguas-Solucao2aEd.pdf>>. Acesso em: 10/02/2019.
- BUENO, G.W.; MARENGONI, N.G.; GONÇALVES JÚNIOR, A.C.; BOSCOLO, W.R.; TEIXEIRA, R.A. Estado trófico e bioacumulação do fósforo total no cultivo de peixes em tanques-rede na área aquícola do reservatório de Itaipu. *Acta Scientiarum Biology Science*, v. 30, n. 3, p. 237-243, 2008.
- COLGLAZIER, W. Sustainable development agenda: 2030. *Science*, v. 349, n. 6252, p. 1048-1050, 2015.

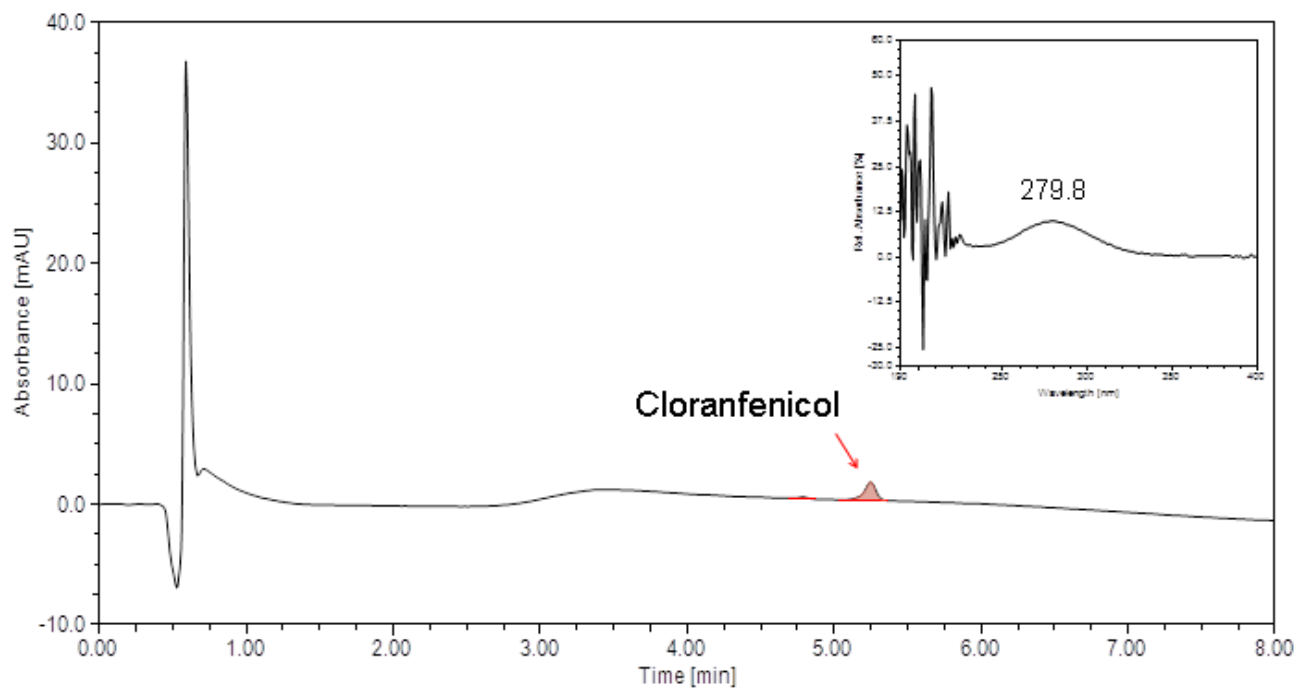
- COUTUET, S.; WYRSCH, V.; WYNN, H.K.; ROSSI, L.; BARRY, D.A. Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent. *Science of the Total Environment*, v. 458–460, n. 3, p. 20-26, 2013.
- DING, H., LUO, X.; ZHANG, X., YANG, H. Alginate-immobilized *Aspergillus niger*: Characterization and biosorption removal of thorium ions from radioactive wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 562, p. 186-195, 2019.
- ELDER, J.F. Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems - A Review of Principles and Concepts. *U.S. Geological Survey Circular*, v. 1013, 1988.
- GILLINGS, M.R.; STOKES, H.W. Are humans increasing bacterial evolvability? *Trends in Ecology and Evolution*, v. 27, n. 6, p. 346-352, 2012.
- HE, Y.; NURUL, S.; SCHMITT, H.; SUTTON, N.B.; MURK, T.; BLOKLAND, M.H.; RIJNAARTS, H.H.M.; LANGENHOFF, A.A.M. Evaluation of attenuation of pharmaceuticals, toxic potency, and antibiotic resistance genes in constructed wetlands treating wastewater effluents. *Science of the Total Environment*, v. 631, p. 1572-1581, 2018.
- HIRSCH, R.; TERNES, T.A.; HABERER, K.; MEHLICH, A.; BALLWANZ, F.; KRATZ, K-L. Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 815, p. 213-223, 1998.
- JIANG, L.; HU, X.; YIN, D.; ZHANG, H.; YU, Z. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. *Chemosphere*, v. 82, n. 6, p. 822-828, 2011.
- KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

