



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
REGIONAL CATALÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da *Typha angustifolia* L.**

**Mestranda: Priscila Afonso Rodrigues de Sousa.**

**Orientadora: Prof. Dra. Luciana Melo Coelho.**

**Catalão  
Abril/2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
REGIONAL CATALÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



## **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da *Typha angustifolia* L.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

**Mestranda: Priscila Afonso Rodrigues de Sousa.**

**Orientadora: Prof. Dra. Luciana Melo Coelho.**

**Catalão  
Abril/2015**

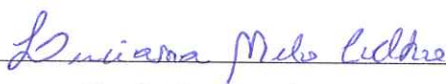
Ficha catalográfica elaborada automaticamente  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Sousa, Priscila Afonso Rodrigues de  
Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de  
Banana e Folhas da Typha Angustifolia L. [manuscrito] / Priscila  
Afonso Rodrigues de Sousa. - 2015.  
xvii, 97 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Dra. Luciana Melo Coelho .  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional  
Catalão , Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2015.  
Bibliografia.  
Inclui siglas, símbolos, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Adsorção. 2. Casca de Banana. 3. Contaminantes emergentes. 4.  
Folhas Typha angustifolia L.. I. , Dra. Luciana Melo Coelho, orient. II.  
Título.

*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de Dissertação de Mestrado da candidata **Priscila Afonso Rodrigues de Sousa** realizada em 10 de abril de 2015.*



Profa. Dra. Luciana Melo Coelho



Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter



Profa. Dra. Sílvia de Sousa Freitas

## AGRADECIMENTOS

- ✓ A DEUS pela força em todos os momentos e pelas oportunidades que me foram dadas...
- ✓ A minha mãe e irmãos que em vários momentos compreenderam minha ausência, mas nunca deixaram de me apoiar, assim como aos meus avós e a minha irmã por confiarem em meu trabalho e me darem apoio a todo momento...
- ✓ À minha orientadora, Profa. Dra. Luciana Melo Coelho, pela confiança, amizade e apoio em todos os momentos. Muito obrigada!
- ✓ As profa. Vanessa Nunes e Silvia de Sousa Freitas pelo auxílio em momentos de dúvidas em relação ao trabalho...
- ✓ A Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho (UFU), pela ajuda, emprestando materiais essenciais a continuidade do desenvolvimento deste trabalho...
- ✓ Aos amigos e colegas que ajudaram na obtenção do material, auxílio nas caracterizações, trocas de conhecimentos e apoio moral, Paula Dayane, Rafaela, Murilo, Bruno Pontes, Gabriela, Kamila, obrigada pela ajuda...
- ✓ Aos amigos e colegas de laboratório, Lícia, Romário, João Luiz, Jean, Liliam, aos colegas do Curso de Biologia Marco Tulio e Túlio, assim como ao Nicolas. Obrigado por suportarem meus momentos de risos e choros, eu sei que não foi fácil.
- ✓ Aos técnicos dos laboratórios de graduação, Márcia, Régis e Glenda por cederem material e estarem sempre dispostos a ajudar, assim como Ao Departamento de Química e a Pós- Graduação da UFG/ Regional Catalão....
- ✓ A FAPEG pela ajuda financeira, concedendo a bolsa.

*"Agradeço a todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito."*

*Chico Xavier*

## RESUMO

O presente trabalho descreve a utilização de metodologia analítica para remoção dos contaminantes emergentes sulfametoxazol (SMX), 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) e estrona (E1) presentes em amostras de água. Para remoção utilizou-se os adsorventes naturais Banana e Typha *Angustifolia L. in natura* e tratados em meio ácido. A detecção e quantificação foi realizada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, HPLC). Fez-se a caracterização dos bioadsorventes através de Espectroscopia de Infravermelho Médio e Difração de Raios X. O ponto de carga zero da casca de banana *in natura* e tratada com HCl foi de aproximadamente 5,6 e 4,3, respectivamente, enquanto que o ponto de carga zero das Folhas da Typha *angustifolia in natura* e tratada com HCl foi de aproximadamente 5,5 e 4,5, respectivamente. Determinou-se que o pH exercia influência apenas na adsorção do SMX, sendo os valores de pH 2 e 8 os mais indicados. Contudo, optou-se por trabalhar com pH natural das misturas dos compostos (pH = 5,25). Este trabalho utilizou métodos multivariados (planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> e superfície de resposta) para verificar as melhores variáveis químicas. As condições otimizadas e utilizadas para construção das isothermas foram: taboa *in natura* (m = 0,38g; t = 65 min), taboa HCl (m = 0,75g; t = 64 min), banana *in natura* (m = 0,55g; t = 62 min) e banana HCl (m = 0,76g; t = 66 min). Fez-se a determinação das figuras de mérito LD (SMX = 0,02mg L<sup>-1</sup>, EE2 = 0,03 mg L<sup>-1</sup>, E1 = 0,03 mg L<sup>-1</sup>), LQ (SMX = 0,05mg L<sup>-1</sup>, EE2 = 0,05mg L<sup>-1</sup>, E1 = 0,05mg L<sup>-1</sup>), a seletividade foi determinada através da construção de curvas de calibração fortificadas com amostras de água. A linearidade foi determinada pelos valores de coeficiente de correlação (r = 0,99), os valores de recuperação ficaram entre 59,9% e 93,6% para os compostos e a precisão apresentou resultado de no máximo 14,7%. A metodologia proposta foi aplicada em matriz real com porcentagens de remoção próximas a 100%.

Palavras-chave: adsorção, contaminantes emergentes, matriz ambiental.

## ABSTRACT

This paper describes the use of analytical methodology for removal of emerging contaminants sulfamethoxazole (SMX), 17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) and estrone (E1) in water samples. Was used to remove the natural adsorbents Banana and Typha angustifolia L. in raw and treated in acidic medium. The detection and quantification was performed by high performance liquid chromatography (English, HPLC). There was a characterization of bioadsorbentes by Infrared Spectroscopy East and X-ray diffraction The point of zero charge of in natura banana peels and treated with HCl was approximately 5.6 and 4.3, respectively, while point of zero charge of Typha angustifolia in natura leaves and treated with HCl was approximately 5.5 and 4.5, respectively. It was determined that the pH only influences the adsorption exerted SMX, and the pH 2 and 8 were most suitable. However, we chose to work with natural pH of the mixtures of the compounds (pH = 5.25). This study used multivariate methods (full 23 factorial design and response surface) to verify the best chemical variables. The optimized and used for construction of isotherms conditions were: cattail in kind (m = 0.38 g; t = 65 min), cattail HCl (m = 0.75 g; t = 64 min), fresh banana (m = 0, 55g, t = 62 min) and banana HCl (m = 0.76g; t = 66 min). There was the determination of LD figures of merit (SMX = 0.02 mg L<sup>-1</sup>, EE2 = 0.03 mg L<sup>-1</sup>, E1 = 0.03 mg L<sup>-1</sup>) QL (SMX = 0.05 mg L<sup>-1</sup>, EE2 = 0.05 mg L<sup>-1</sup>, E1 = 0.05 mg L<sup>-1</sup>), the selectivity was determined by building fortified calibration curves with water samples. The linearity was determined by the correlation coefficient (r = 0.99), recovery values were between 59.9% and 93.6% for the compounds and accuracy of results presented at most 14.7%. The proposed methodology has been applied to real matrix with removal percentages close to 100%.

Keywords: adsorption, emerging contaminants, environmental matrix.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1.0. INTRODUÇÃO.....  | 1  |
| 2.0. REVISÃO DA LITERATURA.....   | 2  |
| 2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....  | 2  |
| 2.2. FÁRMACOS.....  | 4  |
| 2.3. ANTIBIÓTICOS.....  | 5  |
| 2.3.1. SULFAMETOXAZOL.....  | 7  |
| 2.4. DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE), INTERFERENTES ENDÓCRINOS (IE) OU<br>DISRUPTORES ENDÓCRINOS (DE).....   | 9  |
| 2.4.1. ESTRONA E 17 $\alpha$ -ETINILESTRADIOL.....  | 12 |
| 2.4.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS<br>.....                                  | 15 |
| 2.4.3. EXPOSIÇÃO AOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS.....   | 16 |
| 2.5. LEGISLAÇÃO.....  | 17 |
| 2.6. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS E<br>ESTROGÊNIOS EM MATRIZES AMBIENTAIS..... | 17 |
| 2.6.1. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC).....   | 18 |
| 2.6.2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE).....   | 19 |
| 2.7. TRATAMENTOS APLICADOS NA REMOÇÃO DE DESREGULADORES<br>ENDÓCRINOS EM SISTEMAS AQUOSOS.....              | 21 |
| 2.8. CARACTERÍSTICAS DOS ADSORVENTES.....   | 21 |
| 2.8.1. CASCA DE BANANA MARMELO.....   | 21 |
| 2.8.2. FOLHA DA <i>TYPHA ANGUSTIFOLIA L.</i> .....  | 22 |
| 2.9. ADSORÇÃO.....  | 23 |
| 2.10. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO) .....   | 25 |
| 2.10.1. ISOTERMAS DE LANGMUIR .....   | 26 |
| 2.10.2. ISOTERMAS DE FREUNDLICH .....   | 27 |
| 2.11. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO .....  | 28 |
| 3.0. OBJETIVOS.....   | 30 |
| 4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....   | 31 |
| 4.1. REAGENTES, AMOSTRAS E SOLUÇÕES.....  | 31 |

|   |    |
|---|----|
| 4.2. INSTRUMENTAÇÃO.....  | 31 |
| 4.3. ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....               | 32 |
| 4.4. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE).....                               | 32 |
| 4.5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO .....                              | 34 |
| 4.6. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....                                  | 36 |
| 4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....                              | 36 |
| 4.7.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....           | 37 |
| 4.7.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....                            | 37 |
| 4.7.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) DOS ADSORVENTES..... | 38 |
| 4.8. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH E ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....            | 38 |
| 4.9. ESTUDOS DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....      | 39 |
| 4.10. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....                       | 39 |
| 4.11. ANÁLISE DE MATRIZ REAL.....                                     | 40 |
| 5.0. RESULTADO E DISCUSSÃO.....                                       | 40 |
| 5.1. OTIMIZAÇÃO EM HPLC.....  | 40 |
| 5.2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE).....                               | 44 |
| 5.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....                               | 45 |
| 5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....                              | 50 |
| 5.4.1.ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO.....            | 50 |
| 5.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....                            | 52 |
| 5.4.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....                 | 54 |
| 5.5. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....                      | 56 |
| 5.6. ESTUDOS DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....      | 60 |
| 5.7.CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....                         | 73 |
| 5.8. ANÁLISE DE MATRIZ REAL.....                                      | 85 |
| 6.0. CONCLUSÕES.....  | 86 |
| 7.0. REFERÊNCIAS.....   | 88 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1:</b> Principais características físico-químicas do sulfametoxazol.....  | 8  |
| <b>Tabela 2:</b> Principais características físico-químicas do 17 $\alpha$ -etinilestradiol, e da estrona.....  | 13 |
| <b>Tabela 3:</b> Excreção diária de hormônios .....   | 13 |
| <b>Tabela 4:</b> Valores de $R_L$ e sua relação com as isotermas.....   | 27 |
| <b>Tabela 5:</b> Relação entre $K_f$ e a capacidade de adsorção.....  | 28 |
| <b>Tabela 6:</b> Experimentos para otimização da técnica de Extração em Fase Sólida.....  | 33 |
| <b>Tabela 7:</b> Níveis de concentração para estudo de exatidão e precisão.....   | 35 |
| <b>Tabela 8:</b> Planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> utilizado no desenvolvimento do trabalho .....  | 39 |
| <b>Tabela 9:</b> Proporção da mistura ACN/H <sub>2</sub> O durante os testes de eluição.....  | 42 |
| <b>Tabela 10:</b> Condições cromatográficas usadas na quantificação dos compostos SMX, EE2 e E1 em matriz aquosa.....                                   | 43 |
| <b>Tabela 11:</b> Valores de recuperação dos compostos SMX, EE2 e E1 obtidos com os testes de SPE (n = 3).....  | 44 |
| <b>Tabela 12:</b> Valores de LD e LQ para o método proposto .....   | 45 |
| <b>Tabela 13:</b> Valores de D.P.R. para as diferentes concentrações da curva analítica do sulfametoxazol (n = 3).....                                  | 46 |
| <b>Tabela 14:</b> Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (C.V., %) obtidos nos testes intradia e interdia para o SMX..... | 49 |
| <b>Tabela 15:</b> Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (C.V., %) obtidos nos testes intradia e interdia para o EE2..... | 49 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 16:</b> Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (C.V., %) obtidos nos testes intradia e interdia para o E1..... | 50 |
| <b>Tabela 17:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa <i>in natura</i> -SMX.....   | 65 |
| <b>Tabela 18:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa <i>in natura</i> -SMX.....  | 65 |
| <b>Tabela 19:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa <i>in natura</i> -EE2.....   | 66 |
| <b>Tabela 20:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa <i>in natura</i> -EE2.....  | 66 |
| <b>Tabela 21:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa <i>in natura</i> -E1.....  | 67 |
| <b>Tabela 22:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa <i>in natura</i> -E1.....   | 67 |
| <b>Tabela 23:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana <i>in natura</i> -SMX.....  | 68 |
| <b>Tabela 24:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana <i>in natura</i> -SMX.....   | 68 |
| <b>Tabela 25:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana <i>in natura</i> -EE2.....  | 69 |
| <b>Tabela 26:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana <i>in natura</i> -EE2.....   | 69 |
| <b>Tabela 27:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana <i>in natura</i> -E1.....   | 70 |
| <b>Tabela 28:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana <i>in natura</i> -E1.....  | 70 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 29:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa HCl-SMX.....              | 71 |
| <b>Tabela 30:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa HCl-SMX.....                   | 71 |
| <b>Tabela 31:</b> Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana HCl-SMX.....             | 72 |
| <b>Tabela 32:</b> Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana HCl-SMX.....                  | 72 |
| <b>Tabela 33:</b> Condições otimizadas utilizando Superfície de Resposta.....                           | 73 |
| <b>Tabela 34:</b> Condições otimizadas utilizadas para construção das isotermas de adsorção.....        | 73 |
| <b>Tabela 35:</b> Constantes de adsorção do SMX utilizando Taboa <i>in natura</i> como adsorvente.....  | 83 |
| <b>Tabela 36:</b> Constantes de adsorção do EE2 utilizando Taboa <i>in natura</i> como adsorvente.....  | 83 |
| <b>Tabela 37:</b> Constantes de adsorção do E1 utilizando Taboa <i>in natura</i> como adsorvente.....   | 83 |
| <b>Tabela 38:</b> Constantes de adsorção do SMX utilizando Banana <i>in natura</i> como adsorvente..... | 84 |
| <b>Tabela 39:</b> Constantes de adsorção do EE2 utilizando Banana <i>in natura</i> como adsorvente..... | 84 |
| <b>Tabela 40:</b> Constantes de adsorção do E1 utilizando Banana <i>in natura</i> como adsorvente.....  | 84 |
| <b>Tabela 41:</b> Constantes de adsorção do SMX utilizando Taboa HCl como adsorvente.....               | 84 |
| <b>Tabela 42:</b> Constantes de adsorção do EE2 utilizando Taboa HCl como adsorvente.....               | 84 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 43:</b> Constantes de adsorção do E1 utilizando Taboa HCl como adsorvente.....   | 84 |
| <b>Tabela 44:</b> Constantes de adsorção do SMX utilizando Banana HCl como adsorvente..... | 84 |
| <b>Tabela 45:</b> Constantes de adsorção do EE2 utilizando Banana HCl como adsorvente..... | 84 |
| <b>Tabela 46:</b> Constantes de adsorção do E1 utilizando Banana HCl como adsorvente.....  | 85 |
| <b>Tabela 47:</b> Concentração dos compostos SMX, EE2 e E1 em água de consumo humano.....  | 85 |
| <b>Tabela 48:</b> Remoção dos compostos em estudo de matriz real.....                      | 86 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Possíveis caminhos para o descarte de contaminantes no meio ambiente..... | 3  |
| <b>Figura 2:</b> Estrutura principal das sulfonamidas.....                                 | 5  |
| <b>Figura 3:</b> Grupos funcionais presentes nas sulfonamidas.....                         | 5  |
| <b>Figura 4:</b> Tipos de sulfonamidas.....  | 6  |
| <b>Figura 5:</b> Estrutura do Sulfametoxazol (SMX).....                                    | 7  |
| <b>Figura 6:</b> Estruturas do SMX em função do pH.....                                    | 8  |
| <b>Figura 7:</b> Estruturas do SMX em função do pH.....                                    | 9  |
| <b>Figura 8:</b> Estrogênios endógenos (desreguladores endócrinos).....                    | 12 |
| <b>Figura 9:</b> Estruturas da estrona em função do pH.....                                | 14 |
| <b>Figura 10:</b> Estruturas do EE2 em função do pH.....                                   | 15 |
| <b>Figura 11:</b> Cromatógrafo utilizado no trabalho.....                                  | 19 |
| <b>Figura 12:</b> Cartucho para SPE.....   | 20 |
| <b>Figura 13:</b> Etapas da Extração em Fase Sólida.....                                   | 21 |
| <b>Figura 14:</b> Banana Marmelo .....   | 22 |
| <b>Figura 15:</b> Folhas da <i>Typha Angustifolia L.</i> .....                             | 23 |
| <b>Figura 16:</b> Tipos de isotermas de adsorção. ....                                     | 25 |
| <b>Figura 17:</b> Sistema de extração à vácuo (manifold).....                              | 34 |
| <b>Figura 18:</b> Adsorventes casca de banana e Taboa triturados.....                      | 36 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 19:</b> Cromatogramas de testes de eluição utilizando mistura MeOH/ H <sub>2</sub> O (30:70 v/v) (a) e MeOH/ACN (30:70 v/v) (b).....   | 41 |
| <b>Figura 20:</b> Cromatograma de testes de eluição utilizando mistura ACN/H <sub>2</sub> O (30:70 v/v) .....  | 41 |
| <b>Figura 21:</b> Cromatograma de teste de eluição otimizado utilizando mistura ACN/ H <sub>2</sub> O (50:50 v/v)(C= 3,0 mg L <sup>-1</sup> , vazão = 1 mL min <sup>-1</sup> ).....                          | 42 |
| <b>Figura 22:</b> Gráficos de testes de eluição gradiente utilizando mistura ACN/H <sub>2</sub> O em diferentes proporções gerando Teste 1, Teste 2, Teste 3, Teste 4.....                                   | 43 |
| <b>Figura 23:</b> Cromatograma da casca de banana <i>in natura</i> (a) e da Taboa <i>in natura</i> (b).....  | 46 |
| <b>Figura 24:</b> Cromatograma da casca de banana HCl (a) e da Taboa HCl (b).....  | 47 |
| <b>Figura 25:</b> Curva analítica do SMX para o padrão com água desionizada (a) e para padrão fortificado com amostra (b) (R <sup>2</sup> = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação)..... | 48 |
| <b>Figura 26:</b> Curva analítica do EE2 para o padrão com água desionizada (a) e para padrão fortificado com amostra (b) (R <sup>2</sup> = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação)..... | 48 |
| <b>Figura 27:</b> Curva analítica do E1 para o padrão com água desionizada (a) e para padrão fortificado com amostra (b) (R <sup>2</sup> = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação).....  | 48 |
| <b>Figura 28:</b> Espectro de Infravermelho Médio das folhas de <i>Typha Angustifolia L. in natura</i> , tratada com HCl e NaOH.....   | 51 |
| <b>Figura 29:</b> Espectro de Infravermelho Médio da casca de banana <i>in natura</i> , tratada com HCl e NaOH.....  | 51 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 30:</b> Difratograma de raio –X da casca da banana.....   | 52 |
| <b>Figura 31:</b> Difratograma de raios- X da <i>Typha Angustifolia L.</i> .....  | 53 |
| <b>Figura 32:</b> Gráfico PCZ casca de banana.....  | 55 |
| <b>Figura 33:</b> Gráfico PCZ Folha <i>Typha angustifolia L.</i> .....  | 55 |
| <b>Figura 34:</b> Gráficos da porcentagem de remoção do (a) SMX com o adsorvente Banana <i>in natura</i> , tratado em meio ácido e tratado em meio básico (b) SMX com o adsorvente Taboa <i>in natura</i> , tratado em meio ácido e tratado em meio básico (c) EE2 com o adsorvente Banana <i>in natura</i> , tratado em meio ácido e tratado em meio básico (d) EE2 com o adsorvente Taboa <i>in natura</i> , tratado em meio ácido e tratado em meio básico (e) E1 com o adsorvente Banana <i>in natura</i> , tratado em meio ácido e tratado em meio básico (f) E1 com o adsorvente Taboa <i>in natura</i> , tratado em meio ácido e tratado em meio básico..... | 57 |
| <b>Figura 35:</b> Possíveis interações entre o adsorvente Alumina e o adsorvato SMX.....  | 58 |
| <b>Figura 36:</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de adsorção do SMX com os adsorventes Taboa <i>in natura</i> (a) Banana <i>in natura</i> (b) Taboa HCl (tratado em meio ácido) (c) e Banana HCl (tratado em meio ácido) (d) utilizando os valores de $Q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) como resposta.....  | 61 |
| <b>Figura 37:</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de adsorção do E1 com os adsorventes Banana <i>in natura</i> (a) Taboa <i>in natura</i> (b) Banana HCl (tratado me meio ácido) (c) e Taboa HCl (tratado me meio ácido) (d) utilizando os valores de $Q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) como resposta .....  | 62 |
| <b>Figura 38:</b> Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de adsorção do EE2 com os adsorventes Banana <i>in natura</i> (a) Taboa <i>in natura</i> (b) Banana HCl (tratado em meio ácido) (c) e Taboa HCl (tratado me meio ácido) (d) utilizando os valores de $Q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) como resposta.....  | 63 |
| <b>Figura 39:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa <i>in natura</i> -SMX.....  | 65 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 40:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa <i>in natura</i> -EE2 .....                     | 66 |
| <b>Figura 41:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa <i>in natura</i> -E1.....                       | 67 |
| <b>Figura 42:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana <i>in natura</i> -SMX.....                     | 68 |
| <b>Figura 43:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana <i>in natura</i> -EE2 .....                    | 69 |
| <b>Figura 44:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana <i>in natura</i> -E1 .....                     | 70 |
| <b>Figura 45:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa HCl-SMX.....                                    | 71 |
| <b>Figura 46:</b> Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana HCl-SMX .....                                  | 72 |
| <b>Figura 47:</b> Isoterma de adsorção do SMX utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) como bioadsorventes.....  | 74 |
| <b>Figura 48:</b> Isoterma de adsorção do SMX utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) como bioadsorventes.....                            | 74 |
| <b>Figura 49:</b> Isoterma de adsorção do EE2 utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) como bioadsorventes ..... | 75 |
| <b>Figura 50:</b> Isoterma de adsorção do EE2 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) como bioadsorventes .....                           | 75 |
| <b>Figura 51:</b> Isoterma de adsorção do E1 utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) como bioadsorventes .....  | 76 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 52:</b> Isoterma de adsorção do E1 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) como bioadsorventes.....  | 76 |
| <b>Figura 53:</b> Linearização das isotermas de SMX utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.....   | 77 |
| <b>Figura 54:</b> Linearização das isotermas de SMX utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.....                             | 77 |
| <b>Figura 55:</b> Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.....   | 78 |
| <b>Figura 56:</b> Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.....                             | 78 |
| <b>Figura 57:</b> Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.....    | 79 |
| <b>Figura 58:</b> Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.....                              | 79 |
| <b>Figura 59:</b> Linearização das isotermas de SMX utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) aplicadas aos modelos de Freundlich..... | 80 |
| <b>Figura 60:</b> Linearização das isotermas de SMX utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.....                           | 80 |
| <b>Figura 61:</b> Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) aplicadas aos modelos de Freundlich..... | 81 |
| <b>Figura 62:</b> Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.....                           | 81 |
| <b>Figura 63:</b> Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa <i>in natura</i> (a) e Banana <i>in natura</i> (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.....  | 82 |
| <b>Figura 64:</b> Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.....                            | 82 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ACN** – Acetonitrila

**b** - Constante da Equação de Langmuir

**CCD** – Central Composite Design

**C<sub>f</sub>** - Concentração final (mg L<sup>-1</sup>)

**C.V.**- Coeficiente de Variação

**D.P.R.** – Desvio Padrão Relativo

**E1**- Estrona

**EE2**- 17 $\alpha$ - etinilestradiol

**FTIR** – Fourier Transform Infrared

**FT-MIR** – Fourier Transform Middle Infrared

**HPLC**- High Performance Liquide Chromatography

**K<sub>f</sub>** - Constante da equação de Freundlich (mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

**LD** – Limite de Detecção (mg L<sup>-1</sup>)

**LQ** – Limite de Quantificação (mg L<sup>-1</sup>)

**MeOH**- Metanol

**PZC** – Point of Zero Charge (Ponto de Carga Zero)

**Q<sub>e</sub>**- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)

**Q<sub>máx</sub>** – Constante da equação de Langmuir (mg g<sup>-1</sup>)

**SPE** – Solid Phase Extraction

**SMX**- Sulfametoxazol

**DRX** – Difração de Raio- X

## 1.0. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico de setores industriais propicia inúmeros benefícios a sociedade facilitando a vida do homem. Apesar disso, o descarte final que é dado aos produtos advindos desse desenvolvimento podem ocasionar a contaminação do meio ambiente e interferir de forma direta ou indireta no ecossistema.

Na maioria das vezes, o destino final são os recursos hídricos nos quais ocorre o descarte indiscriminado de efluentes industriais, assim como de esgoto doméstico tratado ou não. Sendo assim, diversas substâncias entram em contato com águas superficiais e/ou subterrâneas ocasionando a contaminação dos diversos organismos ali presentes ou de outros que entrarem em contato com este ambiente (ONESIOS *et al.*, 2009).

É necessário salientar que a água enquanto recurso necessário para a sobrevivência de todos os seres vivos deve ser preservada e utilizada de maneira correta evitando ameaças advindas do uso inadequado e da poluição por produtos químicos utilizados em fins domésticos, agrícola e industrial uma vez que ainda existem poucos estudos acerca dos efeitos que estas substâncias poluentes podem ocasionar aos diferentes organismos, principalmente ao organismo humano.

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a concentração dos inúmeros contaminantes naturais e sintéticos nas águas subterrâneas ou superficiais se dá na faixa de  $\text{pg L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$  e, apesar de serem encontrados em concentração relativamente baixa, tais compostos representam um risco à saúde uma vez que ocasionam modificações no organismo dos seres através de processos de bioacumulação.

Segundo Collins (2011), a Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A. (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) apresenta uma lista com mais de 120 poluentes prioritários e a Comissão Europeia sobre Meio Ambiente (*European Commission for Environment*) designa 132 compostos perigosos ao meio ambiente, sendo 12 deles classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP). Tais substâncias quando em contato com o meio ambiente propiciam modificações nos organismos.

É necessário ressaltar que a avaliação do impacto ocasionado pela poluição química tem sido restrita apenas a alguns produtos de origem industrial e alguns de origem agrícola, sendo que pouca atenção tem sido dada a outros produtos consumidos no cotidiano e que também representam um grande foco de contaminação, uma vez que não existem estudos definitivos sobre a ação dessas substâncias e seus metabolitos nos diferentes organismos. Dentre estes produtos

encontram-se os contaminantes emergentes, os quais tem sido alvo de estudo recente (USEPA, 1997; REIS FILHO *et al.*, 2007).

De acordo com Tambosi *et al.* (2010), diversas bactérias tem se mostrado, ao longo do tempo, resistentes quando colocadas em contato com ambientes presentes com contaminantes emergentes. Tal observação foi realizada após exposição de diferentes microrganismos e outros animais a ambientes poluídos com diferentes contaminantes.

Cabe salientar que o tratamento convencional que é realizado nas estações de tratamento de água, esgoto e de efluentes industriais não está sendo suficiente para remover vários compostos, uma vez que tais tratamentos visam a eliminação de microrganismos patogênicos, assim como de particulados. Contudo, na maioria das vezes não ocorre a eliminação de compostos orgânicos poluentes, sendo necessária novas etapas ou formas de tratamento para que tais compostos sejam eliminados da água de abastecimento e não continuem sendo uma fonte de contaminação.

## **2.0. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. CONTAMINANTES EMERGENTES**

A contaminação das águas superficiais e subterrâneas destinadas ao consumo humano sempre foi alvo de grande preocupação. Desde a década de 1970, diversos pesquisadores tem observado modificações mais intensas no meio ambiente iniciando estudos na tentativa de identificar quais seriam as substâncias que estariam ocasionando tamanha transformação (TUNDISI, 2003).

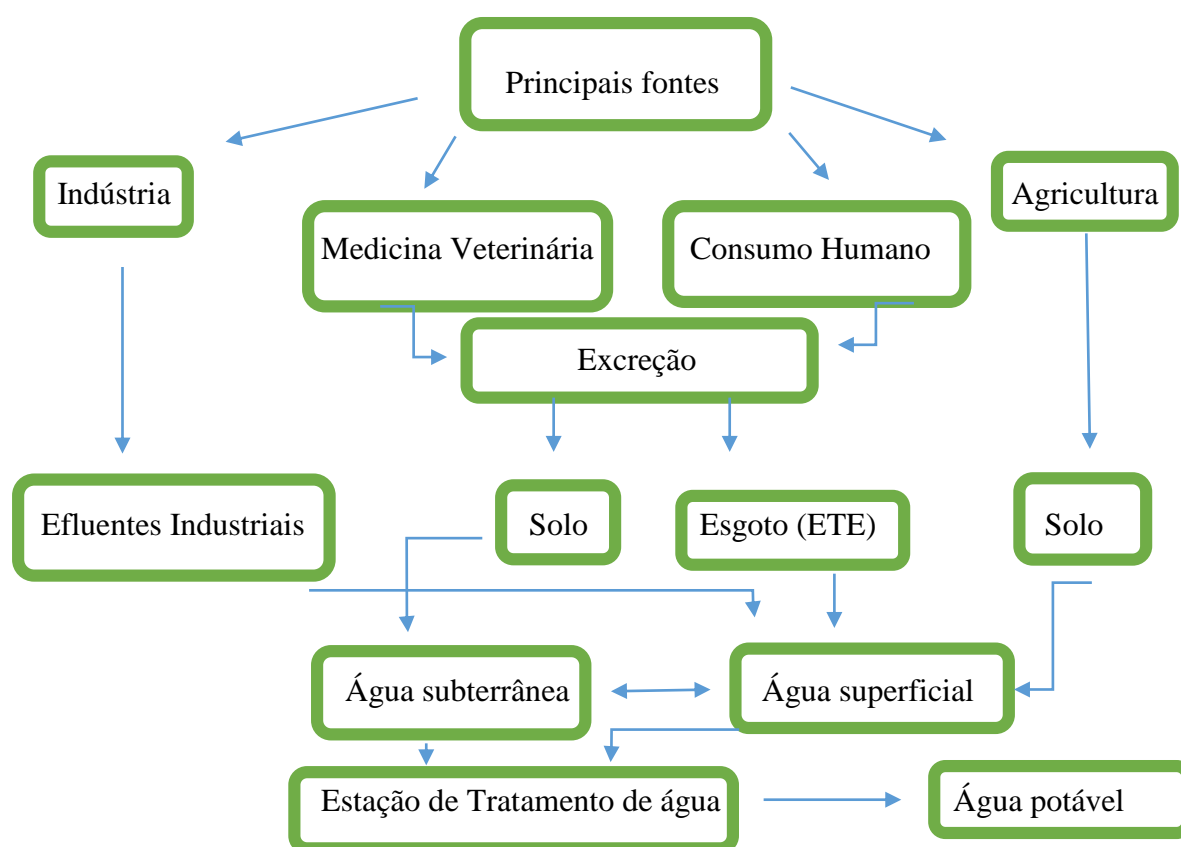
Percebendo o quantitativo de substâncias utilizadas pelo homem no cotidiano e que estão presentes no meio ambiente criou-se uma classe denominada de contaminantes emergentes.

Segundo S. Rodriguez-Mozaz *et al.* (2004), os contaminantes emergentes podem ser classificados em categorias 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 veterinário, disruptores endócrinos (EDCs), drogas, surfactantes, produtos para desinfecção de água (DBPs), aditivos, antibióticos, pesticidas, cafeína, produtos industriais, produtos de beleza e limpeza, hormônios e esteroides, etc. (REIS FILHO *et al.*, 2007; CORREIA, 2008)

Diversos são os pesquisadores que nas últimas décadas tem realizado o estudo de diferentes classes de contaminantes emergentes. Dentre eles destacam-se: Andresen *et al.*, 2004; Meyer e Bester, 2004; Poiger *et al.*, 2004; Balmer *et al.*, 2005; Andresen e Bester, 2006 [10]; Petrovic e Barceló, 2007; Giokas *et al.*, 2007; Quintana *et al.*, 2008; Mompelat *et al.*, 2009; Yu e Chu, 2009; Loos *et al.*, 2009; Kosma *et al.*, 2010; Gros *et al.*, 2010; Fernández *et al.*, 2010; Bila e Dezotti, 2003, 2007; Ghiselli, G., 2006; Heberer *et al.*, 2002; Maia e Dezotti, 2007; Onesios *et al.*, 2009; Ghiselle e Jardim, 2007, dentre outros.

A poluição ocasionada pelos contaminantes emergentes pode ser atribuída principalmente à carência de tratamentos de esgoto, sendo este o principal meio de poluição. É necessário ressaltar que no Brasil não há uma legislação que aborde a presença dos contaminantes emergentes no ambiente hídrico e muito menos estudos oficiais que tratem da quantificação destes compostos visando impor normas e mudanças no sistema de tratamento.

Diversos são os caminhos para o descarte de contaminantes emergentes. Na Figura 1 descreve-se possíveis caminhos para o descarte dos mesmos no meio ambiente.



**Figura 1:** Possíveis caminhos para o descarte de contaminantes no meio ambiente.

Devido a estudos que demonstram a ineficiência dos processos de tratamento convencional de água e esgoto, diversos são os processos que tem sido reportados na literatura cuja tentativa visa a remoção dos contaminantes emergentes da água. Dentre eles destacam-se a adsorção e os processos oxidativos (COSTA *et al.*, 2012; ROSENFELDT *et al.*, 2007).

## 2.2. FÁRMACOS

Devido à grande atenção que vem sendo dada a poluição do meio ambiente aquático, torna-se necessário um estudo aprofundado sobre os diversos meios de poluição que ameaçam o ecossistema ali presente. Sendo assim, o estudo dos poluentes químicos, principalmente dos contaminantes emergentes torna-se de fundamental importância (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Dentre os diferentes contaminantes emergentes destacam-se os fármacos que representam fonte de contaminação, seja pelas substâncias ativas ou por outros componentes presentes que atingem o meio ambiente de diferentes maneiras: esgoto que entra em contato com recursos hídricos utilizados para abastecimento; medicamentos veterinários utilizados no tratamento de animais; compostos presentes nos esterco; águas residuárias; dentre outros (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Outro grande problema é o descarte indiscriminado de fármacos vencidos nos esgotos domésticos ou no lixo comum. Segundo Heberer (2002) e Bila (2005) estudos demonstram a presença de fármacos no meio ambiente em diferentes países, tais como: Canadá, Croácia, Espanha, Holanda, Japão, Itália, Brasil, Alemanha, Inglaterra, Holanda, Estados Unidos e Grécia, dentre outros. Tais estudos possibilitaram a detecção de mais de 80 compostos de classes variadas em concentrações de  $\mu\text{g L}^{-1}$  em águas superficiais e subterrâneas dependendo do tipo de amostra, localização geográfica, etc. (REEMTSMA; JEKEL, 2006).

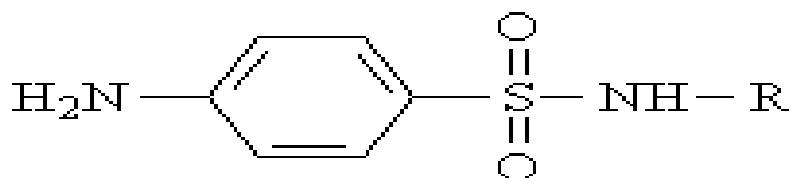
Os contaminantes emergentes tem sido detectados em várias regiões do mundo. Segundo Bila e Dezotti (2003) contaminantes emergentes tais como ácido acetilsalicílico, diclofenaco, 17  $\alpha$ -etinilestradiol, estrona, sulfametoxazol, penicilina nas concentrações:  $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,81 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $0,45 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $29 \text{ ng L}^{-1}$ ;  $85 \text{ ng L}^{-1}$ ;  $1,8$  a  $5,9 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente em países como Alemanha, Brasil, EUA, Holanda, Inglaterra, Itália, Suécia.

## 2.3. ANTIBIÓTICOS

Antibióticos são medicamentos que possuem em sua fórmula principal substâncias que tem a capacidade de interagir com microrganismos que causam danos ao organismo. O primeiro antibiótico (Penicilina) foi descoberto por Alexander Fleming em 1928. Os antibióticos podem ser naturais produzidos por fungos e bactérias ou sintéticos produzidos em laboratório. Independentemente de sua origem, os antibióticos possuem propriedade de antibiose. São utilizados principalmente para o combate de infecções de diferentes tipos (ARIESE *et al.*, 2001).