- MENESES, T.S. Fauna, pesca e contaminação por metais pesados em pescado no litoral de Sergipe. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2008.
- MIRANDA, C.D.; ZEMELMAN, R. Bacterial resistance to oxytetracycline in Chilean salmon farming. *Aquaculture*, v. 212, p. 31-47, 2002.
- MOREIRA, S.A.; SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, A.G.; NASCIMENTO, R.F.; BRITO, E.S. Metal removal from aqueous solution using cashew bagasse. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.
- PRUDEN, A.; PEI, R.; STORTEBOOM, H.; Carlson, K.H. Antibiotic resistance genes as emerging contaminants: studies in northern Colorado. *Environmental & Science Technology*, v. 40, n. 23, p. 7445-7450, 2006.
- RAMSDEN, S.J.; GHOSH, S.; BOHL, L.J.; LAPARA, T.M. Phenotypic and genotypic analysis of bacteria isolated from three municipal wastewater treatment plants on tetracycline-amended and ciprofloxacin-amended growth media. *Journal of Applied Microbiology*, v. 109, n. 5, p. 1609-1618, 2010.
- SOMMER, M.O.; CHURCH, G.M.; DANTAS, G. The human microbiome harbors a diverse reservoir of antibiotic resistance genes. *Virulence*, v. 1, p. 299-303, 2010.
- REGITANO, J.B.; LEAL, R.M.P. Performance and Environmental Impact of Antibiotics in Animal Production in Brazil. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, v. 34, n. 3, p. 601-616, 2010.
- TERNES, T.A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H-J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 3855-3863, 2002.
- TRIPATHI, V.; TRIPATHI, P. Antibiotic Resistance Genes: An Emerging Environmental Pollutant. In: Kesari K. (eds) **Perspectives in Environmental Toxicology. Environmental Science and Engineering**. Springer, Cham., 2017. p. 183-201.

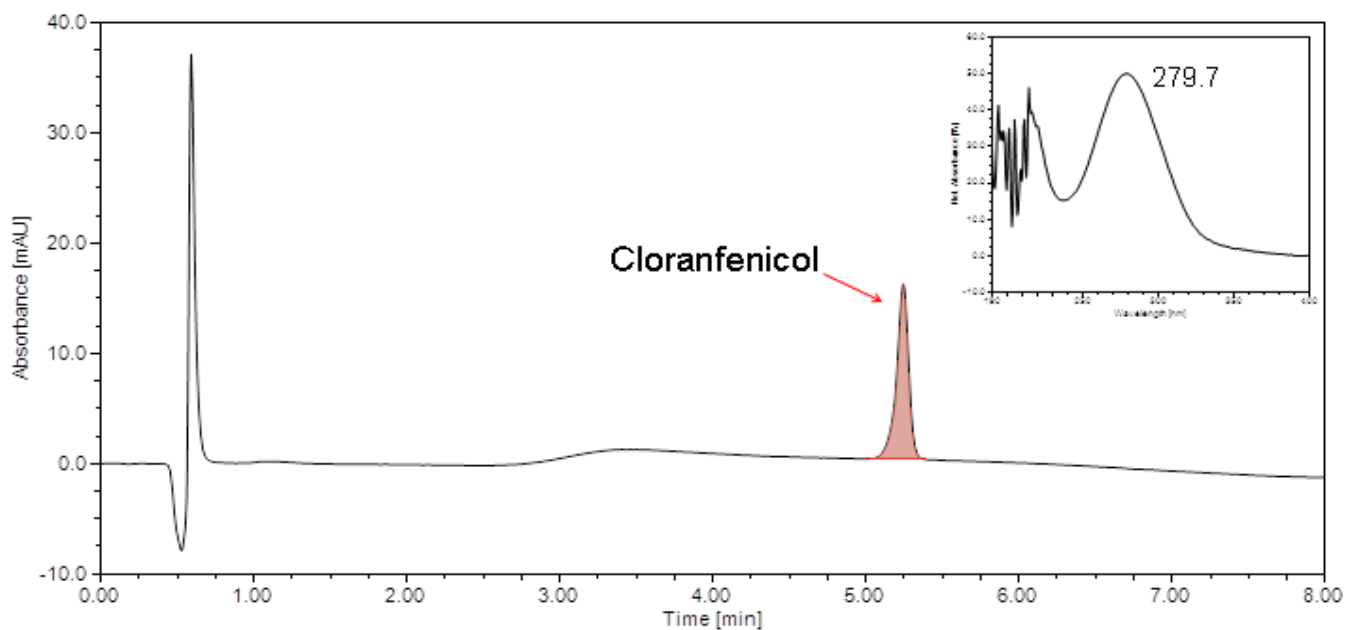
- TROVÓ, A.G.; PAIVA, V.A.B.; MACHADO, A.E.H.; OLIVEIRA, C.A.; SANTOS, R. O. Degradation of the antibiotic chloramphenicol by Photo-Fenton process at lab-scale and solar pilot plant: kinetic, toxicity and inactivation assessment. *Solar Energy*, v. 97, p. 596-604, 2013.
- WANG, H.; WANG, N.; WANG, B.; ZHAO, Q.; FANG, H.; FU, C.; TANG, C.; JIANG, F.; ZHOU, Y.; CHEN, Y.; JIANG, Q. Antibiotics in drinking water in Shanghai and its contribution to antibiotic exposure of school children. *Environmental Science and Technology*, v. 50, n.5, p. 2692-2699, 2016.
- XU, J.; XU, Y.; WANG, H.; GUO, C.; QIU, H.; HE, Y.; ZHANG, Y.; LI, X.; MENG, W. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, v. 119, p. 1379-1385, 2015.
- YALÇINKAYA, Y.; SOYSAL, L.; DENİZLİ, A.; ARICA, M.Y.; BEKTAŞ, S.; GENÇ, Ö. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. *Hydrometallurgy*, v. 63, p. 31-40, 2002.
- ZHAO, H.; CAO, Z.; LIU, X.; ZHAN, Y.; ZHANG, J.; XIAO, X.; YANG, Y.; ZHOU, J.; XU, J. Seasonal variation, flux estimation, and source analysis of dissolved emerging organic contaminants in the Yangtze Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 125, p. 208-215, 2017.
- ZULUAGA, C.L.; JAMEEL, H.; GONZALEZ, R.W.; LUCIA, L. Crustacean shell-based biosorption water remediation platforms: Status and perspectives. *Journal of Environmental Management*, v. 231, p. 757-762, 2019.

APÊNDICES

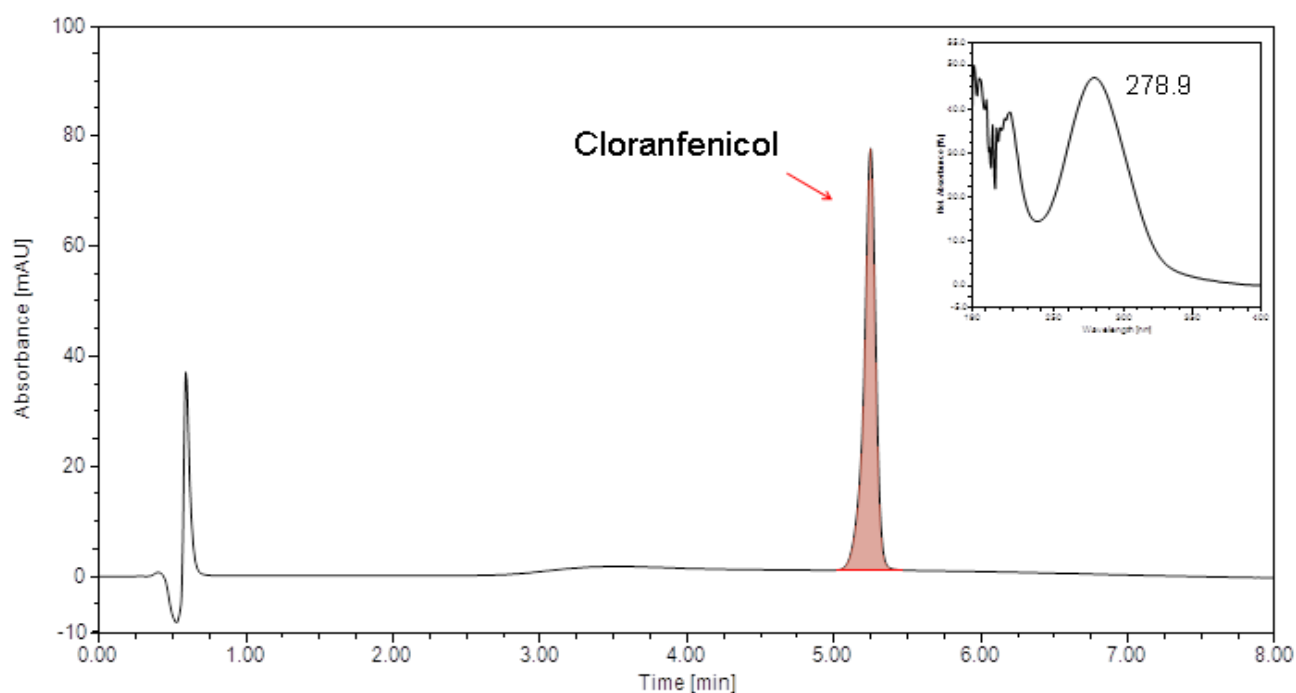
APÊNDICE 1A – Cromatograma com espectro de cloranfenicol referente à curva analítica do composto, contendo $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{pH} \pm 6,0$ e $\lambda = 277 \text{ nm}$.