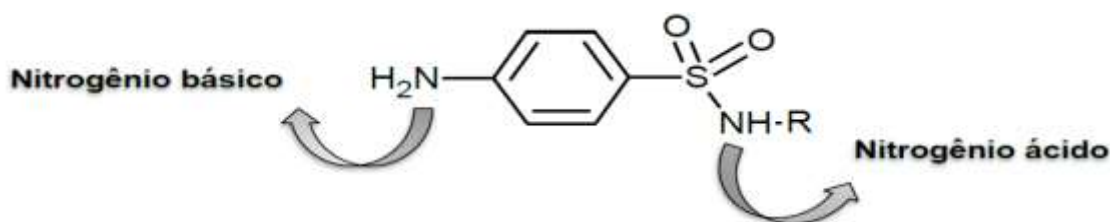
Dentre as substâncias destaca-se o grupo das sulfonamidas (Figura 2) que são classificadas como agentes microbianos, uma vez que impedem as bactérias de utilizarem o ácido *p*-aminobenzóico na síntese do ácido fólico, inibindo a sua atuação no organismo de diversos seres, sendo indicadas para o tratamento de infecções intestinais e respiratórias.

Os antibióticos pertencentes ao grupo das sulfonamidas vem sendo produzidos e consumidos de maneira intensa desde 1940. Antes da descoberta de outras substâncias que atuassem como antibióticos, as sulfonamidas eram utilizadas amplamente nos diversos tratamentos. A primeira sulfonamida a ser sintetizada foi a sulfanilamida por Paul Gelmo, em 1908, a qual atuava sobre um grande número de infecções (AVISAR *et al.*, 2009).



**Figura 2:** Estrutura principal das sulfonamidas.

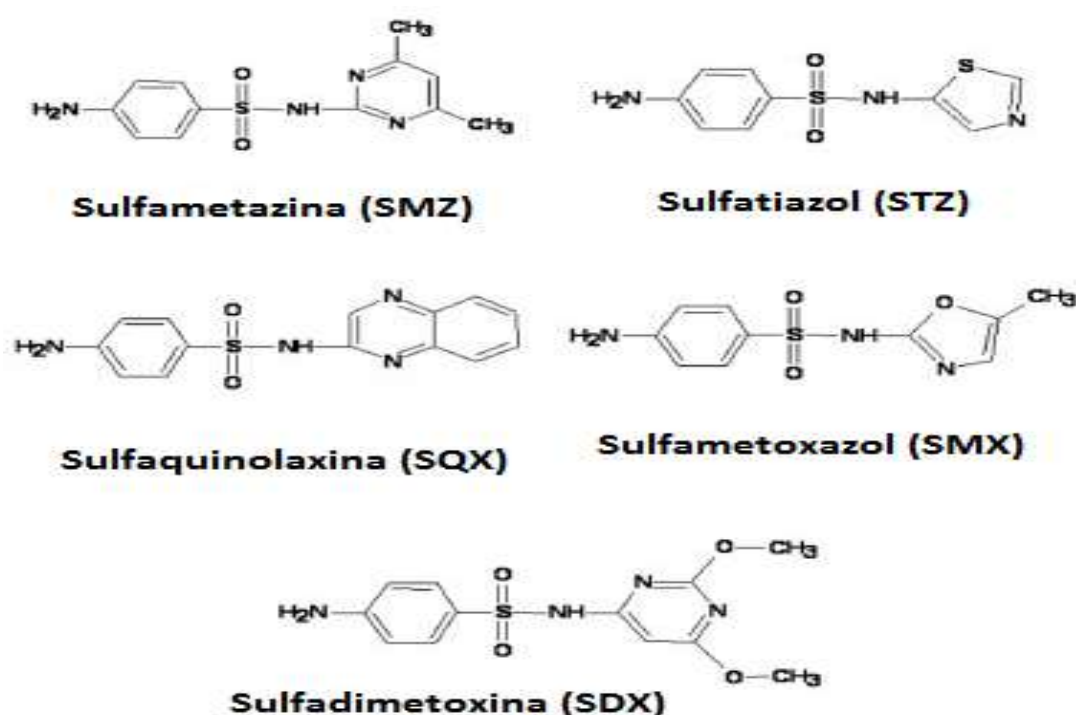
As sulfonamidas possuem em sua estrutura um anel benzênico, um radical amina (-NH<sub>2</sub>) e um grupo sulfonamida (-SO<sub>2</sub>NH-). Devido a esses grupos funcionais atua como substância anfótera dependendo do pH do meio, uma vez que ocorre processos de transferência de prótons através da doação ou recepção pelos grupos funcionais (Figura 3).



**Figura 3:** Grupos funcionais presentes nas sulfonamidas.

Para que as sulfonamidas atuem com sua ação antibacteriana é necessário que os grupamentos amina e sulfonamida estejam na posição *para* (SARMAH *et al.*, 2006). Geralmente no organismo são encontradas como sais de sódio e sua solubilidade aumenta com o aumento do pH, podendo ter solubilidade que varia de 0,1 a 8 g/L (SARMAH *et al.*, 2006; THIELE-BRUHN; AUST, 2004). Geralmente as sulfonamidas são utilizadas com fins terapêuticos e profiláticos para o tratamento de animais.

Existem em torno de 30 compostos dessa classe os quais contem em sua estrutura um grupo amino e um sulfonamida (Figura 4) (ALABURDA *et al.*, 2007; CAI *et al.*, 2008).



**Figura 4:** Tipos de sulfonamidas.

Como são consumidas na forma de produtos farmacêuticos e são excretadas no esgoto doméstico, o qual na maioria das vezes não passa por tratamento adequado atuam, então, como fonte de contaminação. As sulfonamidas (Figura 3) devem ser então investigadas quanto a sua presença no meio ambiente, uma vez que quando ingeridas indiscriminadamente através do consumo de água contaminada com tais substâncias, as mesmas podem causar reações alérgicas, efeitos carcinogênicos (observados em ratos) e resistência de bactérias patogênicas, deixando o organismos vulnerável (POLLARD *et al.*, 1992; SHERIDAN *et al.*, 2008; KUMMERER, 2003).

Apesar de existir uma Lei desde 2010 (Projeto de Lei 6492/06) que proíbe a compra de

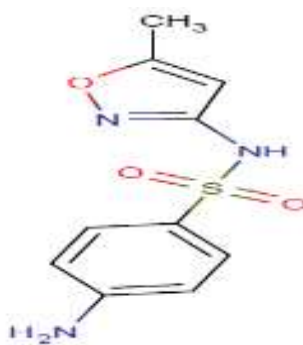
antibiótico sem receita médica, é comum observar em notícias de jornais e revistas alguns estabelecimentos vendendo os mesmos sem receita médica.

Segundo KUMMERER (2003), o consumo anual de antibióticos é estimado entre 100.000 e 200.000 ton. O consumo excessivo e o descarte indiscriminado pode ocasionar, no meio ambiente e nos próprios organismos, resistência de algumas bactérias quanto ao tratamento e processos de degradação (FENT *et al.*, 2006). Antibióticos como o sulfametoxazol, por exemplo, são encontrados em efluentes de diferentes países como França, Grécia, Alemanha, em concentrações que variam de 0,01 a 0,41  $\mu\text{g L}^{-1}$  (MELO *et al.*, 2009).

Dentre as diversas sulfonamidas destaca-se o sulfametoxazol, composto estudado neste trabalho.

### 2.3.1. SULFAMETOXAZOL (SMX)

O sulfametoxazol (Figura 5) é denominado pela IUPAC como 4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida tratasse de uma sulfonamida que exerce ação bacteriostática, sendo muito consumido por pacientes com infecções intestinais. Pode ser utilizado em conjunto com a Trimetoprima que atua como potencializador (PEDROSO, 2007). É reportado na literatura com a sigla SMX.



**Figura 5:** Estrutura do Sulfametoxazol (SMX).

O sulfametoxazol é considerado um contaminante emergente, uma vez que possui efeito adverso a saúde humana e ecossistema (ISIDORI *et al.*, 2005; SARMAH *et al.*, 2006).

Segundo IQUEGO (2009), o SMX possui tempo de meia-vida de 11 horas, sendo encontrado na urina em sua forma inalterada em concentrações que variam de 10 a 30% em relação a concentração inicial.

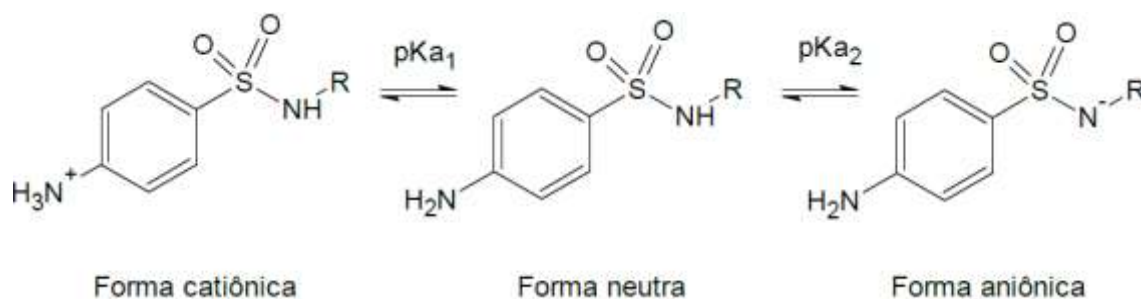
Quando na forma farmacêutica é encontrado como um pó cristalino, branco, utilizado

no preparo de suspensões. As principais características do sulfametoxazol são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Principais características físico-químicas do sulfametoxazol (Pedroso, 2007).

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Substância                  | Sulfametoxazol  |
| Sigla                       | C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S |
| Massa Molecular (g/mol)     | 253,28 g/mol  |
| Solubilidade em água (mg/L) | Praticamente insolúvel  |
| pKa (20°C)                  | pKa1 = 1,6; pKa2 = 5,7  |
| log Kow                     | 0,89  |
| Pressão de Vapor (mmHg)     | 6,9 x 10 <sup>-8</sup>  |

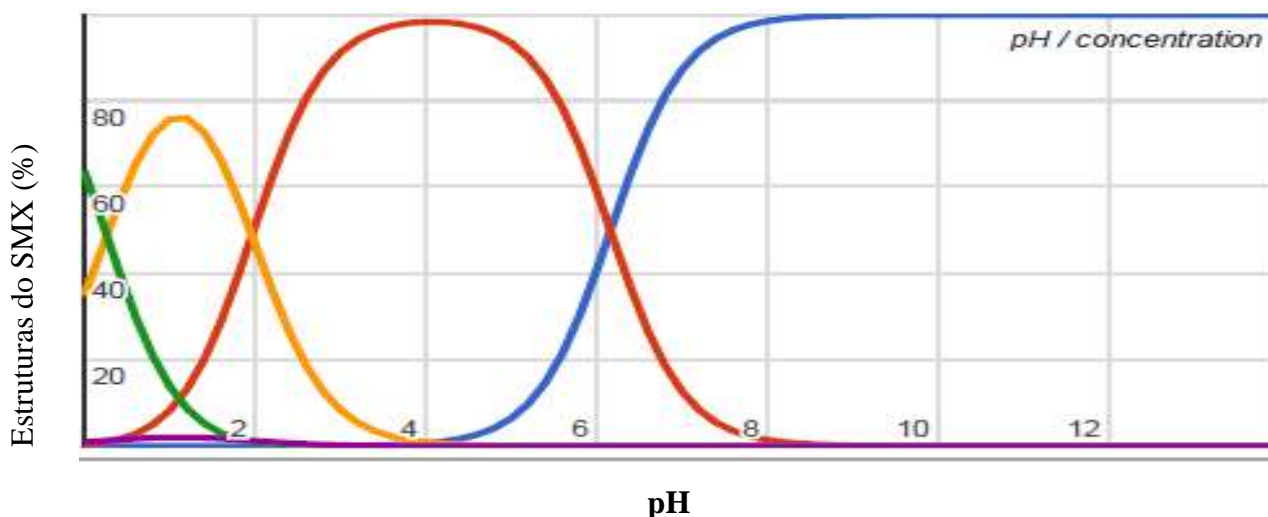
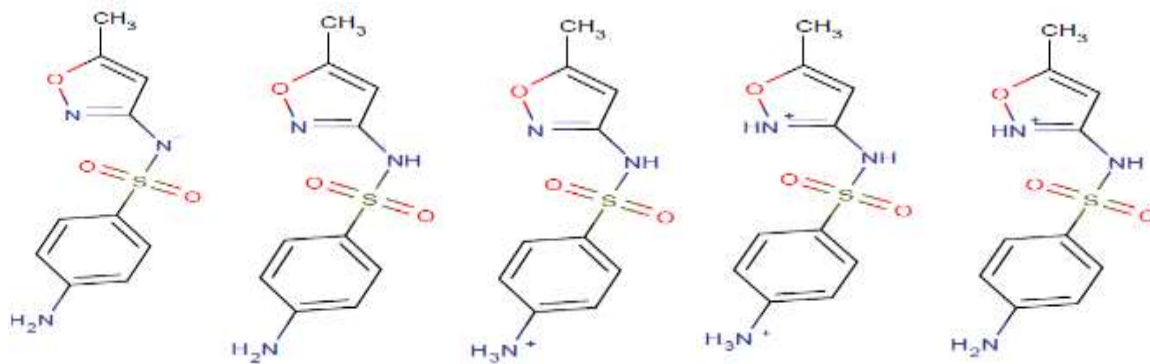
Possui comportamento anfotérico com equilíbrios de dissociação dependendo do pH. O primeiro equilíbrio de dissociação ocorre em pH igual a 1,6 com grupo amina (pKa1) e o segundo é referente a amida (pKa2) em pH igual a 5,7 ou seja quando pH < pKa1 as sulfonamidas são carregadas positivamente (condição ácida), neutra quando pKa1 < pH < pKa2 e carregada negativamente em pH > pKa2 (Figura 6).



**Figura 6:** Estruturas do SMX em função do pH.

Uma vez que em soluções básicas apresenta capacidade de doar prótons e em soluções ácidas apresenta capacidade em capturar prótons podendo ser encontrado em cinco estados diferentes dependendo do pH da solução (Figura 7).

Pela Figura 7 observa-se que dependendo do pH o sulfametoxazol pode ser encontrado em estruturas diferentes o que lhe confere variadas interações durante os processos de adsorção, sendo representada a porcentagem de SMX em determinada estrutura em função do pH.



Extraído de: Chemicalize.org J. Chem. Model. 52, 613-615

Figura 7: Estruturas do SMX em função do pH.

#### 2.4. DESREGULADORES ENDÓCRINOS (DE), INTERFERENTES ENDÓCRINOS (IE) OU DISRUPTORES ENDÓCRINOS (DE)

Os desreguladores ou interferentes endócrinos fazem parte de uma categoria recente de poluentes ambientais que atuam e interferem nas várias funções do sistema endócrino, dentre estes pode-se destacar os hormônios sintéticos ou naturais. São substâncias definidas pelo seu efeito biológico, mas não por sua natureza química, mas que ocasionam distúrbios no sistema endócrino mesmo em concentrações baixas (IBAÑEZ *et al.*, 2005).

Segundo Peres (2011) até a década de 1970, a preocupação e o estudo referente a contaminantes eram baseados naqueles que ocasionariam doenças específicas na população,

sendo que nenhum estudo era realizado quanto a presença de outras substâncias que poderiam representar um risco significativo a saúde dos diferentes seres. A partir da década de 1970 iniciou-se observações comportamentais em diferentes espécies de animais, tais como diminuição da fertilidade, deformação congênita, feminilização de aves, peixes e mamíferos, dentre outras (COLBORN *et al.*, 1997).

Ainda segundo ALVES *et al.*, 2007, estudos realizados com grávidas expostas a substância dietilestilbestrol (DES), demonstraram anomalias no feto e os filhos dessas mães apresentaram posteriormente infertilidade. Observou-se que estes efeitos eram os mesmos observados em animais silvestres contaminados, ou em animais de laboratório (COLBORN *et al.*, 1997).

Os primeiros estudos sobre substâncias consideradas desreguladores endócrinos ocorreu através de observação a interferência de várias substâncias sobre o sistema endócrino, em 1962, por Rachel Carson, o qual tentou alertar sobre a exterminação de várias espécies de animais (BIRKETT; LESTER, 2003).

É necessário salientar que as principais fontes de contaminação por desreguladores endócrinos ocorre através da ingestão de alimentos ou água que possuem, mesmo em pequena quantidade, substâncias tais como pesticidas e hormônios. Hormônios como a estrona e o etinilestradiol são encontrados na água em concentrações de ng L<sup>-1</sup> e podem ocasionar efeitos adversos em organismos aquáticos, terrestres e humanos (DREWS, 2000; LARSSON, 1999).

Alguns estudos preliminares demonstram feminização de peixes machos, alterações no sistema imunológico de mamíferos, alterações irreversíveis no sistema reprodutivo em peixes, répteis e fauna em geral. Em seres humanos cita-se a redução da quantidade de esperma, o aumento da incidência de câncer de mama e incidência de endometriose (SODRÉ, 2007).

Neste sentido, os diversos metabólitos advindos de tais substâncias consideradas desreguladores são excretados no esgoto doméstico ou advém da excreção animal e podem ocasionar efeitos adversos no meio onde se encontram, sendo necessário estudos oficiais sobre quais seriam estes efeitos (BARCELÓ, 2003; BRAVO, 2009).

De acordo com Reis Filho *et al.* (2007) e Santamarta (2001), os desreguladores endócrinos podem atuar de diversas maneiras no organismo: limitando um hormônio natural; incentivando ou bloqueando a produção de hormônios; inativando enzimas responsáveis pela decomposição de hormônios; destruindo ou modificando a estrutura de um hormônio natural.

Na tentativa de buscar alternativas quanto a poluição ocasionada pelos desreguladores endócrinos várias organizações tais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), União Europeia (UE), Organização Mundial de Saúde (OMS), Programa Internacional

de Segurança Química (IPCS), dentre outras, realizam estudos e monitoramentos em várias regiões, na tentativa de compreender a ação que tais substâncias exercem sobre o organismo.

Em 1999, a União Europeia (EU) aprovou a Comunidade Estratégica para Disruptores Endócrinos (do inglês Community Strategy for Endocrine Disrupters) na tentativa de identificar e caracterizar hormônios suspeitos de interferir no sistema humano (FRISCHE, 2013). A União Europeia criou um regulamento que visa orientar sobre os diversos produtos considerados como desreguladores endócrinos (ED) REACH (EC1907 / 2006). Para que uma substância seja incluída neste regulamento é necessário que a mesma apresente característica como perturbador endócrino, sendo persistente, bioacumulável e tóxico (WOLFGANG; COLNOT, 2013).

Diversas são as definições sobre o que seria um disruptor endócrino, destacando-se: " São substâncias químicas sintéticas que, quando absorvidos podem copiar ou bloquear outros hormônios e perturbar o corpo quanto as funções normais através da alteração dos níveis hormonais"(NRDC, 1998); "Substância exógena ou mistura que altera a (s) função (s) do sistema endócrino e tem, conseqüentemente, efeitos adversos em um organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações." (WHO/IPCS, 2002); "Desregulador ou interferente endócrino são agentes exógenos que interferem com síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônio natural no corpo que são responsáveis pela manutenção, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento dos organismos" (Environmental Protection Agency) (USEPA).

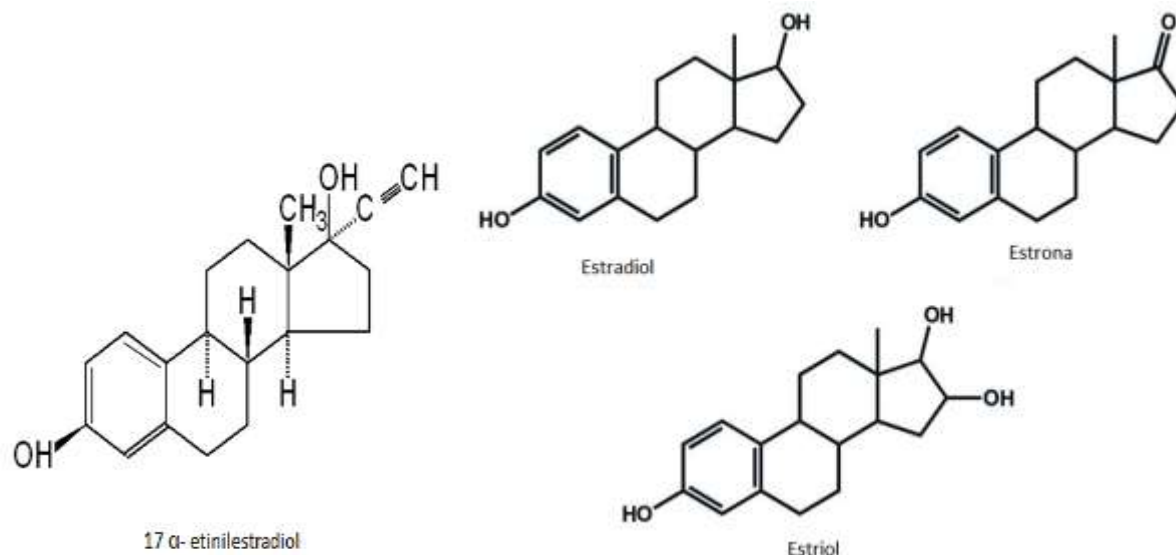
De acordo com Bila e Dezotti (2007) as diversas substâncias classificadas como desreguladores endócrinos podem ser divididas nos seguintes grupos:

1. substâncias sintéticas - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas; utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, PCB, alquilfenóis e seus subprodutos, HAP, ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos  $17\alpha$ -etinilestradiol;

2. substâncias naturais - fitoestrogênios, tais como, genistéina e metaresinol e estrogênios naturais  $17\beta$ -estradiol, estrona e estriol.

Dentre os desreguladores endócrinos existentes destacam-se os estrogênios endógenos, os resíduos de pesticidas, tais como herbicidas e fungicidas, os quais vêm sendo encontrados em alimentos, água potável e corpos hídricos. Na indústria química, substâncias como detergentes, resinas, alguns aditivos, monômeros, ftalatos, dentre outros utilizados na produção de plásticos também são incluídos.

Em relação aos estrogênios endógenos, destacam-se os produzidos naturalmente pelo corpo humano, como por ex., o  $17\beta$ -estradiol e a estrona, além de outros sintéticos e utilizados em produtos farmacêuticos como o  $17\alpha$ -etinilestradiol (Figura 8).



**Figura 8:** Estrogênios endógenos (desreguladores endócrinos).

Segundo Johnson *et al.* (2000), apesar dos hormônios serem naturais ou sintéticos e possuírem meia vida de 2 a 6 dias, são lançadas de forma contínua no meio ambiente e podem através de enzimas produzidas por bactérias se transformar em biocompostos ativos.

Para realizar o estudo neste trabalho optou-se por estudar os hormônios estrona e  $17\alpha$ -etinilestradiol.

#### 2.4.1. ESTRONA E $17\alpha$ -ETINILESTRADIOL

O hormônio estrona (E1) é um derivado do  $17\beta$ -estradiol sendo sintetizado e secretado pelo ovário predominante nas mulheres, principalmente após a menopausa. Este hormônio é secretado pelas células de gordura e durante a gravidez, pela placenta. Todos vertebrados do sexo feminino, e em menor quantidade o sexo masculino produzem certa quantidade de estrona, sendo que esta substância encontra-se presente no meio ambiente por meio da excreção de animais e descarte indiscriminado de esgoto nos recursos hídricos.

A estrona é considerada o segundo estrógeno mais abundante e potente de ocorrência natural (LARK, 1999).

O 17 $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) é denominado de 19-Nor-17 $\alpha$ -pregna-1,3,5(10)-trien-20-ine-3,17 $\beta$ -di-ol, é um estrógeno esteroide sintético ou semissintético, é ativo por via oral e empregado em anticoncepcionais combinados. Apesar de ser sintetizado artificialmente, possui características físico-químicas semelhantes com as dos hormônios naturais. É um derivado do estrogênio 17 $\beta$ -estradiol, sendo encontrado em pílulas anticoncepcionais e pílulas do dia seguinte, é utilizado por via oral e liberado para o meio ambiente a partir da urina e fezes. O grupo etinila no carbono 17 o torna inativado pelo fígado (KASSAB, 2001). Vários estudos demonstram que a eliminação varia de 13 a 27 horas (BAYER, 2007). As principais características da estrona e do 17 $\alpha$ -etinilestradiol estão destacados na Tabela 2.

O etinilestradiol é o estrógeno sintético mais consumido como contraceptivo. A exposição a essas substâncias tem sido associadas a feminilização de machos, decréscimo de fertilidade e hermafroditismo.

**Tabela 2:** Principais características físico-químicas do 17 $\alpha$ -etinilestradiol e da estrona (Ghiselli e Jardim, 2007; Montagner e Jardim, 2011, Yangali-Quintanilla *et al.*, 2009).

| <b>Substância</b>                  | <b>Estrona</b>          | <b>17<math>\alpha</math>-etinilestradiol</b> |
|------------------------------------|-------------------------|--|
| <b>Sigla</b>                       | E1                      | EE2  |
| <b>Massa Molecular (g/mol)</b>     | 270                     | 296,4  |
| <b>Solubilidade em água (mg/L)</b> | 12,4                    | 4,8  |
| <b>pKa (20°C)</b>                  | 10,4                    | 10,4   |
| <b>log Kow</b>                     | 3,13                    | 3,67   |
| <b>Pressão de Vapor (mmHg)</b>     | 2,3 x 10 <sup>-10</sup> | 4,5 x 10 <sup>-11</sup>                      |

A excreção diária dos compostos estrona e 17 $\alpha$ - etinilestradiol é apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3:** Excreção diária de hormônios.

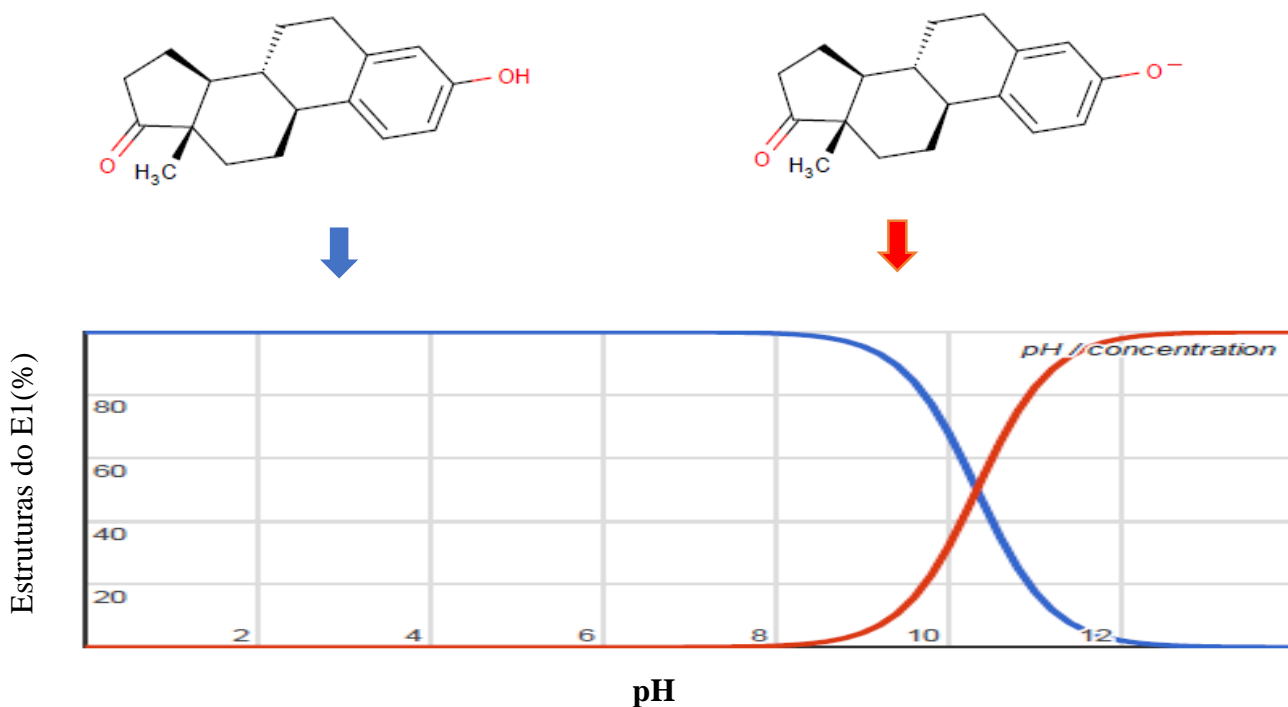
| <b>Excreção (<math>\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}</math>)</b> | <b>Estrona</b> | <b>17 <math>\alpha</math>-etinilestradiol</b> |
|--|----------------|---|
| <b>Homens</b>  | 3,9            | -   |
| <b>Mulheres em menstruação</b>                                 | 8,0            | -   |
| <b>Mulheres em menopausa</b>                                   | 4,0            | -   |
| <b>Mulheres em gestação</b>                                    | 600            | -   |
| <b>Mulheres</b>  | -              | 35  |

Fonte: (JOHNSON, 2000)

Devido à baixa pressão de vapor dos compostos, pode-se dizer que os mesmos possuem baixa volatilidade, sendo assim, a opção pela determinação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência mostra-se mais adequada, se comparada a determinação por Cromatografia Gasosa, visto que seria necessária temperaturas altas para propiciar a volatilização dos compostos estudados, necessitando então, de técnica de derivatização.

## Estrona

A estrona é encontrada em 2 estruturas (neutra e aniônica) dependendo do pH (Figura 9). Em soluções com  $\text{pH} > \text{pKa}$  (10,4), a estrona encontra-se desprotonada e abaixo encontra-se na sua forma neutra.

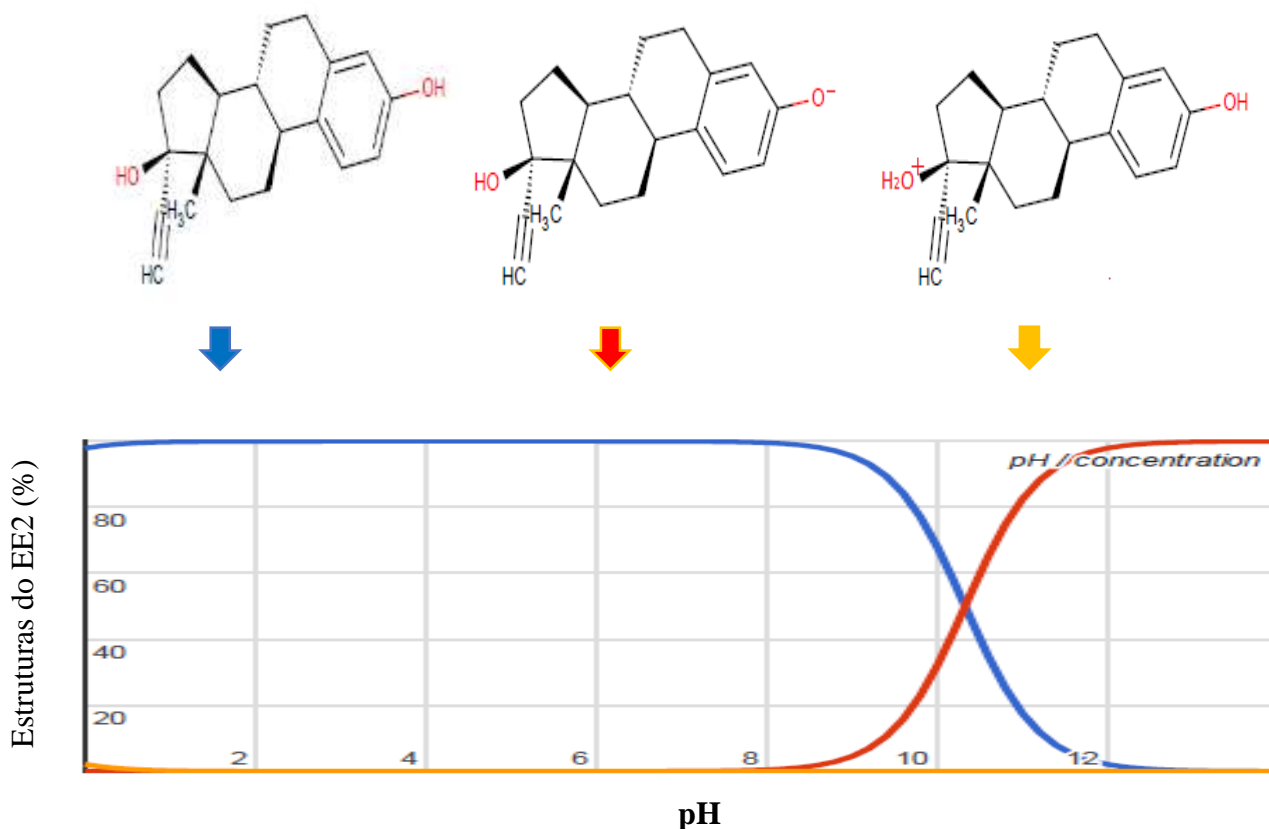


Extraído de: Chemicalize.org J. Chem. Model. 52, 613-615

**Figura 9:** Estruturas da estrona em função do pH.

## 17 $\alpha$ - etinilestradiol

O etinilestradiol é encontrado em três estados diferentes (Figura 10), sendo que o estado protonado é encontrado em uma porcentagem quase insignificante, sendo as formas neutra e desprotonada encontradas em maior porcentagem. Em  $\text{pH} > \text{pKa}$  prevalece o etinilestradiol desprotonado e em  $\text{pH} < \text{pKa}$  prevalece a forma neutra.



Extraído de: Chemicalize.org J. Chem. Model. 52, 613-615

**Figura 10:** Estruturas do EE2 em função do pH.

### 2.4.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS

As propriedades físico-químicas dos desreguladores endócrinos são de suma importância para o entendimento de seu comportamento no meio ambiente. Dentre as características físico-químicas destacam-se: solubilidade em água, coeficiente de partição e hidrofobicidade.

A solubilidade em água é definida como sendo a concentração máxima de uma substância dissolvida em água pura a uma dada temperatura. Sendo assim vários fatores devem ser levados

em consideração, tais como pH, temperatura, quantidade de sais presentes.

Partição é a distribuição de uma substância química entre duas fases através de um processo de equilíbrio entre as fases, podendo ser relacionada pela razão entre a substância nas duas fases analisadas.

O grau de hidrofobicidade de uma substância é representado pelo coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), ou seja:

$$K_{ow} = C_{\text{octanol}} / C_{\text{água}}$$

Onde:  $C_{\text{octanol}}$  é a concentração da substância em n-octanol e  $C_{\text{água}}$  é a concentração da substância em água.

O n-octanol é empregado uma vez que apresenta tanto características hidrofóbicas como hidrofílicas. Sendo assim é possível estimar a relação de uma substância em fases orgânicas apolares. A ausência de grupos polares nas moléculas de uma substância altera a polaridade da mesma diminuindo, conseqüentemente, sua solubilidade em água. Deste modo, pode-se dizer que tal substância apresenta elevada hidrofobicidade e elevada lipofilicidade. O peso molecular também tem relação com a hidrofobicidade de uma substância. Moléculas com alto peso molecular tendem a apresentar menor solubilidade em água. Portanto, a sua hidrofobicidade é relativamente elevada (GHISELLI; JARDIM, 2007).

### **2.4.3. EXPOSIÇÃO AOS DESREGULADORES ENDÓCRINOS**

Devido à grande quantidade de desreguladores endócrinos que são lançados no ambiente, diferentes são as formas de exposição aos mesmos. Tal exposição pode ocorrer através do contato direto ou indireto, seja pela ingestão ou contato com ambientes contaminados.

Além do consumo de alimentos contaminados, a água potável é outra fonte de exposição devido ao descarte de efluentes industriais e doméstico, sendo que muitas dessas substâncias não são removidas pelos processos convencionais de tratamento de água. De acordo com Bila e Dezotti (2007) os efeitos dos desreguladores endócrinos no meio ambiente não dependem somente das suas concentrações, mas também de outros fatores, tais como, lipofilicidade, persistência, bioacumulação, tempo de exposição, mecanismos de biotransformação e de excreção etc.

É preciso ressaltar que o fato de se expor a baixas concentrações de desreguladores endócrinos não diminui o risco vivenciado, visto que ocorre uma bioacumulação com o tempo, podendo levar aos seus altos níveis no corpo humano e de vários animais.

## **2.5. LEGISLAÇÃO**

Apesar de vários estudos e pesquisas que indiquem que o meio ambiente está em contato com diversas substâncias consideradas contaminantes emergentes, assim como estudos que comprovem a ação de tais substâncias sobre os diferentes organismos que entram em contato com as mesmas, ainda não existe no Brasil uma legislação pertinente que indique níveis considerados nocivos ao organismo.

Diversos países como a Europa tem determinado pontos com o intuito de monitorar níveis de contaminação pelos poluentes emergentes. Tal monitoramento tem como função obter informações que futuramente servirão para a criação de parâmetros dos diferentes poluentes (GENNARO, 2000; KOT-WASIK *et al.*, 2006). A União Europeia, por exemplo, estabelece normas e diretrizes, para alguns fármacos de uso veterinário, níveis considerados como contaminação para solos e efluentes (BARCELÓ, 2003); COSTA, 2012). Nos Estados Unidos existem regulamentações referentes a presença de produtos farmacêuticos no meio ambiente. Tal regulamentação advém quando da aprovação de novos fármacos por meio da USFDA (United States Food and Drug Administration) (KOT-WASIK *et al.*, 2006).

No Brasil alguns pesquisadores como Ghiselli (2006) e Sodré *et al.* (2007) buscam analisar a qualidade da água superficial, para consumo humano e tratamento de esgoto em algumas regiões do Brasil, indicando a presença de inúmeros contaminantes emergentes, demonstrando a ineficiência dos processos de tratamento. Cabe salientar que no Brasil e em diversos países os Padrões de Potabilidade da água no Brasil são baseados na toxicidade isolada de compostos, não considerando a influência que os compostos em conjunto podem ocasionar ao meio.