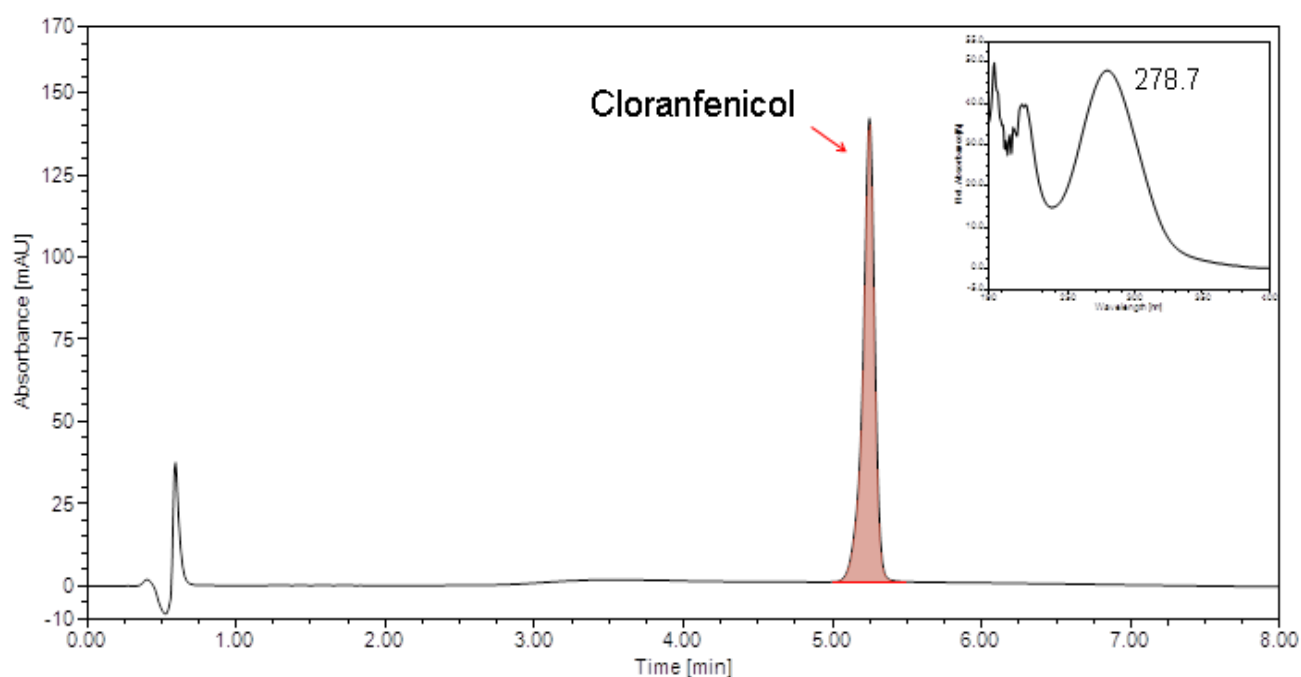
APÊNDICE 1B – Cromatograma com espectro de cloranfenicol referente à curva analítica do composto, contendo $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em $\text{pH} \pm 6,0$ e $\lambda = 277 \text{ nm}$.



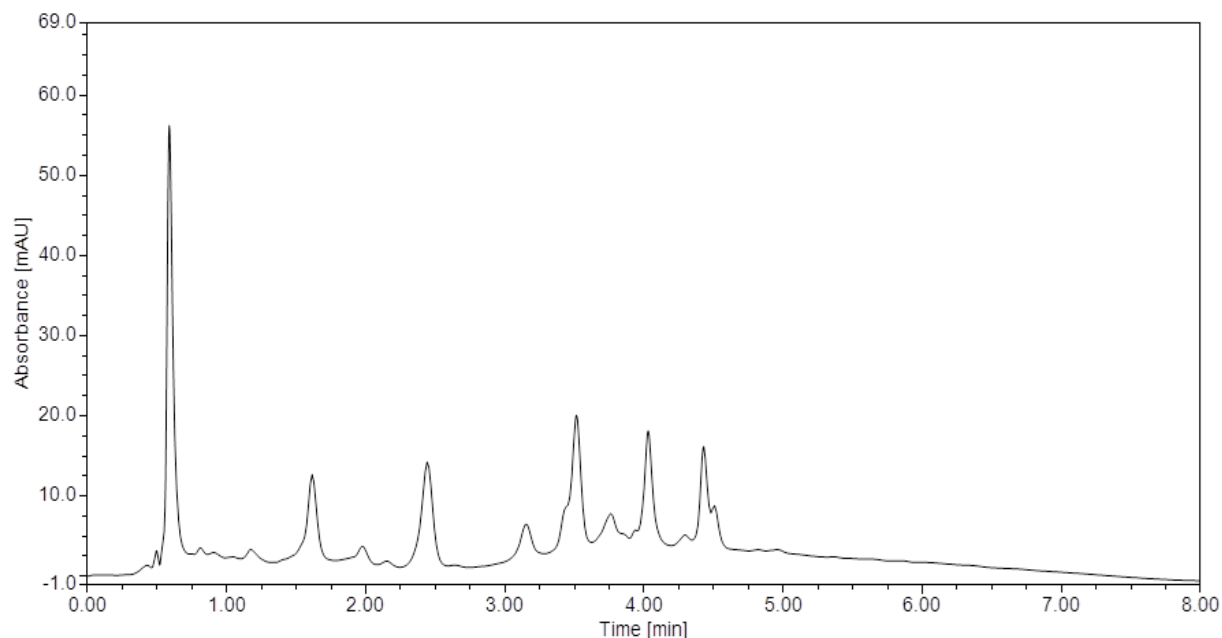
APÊNDICE 1C – Cromatograma com espectro de cloranfenicol referente à curva analítica do composto, contendo 5,0 mg L⁻¹ em pH ± 6,0 e $\lambda = 277$ nm.



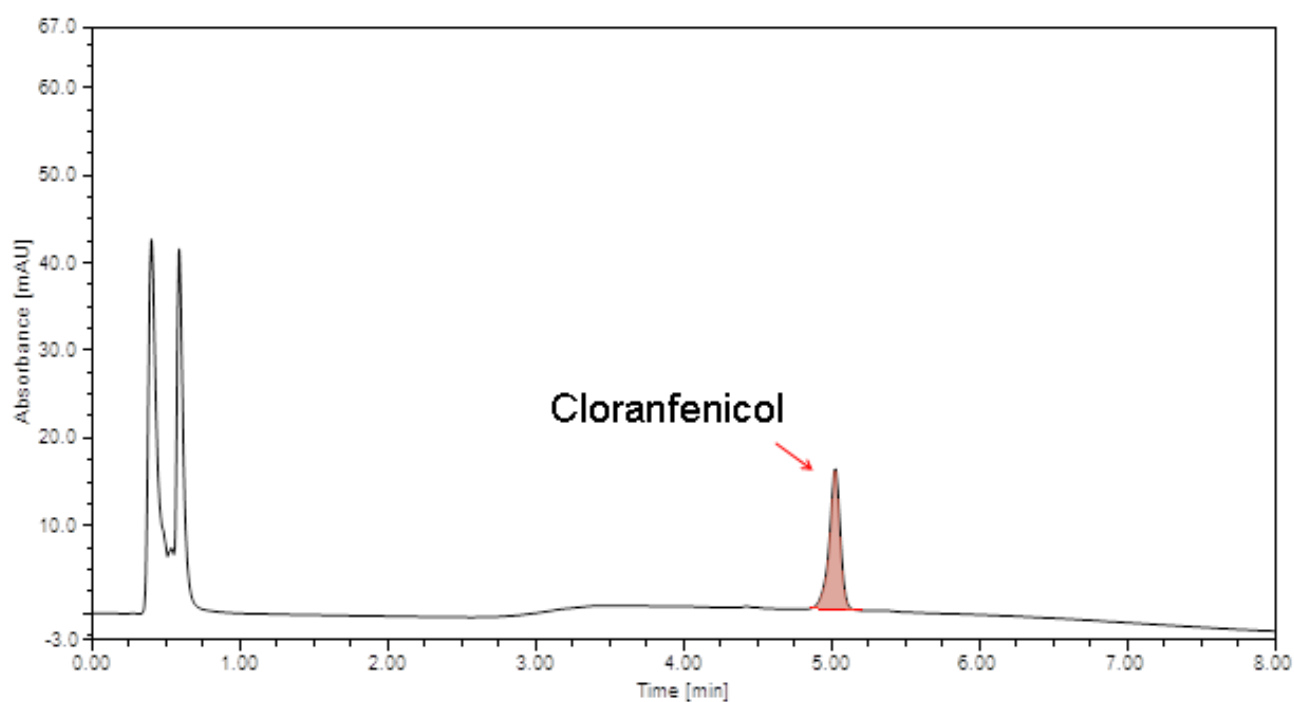
APÊNDICE 1D – Cromatograma com espectro de cloranfenicol referente à curva analítica do composto, contendo 10,0 mg L⁻¹ em pH ± 6,0 e $\lambda = 277$ nm.