## **2.6. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA DETERMINAÇÃO DE FÁRMACOS E ESTROGÊNIOS EM MATRIZES AMBIENTAIS**

Diversas são as técnicas analíticas utilizadas para monitorar e identificar a presença destes micropoluentes, visto que é necessário levar em consideração as características de cada substância, a concentração, a complexidade, em qual local são encontradas.

Na determinação de estrogênios e outros DE em amostras aquosas, os métodos analíticos publicados são frequentemente baseados na extração por fase sólida (SPE, do inglês solid phase extraction), derivatização e análise ou determinação por GC/MS, GC/MS/MS ou HPLC/MS. A

SPE quando utilizada para concentrar ou para limpeza de amostras é uma técnica de extração simples, rápida e que requer pequenas quantidades de solventes. Frequentemente são usados cartuchos ou discos de extração, comercialmente disponíveis, com uma variedade de adsorventes, tais como, C<sub>18</sub>, resina de copolímero poliestireno (ENV), sílica, alumina B e CN.

Apesar de serem várias as técnicas que permitem a detecção de tais compostos em amostras aquosas, a complexidade de suas estruturas torna os vários procedimentos trabalhosos e um estudo de suas características físico-químicas é de fundamental importância.

Para a realização deste trabalho optou-se pelo uso da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) como método analítico para a determinação dos compostos estudados.

### **2.6.1. CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)**

A cromatografia é uma técnica que tem se mostrado importante para análise de materiais com as mais variadas estruturas e propriedades físicas.

A cromatografia pode ser dividida em diferentes tipos, sendo as mais comuns a gasosa e a líquida. Na cromatografia líquida a fase estacionária é constituída de partículas sólidas empacotadas em uma coluna, a qual é atravessada pela fase móvel. A retenção dos compostos em uma mistura pode ocorrer por: forças de dispersão de London ou forças de Van der Waals; interações de dipolo induzido; ligações de hidrogênio; interações dielétricas; interações eletrostáticas e coulombianas. O tipo de interação irá influenciar no grau de separação dos solutos através da coluna cromatográfica.

Diferente da Cromatografia gasosa, a cromatografia a líquido não necessita que as amostras sejam voláteis, mas que sejam solúveis na fase móvel e haja uma possível interação com a fase estacionária.

Na Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) emprega-se uma coluna fechada, que pode realizar a separação de inúmeros compostos dependendo do nível de interação entre fase estacionária e móvel. Contudo um dos grandes inconvenientes na HPLC é a resistência que é realizada sobre a fase móvel, gerando pressões altas, dependendo da análise. Vários tipos de detectores podem ser utilizados destacando-se o Ultravioleta. Na Figura 11 é mostrado o cromatógrafo utilizado para realização das análises ao longo deste trabalho.

Através da cromatografia a líquido analisam-se classes de compostos como: proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, corantes, polissacarídeos, pigmentos de plantas, compostos iônicos, lipídeos polares, explosivos, polímeros sintéticos, surfactantes, farmacêuticos,

metabólicos de plantas, complexos de metais pesados. Todos os produtos de origem vegetal, animal e mineral, desde que solúveis na fase móvel e que tenha interação com a fase estacionária adequada (CIOLA, 1998).

Várias são as limitações e vantagens presentes no uso da HPLC como instrumento de análise. Dentre as limitações pode-se destacar: falta de detector universal sensível a vários componentes presentes em amostras e de concentração menor, exige-se experiência no manuseio, instrumentação de alto custo, dentre outras. Quanto às vantagens, destacam-se: menor tempo de análise se comparada a cromatografia gasosa, automação, possui boa resolução em vários casos.



**Figura 11:** Cromatógrafo utilizado no trabalho.

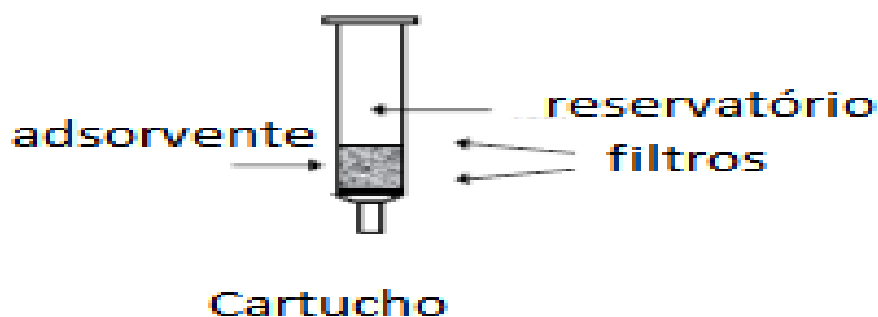
### **2.6.2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)**

Diversas são as técnicas de preparo de uma amostra que podem ser utilizadas visando extrair o analito presente em uma matriz. Na maioria das vezes, a matriz é complexa ou o analito está presente em concentração baixa necessitando de uma ou mais técnicas para sua extração. Dentre as diversas técnicas de preparo de amostras destacam-se a extração líquido-líquido, extração em membrana, precipitação proteica, extração por fluido supercrítico, extração em fase sólida, dentre outras (ZANELLA *et al.*, 2013).

A extração em fase sólida (sigla em inglês: SPE) é uma das técnicas mais utilizadas, sendo empregada para extração, concentração, limpeza de amostras complexas visando a remoção dos interferentes, mudança da matriz do analito, preparo de amostras para análises envolvendo HPLC, GC, TLC, assim como espectroscopia UV e IR (CAMEL, 2003). Esta técnica foi introduzida em 1976, sendo utilizada para análise de diferentes substâncias, tais como pesticidas, fármacos,

alimentos, matrizes ambientais, drogas, amostras biológicas e naturais, dentre outras (MOHR *et al.*, 2012). Dependendo da fase sólida utilizada ela pode ser classificada em modo reverso, normal e troca iônica.

Na Extração em fase sólida, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, após passarem por um cartucho contendo adsorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então, outro solvente é usado para extrair os analitos de interesse (CAMEL, 2003) (Figura 12).



**Figura 12:** Cartucho para SPE.

Diversas são as vantagens da extração em fase sólida se comparada a outras técnicas mais clássicas. Dentre as vantagens destaca-se a sensibilidade, praticidade, menor quantidade de solvente empregado, variedade de fases estacionárias disponíveis as quais podem ser utilizadas de acordo com as características do analito, automatização do processo, taxas de recuperação elevadas, dentre outras. Contudo, algumas desvantagens são observadas, tais como: maior custo e tempo, perda de material nos cartuchos devido a retenção por forte interação e utilização de solventes tóxicos no processo de dessorção do analito (BARBOSA, 2012; PIMENTEL, 2007).

A extração em fase sólida é realizada em quatro etapas fundamentais: 1) condicionamento do cartucho; 2) retenção do analito; 3) limpeza para retirada de interferentes e 4) eluição (Figura 13). Para que ocorra a retenção do analito é necessário que a técnica utilizada propicie mecanismos de retenção através dos diferentes tipos de interação.



**Figura 13:** Etapas da Extração em Fase Sólida.

## 2.7. TRATAMENTOS APLICADOS NA REMOÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM SISTEMAS AQUOSOS

Devido a necessidade de remoção destes compostos poluentes, vários estudos tem sido realizados na tentativa de encontrar um tratamento adequado. Para tanto, vários fatores devem ser levados em consideração como subprodutos formados, variação de condições, quantidade de substância presente, dentre outros fatores.

De acordo com Nogueira (2003), os processos oxidativos, tais como ozonização, vêm ganhando atenção no tratamento de efluentes industriais e domésticos. Outros tratamentos também foram investigados na remoção de desreguladores endócrinos em sistemas aquosos, como, filtração em carvão ativado, processos com membranas de nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR), cloração, entre outros. Além disso, o estudo de bioadsorventes tem sido outra possibilidade de remoção destes compostos em meio aquoso. Sendo assim, este trabalho realiza o estudo da capacidade dos adsorventes casca de banana e folha de *Typha Angustifolia L.* na remoção dos compostos sulfametoxazol,  $17\alpha$ - etiniestradiol e estrona presentes em matrizes aquosas.

## 2.8. CARACATERÍSTICAS DOS ADSORVENTES

### 2.8.1. CASCA DE BANANA MARMELO

A banana (Figura 14) é uma fruta cultivada no Brasil por pequenos, médios e grandes

agricultores. O país é o terceiro maior produtor da fruta com cerca de 7,5 milhões de toneladas por ano (MANSUR; LOBATO, 2013). Apesar de ser consumida em larga escala, possuir muitos nutrientes tais como Vitaminas A e C, Potássio, Fósforo, dentre outros.

As cascas de banana quando descartadas representam uma quantidade elevada de resíduos agroindustriais que na maioria das vezes são descartados no lixo comum não tendo utilidade alguma.

A Banana Marmelo, utilizada neste estudo, é de origem asiática, atua como auxiliadora em casos de depressão e estresse, sendo consumida geralmente frita.

Observa-se que nos últimos anos tem se intensificado o uso da casca de banana como um excelente adsorvente na remoção de compostos orgânicos e metais presentes em efluentes contaminados, uma vez que a casca de banana possui em sua estrutura a presença de substâncias como ácidos orgânicos pequenos, proteínas, lignina, dentre outros (JESUS *et al.*, 2005; KAUFMANN *et al.*, 2002). Tal utilização, segundo Goulart *et al.* (2011), se deve ao fato da mesma possuir em sua constituição materiais lignocelulósicos (polares e higroscópicos).



**Figura 14:** Banana Marmelo

### **2.8.2. FOLHA DA *TYPHA ANGUSTIFOLIA L.***

A *Typha Angustifolia L.* (Figura 15) é uma planta originária da América do Sul, possui folhas que podem alcançar em torno de 3 metros de altura, é muito utilizada por agricultores e ribeirinhos na confecção de peças artesanais. As espécies do gênero *Typha*, da família Typhaceae, são provavelmente as plantas de ambiente aquático mais 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 (DEMIREZEN; AKSOY, 2004).

Recebem nomes diversos no Brasil como “Taboa”, erva-de-esteira, pau-de-lagoa, dentre outros. São três as espécies do gênero *Typha*, a *T. lalifolia*, *T. angustifolia* e *T. domingensis*. Existem inúmeros estudos que comprovam a utilização de plantas desse gênero no tratamento de esgoto ou rejeitos industriais (MELO, 2003). Sawaitayothin e Polprasert (2007), observaram que *Typha angustifolia* é capaz de promover 99,7% de remoção de cádmio de lixiviados de aterro sanitário.

Vários trabalhos, tais como os de Demirezen e Aksoy (2004), Oliveira e Petacci (2009) e Almeida *et al.* (2007), tem sido desenvolvidos com a utilização da *Typha Angustifolia L.* como adsorvente de metais pesados e compostos orgânicos presentes em água. Isto se deve ao fato da mesma possuir uma estrutura porosa e espessa, similar a uma esponja (DEMIREZEN; AKSOY, 2004). Estudos demonstram que a taboa tem se mostrado um excelente adsorvente na purificação de esgoto doméstico (ALMEIDA *et al.*, 2007).



Extraído de: <http://robinsyard.blogspot.com.br/2012/10/typha-angustifolia.html>

**Figura 15:** Folhas da *Typha angustifolia L.*

## 2.9. ADSORÇÃO

Um dos primeiros materiais utilizados para adsorção foi o carvão na segunda metade de século XVIII. Neste período observou-se a capacidade do carvão em reter gases em sua superfície (GUERASIMOV *et al.*, 1977). Segundo Gregg e Sing (1967), a adsorção é um fenômeno de enriquecimento em que um ou mais componentes interagem com a região interfacial devido a um não balanceamento de forças.

A adsorção é um processo em que moléculas no estado gasoso ou líquido são colocadas em contato com um composto sólido na tentativa de promover interações e reter uma ou mais espécies (XU *et al.*, 2002). As substâncias que se acumulam ou são adsorvidas na interface sólido/líquido de um material são denominadas adsorvato, enquanto o material sólido que exerce a atração é o adsorvente.

A adsorção pode ser química ou física: na adsorção química ocorre a troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, sendo um processo irreversível, formando uma única camada sobre a superfície sólida. Na adsorção física ocorre interações fracas do tipo forças de Van der Waals, formando mais de uma camada sobre o sólido, sendo um processo reversível (KIMURA *et al.*, 1999).

Vários são os fatores que interferem na adsorção, tais como temperatura, concentração do soluto na fase fluida, distribuição da energia superficial e a área superficial do sólido podem influenciar na quantidade de soluto adsorvido em determinada massa de adsorvente (WEBB; ORR, 1997).

Segundo Teixeira *et al.* (2001), na adsorção química ocorre interação por forças eletrostáticas e ligações covalentes, formação apenas de monocamadas, é uma adsorção instantânea, alto calor de adsorção e o adsorvente é modificado na superfície, a adsorção cessa quando a superfície do adsorvente foi inteiramente recoberta. Na adsorção física ocorre interação por Forças de Van der Waals, formação de multicamadas, pode ser rápida ou lenta, baixo calor de adsorção e ocorre um processo de equilíbrio em que as moléculas continuam a se acumular na superfície até que se igualem as velocidades de reação nos dois sentidos (DI BERNARDO *et al.*, 2005).

Um fator a ser considerado é a polaridade do adsorvente, visto que adsorventes apolares ou hidrofóbicos interagem com substâncias menos polares e adsorventes polares ou hidrofílicos interagem com substância polares (ULSON *et al.*, 2003).

Devido a interação do sólido com o fluido, o que garante a adsorção, o tamanho dos poros do adsorvente é de fundamental importância, uma vez que permite a interação das moléculas de interesse com o interior do adsorvente (ULSON *et al.*, 2003).

Apesar dos inúmeros adsorventes sintéticos que são utilizados nos processos de adsorção de um analito presente na amostra, nos últimos anos inúmeros estudos vem sendo realizados com materiais denominados de adsorventes naturais.

Estes adsorventes naturais possuem como característica principal a capacidade de interagir com compostos orgânicos e inorgânicos retendo-os através de processos químicos ou físicos, pois

possuem em sua superfície grupos funcionais que lhe confere maior capacidade adsorptiva (MADRID *et al.*, 1998).

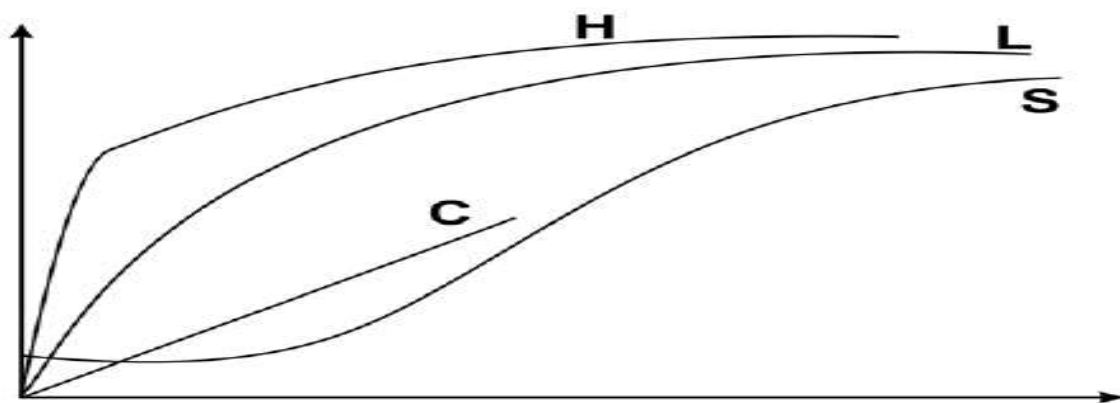
Os adsorventes naturais podem ser divididos em: biosorventes, adsorventes minerais e adsorventes lignocelulósicos e húmicos.

## 2.10. TERMODINAMICA DE ADSORÇÃO (ISOTERMAS DE ADSORÇÃO)

Isotermas de adsorção são modelos matemáticos que expressam através de gráficos a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente em função da concentração do adsorvato em solução quando se alcança o equilíbrio da adsorção (TAN *et al.*, 2007).

Para o estudo das isotermas alguns fatores devem ser levados em consideração, tais como temperatura, pH da solução, extensão da adsorção (mono ou multicamadas), faixa de concentração do adsorvato (KYARIAKOPOULOS *et al.*, 2005).

As isotermas descrevem o comportamento termodinâmico durante o processo de adsorção. Diversas são as formas das isotermas de adsorção (Figura 16), destacando-se as quatro principais: isotermas do tipo L (Langmuir), do tipo S (Spherical), do tipo C (Constant partition) e do tipo H (High affinity) (FALONE *et al.*, 2004).



**Figura 16:** Tipos de isotermas de adsorção.

Nas isotermas do tipo S, a adsorção aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta (adsorção cooperativa). Nas isotermas do tipo L os sítios ativos de adsorção diminuem sua disponibilidade quando a concentração da solução aumenta. A do tipo H ocorre quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Na do tipo C ocorre uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente.

Para determinação da isoterma que representa a relação adsorvato e adsorvente é necessário determinar valores de  $C_e$  (concentração de adsorvato após equilíbrio) e  $Q_e$  (quantidade adsorvida por determinada quantidade de adsorvente). Para isso a solução contendo concentrações variadas do composto em estudo é colocada em contato com determinada massa de adsorvente até que se alcance o equilíbrio. Posteriormente determina-se a concentração de adsorvato em solução ( $C_e$ ) e a quantidade de material adsorvido ( $Q_e$ ). As isotermas construídas após as análises determinam a relação de equilíbrio, assim como a intensidade da adsorção entre o adsorvato e o adsorvente em determinada temperatura. Dentre os modelos matemáticos mais utilizados para obtenção das isotermas mais utilizadas, destaca-se: Freundlich, Langmuir, Giles e Brunauer, Henry, Emmelt e Teller (BET) (ATKINS, 2002).

### 2.10.1. ISOTERMAS DE LANGMUIR

Foi desenvolvida com o intuito de descrever os processos envolvidos quando se analisa a dependência da adsorção de gases em superfícies sólidas em determinada temperatura. Representa a adsorção em monocamadas através de algumas considerações: (1) a adsorção é máxima quando o adsorvente é recoberto por uma camada monomolecular; (2) a adsorção é constante e independente da extensão de cobertura da superfície; (3) a adsorção ocorre em sítios específicos; (4) cada sítio adsorve apenas uma molécula; (4) todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva ( ALLEONI *et al.*, 1998).

A isoterma de Langmuir é exposta na equação (1):

$$Q_e = \frac{Q_{max} b C_f}{1 + b C_f} \quad (1)$$

Pela equação (1) é possível observar que:  $Q_e$  representa a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $Q_{max}$  é o parâmetro de Langmuir relativo a capacidade de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $b$  é a constante de Langmuir relativa a energia de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $C_f$  é a concentração da substância na solução quando em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Após linearização da equação pode-se determinar graficamente os valores de  $b$  e  $Q_{max}$  (2):

$$\frac{C_f}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} b} + \frac{C_f}{Q_{max}} \quad (2)$$

Ao realizar a representação gráfica de  $C_f/Q_e$  em função de  $C_f$  obtém-se uma função linear que permite através do coeficiente angular da reta calcular  $Q_{\max}$  (capacidade de adsorção máxima considerando a cobertura de uma monocamada) e através do coeficiente linear calcula-se a constante de adsorção  $b$ .

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional  $R_L$ , chamada parâmetro de equilíbrio. Seu valor corresponde ao grau de adsorção (RAO *et al.*, 2006) que é definida por (3):

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio mais alta da substância ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de Langmuir.

A Tabela 4 representa a relação entre o tipo de isoterma e o valor de  $R_L$  (RAO *et al.*, 2006).

**Tabela 4:** Valores de  $R_L$  e sua relação com as isotermas.

| Valores de $R_L$ | Tipo de Isoterma |
|------------------|------------------|
| $R_L > 1$        | Desfavoravel     |
| $R_L = 1$        | Linear           |
| $0 < R_L < 1$    | Favoravel        |
| $R_L = 0$        | Irreversivel     |

### 2.10.2. ISOTERMAS DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é a que melhor se aplica fenômenos de adsorção que ocorrem com formação de multicamadas na superfície do material adsorvente. É um modelo empírico aplicado a sistemas não ideais (FREUNDLICH, 1907).

O modelo matemático que representa a isoterma de Freundlich é apresentado na equação (4):

$$Q_e = K_f C_f^{1/n} \quad (4)$$

Onde  $n$  representa a eficiência do processo de adsorção (intensidade da adsorção) ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_f$  é um indicador da capacidade de adsorção do material ( $\text{L mg}^{-1}$ );  $Q_e$  representa a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_f$  é a concentração da substância na solução quando em equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Realizando a linearização da equação obtém-se (5):

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_f \quad (5)$$

A isoterma de Freundlich é obtida quando constrói-se a curva  $\log Q_e$  versus  $\log C_f$ . O valor de  $1/n$  corresponde ao coeficiente angular e o valor de  $\log K_f$  ao coeficiente linear. O valor de  $K_f$  indica a capacidade de adsorção do adsorvente (quanto maior o seu valor, maior a capacidade de adsorção). A relação entre  $K_f$  e adsorção são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Relação entre  $K_f$  e a capacidade de adsorção.

| Valores de $K_f$ | Adsorção |
|------------------|----------|
| 0-24             | Pequena  |
| 25-49            | Média    |
| 50-149           | Grande   |
| 150              | Elevada  |

Fonte: (ALLEONI *et al.*, 1998)

## 2.11. VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Visando o registro de novos produtos, assim como a garantia de que um novo método seja confiável é necessário realizar uma etapa importante de análise denominada de validação, que nada mais é do que a avaliação das diferentes condições e variáveis que tal método ou produto pode garantir a confiabilidade do mesmo.

Para tanto na maioria dos países existem órgãos reguladores que estabelecem diretrizes a serem adotadas. No Brasil duas agências regulam os processos de validação a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) com a Resolução ANVISA RE no 899, de 29/05/2003 que apresenta parâmetros que garantem confiabilidade durante a análise de fármacos em produtos de origem farmacêutica e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) com o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de março/2003 que visa garantir a confiabilidade durante a validação de métodos analíticos.

Dependendo do órgão regulador escolhido para a realização da validação de um método, diversos parâmetros devem ser seguidos para que se confirme a validação. Os principais são:

**Seletividade:** É a primeira etapa que deve ser realizada durante o desenvolvimento ou repetição de um método, visto que na seletividade objetiva-se verificar a presença de interferentes

na amostra, produtos de degradação, dentre outros, que ocasionam erros durante as demais etapas da análise. Caso a seletividade não seja garantida, as demais etapas da validação não estarão garantidas e o método não se torna confiável (ICH, 2005). A seletividade pode ser obtida de diferentes maneiras: através da adição de padrão; utilizando detectores modernos, tal como o espectrômetro de massas; ou pela coleta do analito de interesse e determinação por outras técnicas que consigam identificar o composto desejado (MORAES *et al.*, 2008).

**Limite de Detecção (LD):** Representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Pode ser determinado através da relação sinal-ruído, através de parâmetros da curva analítica assim como através do método visual (RIBANI *et al.*, 2004). O método mais utilizado é o que leva em consideração a relação sinal-ruído que considera uma relação sinal-ruído de 3:1 ou 2:1. Existindo outros métodos que levam em consideração o coeficiente angular da curva de calibração.

**Limite de Quantificação (LQ):** É a menor concentração de um analito que pode ser quantificada utilizando determinado equipamento (ANVISA, 2003; RIBANI *et al.*, 2004).. Os métodos de determinação são os mesmo utilizados para a determinação do LD. Contudo para o LQ a relação sinal-ruído dever ser 10:1. Ressalta-se que o LQ deve estar em consonância com a exatidão e a precisão, sendo que quanto menor for a concentração determinada para o LQ maior será a dificuldade em obter uma boa precisão devido a menor sensibilidade de alguns equipamentos (MOHR *et al.*, 2012; RIBANI *et al.*, 2004).

**Linearidade:** É determinada pela curva analítica, representando a relação entre a concentração do composto e o sinal fornecido pelo equipamento. Sendo assim, a curva analítica deve ter no mínimo cinco pontos excluindo o zero da curva (ICH, 2005). Para determinação da linearidade deve-se considerar os coeficientes de regressão a e b obtidos através da equação da reta de regressão linear da curva ( $y = ax+b$ ), assim como o coeficiente de correlação r, que quanto mais próximo de 1 indica menor dispersão dos pontos e menor incerteza da análise. O valor de r varia de acordo com o órgão regulador (CHUI *et al.*, 2001). A curva analítica pode ser construída a partir de vários métodos de quantificação sendo eles a padronização interna ou externa, adição de padrão e a superposição de matriz (FARIAS *et al.*, 2011; ICH, 2005).

**Sensibilidade:** Representa a capacidade que o método utilizado possui em distinguir duas concentrações próximas com um nível de confiança. É determinado pelo coeficiente angular da curva analítica (BRITO *et al.*, 2003).

**Exatidão:** É necessária para garantir que os resultados individuais de um ensaio estão de acordo com valores de referência. Para tanto, a exatidão deve ser considerada dentro de certos

limites, a um dado nível de confiança que são estabelecidos pela legislação ou diretrizes vigentes.

São diversos os processos que podem ser utilizados para avaliar a exatidão durante um método de análise: adição de padrão, materiais de referência certificados (CRM), comparação de métodos, ensaios de recuperação (RIBANI *et al.*, 2004; TRICHARD *et al.*, 2008). Segundo Ribani *et al.* (2004) uma das limitações da recuperação é a possibilidade do analito se encontrar em uma forma diferente na amostra propiciando uma melhor recuperação e obtenção de resultados diferentes daqueles obtidos com a utilização de padrões. Para que tal fato seja convertido é necessário que se considere os efeitos que a matriz exerce sobre o analito na amostra.

Para análise de resíduos considera-se uma recuperação entre 70 a 120% com precisão de até  $\pm 20\%$ . Amostras de maior complexidade podem ter recuperação de 50 a 120%, com precisão de até  $\pm 15\%$ .

**Precisão:** Representa a diferença, ou seja, a dispersão de resultados obtidos com análises independentes de uma mesma amostra quando comparados com amostras semelhantes ou padrões. Pode ser determinada através do coeficiente de variação (C.V.) ou desvio padrão relativo (D.P.R) (6):

$$\text{D.P.R (\%)} \text{ ou } \text{C.V. (\%)} = \frac{S}{X} \times 100 \quad (6)$$

Assim como na exatidão, na precisão também existe um nível de confiança aceito. Para análises de impurezas ou traços em amostras complexas aceita-se um C.V. de até 20% (BARBOZA *et al.*, 2010; RIBANI *et al.*, 2004). Durante a validação de métodos de análise, em relação a precisão três níveis são considerados: repetitividade, reprodutibilidade e precisão intermediária.

### 3.0. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

- ✓ Preparar e caracterizar a casca de banana e as folhas da *Typha Angustifolia L.* para aplicação como bioadsorvente na remoção de compostos orgânicos considerados contaminantes emergentes;
- ✓ Utilizar metodologia para identificação e quantificação de três substâncias (sulfametoxazol, etinilestradiol e estrona) em água utilizando sistema HPLC;

- ✓ Avaliar a remoção dos compostos em estudo utilizando os bioadsorventes estudados;
- ✓ Validar a metodologia estudada;
- ✓ Realizar a análise de matriz real através do procedimento proposto.

## **4.0. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **4.1. REAGENTES, AMOSTRAS E SOLUÇÕES**

As soluções utilizadas em todos os experimentos foram preparadas com reagentes de grau analítico, grau HPLC e água ultrapura.

As soluções de trabalho utilizadas para otimização do sistema foram preparadas a partir de diluições de solução estoque de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de cada composto estudado.

As cascas de banana utilizadas como adsorvente foram adquiridas em um comércio localizado no Bairro Santa Terezinha, na cidade de Catalão- Goiás e as folhas de *Typha angustifolia L.* foram retiradas nas margens do ribeirão Pirapitinga (perímetro urbano da cidade de Catalão – GO).

### **4.2. INSTRUMENTAÇÃO**

- ✓ Agitador magnético (Quimis)
- ✓ Balança Analítica (Bioscale)
- ✓ Difratorômetro de Raio-X (Shimadzu XRD 6000).
- ✓ Espectrômetro de Infravermelho (Modelo IR. Prestige – 21- Shimadzu, Japão).
- ✓ Liquidificador doméstico (Black & Decker do Brasil Ltda).
- ✓ Mesa agitadora (Nova ética, modelo 109)
- ✓ Peneiras granulométricas de 60 e 100 mesh (Bertel)
- ✓ pHmetro digital (Gehaka, modelo PG1800)
- ✓ Sistema purificador/deionizador de água (Gehaka)
- ✓ Cromatografo Líquido de Alta Eficiência (Modelo SPD-20 A, com detector UV).
- ✓ Padrão Sulfametoxazol, Estrona e  $17\alpha$ -etinilestradiol (Sigma-Aldrich, 99% pureza).
- ✓ Sistema de Filtração a vácuo (Millipore)
- ✓ Sistema de Filtração a vácuo (manifold) (Agilent Technologies)

### **4.3. ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS**

Para estabelecimento das condições necessárias, estudou-se fatores como fase móvel, fluxo da vazão da fase móvel, comprimento de onda, tempo de retenção dos compostos, entre outros necessários para uma análise adequada.

Para o estudo da melhor fase móvel testou-se os solventes ACN, MeOH e H<sub>2</sub>O, na tentativa de obter a mistura mais adequada para o processo de eluição.

Inicialmente, testou-se a mistura MeOH/ H<sub>2</sub>O (30:70 v/v), MeOH/ACN (30:70 v/v) e ACN/ H<sub>2</sub>O (30:70 v/v). Após obtenção da melhor mistura de solventes, analisou-se a proporção mais adequada de cada solvente presente na mistura.

Testou-se também o tipo de eluição: isocrática e por gradiente. Na eluição isocrática permaneceu-se com a mistura 1:1(v/v) de ACN/H<sub>2</sub>O; na eluição gradiente testou-se diferentes proporções dos solventes ACN/H<sub>2</sub>O a medida que a eluição ocorria.

Nos estudos referentes a vazão da fase móvel testou-se vazões de 0,4 mL min<sup>-1</sup> à 1,4 mL min<sup>-1</sup>.

As substâncias estudadas foram detectadas e quantificadas utilizando Cromatógrafo Líquido de Alta Performance (High Performance Liquid Chromatography- HPLC) equipado com uma coluna octadecil (C18) (250mm x 4,60 mm d.i., 5 µm) e um detector de absorção na região do UV.

### **4.4. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)**

Para realização dos estudos de Extração em Fase Sólida, utilizou-se cartucho de C18 contendo 0,5 g de adsorvente. Com intuito de obter melhores índices de recuperação, através de nove testes realizados em triplicada ( $n=3$ ), variou-se duas condições fundamentais: solvente de condicionamento e eluição da amostra utilizando sistema de extração à vácuo (manifold) (Figura 17). O cartucho foi condicionado utilizando diferentes misturas de solventes (Tabela 6) e na sequência, 25,00 mL de amostra foi transferida e eluída realizando, em seguida, a limpeza com H<sub>2</sub>O ou acetona, sendo o cartucho deixado para secar por 30 minutos a vácuo com posterior eluição dos compostos utilizando diferentes solventes (Tabela 6).

| Teste | Condicionamento  | Amostra              | Vazão     | Limpeza                                | Secagem           | Eluição   |
|-------|--|----------------------|-----------|--|-------------------|---|
| 1     | 5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O                            | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vacuo | 10 mL CAN   |
| 2     | 5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O                            | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL Acetona                           | 30 min á<br>vácuo | 5 mL MeOH / 5 mL ACN  |
| 3     | 5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O pH3                        | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vacuo | 3 mL MeOH / 3 mL H <sub>2</sub> O/<br>3 mL H <sub>2</sub> O pH3 |
| 4     | 6 mL MeOH/<br>4 mL H <sub>2</sub> O                            | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vácuo | 10 mL MeOH / DCM (30:60)  |
| 5     | 4 mL Acetona/<br>6 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O pH3       | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vacuo | 10 mL Acetona   |
| 6     | 5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O pH3                        | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vacuo | 5 mL ACN  |
| 7     | 5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O pH3                        | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vacuo | 10 mL ACN   |
| 8     | 5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O                            | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O/<br>3 mL Acetona | 30 min á<br>vacuo | 6 mL MeOH/4 mL H <sub>2</sub> O/ 5 mL<br>ACN                    |
| 9     | 5 mL Acetato de etila /<br>5 mL MeOH/<br>5 mL H <sub>2</sub> O | 1 mg.L <sup>-1</sup> | 5 mL/ min | 5 mL H <sub>2</sub> O                  | 30 min á<br>vácuo | 5 mL MeOH/ 5 mL Acetato de<br>etila                             |

Após a eluição evaporou-se o solvente e os compostos foram reconstituídos em acetonitrila e transferidos para balão volumétrico de 25,0 mL. A solução foi transferida para um frasco de vidro (*vial*) e 20  $\mu$ L desta solução foi analisada no sistema cromatográfico. Após o processo de extração, cada cartucho foi limpo com 10,0 mL do respectivo solvente de eluição, para reutilização.



**Figura 17:** Sistema de extração a vácuo (manifold).

#### 4.5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

As figuras de mérito avaliadas foram: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade, seletividade, precisão e exatidão.

Para o estudo de linearidade construiu-se curvas analíticas para cada composto em estudo, sendo as mesmas analisadas em três dias diferentes realizando-se triplicata de cada ponto ( $n=3$ ).

Para o estudo de seletividade 25,0 mL de amostras de água sem adição dos compostos em estudo foram agitadas com os adsorventes casca de banana e folhas de *Typha angustifolia* submetidas ao processo de SPE, analisando nos cromatogramas a presença de possíveis interferentes liberados pelo material adsorvente durante o processo de adsorção. Além disso, construiu-se, em triplicatas, curvas analíticas através da fortificação de amostras de água com os mesmos pontos da curva preparada com padrão analítico. Estas curvas foram submetidas a extração em fase sólida.

A exatidão do método foi determinada através da recuperação. Para tanto adicionou-se quantidade conhecida de cada composto à amostra, realizou o procedimento de Extração em Fase Sólida com posterior análise em sistema HPLC. Em seguida comparou-se os valores obtidos com

padrões preparados em amostras de água desionizada que também sofreram extração em fase sólida para calcular valores de recuperação. A precisão foi determinada através dos valores de C.V. por ensaios intradia (repetibilidade) e interdia (precisão intermediária) através da injeção das soluções de concentrações definidas.

A precisão e a exatidão foram, então, avaliadas em quatro níveis conhecidos de concentração (Tabela 7): o valor de LQ, o valor em estudo para adsorção, a concentração referente ao meio da curva analítica e o último ponto. As análises foram realizadas em triplicata ( $n=3$ ) e em dois dias distintos, com intervalo de uma semana entre eles.

**Tabela 7:** Níveis de concentração para estudo de exatidão e precisão.

| Níveis de concentração                                     | Compostos |      |      |
|--|-----------|------|------|
|  | SMX       | EE2  | E1   |
| LQ (mg g <sup>-1</sup> )                                   | 0,05      | 0,05 | 0,05 |
| Concentração para estudo de adsorção (mg g <sup>-1</sup> ) | 1,0       | 1,0  | 1,0  |
| Meio da curva (mg g <sup>-1</sup> )                        | 4,0       | 2,0  | 8,0  |
| Último ponto (mg g <sup>-1</sup> )                         | 10,0      | 4,0  | 12,0 |

A exatidão foi avaliada através dos estudos de recuperação, definido (7) como:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1}{C_2} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde:  $C_1$  é a concentração de cada substância (SMX, E1 e EE2) na amostra fortificada, após o procedimento SPE;

$C_2$  é a concentração de cada substância (SMX, E1 e EE2) na solução padrão preparada em extrato.

O limite de detecção (LD) foi determinado visualmente a partir de ensaios com amostras branco da matriz fortificadas com os compostos em concentrações decrescentes a partir de 0,05 mgL<sup>-1</sup> e foi estabelecido como sendo a menor concentração de cada composto que forneceu uma resposta três vezes superior a qualquer interferência de compostos endógenos advindos do material adsorvente presentes na amostra branco no tempo de retenção de cada composto (razão sinal/ruído  $\geq 3$ ).

Para o estabelecimento do limite de quantificação (LQ) também foram realizados ensaios com amostras branco da matriz fortificadas com a mistura dos compostos em concentrações

decrecentes a partir de  $0,1 \text{ mgL}^{-1}$  e o valor para LQ foi estabelecido como sendo a menor concentração que forneceu resposta, no mínimo, cinco vezes superior a qualquer interferência da amostra branco no tempo de retenção analito e que, ao ser fortificada na matriz e submetida ao procedimento de extração SPE, forneceu recuperações entre 70 e 120%, com coeficiente de variação (CV) menor ou igual a 20% (ANVISA, 2003; MOHR *et al.*, 2012; RIBANI *et al.*, 2004). O valor encontrado par o LQ foi incluído como o menor ponto da curva de calibração.

#### 4.6. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

As cascas de banana e folhas da *Typha Angustifolia L.* foram lavadas com água destilada e secas em estufa a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24h. Em seguida foram trituradas e, com auxílio de um agitador de peneiras, separadas nas granulometrias de 60 e 100 mesh (Figura 18).

Cerca de 10 g das cascas de banana e folhas dos adsorventes, nas granulometrias estudadas, foram agitadas por 60 min com 250 mL de água deionizada, depois filtrada e secas em estufa a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24h, este material foi denominado como “in natura”. O mesmo procedimento foi realizado substituindo a água deionizada por hidróxido de sódio ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ácido clorídrico ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o material final denominado de casca de banana de e folhas de *Typha Angustifolia L.* tratada com NaOH e HCl, respectivamente.