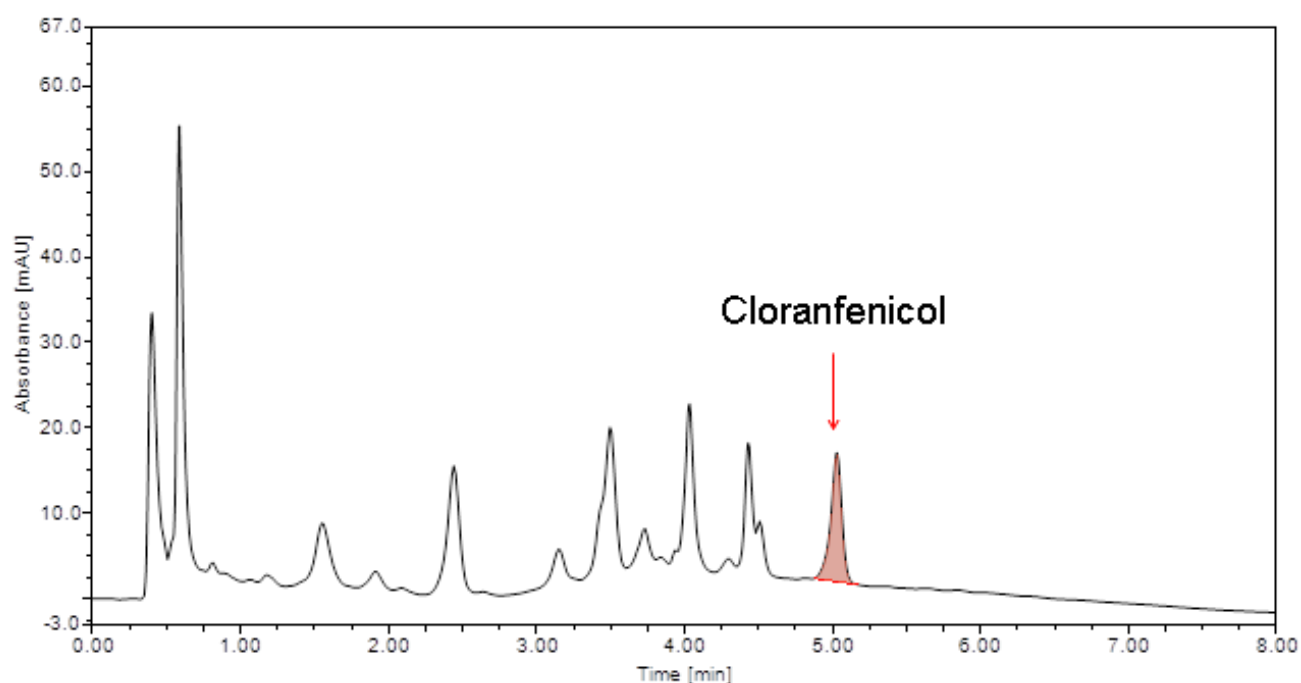
APÊNDICE 2A – Cromatograma referente ao grupo branco, contendo os picos do biossorvente *Typha angustifolia* L., taboa, em água ultrapura no pH $\pm$ 6,0 e λ = 278 nm.