**Figura 18:** Adsorventes casca de banana (esquerda) e Taboa (direita) triturados.

#### 4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As cascas de banana e as folhas de *Typha angustifolia L.* in natura foram caracterizadas pela espectroscopia na região do infravermelho, difratometria de raio X e determinação do ponto de carga zero.

#### **4.7.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO**

É uma das técnicas utilizadas para identificação de praticamente todos os tipos de moléculas orgânicas contendo ligações covalentes, através das bandas características de cada composto (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Sendo assim é uma técnica válida para caracterizar os adsorventes estudados uma vez que objetiva-se determinar os grupos funcionais presentes na superfície dos mesmos na tentativa de compreender a interação existente entre os compostos e o adsorvente.

Um espectro de absorção na região do infravermelho, mesmo de compostos mais simples, normalmente apresenta um conjunto grande de bandas estreitas. Na região do infravermelho de comprimentos de onda mais curtos (de 2,5 a 8,5  $\mu\text{m}$ ) encontram-se as bandas de absorção úteis para a identificação de grupos funcionais. A investigação dessa região do espectro fornece informação considerável sobre a estrutura geral da molécula sob investigação.

Devido as deformações rotacionais e vibracionais das moléculas é possível identificar diferentes ligações químicas entre os átomos através a espectroscopia na região do infravermelho, visto que de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos ocorre uma absorção de energia em determinada frequência de ressonância.

De acordo com Holler *et al.* (2009), os espectrômetros com transformada de Fourier – FTIR (do inglês, *Fourier transform infrared*) possibilita que todos os comprimentos de onda sejam detectados e medidos simultaneamente, além de diminuir os ruídos durante as análises e exigir uma pequena quantidade da amostra. Sendo assim determinou-se os grupos funcionais presentes nos adsorventes através de caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

#### **4.7.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)**

A difração de raios X é a técnica de caracterização mais adequada para determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Os átomos, na maior parte dos sólidos (cristais), se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (ALBERS *et al.*, 2002). Os Raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada, sendo que a difratometria de raios X segue a lei de Bragg.

De acordo com Albers *et al.* (2002), uma das grandes vantagens relacionadas as análises por difração de Raio x se deve ao fato de ser possível realizar a análise de materiais compostos por uma mistura de fases cristalinas e amorfas, situação presente em muitos adsorventes.

#### 4.7.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ) DOS ADSORVENTES

A determinação do ponto de carga zero foi realizada a partir do método proposto por Regalbuto e Robles (2004) em que 50 mg de cada adsorvente in natura e tratado em meio ácido e básico foram misturados a 50 mL de água destilada sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12), após 24 horas de repouso determinou-se novamente o pH. Construiu-se o gráfico de pH final versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponde a faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja a superfície comporta-se como um tampão.

Os valores de pH das águas destiladas foram ajustados a partir de diluições de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.8. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH E ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os compostos em estudo, principalmente o SMX, encontram-se em estruturas diferenciadas dependendo do pH da solução. Então optou-se por estudar qual a influência do pH das soluções no processo de adsorção.

Para os ensaios de adsorção 1,0 g de cada adsorvente e 25,00 mL da amostra de água fortificada com os compostos, na concentração de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL e submetidos à agitação, utilizando-se uma mesa agitadora a 150 rpm, durante 60 minutos. A seguir a solução foi filtrada e submetida à extração em fase sólida (SPE) e sua concentração determinada por HPLC. Todos os ensaios foram realizados em triplicata ( $n = 3$ ) e à temperatura ambiente ( $T_{amb} = 23$  °C).

Os ensaios de adsorção com variação de pH foram realizados com 1,0 g de cada adsorvente (casca de banana e *Typha angustifolia L.*) e 25,00 mL de amostra de água desionizada fortificada com solução contendo 1 mgL<sup>-1</sup> de cada composto em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e em pH natural da mistura dos compostos, pH= 5,25). Cada solução após agitação por 60 minutos em mesa agitadora a 150 rpm foi filtrada e submetida à extração em fase sólida (SPE) e sua concentração determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Todos os ensaios

foram realizados em triplicata ( $n = 3$ ).

#### 4.9. ESTUDOS DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para o desenvolvimento ou melhoria de métodos analíticos procura-se estudar a influência das variáveis que podem ter efeito significativo para obtenção dos melhores resultados. Para tanto existem vários métodos de otimização de variáveis: univariada, multivariada, fracionária, dentre outras.

Na realização deste trabalho optou-se pelo estudo do método de otimização multivariado em que estudou-se as variáveis massa de adsorvente (g), tempo de contato (min) e granulometria (mesh). Para avaliar a influência dos fatores e suas interações no processo de adsorção realizou-se um planejamento  $2^3$ . Os níveis selecionados e seus valores codificados (+) e (-) estão apresentados na Tabela 8, sendo realizados em triplicata ( $n=3$ ).

**Tabela 8:** Planejamento fatorial  $2^3$  utilizado no desenvolvimento do trabalho.

| Massa do Adsorvente (g) | Granulometria do adsorvente (mesh) | Tempo de contato (min) |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 0,250 (-)               | 60 (-)                             | 30 (-)                 |
| 0,500 (+)               | 60 (-)                             | 30 (-)                 |
| 0,250 (-)               | 100 (+)                            | 30 (-)                 |
| 0,500 (+)               | 100 (+)                            | 30 (-)                 |
| 0,250 (-)               | 60 (-)                             | 60 (+)                 |
| 0,500 (+)               | 60 (-)                             | 60 (+)                 |
| 0,250 (-)               | 100 (+)                            | 60 (+)                 |
| 0,500 (+)               | 100 (+)                            | 60 (+)                 |
| 0,375 (0)               | 80 (0)                             | 45 (0)                 |
| 0,375 (0)               | 80 (0)                             | 45 (0)                 |

#### 4.10. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Com o intuito de determinar a capacidade máxima adsorptiva dos bioadsorventes em relação aos compostos em estudo construiu-se isotermas de adsorção aplicadas ao modelo de Langmuir e Freundlich. Após o estudo das variáveis de adsorção e observando a influência do tempo e da massa no processo de adsorção e em posse do melhor resultado para cada variável

com cada adsorvente utilizou-se a massa e o tempo otimizados para realização dos experimentos necessários para obtenção das isotermas.

Preparou-se 25,00 mL da mistura de SMX, EE2 e E1 em ordem crescente de concentração, colocou-se as soluções para agitar com a massa otimizada, em tempo otimizado utilizando planejamento fatorial. A seguir cada solução foi filtrada e submetida à extração em fase sólida (SPE) e sua concentração determinada por HPLC. Determinou-se o valor de  $C_f$  utilizando as condições anteriormente otimizadas em sistema HPLC.

Com a obtenção dos resultados construiu-se as isotermas de adsorção lançando-se no eixo da abcissa a concentração do composto em solução após agitação ( $C_f$ ) e no eixo da ordenada a quantidade de substância adsorvida por grama de adsorvente ( $Q_e$ ).

#### **4.11. ANALISE DE MATRIZ REAL**

Com o intuito de observar a aplicação do método em matriz real realizou-se a coleta em três dias diferentes de 500 mL de água por dia, sendo a água coletada destinada ao abastecimento público. De cada amostra de água coletou-se seis alíquotas com volumes de 25,00 mL realizando dois procedimentos: o primeiro consistia em avaliar a concentração dos compostos em água, através de quantificação (três amostras) e o segundo consistia em verificar a porcentagem de remoção destes compostos em matriz real (três amostras).

As amostras coletadas foram divididas em duas partes: em uma parte realizou-se a Extração em Fase Sólida e, posteriormente o eluente foi fortificado na concentração  $1\text{ mg. L}^{-1}$  para que pudesse ser realizada a quantificação em sistema HPLC. Na segunda parte da amostra, a mesma foi colocada em contato com o adsorvente, realizou-se agitação, filtração, extração em fase sólida e o eluente foi fortificado com os compostos na concentração de  $1\text{ mg. L}^{-1}$ . Todos os ensaios foram realizados em triplicata ( $n=3$ ).

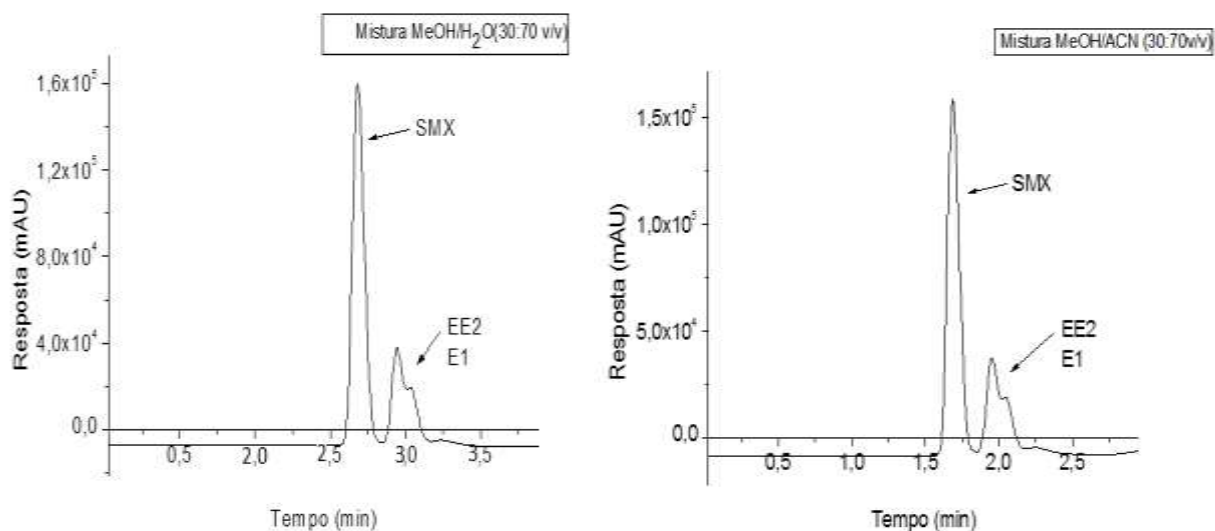
### **5.0. RESULTADO E DISCUSSÃO**

#### **5.1. OTIMIZAÇÃO EM HPLC**

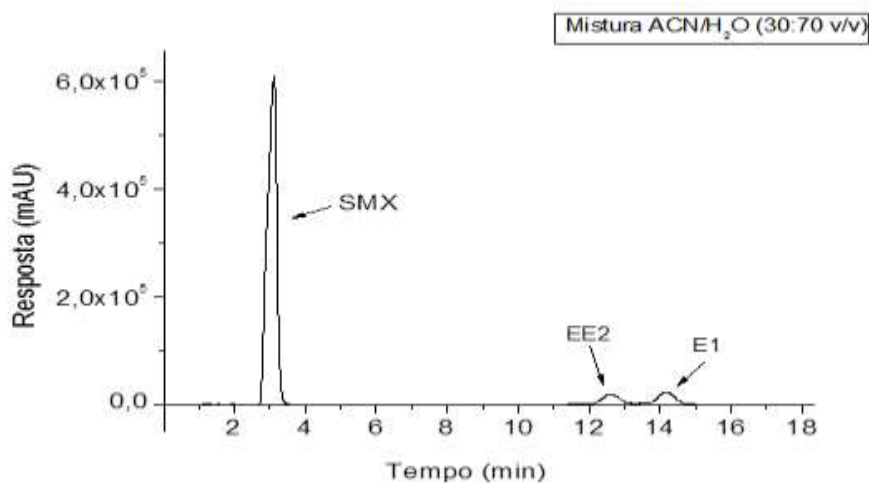
A otimização é fundamental para garantir uma boa separação das substâncias de interesse e permitir confiança durante as análises e resultados obtidos. Para tanto realizou-se vários testes

afim de conseguir uma separação adequada e um bom tempo de análise.

Inicialmente testou-se os solventes de eluição para os compostos SMX, EE2 e E1, os quais são metanol (MeOH), acetonitrila (ACN) e água (H<sub>2</sub>O), com o intuito de obter a melhor mistura destes solventes e a proporção de cada levando em consideração o comportamento de cada composto durante a eluição (Figura 19 e 20).



**Figura 19:** Cromatogramas de testes de eluição utilizando mistura MeOH/H<sub>2</sub>O (30:70 v/v) (a) e MeOH/ACN (30:70 v/v) (b).



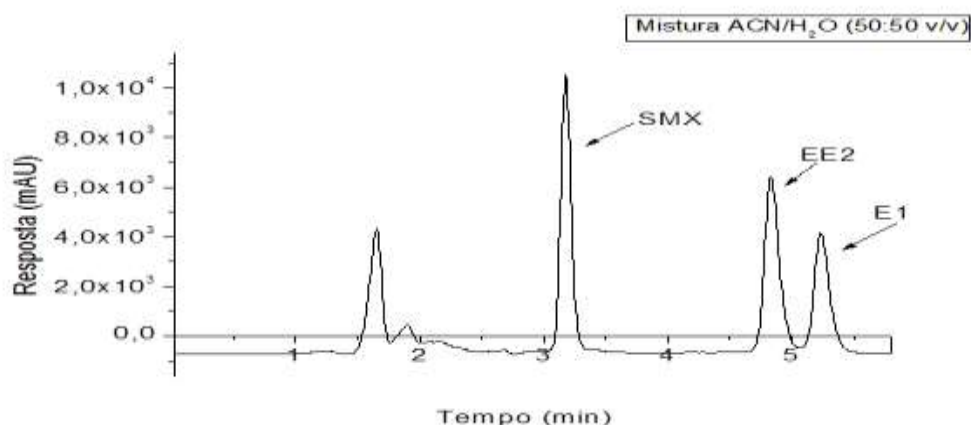
**Figura 20:** Cromatograma de testes de eluição utilizando mistura ACN/H<sub>2</sub>O (30:70 v/v)

Através da Figura 20 verificou-se que a mistura ACN/H<sub>2</sub>O era a que melhor se adequava para separar os compostos em estudo. Em seguida verificou-se qual seria a melhor proporção da mistura dos solventes ACN/H<sub>2</sub>O através de testes com diferentes proporções (Tabela 9).

**Tabela 9:** Proporção da mistura ACN/H<sub>2</sub>O durante os testes de eluição.

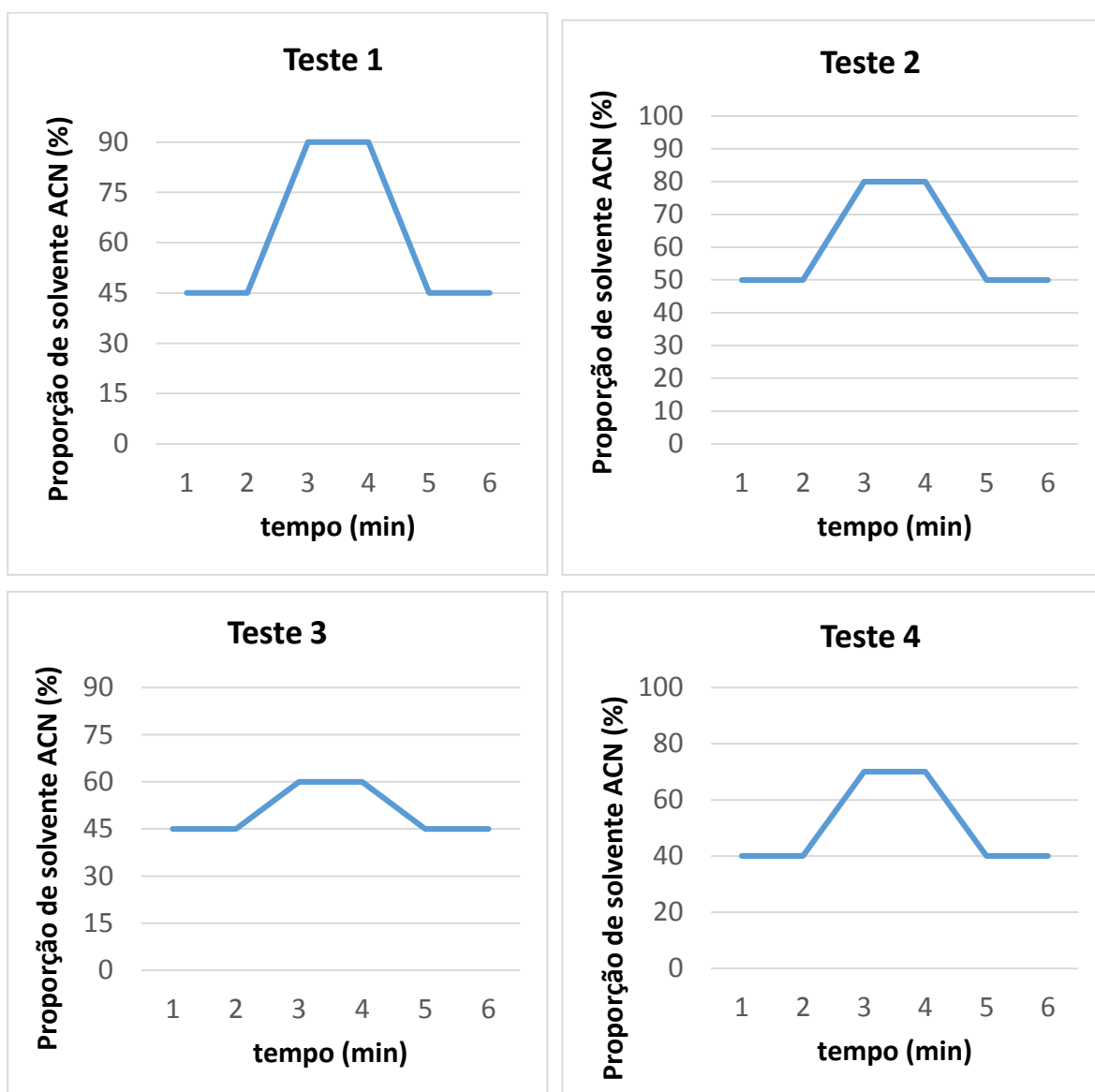
| Acetonitrila | Água |
|--------------|------|
| 30           | 70   |
| 40           | 60   |
| 45           | 55   |
| 50           | 50   |
| 60           | 40   |
| 65           | 35   |
| 70           | 30   |

Após os testes verificou-se que a proporção 50/50 (v/v) ACN/H<sub>2</sub>O (Figura 21) propiciava picos estreitos e em menor tempo de retenção se comparado com as outras análises. Apesar do menor tempo de retenção os compostos eram eluidos em conjunto com o pico do solvente. Em outras proporções os picos mostravam-se alargados com tempo de retenção extremamente elevado, tornando as análises demoradas.



**Figura 21:** Cromatograma de teste de eluição otimizado utilizando mistura ACN/H<sub>2</sub>O (50:50 v/v) (C = 3,0 mg L<sup>-1</sup>, vazão = 1 mL min<sup>-1</sup>).

Além do estudo das proporções entre os solventes, testou-se também a vazão da mistura dos solventes (0,5 mL min<sup>-1</sup> à 1 mL min<sup>-1</sup>) sendo que a melhor vazão de acordo com a proporção da mistura escolhida foi de 1 mL min<sup>-1</sup>. Em vazões menores os picos mostravam-se alargados, assim como havia um aumento no tempo de retenção dos compostos. Algumas proporções são apresentadas na Figura 22.



**Figura 22:** Gráficos de testes de eluição gradiente utilizando mistura ACN/H<sub>2</sub>O em diferentes proporções gerando Teste 1, Teste 2, Teste 3, Teste 4.

Ao final conclui-se que a mistura ACN/H<sub>2</sub>O com eluição isocrática gerava menor pressão na coluna se comparada a mistura MeOH/H<sub>2</sub>O ou MeOH/ACN, assim como boa separação e resolução dos picos cromatográficos.

A ordem de eluição dos compostos de acordo com a otimização proposta em sistema HPLC foi a seguinte: sulfametoxazol, 17 $\alpha$ - etinilestradiol e estrona conforme ilustra a Figura 21.

As condições cromatográficas otimizadas para determinação do sulfametoxazol, etinilestradiol e estrona nas amostras de água estão descritas na Tabela 10.

**Tabela 10:** Condições cromatográficas usadas na quantificação dos compostos SMX, EE2 e E1 em matriz aquosa.

| <i>CARACTERÍSTICA</i>                    | <i>DESCRIÇÃO DAS CONDIÇÕES</i>   |
|--|----------------------------------|
| <i>COLUNA</i>                            | ODS (4,6 x 250 mm, 5 µm)         |
| <i>FLUXO DA FASE MÓVEL</i>               | 1,0 mL min <sup>-1</sup>         |
| <i>VOLUME DE INJEÇÃO</i>                 | 20,0 µL                          |
| <i>COMPRIMENTO DE ONDA PARA DETECÇÃO</i> | 212 nm                           |
| <i>FASE MÓVEL</i>                        | ACN/H <sub>2</sub> O (50:50 v/v) |
| <i>TIPO DE ELUIÇÃO</i>                   | <i>ISOCRÁTICA</i>                |

## 5.2. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

Para avaliar a eficiência da Extração em Fase Sólida, realizou-se os cálculos de recuperação o qual foi estimado pela análise de amostras de água desionizada fortificadas com a concentração de 1,0 mgL<sup>-1</sup> da mistura dos compostos de interesse. Os resultados obtidos com os testes de recuperação são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Valores de recuperação dos compostos SMX, EE2 e E1 obtidos com os testes de SPE ( $n=3$ ).

| <b>Testes</b> | <b>Recuperação (%)</b> |            |            |
|---------------|------------------------|------------|------------|
|               | <b>SMX</b>             | <b>E1</b>  | <b>EE2</b> |
| <b>1</b>      | 40,5 ± 0,1             | 53,4 ± 2,7 | 52,7 ± 1,6 |
| <b>2</b>      | 1,1 ± 1,6              | 5,1 ± 05   | 6,0 ± 3,4  |
| <b>3</b>      | 82,6 ± 0,9             | 82,1 ± 1,2 | 81,0 ± 2,4 |
| <b>4</b>      | 74,3 ± 2,4             | 85,9 ± 0,6 | 83,3 ± 0,2 |
| <b>5</b>      | 69,2 ± 1,3             | 72,1 ± 2,9 | 71,0 ± 1,5 |
| <b>6</b>      | 67,7 ± 3,5             | 70,7 ± 1,5 | 68,5 ± 0,9 |
| <b>7</b>      | 80,2 ± 0,8             | 93,9 ± 0,7 | 90,7 ± 1,3 |
| <b>8</b>      | 1,5 ± 1,5              | 4,5 ± 2,5  | 1,6 ± 1,8  |
| <b>9</b>      | 11,9 ± 2,4             | 14,6 ± 1,5 | 28,7 ± 0,7 |

O intervalo aceitável de recuperação para análise de compostos considerados resíduos está entre 70 e 120 % segundo a ANVISA (2003), com precisão de até 20%, sendo assim verificou-se

a eficiência da Extração em Fase Sólida através dos cálculos de recuperação.

Através da Tabela 11 observa-se que o melhor teste de recuperação foi o de número 7 com recuperações superiores a 80% para os três compostos em estudo. Isso se deve a utilização de água acidificada no condicionamento propiciando modificações nos grupos funcionais do material presente no cartucho utilizado no cartucho e conseqüentemente maior interação entre o adsorvente e as substâncias, uma vez que se comparado ao teste 1 que utiliza o mesmo solvente de eluição e na mesma proporção não observa-se uma recuperação que esteja dentro do que é estabelecido (70 a 120%). Sendo assim, utilizou-se as condições otimizadas no teste 7 para a realização das análises por SPE.

### 5.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação foi realizada seguindo os critérios propostos pela resolução da ANVISA n° 899, de 29/5/2003 e pela ICH (*International Conference on Harmonization*) de 2005. Optou-se por seguir alguns parâmetros da ICH, visto que a mesma visa a validação de aplicações farmacêuticas.

Para validação realizou-se estudos de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão, precisão, seletividade, linearidade. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados através do método sinal-ruído, em que considerou-se para o LD a relação sinal-ruído 3:1 para todos os compostos e para o LQ a relação 10:1 para o SMX e 5:1 para o EE2 e o E1. Os valores de LD e LQ são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Valores de LD e LQ para o método proposto.

| <b>Figura de Mérito</b> | <b>SMX (mg L<sup>-1</sup>)</b> | <b>EE2 (mg L<sup>-1</sup>)</b> | <b>E1 (mg L<sup>-1</sup>)</b> |
|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| <b>LD</b>               | 0,02                           | 0,03                           | 0,03                          |
| <b>LQ</b>               | 0,05                           | 0,05                           | 0,05                          |

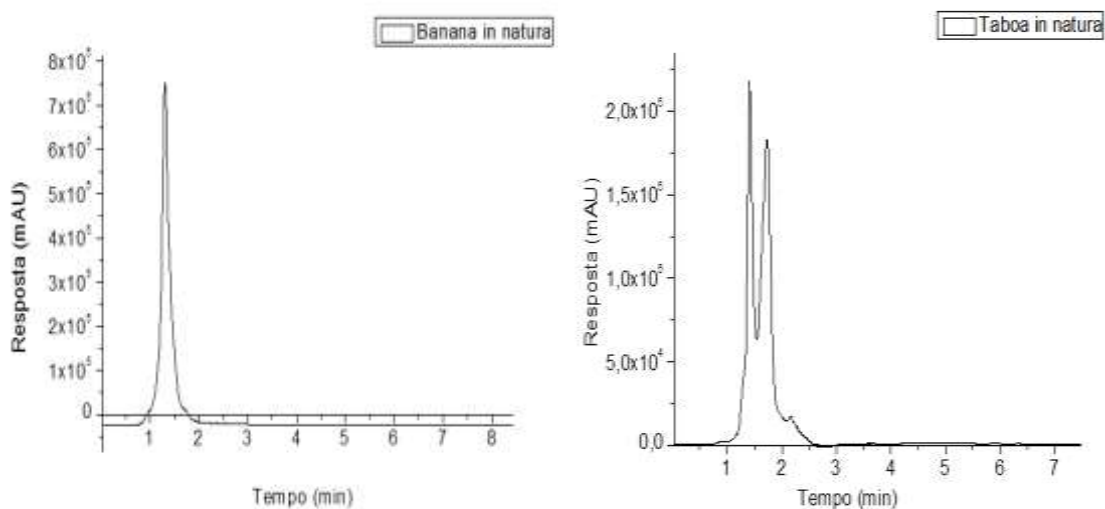
Os valores de concentração utilizados para construção da curva analítica dos três compostos, assim como os respectivos valores de desvio padrão relativo (D.P.R) para cada ponto da curva são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13:** Valores de D.P.R para as diferentes concentrações da curva analítica do sulfametoxazol ( $n=3$ ).

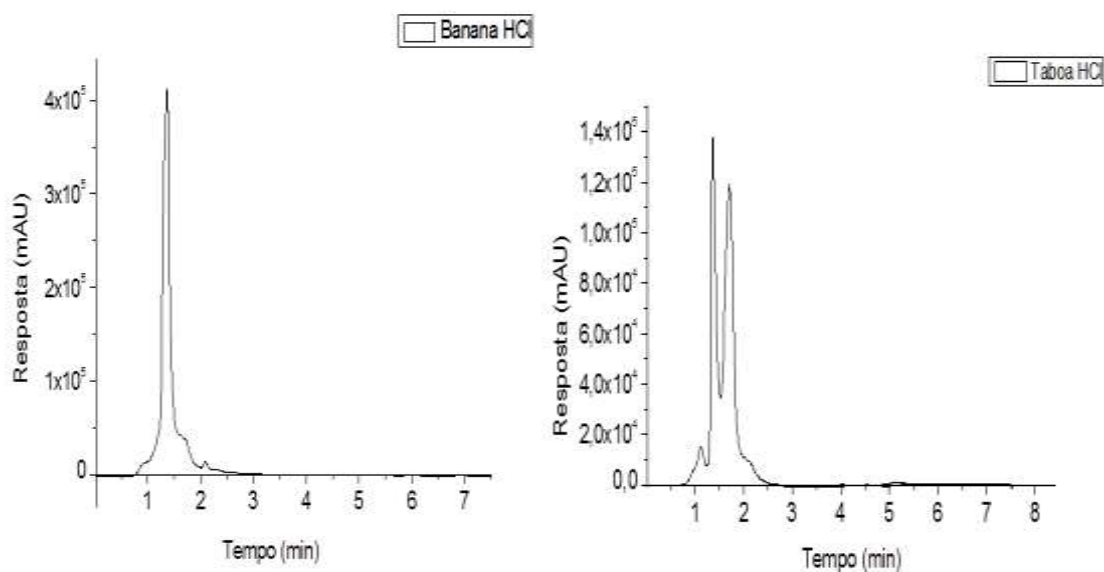
| Concentração (mg L <sup>-1</sup> ) |       |       | D.P.R (%) |      |      |
|------------------------------------|-------|-------|-----------|------|------|
| SMX                                | EE2   | E1    | SMX       | EE2  | E1   |
| 0,020                              | 0,030 | 0,030 | 6,15      | 2,50 | 2,76 |
| 0,025                              | 0,050 | 0,050 | 2,20      | 3,18 | 1,16 |
| 0,050                              | 0,10  | 0,10  | 5,41      | 6,89 | 6,37 |
| 0,10                               | 0,20  | 0,20  | 7,53      | 1,82 | 2,23 |
| 0,20                               | 0,40  | 0,40  | 2,09      | 2,50 | 3,34 |
| 0,40                               | 0,80  | 0,80  | 1,27      | 5,28 | 3,19 |
| 0,80                               | 1,0   | 1,0   | 3,29      | 7,70 | 1,81 |
| 1,0                                | 1,2   | 1,2   | 3,26      | 1,79 | 6,34 |
| 1,2                                | 1,4   | 1,4   | 4,46      | 5,79 | 4,30 |
| 1,4                                | 1,8   | 1,8   | 4,49      | 1,10 | 5,32 |
| 1,8                                | 2,0   | 2,0   | 2,87      | 1,46 | 1,10 |
| 2,0                                | 4,0   | 4,0   | 3,75      | 3,73 | 2,51 |
| 4,0                                |       | 8,0   | 2,60      |      | 1,85 |
| 8,0                                |       | 10    | 1,33      |      | 3,52 |
| 10                                 |       | 12    | 3,99      |      | 2,30 |

Percebe-se que os valores de D.P.R variam de 1,10 a 7,70 dependendo da concentração e do composto, encontrando-se dentro dos limites aceitáveis que é de até 20% (ANVISA, 2003).

Para análise de seletividade realizou-se dois testes: o primeiro consistia em observar se os adsorventes liberavam alguma substância que eluia no mesmo tempo de retenção dos compostos em análise (Figura 23 e 24). O segundo teste ocorreu através do preparo e análise de duas curvas analíticas: uma curva analítica preparada com padrão e outra curva preparada com padrão e fortificada com amostra.



**Figura 23:** Cromatograma da casca de banana in natura (a) e da Taboa in natura (b).

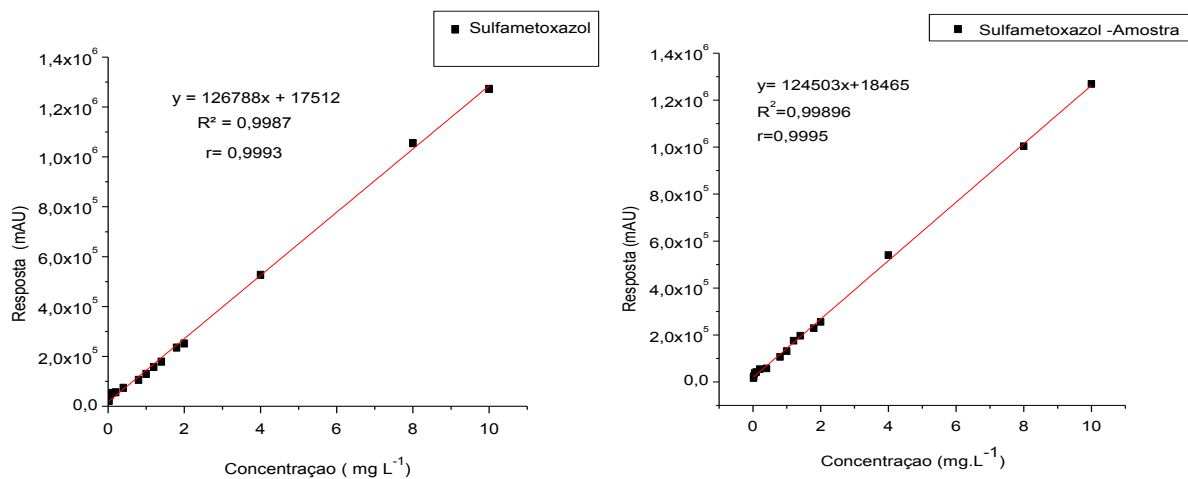


**Figura 24:** Cromatograma da casca de banana HCl (a) e da Taboa HCl (b).

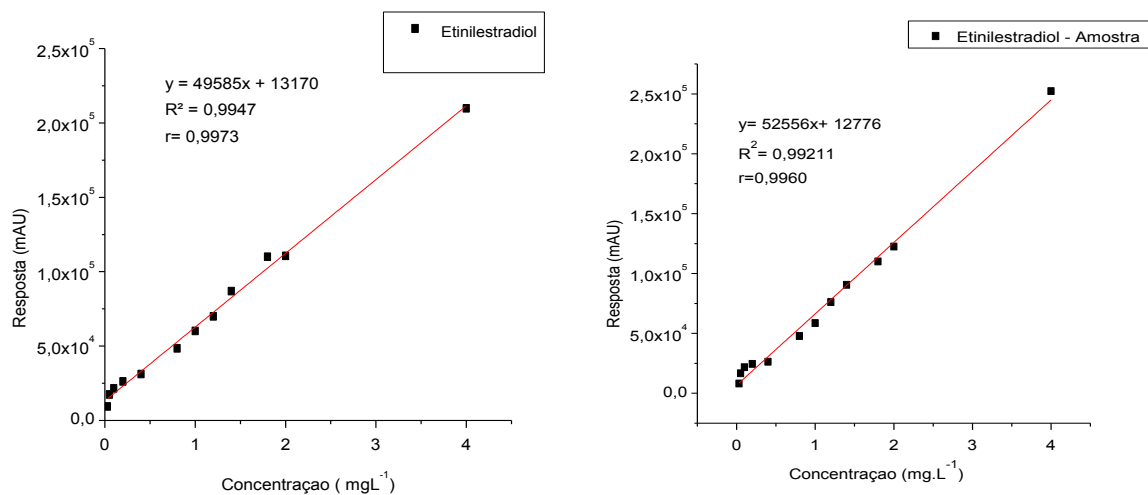
Pelos cromatogramas observa-se que nenhuma substância é eluída no mesmo tempo de retenção que os compostos SMX, EE2 e E1, ou seja o pico característico dos adsorventes não são considerados interferentes uma vez que não são eluídos no mesmo tempo de retenção dos compostos.

Construiu-se curvas de calibração as quais foram utilizadas para obtenção da linearidade e seletividade utilizando os valores de equação da reta obtidos através de estudos de regressão linear, assim como os valores do coeficiente de determinação (Figura 25, 26 e 27).

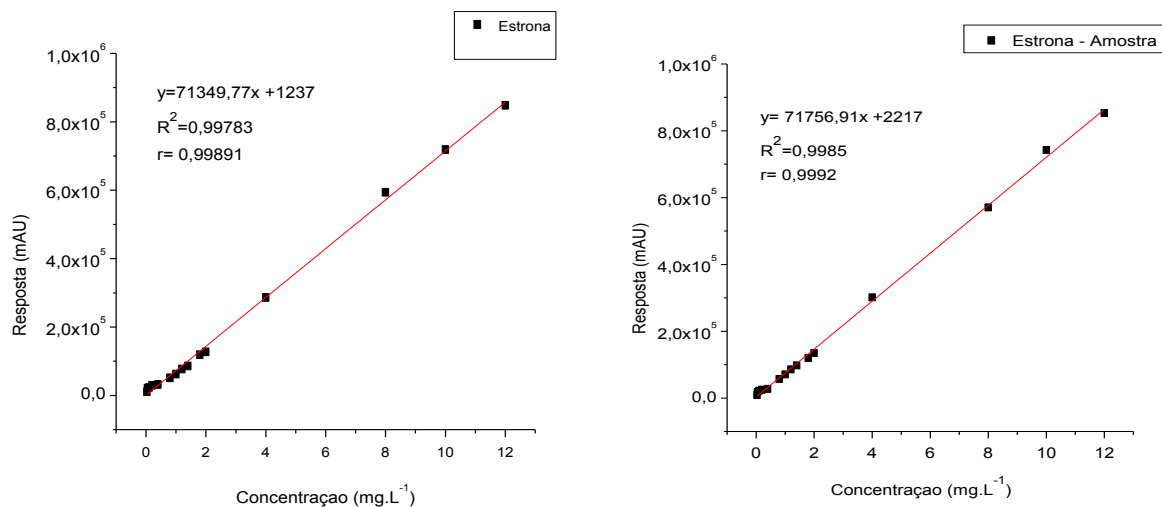
Pôde-se observar que as curvas são lineares para cada composto e adequado para o uso no método proposto, assim como ao se comparar os valores do coeficiente linear e angular das curvas dos padrões e das curvas fortificadas com amostra observa-se variação insignificante indicando que a amostra não possui interferentes consideráveis. Além disso, ao se realizar uma relação do coeficiente angular da curva fortificada com a curva preparada em água desionizada observa-se valor menor ou igual a 1, podendo-se dizer que não existe presença de efeito de matriz.