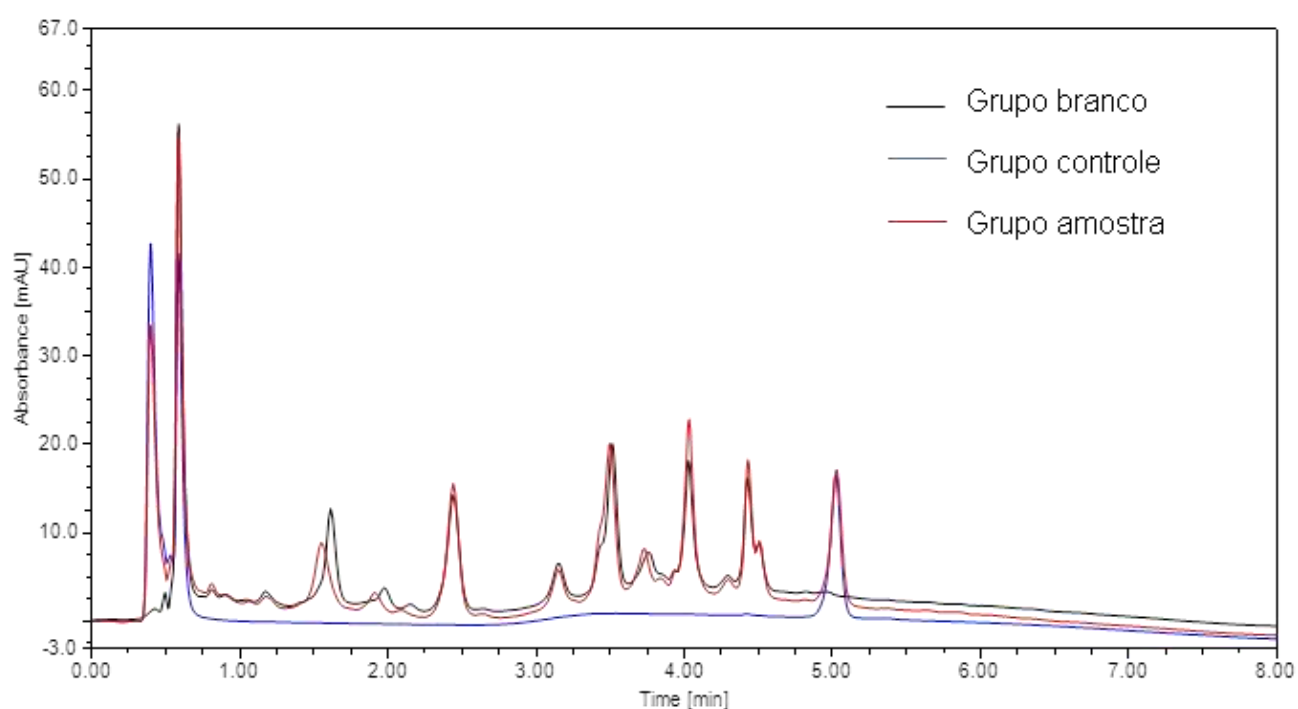
APÊNDICE 2B – Cromatograma referente ao grupo controle, contendo o fármaco cloranfenicol em água ultrapura no pH $\pm$ 6,0 e λ = 278 nm.



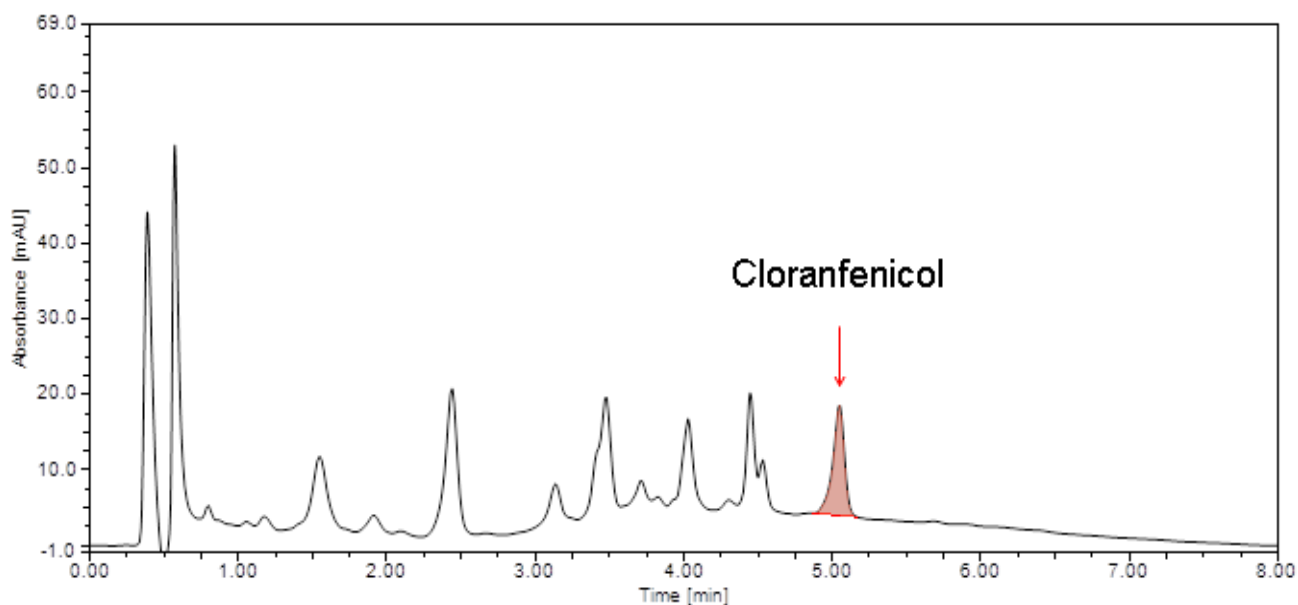
APÊNDICE 2C – Cromatograma referente ao grupo amostra, contendo tanto o bioissorvente, quanto o fármaco em água ultrapura no pH $\pm 6,0$ e $\lambda = 278$ nm.



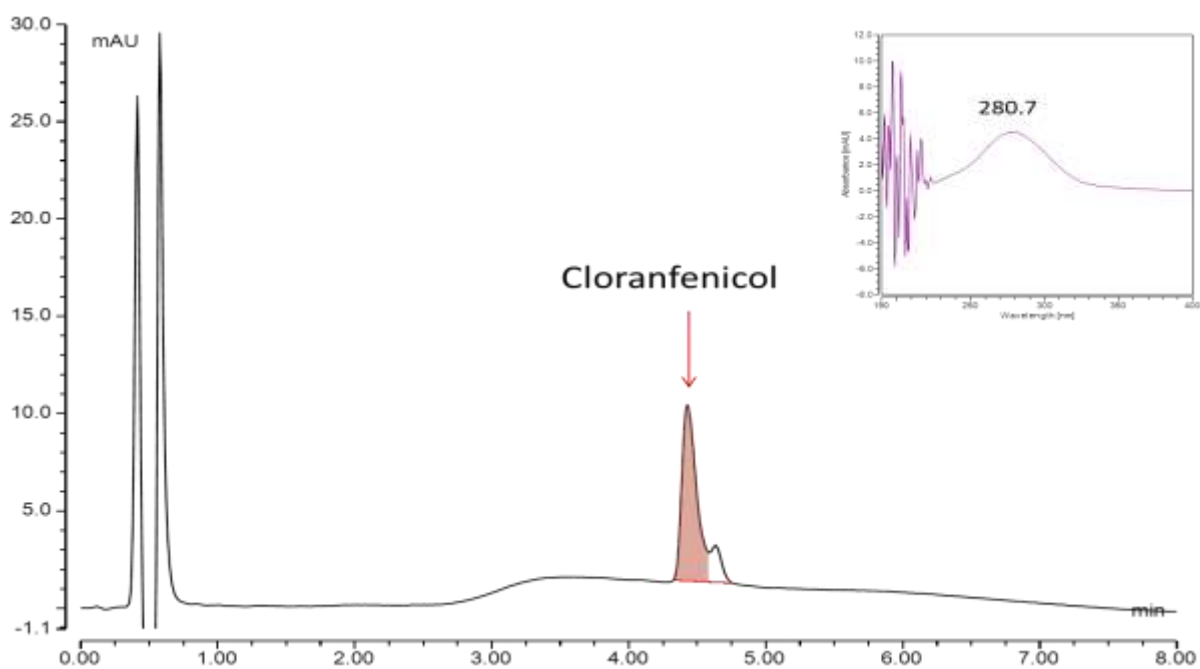
APÊNDICE 2D – Cromatograma comparando os diferentes grupos dos testes preliminares em 278 nm.



APÊNDICE 3 – Cromatograma referente à adsorção do fármaco após teste de capacidade máxima, compreendendo concentração inicial de 1 mg L^{-1} do analito, após 24 horas, em $\text{pH} \pm 6,0$ e $\lambda = 278 \text{ nm}$.



APÊNDICE 4A – Cromatograma referente ao grupo controle, contendo o fármaco cloranfenicol (1 mg L^{-1}) em água ultrapura no $\text{pH} \pm 6,0$ e $\lambda = 278 \text{ nm}$ para os testes com carvão ativado de taboa.



APÊNDICE 4B – Cromatograma comparativo entre o grupo controle (1 mg L⁻¹) e a remoção de cloranfenicol por carvão ativado de taboa em pH ± 6,0 e λ = 278 nm.