**Figura 25:** Curva analítica do SMX para o padrão com água desionizada (a) e para padrão fortificado com amostra (b). ( $R^2$  = coeficiente de determinação;  $r$  = coeficiente de correlação)



**Figura 26:** Curva analítica do EE2 para o padrão com água desionizada (a) e para padrão fortificado com amostra (b). ( $R^2$  = coeficiente de determinação;  $r$  = coeficiente de correlação)



**Figura 27:** Curva analítica do E1 para o padrão com água desionizada (a) e para padrão fortificado com amostra (b). ( $R^2$  = coeficiente de determinação;  $r$  = coeficiente de correlação).

Os valores dos coeficientes de determinação são superiores a 0,99 o que indica baixa dispersão dos pontos da curva analítica, atestando a sua qualidade em relação ao método utilizado.

Para determinação da precisão realizou-se os ensaios de precisão intradia e precisão interdia avaliando-se através dos valores de coeficiente de variação (C.V.). A exatidão foi determinada através dos ensaios de recuperação realizados em conjunto com a precisão.

Os ensaios intradia e interdia foram realizados em dois dias diferentes com intervalo de uma semana e os valores de recuperação obtidos podem ser observados nas Tabelas 14, 15 e 16.

**Tabela 14:** Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (C.V., %) obtidos nos testes intradia e interdia para o SMX.

| Nível de concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | Intradia |            |         |            | Interdia           |                       |
|---|----------|------------|---------|------------|--------------------|-----------------------|
|   | Dia 1    |            | Dia 2   |            | $R_{interdia}(\%)$ | $C.V._{interdia}(\%)$ |
|   | $R(\%)$  | $C.V.(\%)$ | $R(\%)$ | $C.V.(\%)$ |                    |                       |
| 0,05  | 83,2     | 1,7        | 80,5    | 1,2        | 79,4               | 3,6                   |
| 1,00  | 75,6     | 3,6        | 77,6    | 0,8        | 80,0               | 5,1                   |
| 4,00  | 65,4     | 6,7        | 60,4    | 12,4       | 60,8               | 13,2                  |
| 10,00                                       | 60,6     | 10,5       | 58,6    | 10,8       | 59,9               | 10,9                  |

$R$ : média aritmética ( $n = 3$ ) entre os valores de recuperação e  $CV$  é o coeficiente de variação dos resultados;  
 $R_{interdia}$ : média aritmética ( $n = 6$ ) entre os valores de recuperação obtidos no dia 1° e dia 2° e  $CV_{interdia}$  é o coeficiente de variação dos resultados ( $n=6$ ).

**Tabela 15:** Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (C.V., %) obtidos nos testes intradia e interdia para o EE2.

| Nível de concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | Intradia |            |         |            | Interdia           |                       |
|---|----------|------------|---------|------------|--------------------|-----------------------|
|   | Dia 1    |            | Dia 2   |            | $R_{interdia}(\%)$ | $C.V._{interdia}(\%)$ |
|   | $R(\%)$  | $C.V.(\%)$ | $R(\%)$ | $C.V.(\%)$ |                    |                       |
| 0,05  | 88,7     | 2,5        | 86,9    | 1,0        | 85,7               | 0,9                   |
| 1,00  | 89,6     | 5,0        | 97,4    | 7,0        | 93,6               | 3,1                   |
| 2,00  | 85,4     | 10,5       | 80,6    | 9,6        | 80,8               | 8,7                   |
| 4,00  | 80,2     | 11,5       | 82,5    | 12,0       | 79,9               | 14,7                  |

$R$ : média aritmética ( $n = 3$ ) entre os valores de recuperação e  $CV$  é o coeficiente de variação dos resultados;  
 $R_{interdia}$ : média aritmética ( $n = 6$ ) entre os valores de recuperação obtidos no dia 1° e dia 2° e  $CV_{interdia}$  é o coeficiente de variação dos resultados ( $n=6$ ).

**Tabela 16:** Sumário dos resultados de recuperação (%) e coeficientes de variação (C.V., %) obtidos nos testes intradia e interdia para o E1

| Nível de concentração (mg L <sup>-1</sup> ) | Intradia |            |         |            | Interdia           |                       |
|---|----------|------------|---------|------------|--------------------|-----------------------|
|   | Dia 1    |            | Dia 2   |            | $R_{interdia}(\%)$ | $C.V._{interdia}(\%)$ |
|   | $R(\%)$  | $C.V.(\%)$ | $R(\%)$ | $C.V.(\%)$ |                    |                       |
| 0,05  | 80,9     | 0,7        | 81,4    | 2,9        | 80,0               | 3,8                   |
| 1,00  | 89,9     | 3,6        | 93,7    | 4,2        | 92,4               | 10,6                  |
| 8,00  | 74,0     | 10,6       | 71,0    | 7,5        | 70,3               | 9,4                   |
| 12,00                                       | 71,1     | 11,8       | 73,8    | 10,4       | 70,1               | 12,6                  |

$R$ : média aritmética ( $n = 3$ ) entre os valores de recuperação e  $CV$  é o coeficiente de variação dos resultados;

$R_{interdia}$ : média aritmética ( $n = 6$ ) entre os valores de recuperação obtidos no dia 1° e dia 2° e  $CV_{interdia}$  é o coeficiente de variação dos resultados ( $n=6$ ).

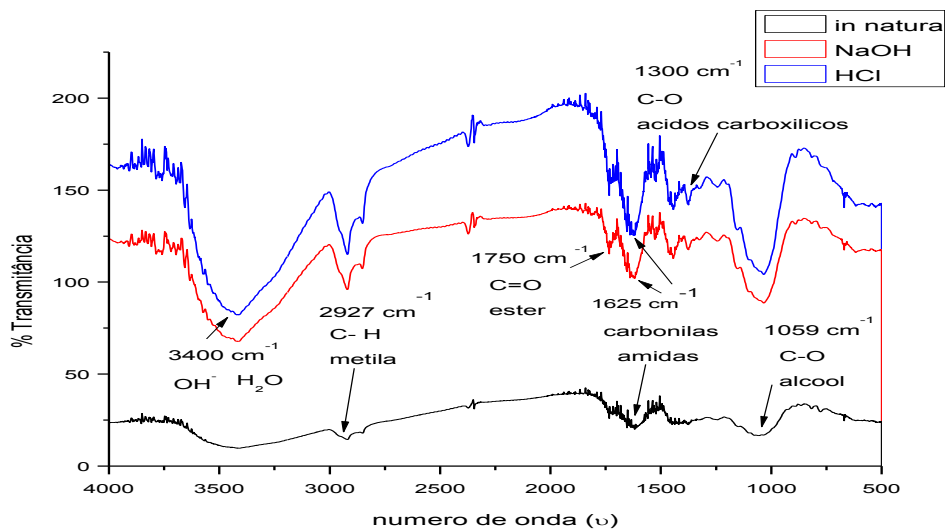
Pelos resultados obtidos percebe-se que as recuperações encontram-se dentro dos limites propostos (70 a 120%), com exceção do SMX nas concentrações 4,00 e 10,00 mg L<sup>-1</sup>. Em relação ao C.V. os valores considerados aceitáveis são os de até 20%, sendo que neste trabalho foram obtidos valores de C.V. de no máximo 14,7 % (ANVISA, 2003) indicando que os critérios de precisão e exatidão foram atendidos.

## 5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

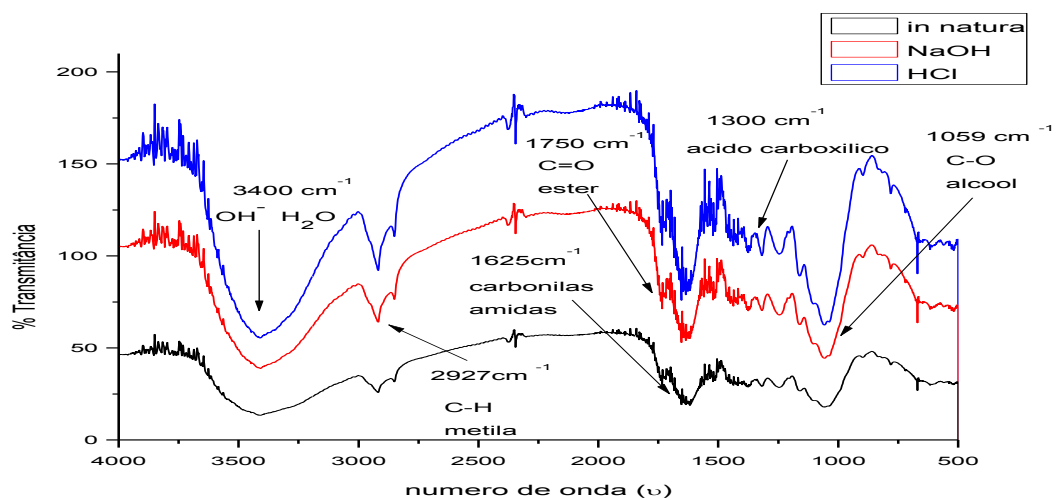
### 5.4.1. ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

Os grupos funcionais ativos nos adsorventes são de fundamental importância para os processos de interação entre adsorvente e adsorvato.

Os espectros de Infravermelho Médio da casca de banana e da folha da *Typha angustifolia* L. in natura e tratada em meio ácido e básico (Figura 28 e 29) mostram a presença de algumas bandas típicas de grupos funcionais, tais como hidroxila, ésteres, aldeídos e amidas.



**Figura 28:** Espectro de Infravermelho Médio das folhas de *Typha angustifolia* L. *in natura*, tratada com HCl e NaOH.



**Figura 29:** Espectro de Infravermelho Médio da casca de banana *in natura*, tratada com HCl e NaOH.

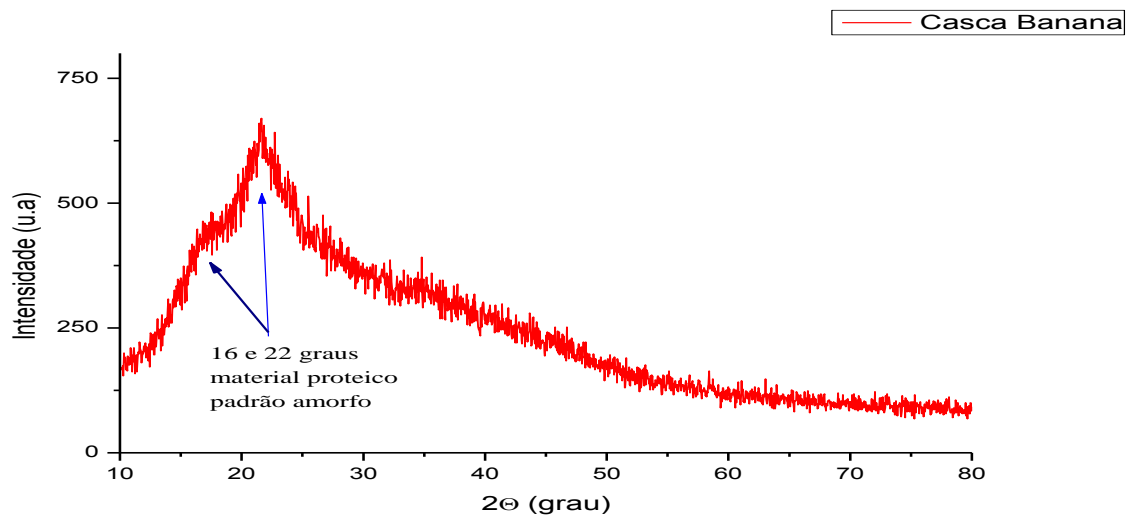
Em ambos os espectros a banda larga centrada em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  caracteriza vibrações em grupos hidroxila. Foi possível identificar também a presença de metilcelulose através da detecção de  $\nu$  (C-H) e  $\delta$  (C-H) em bandas de absorção localizadas no espectro em  $2927\text{ cm}^{-1}$  (GOMEZ- SERRANO *et al.*, 1996).

O pico observado em  $1625\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a carbonila de amidas primárias presentes na porção proteica. A banda centrada em  $1059\text{ cm}^{-1}$  pertencem à vibração superior  $\nu$  (C-O) de álcool primário e secundário respectivamente. A banda em  $1750\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento C=O indicando a presença de éster e a banda em  $1300\text{ cm}^{-1}$  é decorrente do estiramento C-O do grupo carboxílico, o qual quando ionizado estabelece interações eletrostáticas com diferentes compostos (GOMEZ- SERRANO *et al.*, 1996).

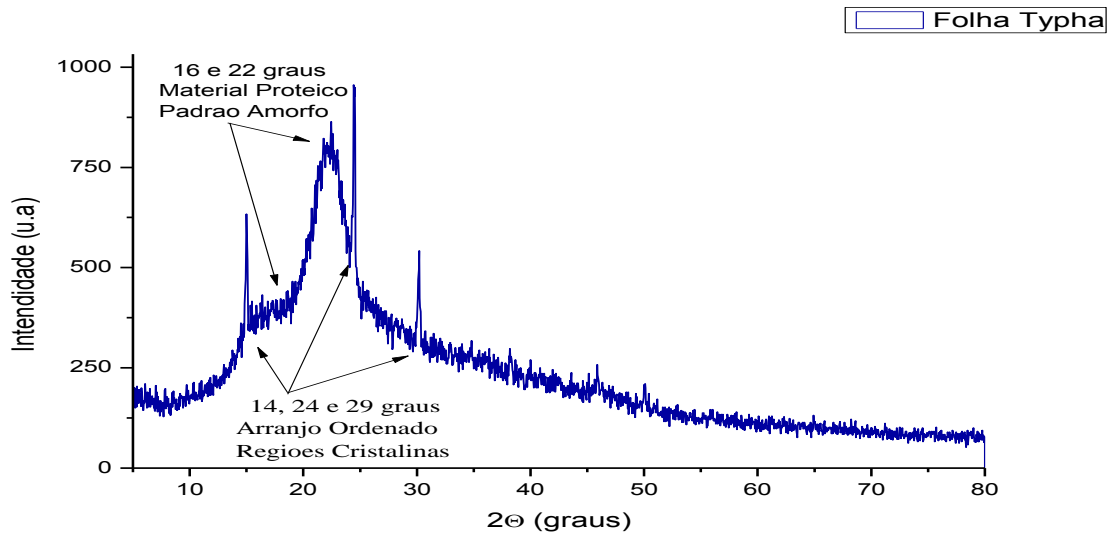
Pelos espectros observa-se que tanto a casca de banana quanto a folha da *Typha Angustifolia L* tratada em meio ácido apresentam maior intensificação dos grupos funcionais quando comparado ao material tratado em meio básico e in natura o que pode possibilitar maior interação com as substâncias a serem adsorvidas.

#### 5.4.2. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As Figuras 30 e 31 apresentam os difratogramas referentes a casca de banana e a folha de *Typha Angustifolia L* in natura. As análises foram realizadas em  $2\theta$  na faixa de  $5$  a  $80^\circ$ .



**Figura 30:** Difratograma de raio -X da casca de banana.



**Figura 31:** Difratoograma de raios- X da *Typha angustifolia L.*

Observa-se na casca de banana dois picos, o primeiro pico ocorre a aproximadamente  $2\theta = 16^\circ$ , o segundo pico em  $2\theta = 22^\circ$ . Segundo Araujo *et al.* (2010), esses picos são características de fibras lignocelulósicas. Ainda de acordo com Clark e Terford (1965), em sistemas sólidos constituindo uma molécula de celulose, o arranjo das cadeias moleculares pode apresentar-se em dois casos limites: no primeiro caso ter-se-ia uma agregação completamente isotrópica e amorfa de cadeias orientadas e encurvadas aleatoriamente, enquanto que no segundo caso encontrar-se-ia um estado de perfeita ordem tridimensional, onde as cadeias se encontram paralelamente umas às outras, formando uma rede espacial regular.

Assim é possível deduzir que as fibras de celulose, na verdade, se encontram em um estado intermediário entre esses dois casos extremos. Algumas regiões apresentam um arranjo ordenado das cadeias moleculares que difratam raios-X coerentemente, essas são as regiões cristalinas da celulose.

No difratograma da Folha de *Typha Angustifolia L.* percebe-se o mesmo pico observado na casca de banana  $2\theta = 22^\circ$ , o que indica a mesma situação presente neste adsorvente, regiões amorfas e cristalinas arranjadas entre si. Nos picos em 14, 24 e 29°, observa-se regiões cristalinas. Entre essas regiões encontram-se outras, desordenadas, em que as cadeias podem ser deformadas e assumir formas mais ou menos encurvadas, e que seriam regiões amorfas.

Devido ao fato destes materiais serem lignocelulósicos, de composição complexa, observa-se sinais decorrentes de característica amorfa e cristalina.

### 5.4.3. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Realizou-se a determinação do Ponto de Carga Zero (PZC, do inglês Point of Zero Charge) com o intuito de compreender o comportamento dos adsorventes quando em contato com soluções de caráter ácido e básico.

Em processos de quimissorção e fisissorção a adsorção de cátions será significativa na faixa de pH em que as superfícies do adsorvente estejam negativamente carregadas e a adsorção de ânions será significativa na faixa de pH em que as superfícies do adsorvente estejam positivamente carregadas.

A variação entre a quantidade de cargas positivas e negativas presentes na superfície do adsorvente e as existentes no adsorvato são importantes uma vez que essa diferença garante uma maior interação entre ambos, visto que cargas iguais ocasionam repulsão eletrostática e não ocorre adsorção (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

Dependendo dos grupos funcionais existentes na superfície do adsorvente a adsorção pode ser por quimissorção (RAMOS *et al.*, 2009), enquanto que a interação nos poros ocorre fisissorção.

Segundo Aksu *et al.* (1999), no ponto crítico do pH, a quantidade de cargas negativas no adsorvente equilibra-se com a quantidade de cargas positivas. O pH correspondente ao ponto crítico é conhecido como ponto de carga zero ou ponto isoelétrico.

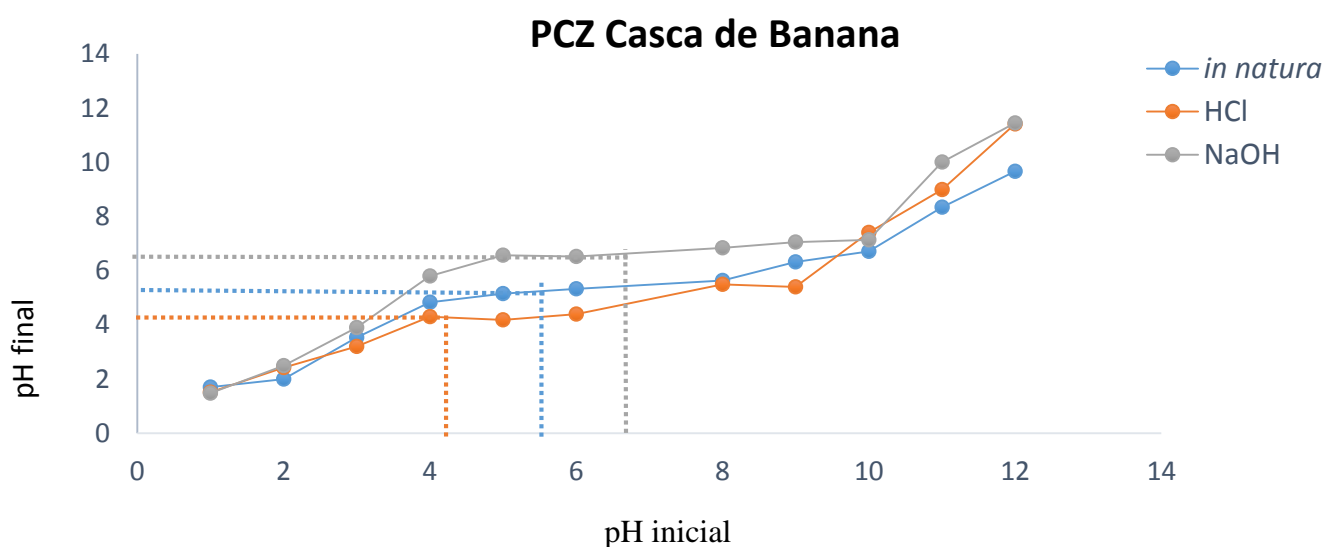
A casca de banana e as folhas da *Typha angustifolia L.* são compostas por proteínas, lipídios e carboidratos (GONDIM *et al.*, 2005), sendo os mesmos responsáveis pela carga superficial dos adsorventes devido aos processos de dissociação dos grupos funcionais presentes. O pH é um fator de grande influência nos processos de adsorção, pois o mesmo influencia na dissociação dos grupos funcionais.

Caso o pH da solução esteja abaixo do PCZ do adsorvente há predominância de grupos funcionais não dissociados, e os grupos amino dos aminoácidos estarão protonados. Neste caso o adsorvente irá interagir com substâncias aniônicas. Se o pH da solução estiver acima do valor de PCZ a superfície do adsorvente apresentará cargas predominantemente negativas com a presença de carboxilas e hidroxilas dissociadas, promovendo a adsorção de substâncias catiônicas.

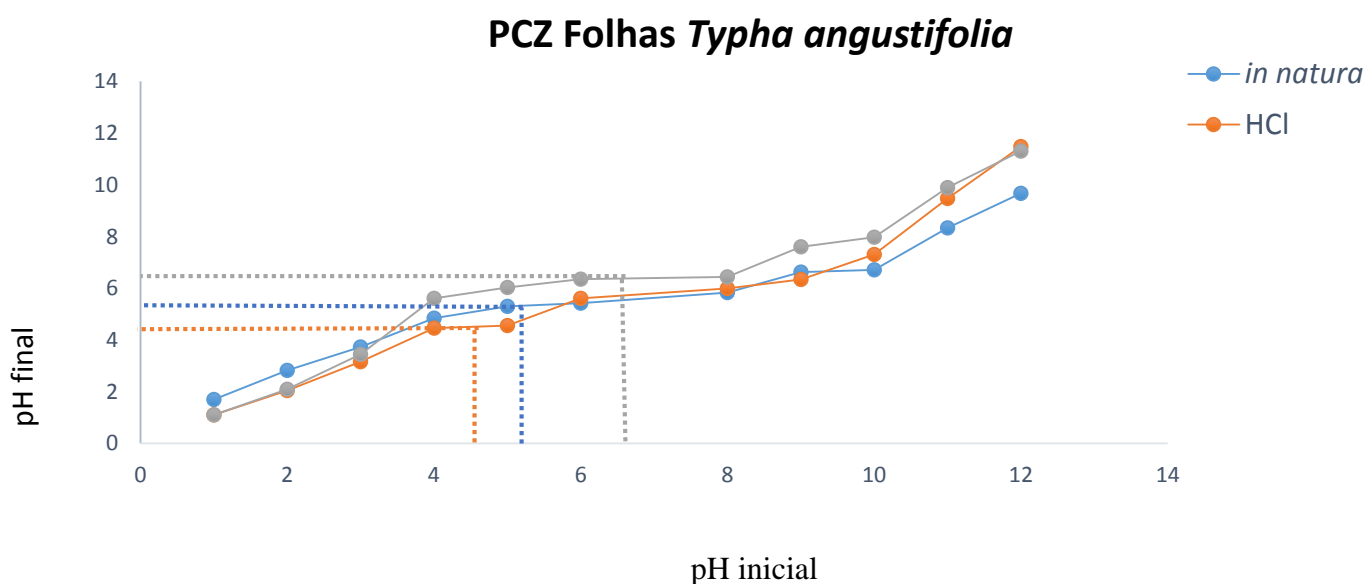
As Figuras 32 e 33 apresentam o gráfico do PCZ da casca de banana e da *Typha Angustifolia L. in natura*, tratada em meio ácido e básico respectivamente. Observa-se uma faixa constante entre pH 4,5 e 8,0 para a casca de banana in natura; entre 4,0 e 6,0 para tratada em meio ácido e entre 4,5 e 10,0 para tratada em meio básico. Portanto o PCZ da casca de banana in natura é de 5,6; para a tratada em meio ácido é de 4,3 e para tratado em meio básico é de 6,5.

Para a *Typha Angustifolia L.* observa-se uma faixa constante entre pH5 e 8 para as folhas in natura; entre 4 e 8 para tratada em meio ácido e entre 6 e 8 para tratado em meio básico. O PCZ da *Typha angustifolia L.* é de 5,5 para o adsorvente in natura; para o material tratado em meio ácido é de 4,5 e para o material tratado em meio básico é de 6,4.

Quando a casca de banana ou a *Typha Angustifolia L.* entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do PZC, a superfície é carregada positivamente e a tendência é que um grande número de ânions seja adsorvido para balancear as cargas positivas presentes na superfície do adsorvente. Por outro lado, em soluções aquosas com um pH mais alto que o PZC, a superfície é carregada negativamente e ocorre a adsorção preferencialmente de cátions.



**Figura 32:** Gráfico PCZ casca de banana.



**Figura 33:** Gráfico PCZ Folha *Typha Angustifolia L.*

## 5.5. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO

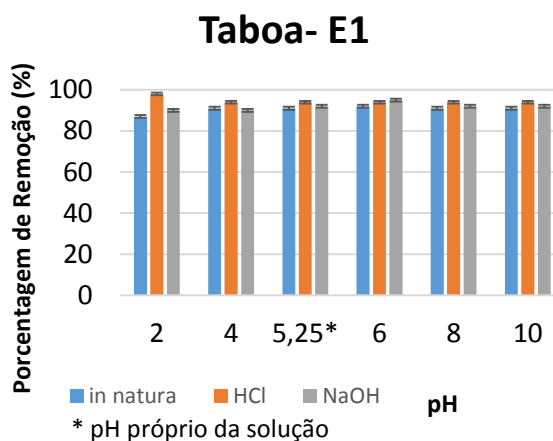
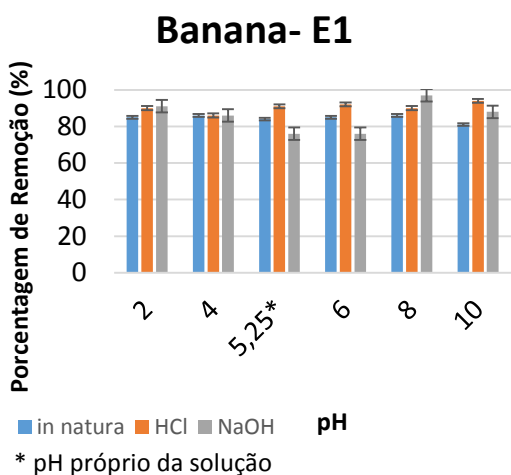
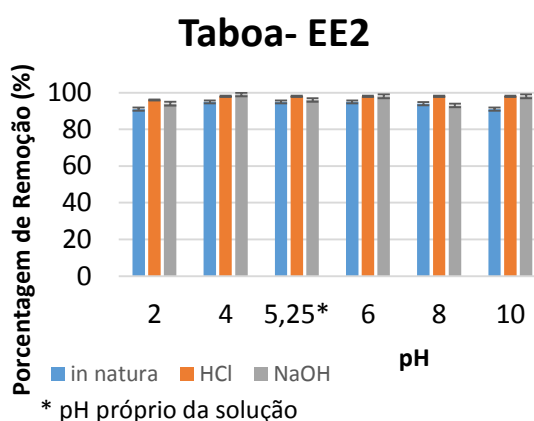
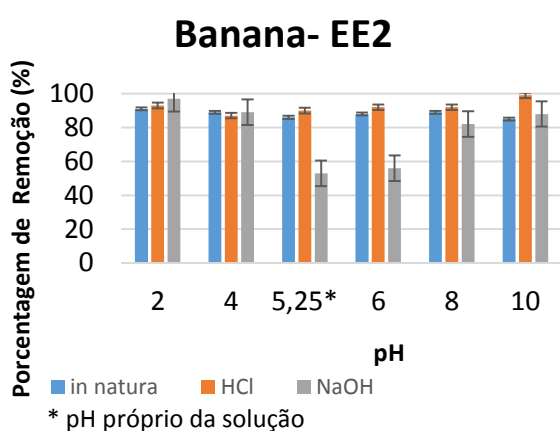
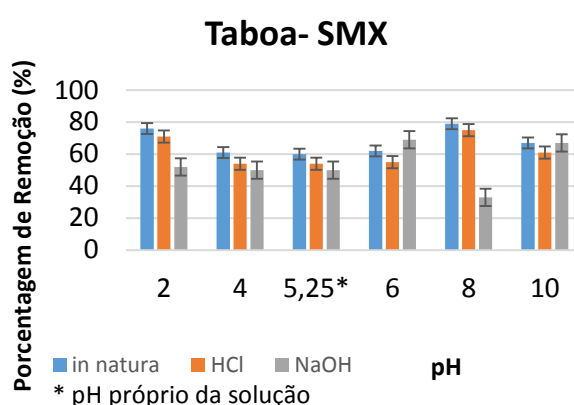
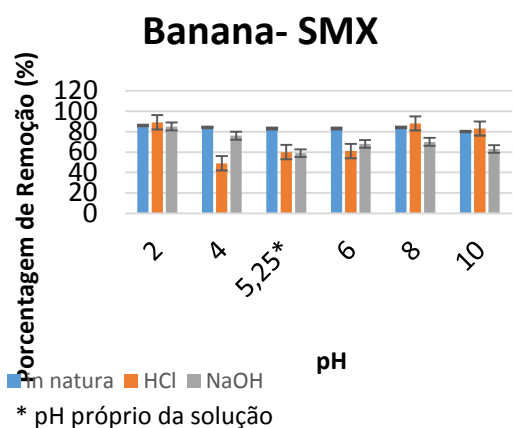
O pH exerce influência considerável nos processos de adsorção, uma vez que promove modificações nos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente, influencia na solubilidade, assim como modifica a estrutura de muitos compostos em solução permitindo as diferentes interações (FREITAS, 2007; MESQUITA *et al.*, 2006). Dos compostos em estudo, o que possui maior influência do pH é o SMX, visto que dependendo do pH da solução o mesmo pode ser encontrado em estruturas diferentes (página 14).

Com intuito de observar a influência do pH na adsorção dos compostos SMX, EE2 e E1 trabalhou-se com soluções em diferentes valores de pH. Os resultados são apresentados na Figura 34.

Observa-se bons índices de remoção dos compostos em estudo, em sua maioria superiores a 50%. Das três substâncias, o SMX é o que possui maior dependência do pH, enquanto o EE2 e E1 possuem pequenas variações com a mudança do pH da solução.

De acordo com a Figura 34 (a) (b) observa-se que para o SMX o pH exerce influência no processo de adsorção que é mais intenso com o adsorvente casca de banana in natura (80 a 85%). Para a Taboa in natura o SMX tem índices de remoção superiores a 75 % em pH 2 e 8; nos demais valores de pH a adsorção encontra-se numa faixa entre 60 e 65%. A maior adsorção pela casca de banana pode ser devido a presença de maior quantidade de grupos álcoois, carbonilas, dentre outros, na superfície do mesmo, fato observado no espectro de infravermelho que se comparado ao espectro da Taboa in natura apresenta-se mais intenso. Estes grupos, enquanto responsáveis pela adsorção e estando em maior quantidade promoverão maiores interações e conseqüentemente maior adsorção.

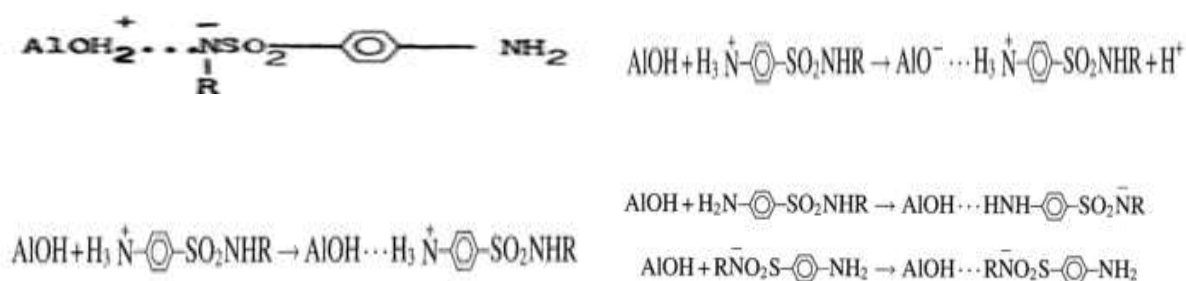
Segundo Bajpai e Rajpoot (1996) em soluções onde o adsorvente encontra-se protonado pode ocorrer liberação do hidrogênio ácido ligado ao nitrogênio no SMX, possibilitando atração eletrostática entre o grupo funcional protonado presente na superfície do adsorvente e o SMX com carga negativa, assim como pode ocorrer protonação do grupamento nitrogênio do SMX e interação por ligação de hidrogênio com os grupos funcionais protonados, ou liberação de hidrogênio dos grupos orgânicos presente na superfície do adsorvente.



**Figura 34:** Gráficos da porcentagem de remoção do (a) SMX com o adsorvente Banana *in natura*, tratado em meio ácido e tratado em meio básico (b) SMX com o adsorvente Taboa *in natura*, tratado em meio ácido e tratado em meio básico (c) EE2 com o adsorvente Banana *in natura*, tratado em meio ácido e tratado em meio básico (d) EE2 com o adsorvente Taboa *in natura*, tratado em meio ácido e tratado em meio básico (e) E1 com o adsorvente Banana *in natura*, tratado em meio ácido e tratado em meio básico (f) E1 com o adsorvente Taboa *in natura*, tratado em meio ácido e tratado em meio básico.

Apesar das possibilidades citadas anteriormente é necessário ressaltar que os grupos funcionais estão protonados em soluções ácidas, sendo difícil prever o real funcionamento da interação adsorvente-adsorvato, o que se pode determinar são possíveis previsões com base na estrutura de ambos.

Em pH acima de 7 ocorre interação dos grupos desprotonados presentes na superfície do adsorvente com o hidrogênio ligado ao grupamento amino. Em pH 8 prevalece a forma neutra ou desprotonada (presença de carga negativa) o que possibilita interação por ligação de hidrogênio, assim como interação eletrostática entre o grupo funcional desprotonado e o H presente no SMX (Figura 35). As mesmas interações que ocorrem com a Taboa podem ocorrer com a casca de banana de maneira mais intensa, pois a remoção é maior (Figura 35).



**Figura 35:** Possíveis interações entre o adsorvente Alumina e o adsorvato SMX.

Para a Taboa tratada em meio ácido a adsorção do SMX é significativa em pH 2 e 8 ficando entre 71 e 75%, respectivamente, e nos demais pHs a adsorção varia de 54 a 60%. Para a casca de banana tratada em meio ácido o pH 4, 6 e pH natural da solução possui adsorção entre 48 e 60%. Nos demais valores de pH a adsorção varia entre 81 e 88%.

Para a Taboa tratada em meio básico observa-se que os maiores índices de remoção ocorrem em pH 6 (69%) e em pH 10 (65%); em pH8 a remoção é em torno de 35% e nos demais em torno de 50%. Para a casca de banana tratada em meio básico observa-se nos pHs 2, 4 e 8 adsorção acima de 70% e nos pHs 6 e sem variação adsorção de 68 e 61% respectivamente. É reportado na literatura que o tratamento dos adsorventes promove modificação nos grupamento funcionais com a criação de novos sítios ativos, fato observado nos espectros de infravermelho, intensificando os grupos funcionais, possibilitando, conseqüentemente, maior interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Contudo, percebe-se que o adsorvente tratado removeu uma porcentagem menor que o adsorvente *in natura* apesar de haver a criação de novos sítios ativos que possibilitariam maior

interação. Isso ocorre porque as modificações que surgem após o tratamento podem ocasionar, levemente, repulsões, assim como as substâncias não encontram-se em um estado que possibilite interações mais fortes como as eletrostáticas que predominam na adsorção dos metais.

Quanto ao EE2 percebe-se através dos gráficos (Figura 34 (b) (c)) remoção superiores a 80%. Para a Taboa *in natura* e tratada com ácido e base os índices de remoção ficaram entre 91 e 98% o que indica que o adsorvente *in natura* remove de forma significativa não necessitando de tratamento.

Para a casca de banana *in natura* e tratada em meio ácido e básico observa-se pouca influência do pH (85 a 98%); em meio básico ocorre um decréscimo da adsorção em pH natural da solução e em pH8, o que provavelmente se deve a repulsões eletrostáticas ou pequena interação entre o adsorvato e os sítios ativos presentes no adsorvente.

Para a E1 observa-se em relação aos uso da Taboa pouca variação na remoção quanto ao adsorvente *in natura*, tratado em meio ácido e básico, com adsorção superior a 90%. Para a casca de banana também observa-se pouca variação, sendo que quando utiliza-se adsorvente tratado em meio ácido há um leve aumento na porcentagem de remoção.

De acordo com Han *et al.* (2013), interações do tipo ligação de hidrogênio podem ocorrer entre a hidroxila fenólica do EE2 e do E1 e os grupos amidas presentes nos sítios ativos dos adsorventes. Essas interações são estáveis entre os pH 4,8 e 9,1, não ocorrendo alterações de adsorção nessa faixa. Além disso, devido a capacidade de bioacumulação destes compostos, os mesmos apresentam forte afinidade com sólidos insolúveis em soluções aquosas contribuindo dessa forma para a adsorção (HAN *et al.*, 2013; RIBEIRO, 2003; SEMIÃO; SCHÄFER, 2013).

É necessário ressaltar que em maiores valores de pH há menor protonação dos grupos funcionais o que poderia ocasionar maior interação, assim como em meio básico há concorrência entre as hidroxilas do meio e os compostos pelos sítios de adsorção, podendo prevalecer uma ou outra interação.

Segundo Marques *et. al* (2013), diferentes mecanismos de interação podem ocorrer através de ligação de hidrogênio com moléculas de aminas primárias e secundárias, assim como podem ocorrer interações hidrofóbicas, por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio (DASH *et al.*, 2011; KIMURA *et al.*, 1999).

Para os estudos de adsorção optou-se por trabalhar com a solução dos compostos sem modificação do pH, uma vez que a variação do pH da solução poderia trazer inúmeros desconfortos ao longo das análises, além disso preferiu-se utilizar os adsorventes *in natura* e tratado em meio ácido, uma vez que no valor de pH escolhido a porcentagem de remoção é maior

para estes dois materiais adsorventes.

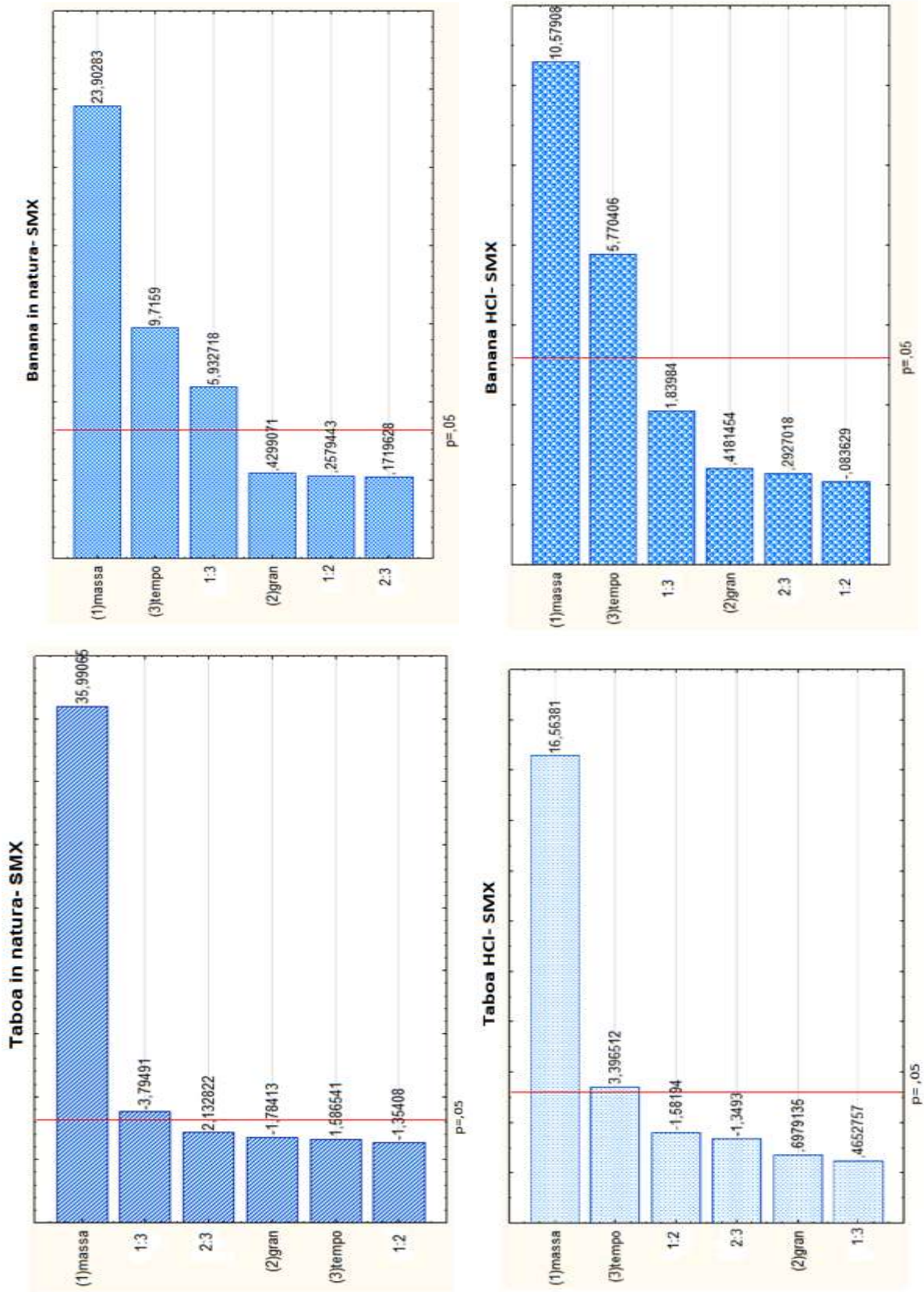
## 5.6. ESTUDOS DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para avaliar a influência dos fatores (massa, granulometria e tempo) utilizados para o estudo de adsorção, assim como possíveis interações entre os fatores realizou-se um planejamento  $2^3$  com 8 experimentos e mais dois do Ponto Central totalizando dez experimentos. Os resultados foram tratados e a importância dos efeitos foi verificada por análise de variância (ANOVA) e nível de significância p-valores, obtendo o Gráfico de Pareto para cada substância em relação a cada adsorvente (Figuras 36, 37 e 38).

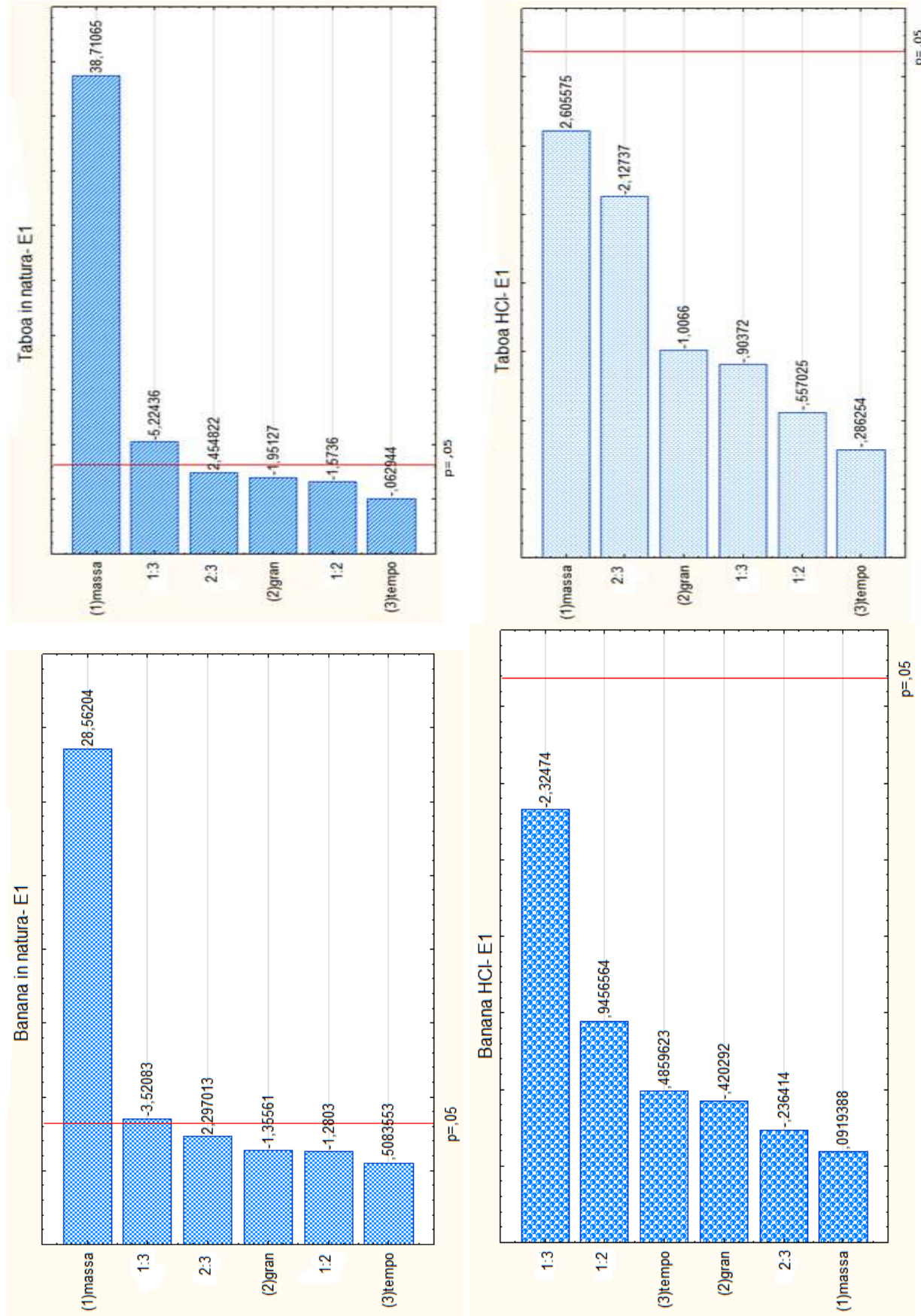
Analisando os gráficos de Pareto observa-se que os fatores principais, massa e tempo, e a interação entre estes dois fatores foram os que apresentaram significância ( $p > 0,05$ ) nas condições estudadas, sendo que o E1 e o EE2 quando em contato com a Taboa HCl e a casca de banana HCl não apresentaram significância indicando que os fatores estudados, suas interações e as condições não influenciaram nos processos de adsorção destes compostos, uma vez que eles se encontram neutros não exercendo interação e conseqüentemente não ocorre adsorção significativa.

Para o SMX, EE2 e E1 quando em contato com a Taboa *in natura* e para o E1 e o EE2 em contato com a casca de banana *in natura* observa-se a influência do efeito principal massa e da interação deste fator com o tempo, ou seja, pelos gráficos conclui-se que quando se aumenta a massa ocorre um aumento na adsorção.

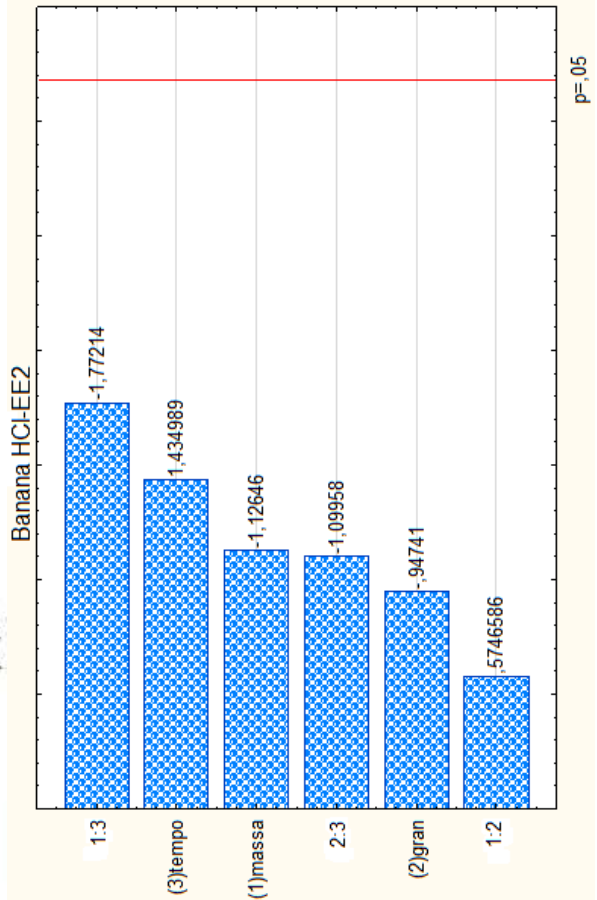
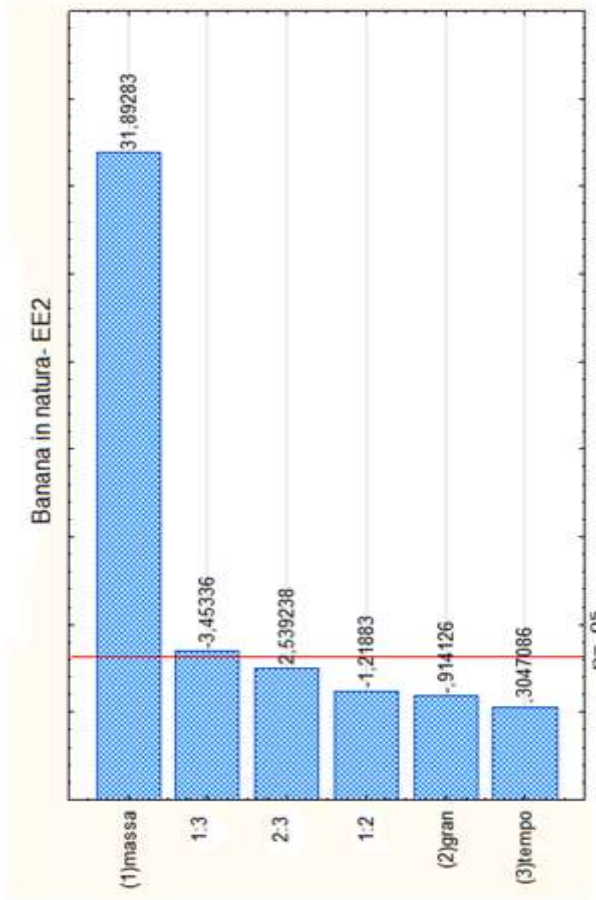
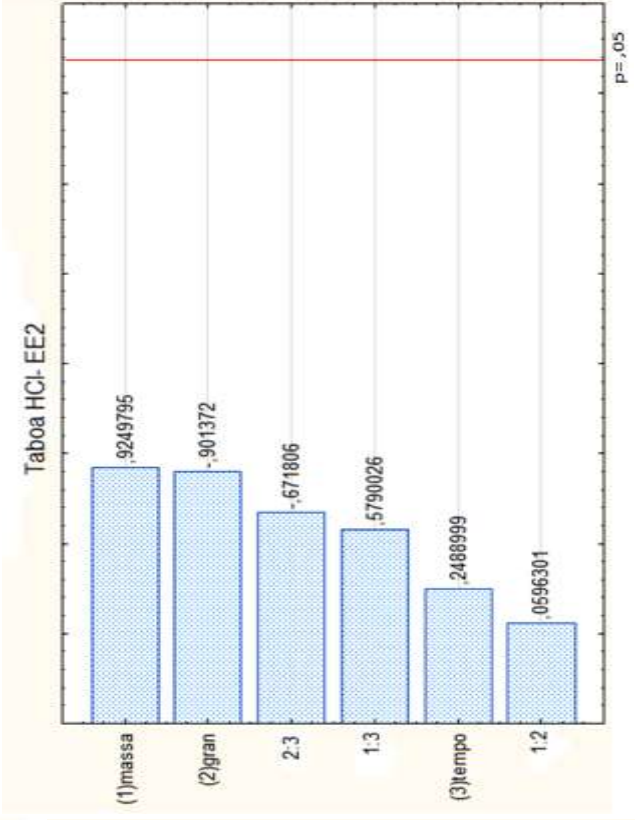
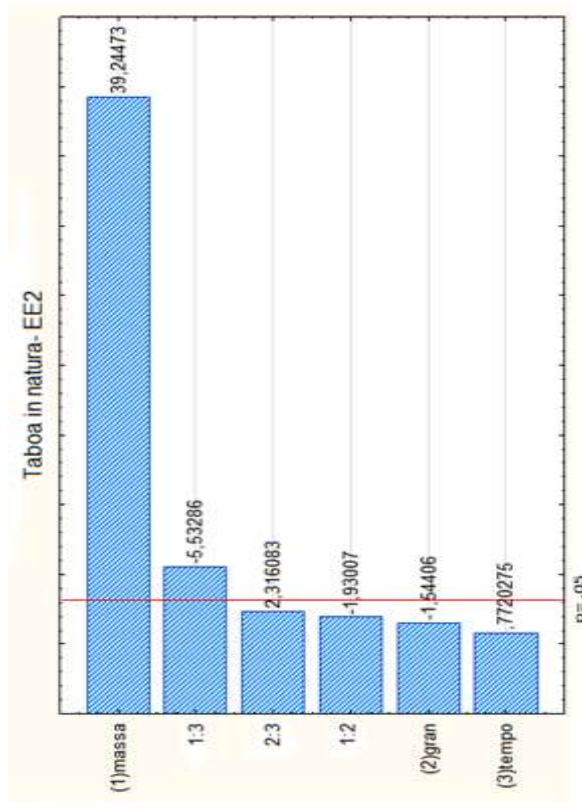
Quando coloca-se o SMX em contato com a Banana *in natura* observa-se a influência dos fatores massa e tempo e da interação entre eles, indicando que para este adsorvente quando aumenta-se o tempo e a massa, os sinais analíticos são intensificados. Nos demais gráficos observa-se apenas a influência dos efeitos principais massa e tempo que indicam que estes dois fatores possuem um efeito sinérgico sobre as respostas analíticas.



**Figura 36:** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de adsorção do SMX com os adsorventes Taboa *in natura* (a) Banana *in natura* (b) Taboa HCl (tratado em meio ácido) (c) e Banana HCl (tratado em meio ácido) (d) utilizando os valores de  $Q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) como resposta.



**Figura 37:** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de adsorção do E1 com os adsorventes Banana *in natura* (a) Taboa *in natura* (b) Banana HCl (tratado me meio ácido) (c) e Taboa HCl (tratado me meio ácido) (d) utilizando os valores de  $Q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) como resposta.



**Figura 38:** Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para as variáveis do sistema de adsorção do EE2 com os adsorventes Banana *in natura* (a) Taboa *in natura* (b) Banana HCl (tratado em meio ácido) (c) e Taboa HCl (tratado em meio ácido) (d) utilizando os valores de  $Q_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) como resposta.

O efeito principal granulometria, assim como sua interação com os demais fatores, não apresenta influência significativa, sendo assim, optou-se por trabalhar com a granulometria de 100 mesh, uma vez que quando menor o tamanho da partícula, maior será a área superficial e maior a interação.

De acordo com os resultados observa-se que os fatores massa e tempo e suas interações necessitam de uma melhor otimização realizando-se então a Construção da Superfície de Resposta utilizando CCD (Central Composite Designer). Os 10 experimentos requeridos e seus resultados são apresentados nas Tabelas 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29 e 31.

Após obtenção dos resultados gerou-se uma Superfície de Resposta para cada uma das substâncias estudadas, sendo apresentada nas Figuras 39 à 46, com suas respectivas equações quadráticas ((8) à (15)), nas quais aplicou-se o critério de Lagrange (ALLEONI *et al.*, 1998) para localizar os pontos críticos das equações, obtendo as condições otimizadas (Tabela 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 e 32) para a adsorção dos compostos em estudo (SMX, EE2, E1) em relação aos adsorventes utilizando o planejamento fatorial e a superfície de resposta.

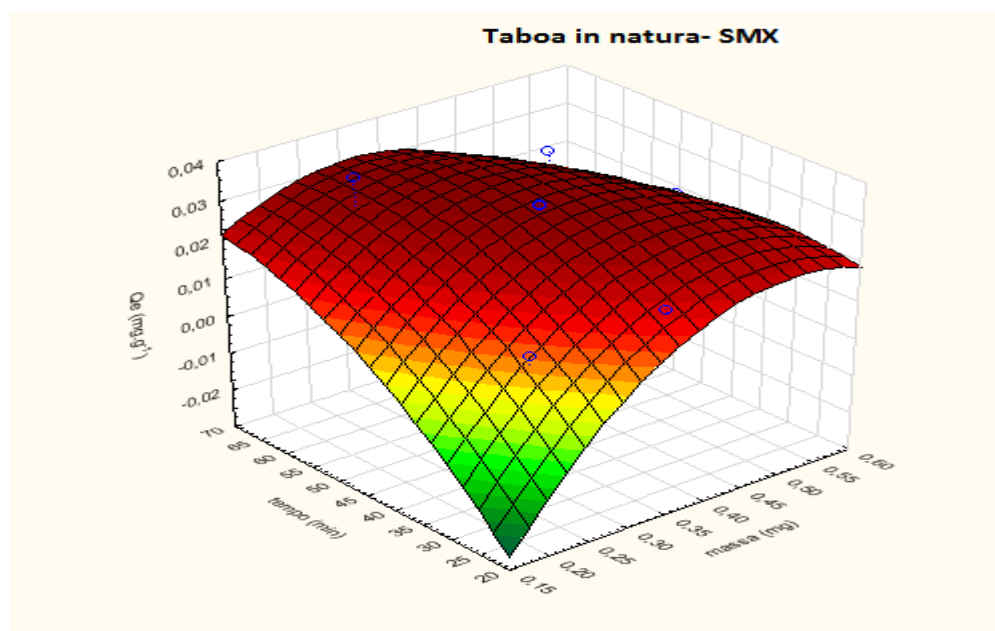
### Taboa *in natura*-SMX

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 17:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa *in natura*- SMX

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,2500    | 30,0000     | 0,0111                   |
| 2           | 0,2500    | 60,0000     | 0,0364                   |
| 3           | 0,5000    | 30,0000     | 0,0254                   |
| 4           | 0,5000    | 60,0000     | 0,0291                   |
| 5           | 0,1981    | 45,0000     | 0,0095                   |
| 6           | 0,5562    | 45,0000     | 0,0241                   |
| 7           | 0,3750    | 23,7868     | 0,0193                   |
| 8           | 0,3750    | 66,2132     | 0,0249                   |
| 9 (0)       | 0,3750    | 45,0000     | 0,0314                   |
| 10 (0)      | 0,3750    | 45,0000     | 0,0317                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 39:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa *in natura*-SMX

Equação quadrática referente a Taboa *in natura* SMX

$$Q_e = -0,123 + 0,4362 * (\text{massa}) + 0,0027 * (\text{tempo}) - 0,3708 * (\text{massa}) * (\text{massa}) - 0,0029 * (\text{massa}) * (\text{tempo}) - 1,4441 \times 10^{-5} * (\text{tempo}) * (\text{tempo}) \quad (8)$$

Condições adequadas para adsorção do SMX com o adsorvente Taboa *in natura*

**Tabela 18:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa *in natura*- SMX

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,37        |
| Tempo (min)          | 56          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

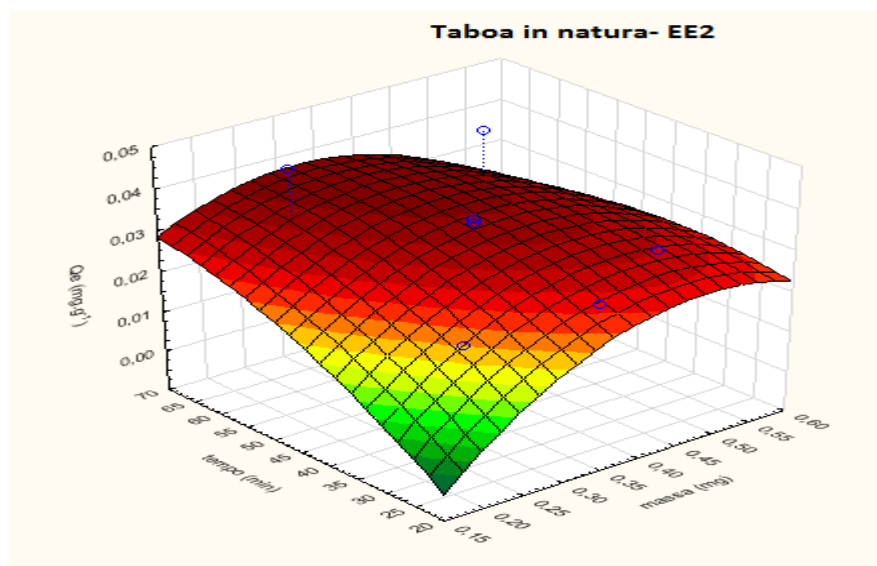
## Taboa *in natura*- EE2

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 19:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa *in natura*- EE2

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,2500    | 30,0000     | 0,02045                  |
| 2           | 0,2500    | 60,0000     | 0,04501                  |
| 3           | 0,5000    | 30,0000     | 0,02965                  |
| 4           | 0,5000    | 60,0000     | 0,04223                  |
| 5           | 0,1981    | 45,0000     | 0,01725                  |
| 6           | 0,5562    | 45,0000     | 0,02485                  |
| 7           | 0,3750    | 23,7868     | 0,02693                  |
| 8           | 0,3750    | 66,2132     | 0,02421                  |
| 9 (0)       | 0,3750    | 45,0000     | 0,03509                  |
| 10 (0)      | 0,3750    | 45,0000     | 0,03404                  |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 40:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa *in natura*- EE2

Equação quadrática referente a Taboa *in natura* EE2.

$$Q_e = -0,0639 + 0,2833 * (\text{massa}) + 0,0016 * (\text{tempo}) - 0,2586 * (\text{massa}) * (\text{massa}) - 0,0016 * (\text{massa}) * (\text{tempo}) - 8,0325 \times 10^{-6} * (\text{tempo}) * (\text{tempo}) \quad (9)$$

Condições adequadas para adsorção do EE2 com o adsorvente Taboa *in natura*

**Tabela 20:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa *in natura*- EE2

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,35        |
| Tempo (min)          | 65          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

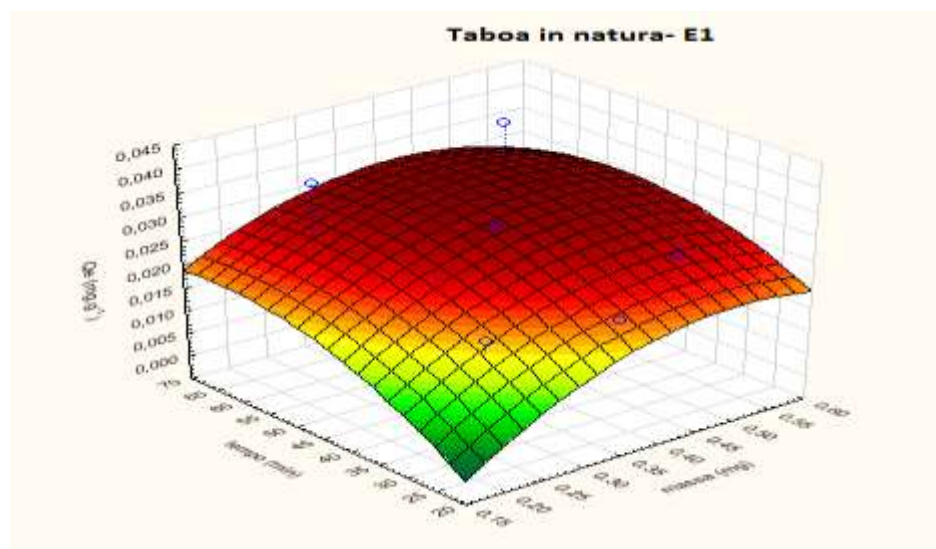
## Taboa *in natura*- E1

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 21:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa *in natura*- E1

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,2500    | 30,0000     | 0,0193                   |
| 2           | 0,2500    | 60,0000     | 0,0374                   |
| 3           | 0,5000    | 30,0000     | 0,0256                   |
| 4           | 0,5000    | 60,0000     | 0,0430                   |
| 5           | 0,1981    | 45,0000     | 0,0132                   |
| 6           | 0,5562    | 45,0000     | 0,0270                   |
| 7           | 0,3750    | 23,7868     | 0,0211                   |
| 8           | 0,3750    | 66,2132     | 0,0202                   |
| 9 (0)       | 0,3750    | 45,0000     | 0,0310                   |
| 10 (0)      | 0,3750    | 45,0000     | 0,0322                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 41:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa *in natura*-E1

Equação quadrática referente a Taboa *in natura* E1

$$Q_e = -0,0429 + 0,17*(massa) + 0,0013*(tempo) - 0,1592*(massa)*(massa) - 0,0005*(massa)*(tempo) - 9,8835 \times 10^{-6}*(tempo)*(tempo) \quad (10)$$

Condições adequadas para adsorção do E1 com o adsorvente Taboa *in natura*

**Tabela 22:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa *in natura*- E1

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,42        |
| Tempo (min)          | 56          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

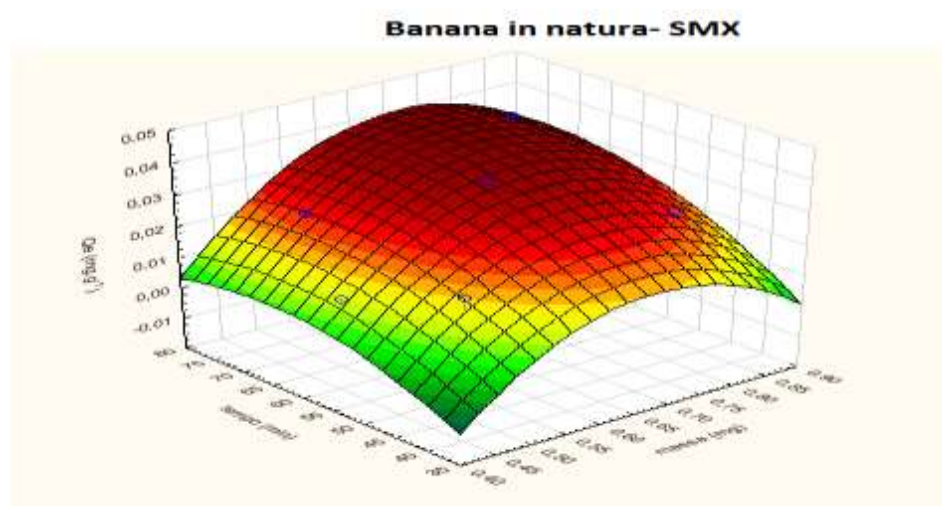
## Banana *in natura*- SMX

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 23:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana *in natura*- SMX

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,2500    | 30,0000     | 0,0186                   |
| 2           | 0,2500    | 60,0000     | 0,0368                   |
| 3           | 0,5000    | 30,0000     | 0,0285                   |
| 4           | 0,5000    | 60,0000     | 0,0409                   |
| 5           | 0,1981    | 45,0000     | 0,0117                   |
| 6           | 0,5562    | 45,0000     | 0,0253                   |
| 7           | 0,3750    | 24,7000     | 0,0207                   |
| 8           | 0,3750    | 68,3000     | 0,0382                   |
| 9 (0)       | 0,3750    | 45,0000     | 0,0368                   |
| 10 (0)      | 0,3750    | 45,0000     | 0,0367                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>).



**Figura 42:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana *in natura*-SMX

Equação quadrática referente a Banana *in natura* SMX

$$Q_e = -0,1951 + 0,4537*(\text{massa}) + 0,0021*(\text{tempo}) - 0,3514*(\text{massa})*(\text{massa}) + 0,0007*(\text{massa})*(\text{tempo}) - 1,7767 \times 10^{-5}*(\text{tempo})*(\text{tempo}) \quad (11)$$

Condições adequadas para adsorção do SMX com o adsorvente Banana *in natura*

**Tabela 24:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana *in natura*- SMX

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,71        |
| Tempo (min)          | 62          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

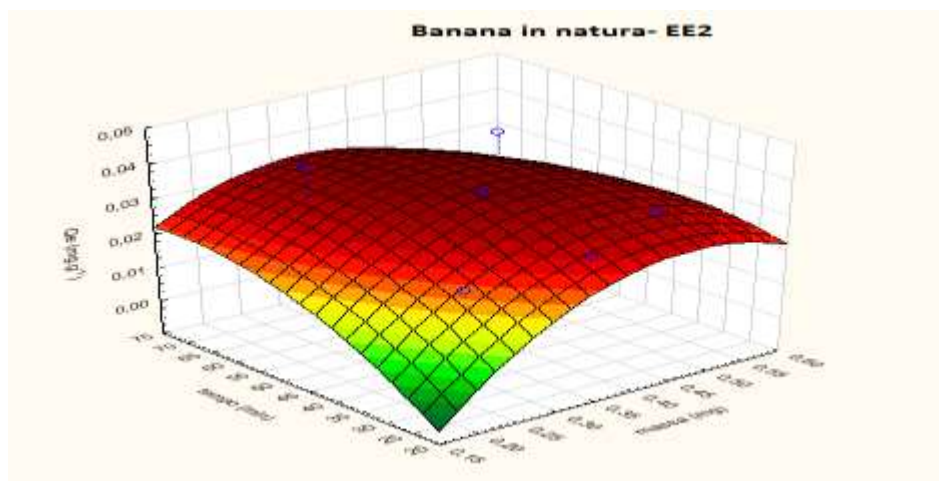
## Banana *in natura*- EE2

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 25:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana *in natura*- EE2

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,2500    | 30,0000     | 0,0226                   |
| 2           | 0,2500    | 60,0000     | 0,0416                   |
| 3           | 0,5000    | 30,0000     | 0,0315                   |
| 4           | 0,5000    | 60,0000     | 0,0389                   |
| 5           | 0,1981    | 45,0000     | 0,0156                   |
| 6           | 0,5562    | 45,0000     | 0,0273                   |
| 7           | 0,3750    | 24,7000     | 0,0280                   |
| 8           | 0,3750    | 68,3000     | 0,0269                   |
| 9 (0)       | 0,3750    | 45,0000     | 0,0357                   |
| 10 (0)      | 0,3750    | 45,0000     | 0,0350                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 43:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana *in natura*-EE2

Equação quadrática referente a Banana *in natura* EE2

$$Q_e = -0,0754 + 0,3317 * (\text{massa}) + 0,0018 * (\text{tempo}) - 0,3183 * (\text{massa}) * (\text{massa}) - 0,0015 * (\text{massa}) * (\text{tempo}) - 1,1108 \times 10^{-5} * (\text{tempo}) * (\text{tempo}) \quad (12)$$

Condições adequadas para adsorção do EE2 com o adsorvente Banana *in natura*

**Tabela 26:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana *in natura*- EE2

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,39        |
| Tempo (min)          | 53          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

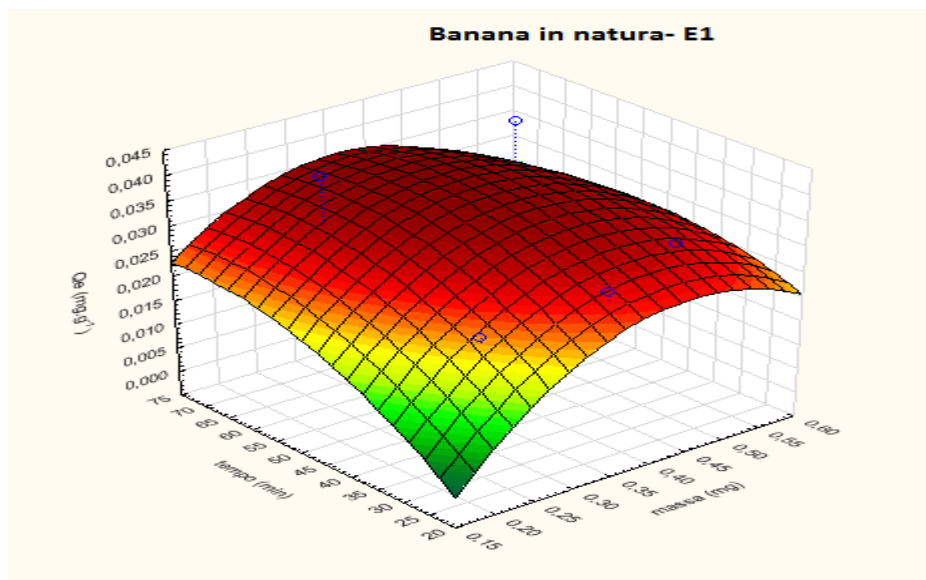
## Banana *in natura*- E1

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 27:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana *in natura*- E1

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,2500    | 30,0000     | 0,0235                   |
| 2           | 0,2500    | 60,0000     | 0,0418                   |
| 3           | 0,5000    | 30,0000     | 0,0306                   |
| 4           | 0,5000    | 60,0000     | 0,0425                   |
| 5           | 0,1981    | 45,0000     | 0,0178                   |
| 6           | 0,5562    | 45,0000     | 0,0267                   |
| 7           | 0,3750    | 24,7000     | 0,0290                   |
| 8           | 0,3750    | 68,3000     | 0,0278                   |
| 9 (0)       | 0,3750    | 45,0000     | 0,0346                   |
| 10 (0)      | 0,3750    | 45,0000     | 0,0349                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 44:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana *in natura*-E1

Equação quadrática referente a Banana *in natura* E1

$$Q_e = -0,0525 + 0,2664 * (\text{massa}) + 0,0013 * (\text{tempo}) - 0,2757 * (\text{massa}) * (\text{massa}) - 0,0009 * (\text{massa}) * (\text{tempo}) - 8,1793 \times 10^{-6} * (\text{tempo}) * (\text{tempo}) \quad (13)$$

Condições adequadas para adsorção do E1 com o adsorvente Banana *in natura*

**Tabela 28:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana *in natura*- E1

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,39        |
| Tempo (min)          | 59          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

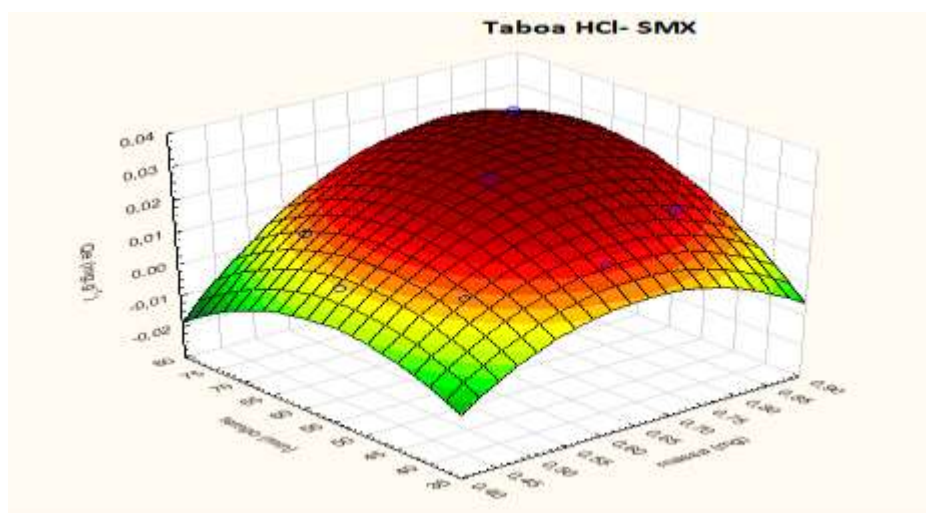
## Taboa HCl- SMX

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 29:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Taboa HCl- SMX

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,5000    | 45,0000     | 0,0106                   |
| 2           | 0,5000    | 70,0000     | 0,0112                   |
| 3           | 0,8000    | 45,0000     | 0,0206                   |
| 4           | 0,8000    | 70,0000     | 0,0336                   |
| 5           | 0,4378    | 57,5000     | 0,0078                   |
| 6           | 0,8621    | 57,5000     | 0,0225                   |
| 7           | 0,6500    | 39,8223     | 0,0160                   |
| 8           | 0,6500    | 75,1776     | 0,0220                   |
| 9 (0)       | 0,6500    | 57,5000     | 0,0289                   |
| 10 (0)      | 0,6500    | 57,5000     | 0,0289                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 45:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Taboa HCl-SMX

Equação quadrática referente a Taboa HCl SMX

$$Q_e = -0,1657 + 0,3189*(massa) + 0,0024*(tempo) - 0,2844*(massa)*(massa) + 0,0017*(massa)*(tempo) - 2,865 \times 10^{-5}*(tempo)*(tempo) \quad (14)$$

Condições adequadas para adsorção do SMX com o adsorvente Taboa HCl

**Tabela 30:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Taboa HCl- SMX

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,75        |
| Tempo (min)          | 64          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

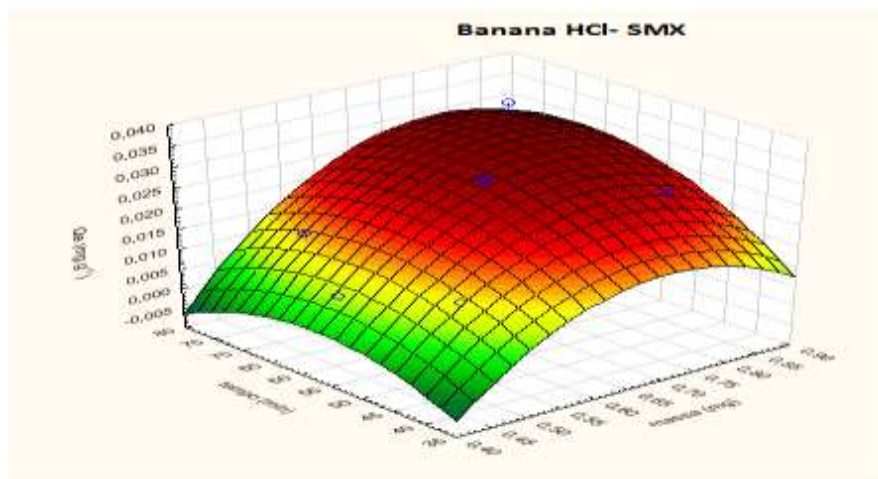
## Banana HCl- SMX

Condição utilizada para obtenção da superfície de resposta.

**Tabela 31:** Matriz para otimização da massa e tempo de agitação – Banana HCl- SMX

| Experimento | Massa (g) | Tempo (min) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------|-----------|-------------|--------------------------|
| 1           | 0,5000    | 45,0000     | 0,0125                   |
| 2           | 0,5000    | 70,0000     | 0,0153                   |
| 3           | 0,8000    | 45,0000     | 0,0267                   |
| 4           | 0,8000    | 70,0000     | 0,0357                   |
| 5           | 0,4378    | 57,5000     | 0,0094                   |
| 6           | 0,8621    | 57,5000     | 0,0234                   |
| 7           | 0,6500    | 39,8223     | 0,0189                   |
| 8           | 0,6500    | 75,1776     | 0,0246                   |
| 9 (0)       | 0,6500    | 57,5000     | 0,0290                   |
| 10 (0)      | 0,6500    | 57,5000     | 0,0289                   |

Qe- Quantidade adsorvida (mg) por determinada quantidade de adsorvente (g) (mg g<sup>-1</sup>)



**Figura 46:** Superfície de resposta obtida através de planejamento fatorial para Banana HCl-SMX

Equação quadrática referente a Banana HCl SMX

$$Q_e = -0,1404 + 0,3102 * (\text{massa}) + 0,0017 * (\text{tempo}) - 0,2403 * (\text{massa}) * (\text{massa}) + 0,0008 * (\text{massa}) * (\text{tempo}) - 1,7487 \times 10^{-5} * (\text{tempo}) * (\text{tempo}) \quad (15)$$

Condições adequadas para adsorção do SMX com o adsorvente Banana HCl

**Tabela 32:** Condições otimizadas para o sistema de adsorção- Banana HCl- SMX

| Fator                | Valor ótimo |
|----------------------|-------------|
| Massa (g)            | 0,76        |
| Tempo (min)          | 66          |
| Granulometria (mesh) | 100         |

Os resultados obtidos com o planejamento fatorial são apresentados na Tabela 33.

**Tabela 33:** Condições otimizadas utilizando Superfície de Resposta.

| Adsorvente                       | Massa otimizada (g) |        | Tempo otimizado (min) |        |
|----------------------------------|---------------------|--------|-----------------------|--------|
|                                  | mínimo              | Máximo | Mínimo                | máximo |
| <b>Taboa in natura</b>           | 0,35                | 0,42   | 56                    | 65     |
| <b>Taboa HCl</b>                 | 0,75                |        | 64                    |        |
| <b>Casca de banana in natura</b> | 0,39                | 0,71   | 53                    | 62     |
| <b>Casca de banana HCl</b>       | 0,76                |        | 66                    |        |

## 5.7. CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo das isotermas de equilíbrio são importantes para investigar o processo de adsorção uma vez que o equilíbrio reflete a afinidade de um adsorvente por um adsorvato, sob condições específicas.

Para obtenção das isotermas de adsorção indicando a capacidade máxima adsortiva utilizou-se as condições otimizadas no planejamento fatorial, o qual indica o tempo e a massa necessários para melhor adsorção. Contudo, como a determinação das melhores condições foram realizadas individualmente e os ensaios de adsorção são realizados em conjunto, buscou-se, então, uma condição intermediária para construção das isotermas de adsorção (Tabela 34), afim de se alcançar a capacidade máxima adsortiva.

As isotermas de adsorção permitem observar a quantidade máxima de adsorvato (mg) que é adsorvida em determinada massa de adsorvente (g) em certas condições, tais como temperatura, tamanho de partícula, concentração do analito, entre outros, assim como, através de parâmetros obtidos permite observar o equilíbrio do processo.

**Tabela 34:** Condições otimizadas utilizadas para construção das isotermas de adsorção.

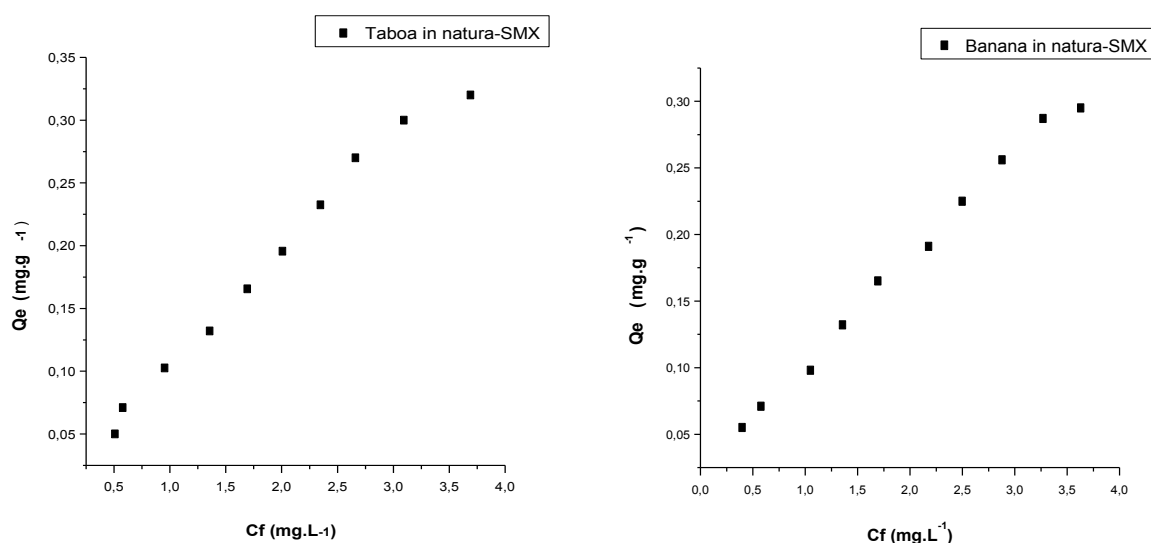
| Adsorvente              | Massa (g) | Tempo (min) |
|-------------------------|-----------|-------------|
| <b>Taboa in natura</b>  | 0,38      | 65          |
| <b>Taboa HCl</b>        | 0,75      | 64          |
| <b>Banana in natura</b> | 0,55      | 62          |
| <b>Banana HCl</b>       | 0,76      | 66          |

Na construção das isotermas lançou-se no eixo da ordenada a quantidade de adsorvato (mg) adsorvido por quantidade de adsorvente (g), denominado de  $Q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e no eixo da abcissa lançou-se a concentração final presente na solução após adsorção, denominado de  $C_f$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ). O valor de  $Q_e$  foi obtido pela equação (16)

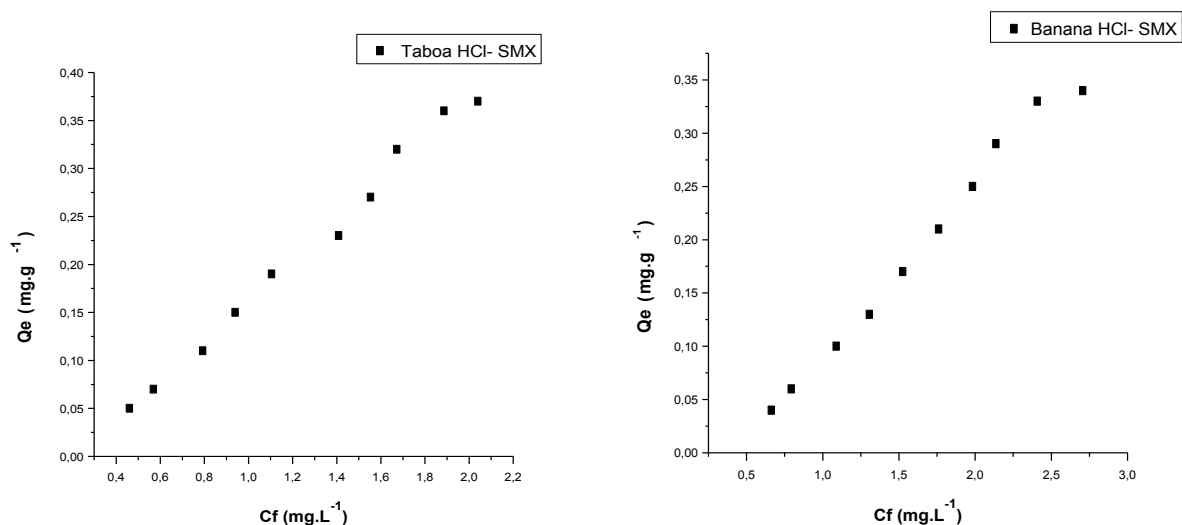
$$Q_e = \frac{([C_i] - [C_f]) \times V_s}{m} \quad (16)$$

Onde  $C_i$  é a concentração inicial;  $m$  é a massa de adsorvente utilizada no processo de adsorção e  $V_s$  é o volume da solução.

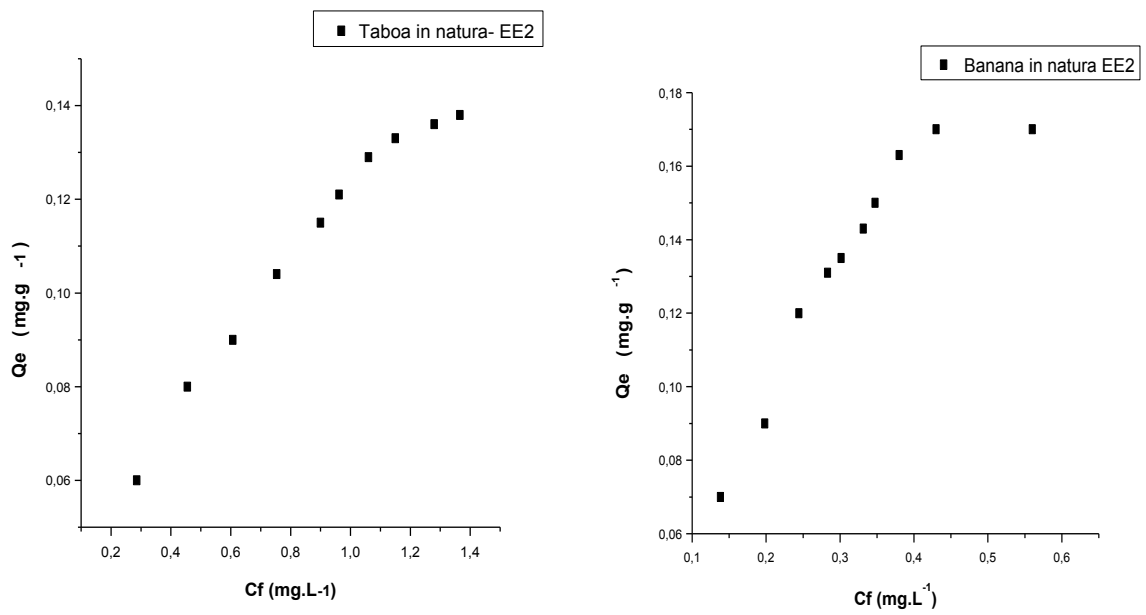
As isotermas obtidas para os adsorventes em relação a cada composto são apresentados nas Figuras 47 à 52.



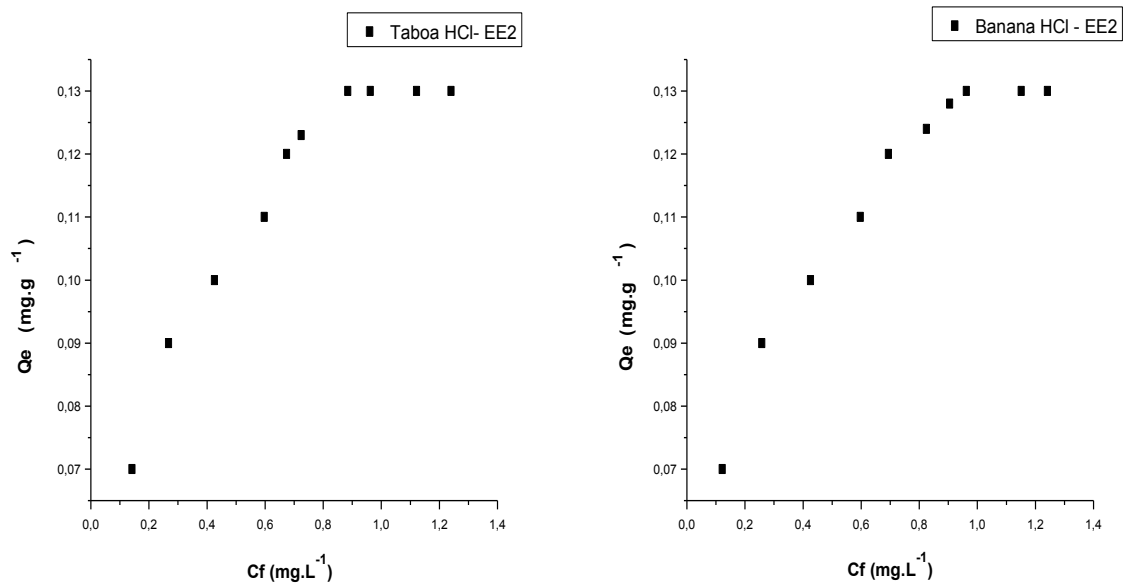
**Figura 47:** Isoterma de adsorção do SMX utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) como bioadsorventes.



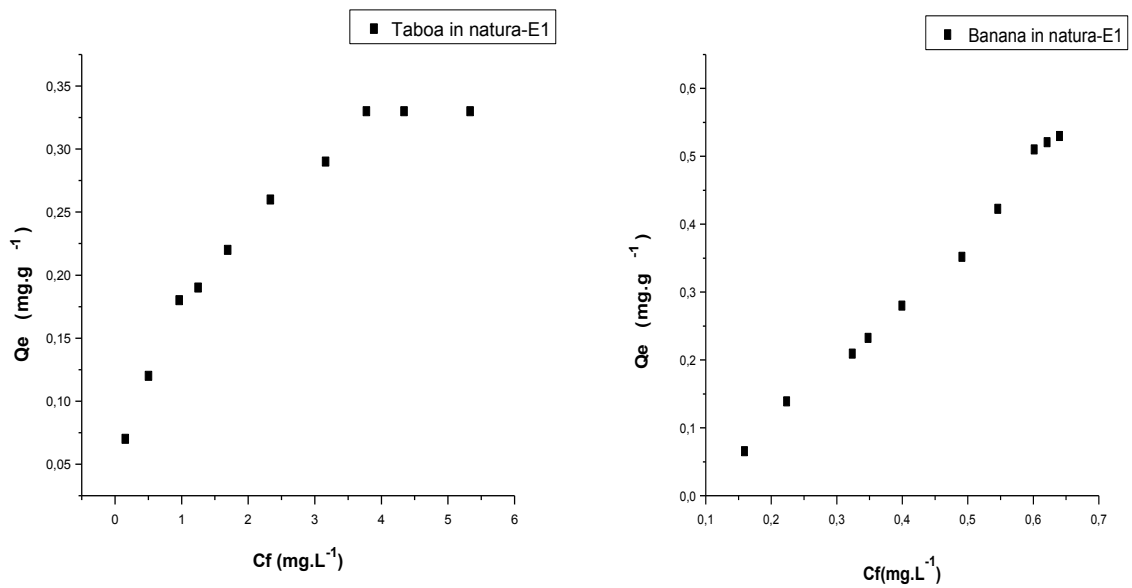
**Figura 48:** Isoterma de adsorção do SMX utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) como bioadsorventes.



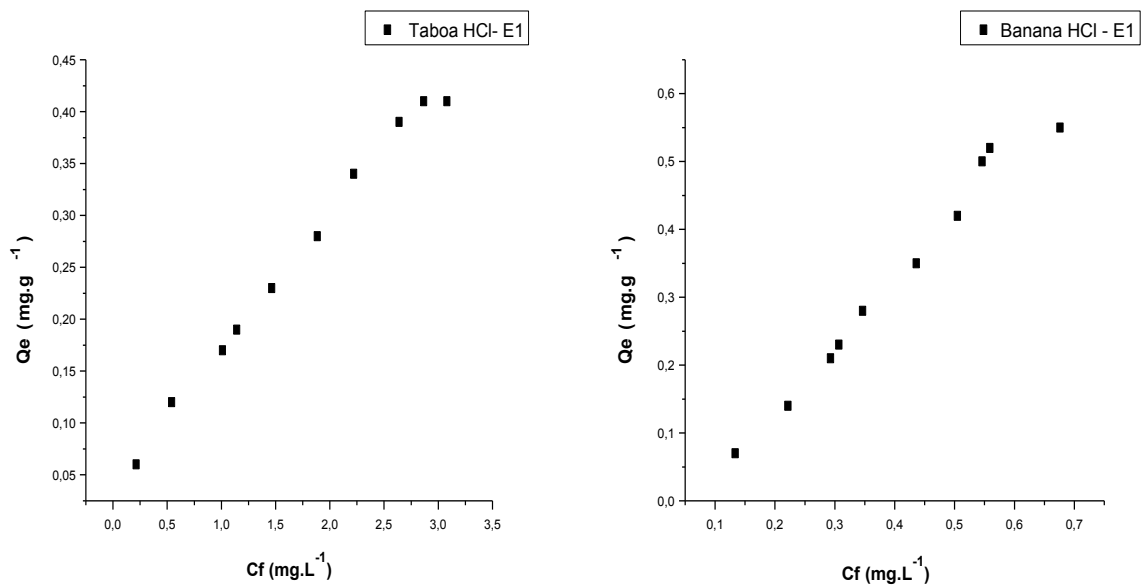
**Figura 49:** Isoterma de adsorção do EE2 utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) como bioadsorventes.



**Figura 50:** Isoterma de adsorção do EE2 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) como bioadsorventes.



**Figura 51:** Isoterma de adsorção do E1 utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) como bioadsorventes.

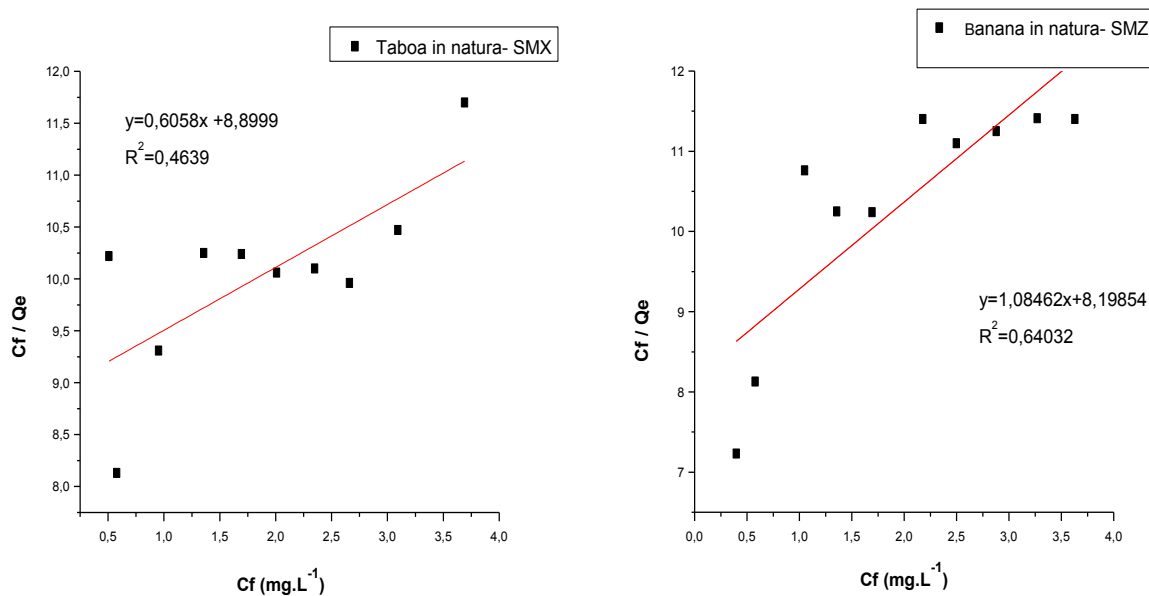


**Figura 52:** Isoterma de adsorção do E1 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) como bioadsorventes.

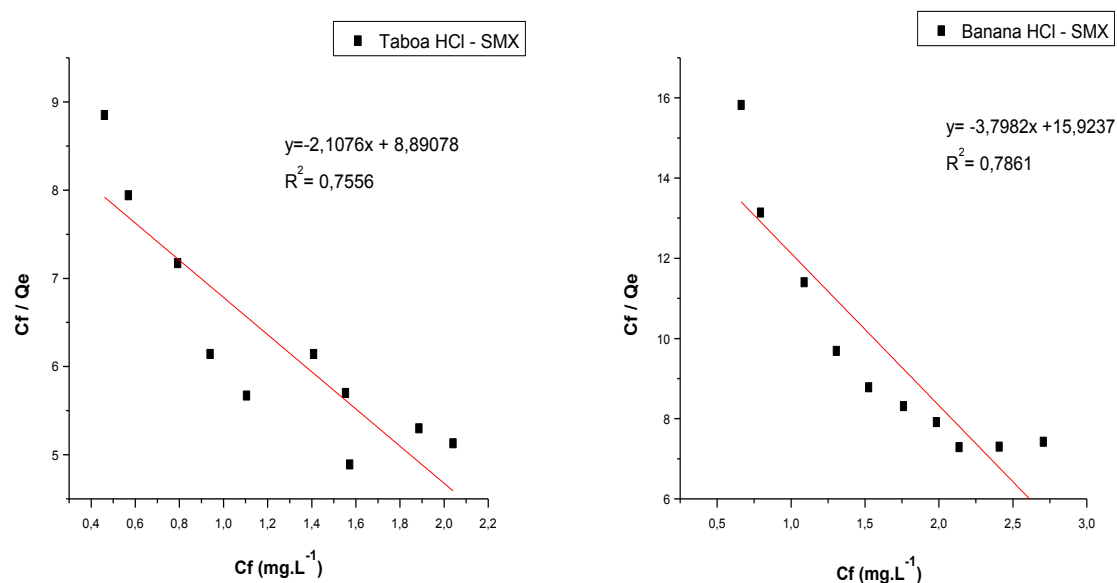
Os dados de cada isoterma foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich através de linearização.

Considerando os coeficientes angulares das retas obtidas com os modelos linearizados de Langmuir pôde-se calcular o valor de  $Q_{max}$  que representa a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada. Além disso, em conjunto com o coeficiente

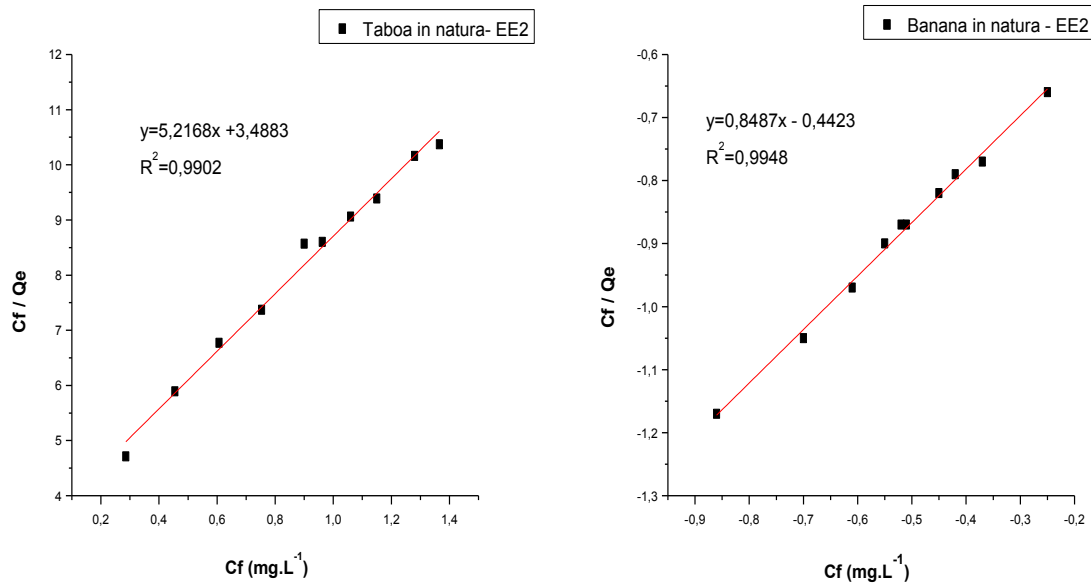
linear pôde-se calcular o valor da constante de adsorção b. As Figuras 53 à 58 representam as isotermas de Langmuir para os diferentes compostos.



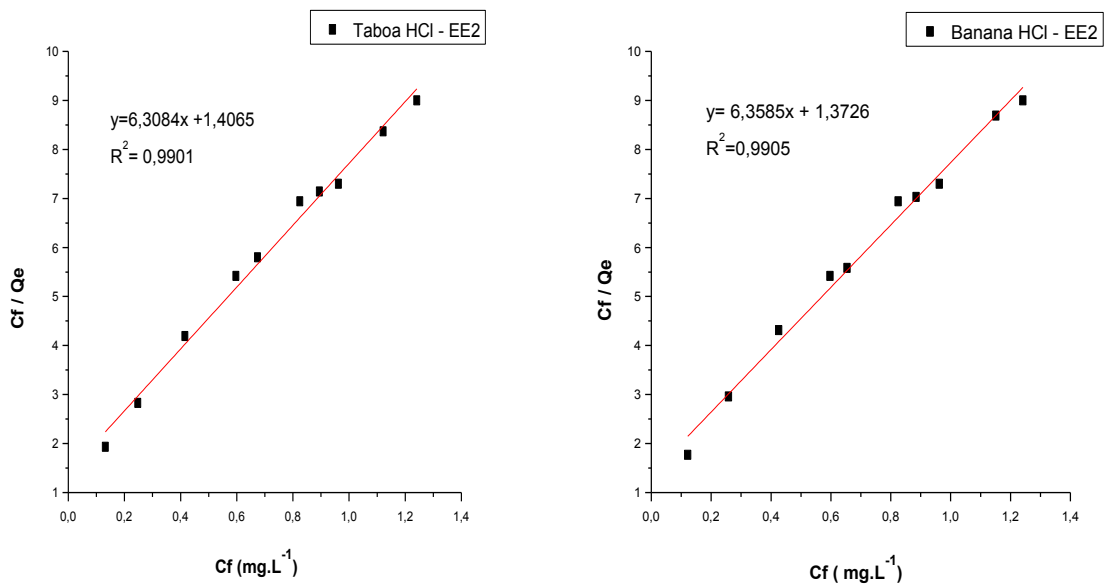
**Figura 53:** Linearização das isotermas de SMX utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.



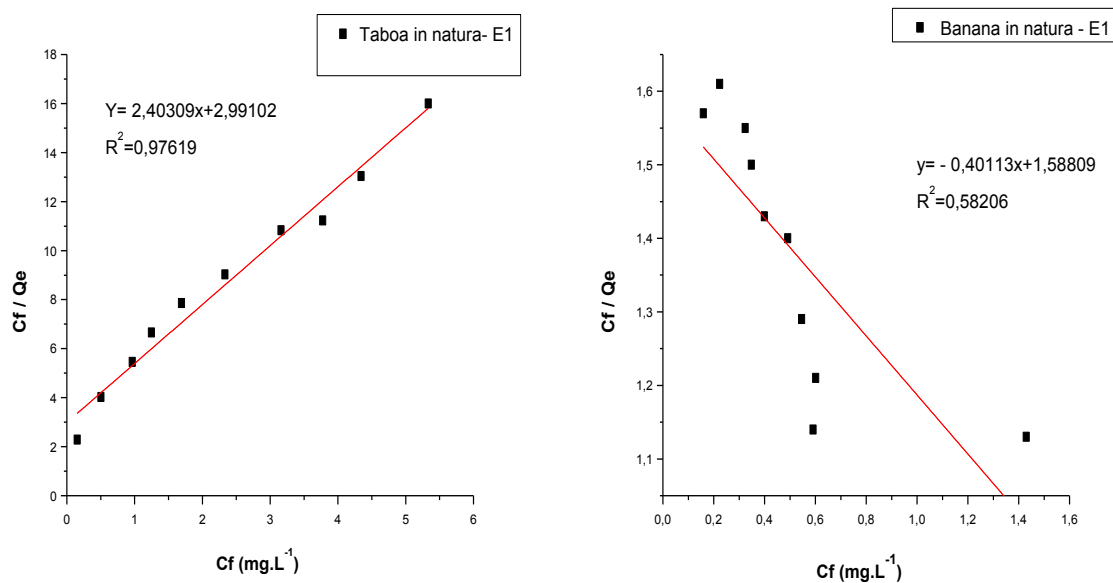
**Figura 54:** Linearização das isotermas de SMX utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.



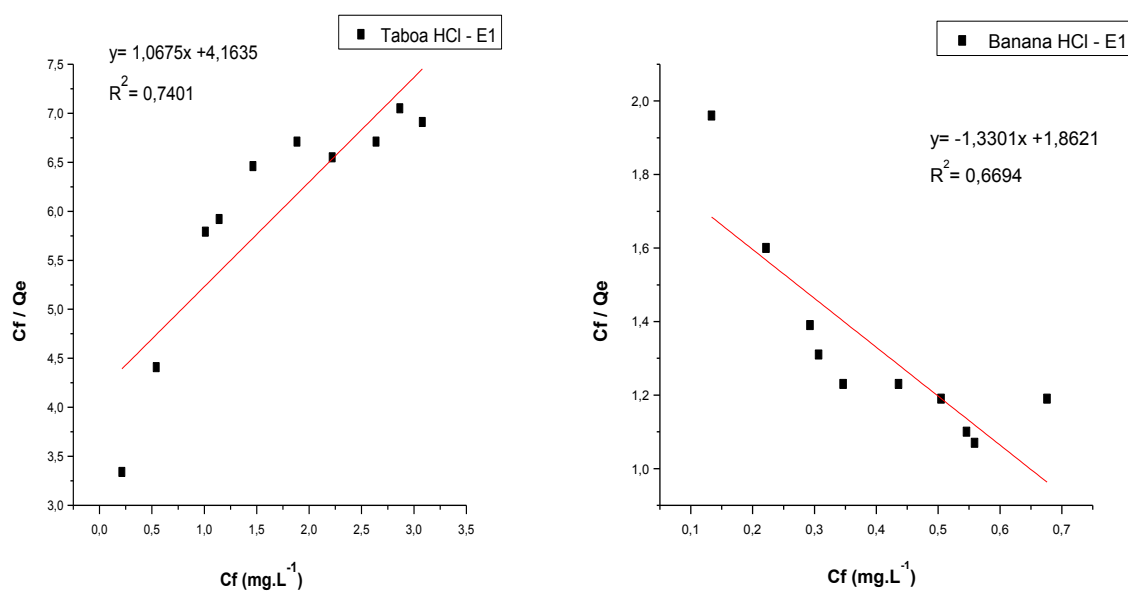
**Figura 55:** Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.



**Figura 56:** Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.

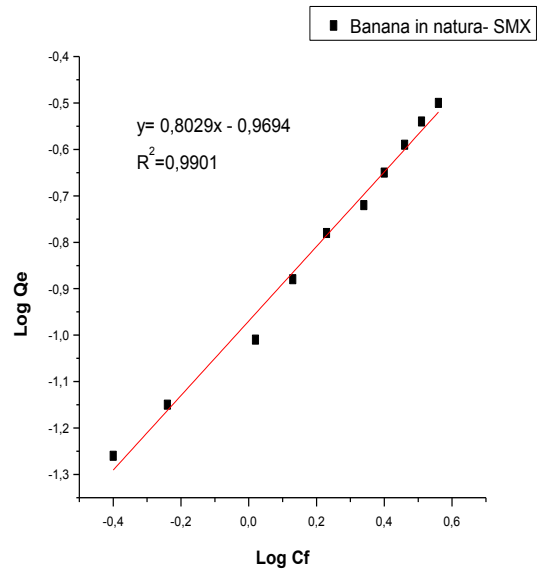
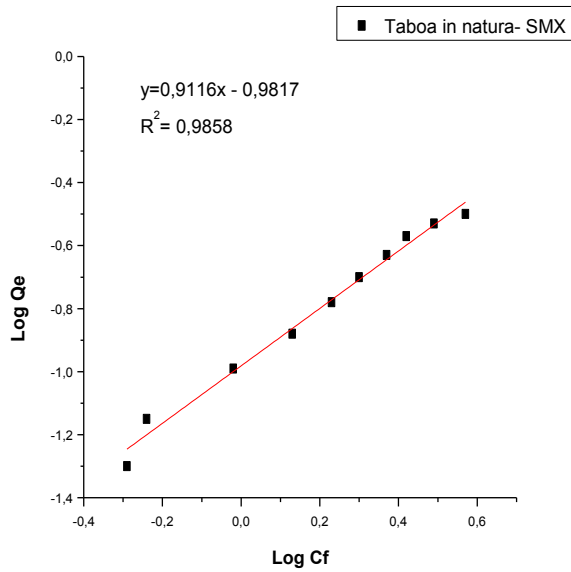


**Figura 57:** Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.

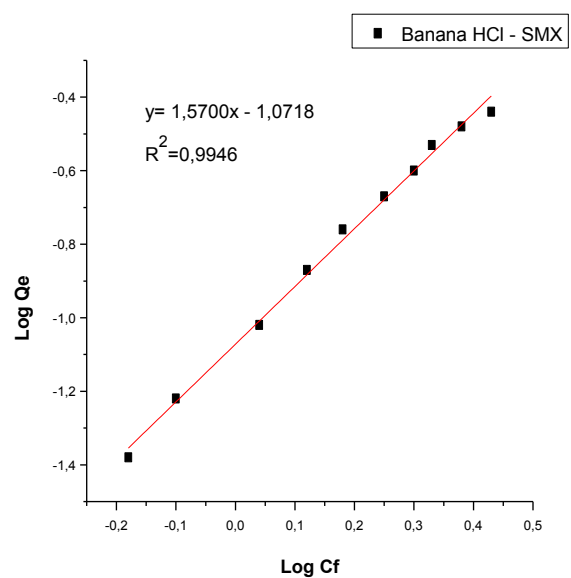
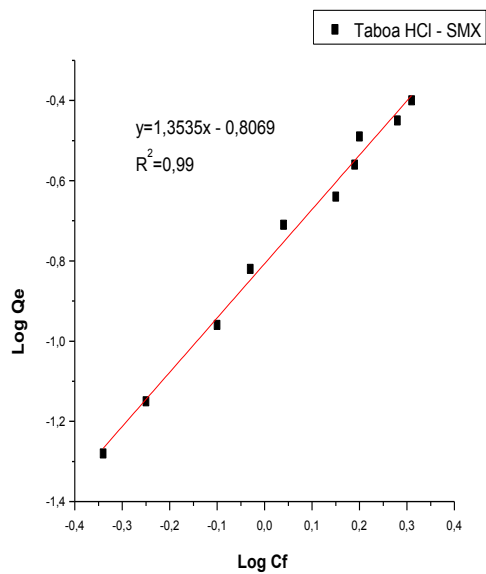


**Figura 58:** Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Langmuir.

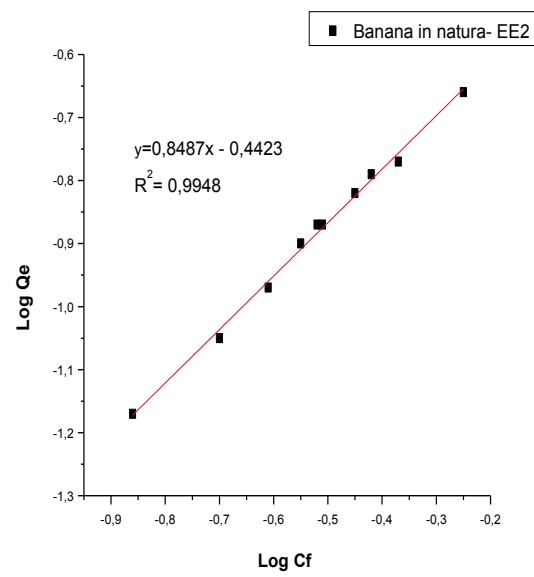
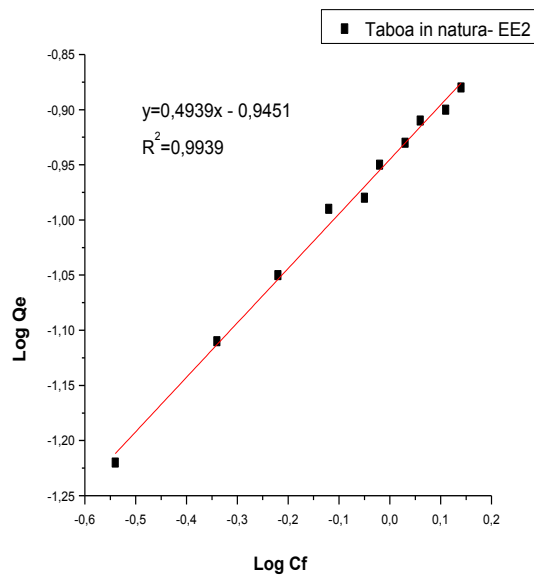
Além das isotermas que seguem o modelo de Langmuir, através dos dados de adsorção construiu-se as isotermas aplicadas ao modelo de Freundlich (Figuras 59 à 64).



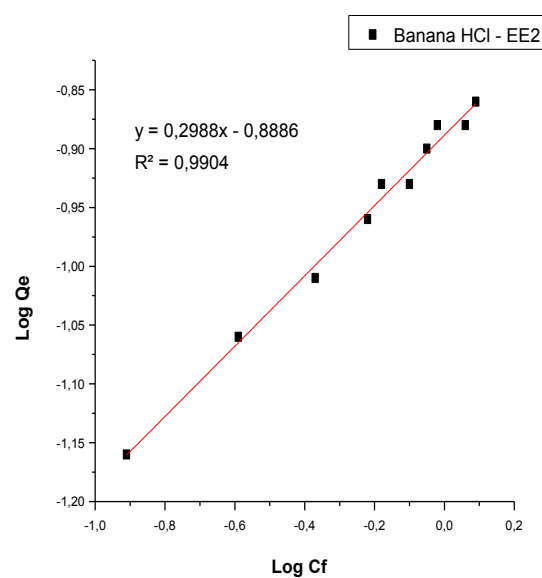
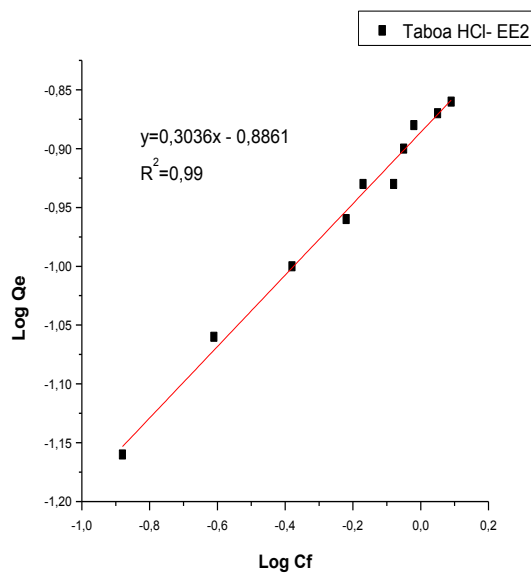
**Figura 59:** Linearização das isothermas de SMX utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.



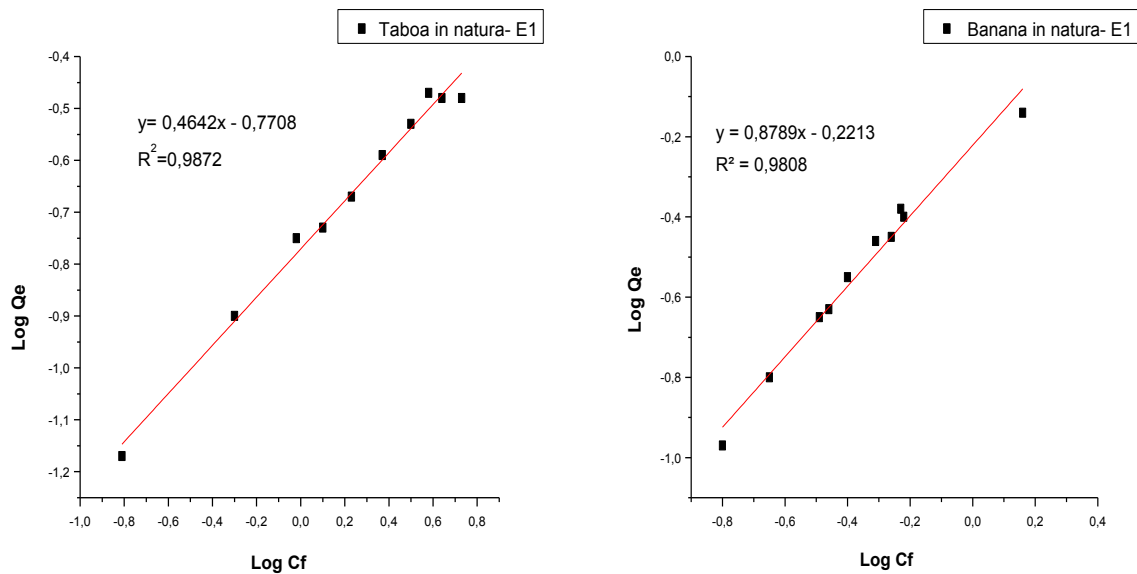
**Figura 60:** Linearização das isothermas de SMX utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.



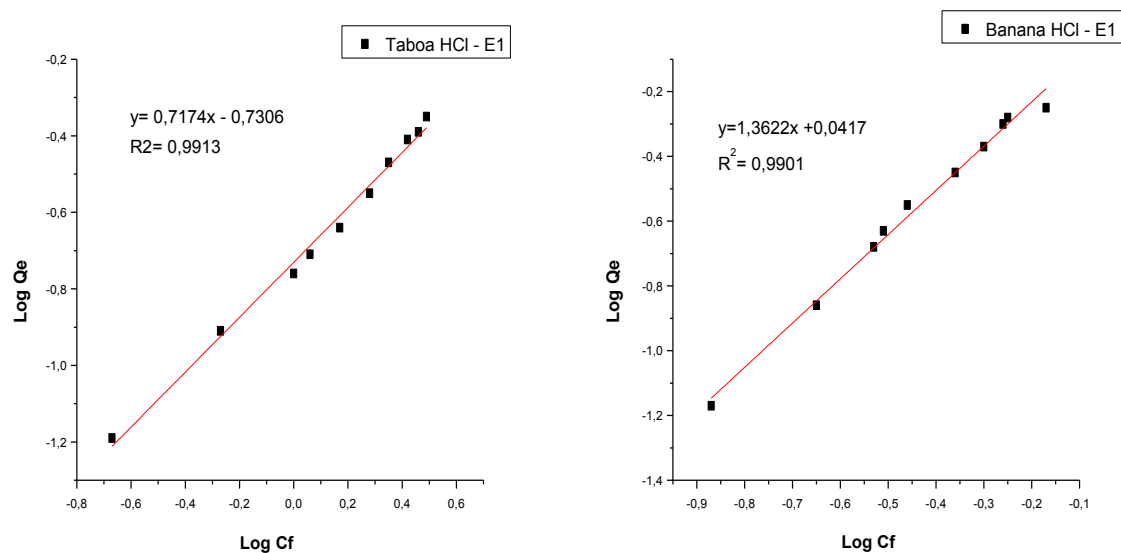
**Figura 61:** Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.



**Figura 62:** Linearização das isotermas de EE2 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.



**Figura 63:** Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa *in natura* (a) e Banana *in natura* (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.



**Figura 64:** Linearização das isotermas de E1 utilizando Taboa HCl (a) e Banana HCl (b) aplicadas aos modelos de Freundlich.

Através das isotermas de Langmuir percebe-se que apenas quando em contato com o EE2 (Figura 55 (a) e 56 (a)) que os adsorventes Taboa e Banana *in natura* e tratados em meio ácido apresentam coeficientes de correlação superiores a 0,99. Para os demais os valores dos coeficientes mostram-se insatisfatórios, não sendo descritos adequadamente pelo modelo de Langmuir. Apesar da inadequação ao modelo de Langmuir calculou-se os valores dos parâmetros

referentes a este modelo. Os valores da constante  $b$  negativos indicam que caso haja heterogeneidade na superfície, tanto os poros do adsorvente quanto a superfície irão influenciar na adsorção (FUNGARO *et al.*, 2009).

Quando aplicou-se a linearização ao modelo de Freundlich observou-se que os adsorventes quando em contato com os compostos em estudo apresentam bons coeficientes de correlação indicando que os dados se ajustam melhor a esse modelo. As constantes de Langmuir e Freundlich, assim como os valores de correlação são apresentados nas Tabelas 35 à 46.

Os parâmetros  $R_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) e  $Q_{max}$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ), modelo Langmuir, relacionam-se a afinidade dos sítios de adsorção e a quantidade máxima de adsorvato necessário a formação da monocamada, respectivamente. Os valores de  $b$  relacionam-se a energia envolvida no processo de adsorção.

Para o modelo de Freundlich os valores de  $K_f$  relacionam-se a capacidade de adsorção enquanto os valores de  $n$  indicam 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. Se  $n$  é maior que 1, isso indica que os sítios altamente energéticos sejam ocupados por outros menos energéticos. Ao analisar os dois fatores é possível verificar se o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas. Além disso, o valor de  $1/n$  indicam a heterogeneidade da superfície do adsorvente, quanto mais próxima de zero, mais heterogênea será a superfície.

Os baixos valores de  $K_f$  indicam pequena adsorção dos compostos, assim como a boa linearidade indica que a interação adsorvente- adsorvato pode ser de natureza física (TAVARES *et al.*, 2003)

**Tabela 35:** Constantes de adsorção do SMX utilizando *Taboa in natura* como adsorvente.

| Langmuir                           |                              |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|------------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $b$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $R_L$  | $R^2$  | $n$        | $1/n$  | $K_f$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $R^2$  |
| 1,6507                             | 0,0681                       | 0,7992 | 0,4639 | 1,0969     | 0,9116 | 0,1043                         | 0,9858 |

**Tabela 36:** Constantes de adsorção do EE2 utilizando *Taboa in natura* como adsorvente.

| Langmuir                           |                              |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|------------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $b$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $R_L$  | $R^2$  | $n$        | $1/n$  | $K_f$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $R^2$  |
| 0,1917                             | 1,4956                       | 0,3431 | 0,9902 | 2,0247     | 0,4939 | 0,1135                         | 0,9939 |

**Tabela 37:** Constantes de adsorção do E1 utilizando *Taboa in natura* como adsorvente.

| Langmuir                           |                              |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|------------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>( $mg \cdot g^{-1}$ ) | $b$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $R_L$  | $R^2$  | $n$        | $1/n$  | $K_f$<br>( $L \cdot mg^{-1}$ ) | $R^2$  |
| 0,4161                             | 0,8034                       | 0,2477 | 0,9762 | 2,1542     | 0,4642 | 0,1695                         | 0,9872 |

**Tabela 38:** Constantes de adsorção do SMX utilizando Banana *in natura* como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| 0,9219                             | 0,1323                     | 0,6756 | 0,6403 | 1,2455     | 0,8029 | 0,1073                         | 0,9901 |

**Tabela 39:** Constantes de adsorção do EE2 utilizando Banana *in natura* como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| 1,1783                             | - 1,9186                   | 0,5479 | 0,9948 | 1,1783     | 0,8487 | 0,3612                         | 0,9948 |

**Tabela 40:** Constantes de adsorção do E1 utilizando Banana *in natura* como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| - 2,4929                           | - 0,2526                   | 0,8608 | 0,5821 | 1,1378     | 0,8789 | 0,6008                         | 0,9808 |

**Tabela 41:** Constantes de adsorção do SMX utilizando Taboa HCl como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| -1,1076                            | - 0,1016                   | 0,8284 | 0,7556 | 0,7388     | 1,3535 | 0,1559                         | 0,9900 |

**Tabela 42:** Constantes de adsorção do EE2 utilizando Taboa HCl como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| 0,1585                             | 4,4863                     | 0,2003 | 0,9901 | 3,2938     | 0,3036 | 0,1299                         | 0,9900 |

**Tabela 43:** Constantes de adsorção do E1 utilizando Taboa HCl como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| 0,9368                             | 0,2564                     | 0,5761 | 0,7401 | 1,3939     | 0,7174 | 0,1900                         | 0,9913 |

**Tabela 44:** Constantes de adsorção do SMX utilizando Banana HCl como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| -0,2633                            | - 0,2385                   | 0,6074 | 0,7861 | 0,6369     | 1,5700 | 0,0848                         | 0,9946 |

**Tabela 45:** Constantes de adsorção do EE2 utilizando Banana HCl como adsorvente.

| Langmuir                           |                            |        |        | Freundlich |        |                                |        |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|------------|--------|--------------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | b<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R_L$  | $R^2$  | n          | 1/n    | $K_f$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  |
| 0,1573                             | 4,6318                     | 0,1581 | 0,9905 | 3,3467     | 0,2988 | 0,1292                         | 0,9904 |

**Tabela 46:** Constantes de adsorção do E1 utilizando Banana HCl como adsorvente.

| Langmuir                      |                         |        |        | Freundlich |        |                           |        |
|-------------------------------|-------------------------|--------|--------|------------|--------|---------------------------|--------|
| $Q_{max}$<br>( $mg\ g^{-1}$ ) | $b$<br>( $L\ mg^{-1}$ ) | $R_L$  | $R^2$  | $n$        | $1/n$  | $K_f$<br>( $L\ mg^{-1}$ ) | $R^2$  |
| - 0,7518                      | - 0,7143                | 0,6731 | 0,6694 | 0,7341     | 1,3622 | 0,9084                    | 0,9901 |

## 5.8. ANALISE DE MATRIZ REAL

Com o intuito de aplicar o método desenvolvido neste trabalho, analisou-se amostras de água destinadas ao consumo da população, após todas as etapas de tratamento. Para tanto essas amostras foram coletadas e analisadas no mesmo dia. Como os compostos em estudos são encontrados em concentrações relativamente baixas, realizou-se a fortificação das amostras para que as mesmas pudessem ser quantificadas em sistema HPLC.

Os resultados obtidos com a primeira parte são apresentados na Tabela 45 e os resultados referentes a porcentagem de remoção são apresentados na Tabela 47.

**Tabela 47:** Concentração dos compostos SMX, EE2 e E1 em água de consumo humano.

| Dia | Teor na amostra       |                      |                       | D.P.R (%) |       |       |
|-----|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------|-------|-------|
|     | SMX                   | E1                   | EE2                   | SMX       | E1    | EE2   |
| 1°  | 0,001 $\mu g\ L^{-1}$ | -                    | 0,003 $\mu g\ L^{-1}$ | 8,67      | -     | 9,09  |
| 2°  | -                     | 0,03 $\mu g\ L^{-1}$ | 0,001 $\mu g\ L^{-1}$ | -         | 10,42 | 13,52 |
| 3°  | 0,005 $\mu g\ L^{-1}$ | -                    | -                     | 11,33     | -     | -     |

-: composto não encontrado na amostra analisada.

Observa-se a presença dos compostos nas amostras estudadas em concentrações que variam de 0,001 a 0,005  $\mu g\ L^{-1}$ . Os valores de D.P.R encontram-se dentro dos limites aceitáveis para análise de resíduos que é de 20%.

**Tabela 48:** Remoção dos compostos em estudo de matriz real.

| Dia | Remoção (%) |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|-----|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|     | SMX         |           |           |           | E1        |           |           |           | EE2       |           |           |           |
|     | B.N         | T.N       | B.H       | T.H       | B.N       | T.N       | B.H       | T.H       | B.N       | T.N       | B.H       | T.H       |
| 1   | 89,0        | 96,7      | 92,8      | 99,0      | -         | -         | -         | -         | 100,0     | 100,0     | 99,0      | 100,0     |
|     | $\pm 0,3$   | $\pm 0,2$ | $\pm 0,6$ | $\pm 0,9$ |           |           |           |           | $\pm 0,3$ | $\pm 0,4$ | $\pm 0,3$ | $\pm 0,1$ |
| 2   | -           | -         | -         | -         | 95,0      | 100,0     | 100,0     | 99,0      | 99,0      | 87,0      | 93,0      | 99,0      |
|     |             |           |           |           | $\pm 0,1$ | $\pm 0,2$ | $\pm 0,1$ | $\pm 0,4$ | $\pm 0,5$ | $\pm 0,1$ | $\pm 0,5$ | $\pm 0,3$ |
| 3   | 78,0        | 90,1      | 100,0     | 100,0     | -         | -         | -         | -         | -         | -         | -         | -         |
|     | $\pm 0,6$   | $\pm 0,4$ | $\pm 0,3$ | $\pm 0,1$ |           |           |           |           |           |           |           |           |

-: composto não encontrado na amostra analisada.

B.N= Banana *in natura*

T.N=Taboa *in natura*

B.H= Banana HCl

T.H= Taboa HCl

Pelos resultados obtidos percebe-se que os adsorventes em estudo são adequados para remoção dos compostos em baixas concentrações, podendo ser utilizados na remoção destes contaminantes emergentes presentes em amostras de H<sub>2</sub>O.

## 6.0. CONCLUSÕES

O método utilizado para remoção dos compostos em estudos mostrou-se eficiente na concentração estudada. Através das diferentes técnicas utilizadas, como a Espectroscopia de Infravermelho observou-se a presença de diferentes grupos funcionais (sítios de ligação), os quais foram intensificados com o tratamento dos adsorventes e propiciaram índices de adsorção superiores a 50%.

Os resultados obtidos durante a validação indicam que o método proposto possui pouca dispersão entre as análises com bons valores de C.V. e D.P.R, assim como a curva analítica de cada composto apresenta linearidade adequada e excelente valor de correlação. Os valores de recuperação ficaram dentro da faixa considerada adequada (70 a 120%) tendo por base as condições estudadas em cada etapa.

Após otimização por planejamento fatorial e obtenção dos gráficos de Pareto, assim como

das superfícies de respostas, observou-se as variáveis que exercem influência, assim como as condições ideais para estudo, considerando massa e tempo de adsorção.

As isotermas mostram que o modelo mais adequado é o de Freundlich e que apesar dos valores do parâmetro  $K_f$  indicarem pequena adsorção, a mesma pode ser considerada adequada, uma vez que os compostos em estudo são encontrados no meio ambiente em baixas concentrações.

Observando os resultados obtidos ao longo do trabalho para os dois adsorventes percebe-se que a casca de banana mostra-se um pouco mais eficiente se comparado ao adsorvente Taboa. Contudo cabe salientar que as variações em termos de remoção são mínimas entre os dois adsorventes analisados, sendo os dois adequados para remoção dos compostos em análise.

A análise de matriz real possibilitou encontrar os compostos em concentrações baixas, assim como através do uso do método proposto a adsorção apresentou-se excelente com índices de remoção superiores a 80%. Os resultados obtidos indicam que os adsorventes em estudo possuem potencial para ser utilizado como adsorventes alternativos de baixo custo para tratamento de águas contendo os contaminantes emergentes estudados, assim como outros que possuam as mesmas características.

## 7.0. REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; AÇIKEL, V.; KUTSAL, T. Investigation of simultaneous biosorption of copper (II) and chromium (VI) on dried chlorella vulgaris from binary metal mixtures: application of multicomponent adsorption isotherms. **Separation Science and Technology**, v. 34, p. 501-524, 1999.

ALABURDA, J., RUVIERE, V., SHUNDO, L., ALMEIDA, A.P., TIGLEA, P., SABINO, M. Sulfonamidas em leite por cromatografia líquida de alta eficiência com derivatização pré-coluna e detecção por fluorescência. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.42, p. 1587-1592, 2007.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, p. 34-37, 2002.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**. Piracicaba, vol. 55, nº 3. 1998.

ALMEIDA, R. A.; OLIVEIRA, L. F. C.; KLIEMANN, H. J. Deformação em inflorescência de taboa (*Typha angustifolia* L.) submetida a esgoto sanitário. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 37, n. 2, p. 125-129, 2007.

ALVES, C.; FLORES, L.C.; CERQUEIRA, T.S. e TORALLES, M.B.P. Exposição ambiental a interferentes endócrinos com atividade estrogênica e sua associação com distúrbios puberais em crianças. **Caderno Saúde Pública**, v. 23, n. 5, p. 1005-1014, 2007.

ANDRESEN, J.A.; GRUNDMANN, A.; BESTER, K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. **Science Total Environmental**, v. 332, p. 155–166, 2004.

ANDRESEN, J.; BESTER, K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification. **Water Research**, v. 40, p. 621–629, 2006.

BAJPAI, A. K., RAJPOOT, M. Adsorption Behavior of Sulfamethoxazole Onto na Alumina- Solution Interface. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol. 69, n. 3, p. 521-527, 1996.

ARAÚJO, J. R.; MANO, B.; TEIXEIRA, G. M.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with carauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, p. 1637-1644, 2010.

ARIESE, F.; WILFRIED, H. O. E.; DICK, T. H. M.; SIJM, C. Natural and synthetic organic compounds in the environment a symposium report. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.10, n.1, p.65-80, 2001.

ATKINS, P. W. **Físico Química**, v. 3, 7ª ed. Wiley: New York, 2002.

AVISAR, P.; LESTER, Y.; RONEN D. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 407, n.14, p. 4278-4282, 2009.

BALMER, M.E.; BUSER, H.R.; MÜLLER, M.D.; POIGER, T. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. **Environmental Science Technology**, v. 39, p. 953–962, 2005.

BARBOSA, S. C. B. **Determinação de Resíduos de Pesticidas em Produtos de Origem Vegetal por GC-ECD**. 2012. 57f. Tese (Mestrado em Biologia Humana e Ambiental) - Departamento de biologia animal, Universidade de Lisboa faculdade de ciência, 2012.

BARBOZA, F. M.; DALLA VECCHIA, D.; PEREIRA, A. V.; STUZLER, H. K.; SILVA, M. A. S. Desenvolvimento e validação de um método analítico simples e rápido por espectroscopia UV para quantificação de aciclovir em matrizes hidrofílicas de liberação prolongada. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 747-749, 2010.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, p. 14-16, 2003.

BAYER. Bayer Health Care. Bayer Schering Pharma. **Yaz dropirenona etinilestradiol**: monografia do produto. São Paulo: Bayer, p. 71, 2007.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, São Paulo, v.30 n.3, maio/jun 2007.

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

BILA, D. M. **Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -estradiol pelo processo de ozonização**. 2005. 281 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Rio de Janeiro, 2005.

BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. Endocrine disrupter in wastewater and sludge treatment processes. **Acta Scientiarum Technology**. Maringá, v. 35, n. 2, p. 307-3216, 2003.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA; RE nº 899 de 29/05/2003: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, 2003.

BRASIL. INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). DOQ-CGCRE-008. **Orientações sobre validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro, 2010.

BRAVO, J.E.B. Contaminantes emergentes en el agua. **Revista Digital Universitária/UNAM**, México, v. 10, n. 8, 2009.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. de A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-46, jan./dez. 2003.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J.; Qualidade de Medições em Química Analítica. Estudo de Caso: Determinação de Cádmio por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama. **Química Nova**, v.24, n. 3, p. 374-380, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho HPLC**. São Paulo Editora Edgar Blucher LTDA. 1998. 1º Edição.

CLARK, G.L.; TERFORD, H.C. Fluorescent Spectral Analysis for Iron. **Analytical Chemistry**, p. 1416-1418, 1965.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements – Review. **Spectrochimica Acta Part B**, v.58, p. 1177-1233, 2003.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. **O Futuro Roubado**. Tradução: Claudia Buchweitz. Porto Alegre: L&P, 2 ed., p.354, 1997.

CORREIA, J. IAREN, Referência Europeia na Análise de Poluentes Emergentes. **U. Porto Alumni**. 2008.

COSTA, F. O.; SILVA, A. M.; SILVA, E. C.; SILVA, V. L. M. M.; LIMA, L. M. R. Uso da casca da Banana como bioadsorvente em leito diferencial na adsorção de compostos orgânicos. In: Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia (ENECT/ UEPB). Revista Eletrônica disponível em [http://editorarealize.com.br/revistas/enect/trabalhos/Comunicacao\\_161.pdf](http://editorarealize.com.br/revistas/enect/trabalhos/Comunicacao_161.pdf)., 2012.

DASH, M.; CHIELLINI, F.; OTTENBRITE, R.M.; CHIELLINE, E. Chitosan—A versatile semi- synthetic polymer in biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, v.36, n. 8, p. 981–1014, 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.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. ed. São Carlos, 2005.

DREWS, J. Drug Discovery: A historical perspective. **Science Environmental Issues Serie**, v. 287, p. 1960-1964, 2000.

FALONE, S. Z.; SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Estudo da adsorção/dessorção do explosivo Tetril com turfa na presença e na ausência de matéria orgânica. In: **27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Salvador (BA), 2004.

FARIAS, G. D'A; BARRIOS, J. G.; ROGGIA, I.; PEIXOTO, S. C.; PONS, F. R.; BRUSCHI, M.; RAFFIN, R. P.; ALVES, M. P. Validação de Métodos Analítico por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para doseamento do Adapaleno em Suspensões de nanocápsulas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1464-1467, 2011.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006.

FERNANDÉZ, C.; GONZÁLEZ-DONCEL, M.; PRO, J.; CARBONELL, G.; TARAZONA, J.V. Occurrence of pharmaceutically active compounds in surface waters of the henares-jarama-tajo river system (madrid, spain) and a potential risk characterization. **Science Total Environmental**, v.408, p. 543–551, 2010.

FREITAS, P. A. M. **Estudo da adsorção de Di-2-Piridil Cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas amberlite XAD-2 e XAD-7: extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XDA- 7 modificada com DPKSH.** 2007. 172 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

FREUNDLICH, H. Ueber die adsorption in loesungen, **Zeitung der Physikalischen Chemie**, v. 57, p. 385, 1907.

FRISCHE, T.; BACHMANN, J.; FREIN, D.; JUFFERNHOLZ, T.; KEHRER, A.; MAACK, G.; KLEIN, A.; STOCK, F.; STOLZENBERG, H. C.; THIERBACH, C.; WALTER- ROHDE, S. Identification, assessment and management of “endocrine disruptors” in wildlife in the EU substance legislation— Discussion paper from the German Federal Environment Agency (UBA). **Toxicology Letters**, v. 223, p. 306– 309, 2013.

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, vol. 34, n.1, 2009.

GENNARO, A.R. **Remington: ciencia e pratica da farmacia.** ed. Rio de janeiro: Guanabara Koogan, p. 1575-1600, 2000.

GHISELLI, G. **Avaliação das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP).** 181f. Tese (Doutorado em Química Analítica). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. **Quimica Nova**, vol. 30, n. 3, 695-706, 2007.

GIOKAS, D.L.; SALVADOR, A.; CHISVERT, A. UV filters: from sunscreens to human body and the environment. **Trends Analytical. Chemistry**, v. 26, p. 360–374, 2007.

GOMEZ- SERRANO V.; PASTOR-VILLEGAS J.; PEREZ-FLORINDO A.; DURAN- VALLE, C.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon and o Applied Pyrolysis. **Journal of Analytical**, vol. 36, p. 71-80, 1996.

GONDIM, J. A.M.; MOURA, M.F.V.; DANTAS, A.S.; MEDEIROS, R.L. S.; SANTOS, K.M. Composição centesimal e de minerais em cascas de frutas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 25, p. 825-827, 2005.

GOULART, S. A. S.; OLIVEIRA, T. A.; TEIXEIRA, A.; MILÉO, P. C.; MULINARI, D. R. Mechanical behaviour of polypropylene reinforced palm fibers composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2034-2039, 2011.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 1 ed. London and New York: Academic Press, 1967.

GROS, M.; PETROVIC, M.; GINEBREDÁ, A.; BARCELÓ, D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. **Environment International**. v. 36, p. 15–26, 2010.

GUERASIMOV, Y. A.; DREVIING, V.; ERIOMIN, E.; KISELIOV, A.; LEBEDEV, V.; PANCHENKOV, G.; SHLIGUIN, A. **Curso de Química Física**. 2ª ed., Moscou: Editorial Mir, v.1, Capítulo XVI, p. 441-466, 1977.

HAN, J.; QUI, W. CAO, Z.; HU, J; GAO, W. Adsorption of ethinylestradiol (EE2) on polyamide 612: Molecular modeling and effects of water chemistry. **Water Research**, v. 47, n. 7, p. 2273- 2284, 2013.

HEBERER, T.; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. **Water Sciences and Technology**, v.46, p.81-88, 2002.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Princípios de análise Instrumental**. 6ª ed. Bookman, São Paulo, 2009.

IBAÑEZ, M.; SANCHO, J.; POZO, O.; NIESSEN, W.; HERNADEZ, F. Use of quadrupole time- of-flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, v. 19, n. 2, p. 169-178, 2005.

ICH – International Conference on Harmonization; **Q2R1- validation of Analytical procedure: Text and Methodology**, 2005.

IQUEGO: sulfametoxazol+trimetoprima. Dra. Maria Aparecida Rodrigues. Goiás. INDUSTRIA QUÍMICA DO ESTADO DE GOIÁS S.A. Bula de remédio.

ISIDORI, M.; LAVORGINA, M.; NARDELLI, A.; PASSCARELLA, L.; PARRELA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organismo. **Science of the Total Environment**, v. 36, p. 87-98, 2005.

JESUS, D. M. A.; ROCHA, J. F.; ALFAYA, A. A. S. Utilização da Farinha da Casca da Banana na Remoção de Corante Têxtil em Solução Aquosa. In: **Anais da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Sociedade Brasileira de Química, 2005.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A.; Estimating steroid oestrogen input into activated sludge treatment works and observation on their removal from the effluent. **Science Total Environmental**, v. 256, p. 163-173, 2000.

KASSAB, N. M. **Determinação de hormônios esteroides em contraceptivos orais por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**. São Paulo, 2001. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Faculdades de Ciências Farmacêuticas- Universidade de São Paulo, 2001.

KAUFMANN, A.; ROTH, S.; RYSER, B.; WIDMER, M. Quantitative LC/MS-MS determination of sulfonamides and some other antibiotics in honey. **Journal of AOAC International**, v. 85, p. 853- 860, 2002.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n.3, p. 51-57, 1999.

KOSMA, C. I.; LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 804–817, 2010.

KOT-WASIK, A.; DEBSKA, J.; NAMIES'NIK, J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 557-568, 2006.

KUMMERER, K. Significance of antibiotics in the environment. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 5-7, 2003.

KYARIAKOPOULOS, G.; DOULIA, D.; ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1177-1186, 2005.

LOOS, R.; GAWLIK, B.M.; LOCORO, G.; RIMAVICIUTE, E., CONTINI, S.; BIODOGLIO, G. EU wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 561-568, 2009.

MADRID, Y.; BARRIO-CORDOBA, M. E.; CÁMARA, C. Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. A pplication to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters. **The Analyst**, 1593-1598, 1998.

MAIA, D.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.

MANSUR, C.; LOBATO, P. H. **Produtores Brasileiros de Banana Temem Importação da Fruta Colhida no Equador.**

Disponível em: [http://www.em.com.br/app/noticia/economia/2013/08/14/internas\\_economia,434815/produtores-brasileiros-de-banana-temem-importacao-da-fruta-colhida-no-equador.shtml](http://www.em.com.br/app/noticia/economia/2013/08/14/internas_economia,434815/produtores-brasileiros-de-banana-temem-importacao-da-fruta-colhida-no-equador.shtml), 2013.

MARQUES, N. J. O.; BELLATO, C. R.; MILAGRES, J L.; KENIA, D. PESSOA; ALVARENGA, E. S. Preparation and Evaluation of Chitosan Beads mobilized with Iron (III) for the Removal of As (III) and As(V) from Water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.24, n.1, 2013.

MELO Jr., A. S. **Dinâmica da remoção de nutrientes em alagados construídos com *Typha sp.*** 2003. 312f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas: Faculdade de Engenharia Agrícola. Campinas, São Paulo, 2003.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 17, n. 6, p. 1133-1143, 2006.

MEYER, J.; BESTER, K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, p. 599-605, 2004.

MOHR, S.; SCHWANZ, G. T.; PORTE, F.M.L.; ZANATTA, N.; BONACORSO, G.H.; MARTINS, P. A. M.; COSTABEBER, H.I. Determinação de bifenilos policlorados em milho através de extração em fase sólida seguida de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa. **Química Nova**, v. 35 n. 3, p. 553-558, 2012.

MOMPELAT, S.; LE BOT, B.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. **Environment International**, v. 35, p. 803–814, 2009.

MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.22, n.8, 1452-1462, 2011.

MORAES, C. M.; DE PAULA, E.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Validação de metodologia analítica por cromatografia líquida de alta eficiência para quantificação de bupivacaína (S75-R25) em nanoesferas de poli(lactídeo-co-glicolídeo). **Química Nova**, v. 31, p. 2152- 2155, 2008.

NOGUEIRA, J. M. F. **Química Nova**, v.88, p. 65, 2003.

OLIVEIRA, C. S.; PETACCI, F. Cinética de decomposição da macrófita *Typha angustifolia* L. In: CONGRESSO DE PESQUISA, ENSINO E EXTENSÃO, VI., 2009, Goiânia. **Anais do VI Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão**. Goiás: CONPEEX, 2009. p. 2976-2988.

ONESIOS, K. M.; YU, J. T.; BOUWER, E. J. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. **Biodegradation**, v. 20, p. 441-446, 2009.

PEDROSO, R.C.R. **Desevolvimento de métodos de análise por CLAE-UV para os Antimicrobianos Tetraciclina, Sulfametoxazol, Trimetoprima, utilizando materiais a base de sílica e poliméricos como sistemas de pré-concentração**. 2007. 122f. Dissertação (Mestrado em Química)-Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

PERES, M. R. **Remoção dos interferentes endócrinos 17 $\alpha$ -etinilestradiol, 17 $\beta$ -estradiol e 4-nonilfenol por adsorção em carvão ativado em pó em água de abastecimento público**. 2011. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, 2011.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. (Eds.), 2007. Analysis, Fate and Removal of Pharmaceuticals in the Water Cycle. Elsevier, Amsterdam. Wilson & Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry series (D. Barcelo, Ed.), v. 50, Elsevier Science, p. 564, 2007.

PIMENTEL, R. **Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para a Determinação de Resíduos de Pesticidas em Medicamentos à Base de Plantas**. 2007.106f. Tese (Mestrado em Controlo da Qualidade e Toxicologia dos Alimentos) – Infarmed, Faculdade de Farmácia da Universidade de Lisboa, 2007.

POIGER, T.; BUSER, H.R.; BALMER, M.E., BERQVIST, P.A.; MÜLLER, M.D. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. **Chemosphere**, v. 55, p. 951–963, 2004.

POLLARD, S.J.T.; FOWLER, G.D.; SOLLARS, C.J.; PERRY, R. Low cost adsorbents for waste and waste water treatment: a review. **Science of the Total Environment**. v. 116, p.31-52, 1992.

QUINTANA, J.B.; RODIL, R.; REEMTSMA, T.; GARCÍA- LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air. Part II: analytical methodology. **Trends Analytical Chemistry**, v. 27, p. 904–915, 2008.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139- 1143, 2009.

RAO, M. M.; RAMESH, A.; RAO, G. P.; SESHIAH, K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba Pentandra hulls. **Journal Hazardous Materials**, v. 129, p. 123-129, 2006.

REEMTSMA, T.; JEKEL, M. Organic Pollutants in the Water Cycle, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J.; The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illinois: Chicago, 2004.

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.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B.G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforeticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RIBEIRO, T. M. H. **Sorção de petróleo na biomassa seca do macrófito aquático salvinia herzogii dela Sota**. 2003. 155f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais)- Faculdade de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

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.

ROSENFELDT, E.J.; CHEN, P.J.; KULLMAN, S.; LINDER, K.G. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. **Science Total Environmental**, v.1, n.377, p. 105–113, 2007.

SANTAMARTA, J. A ameaça dos disruptores endócrinos. **Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável**, Porto Alegre: v.2, n.3, jul.2001.

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 environmental. **Chemosphere**, v. 65, p. 725-759, 2006.

SAWAITTAYOTHIN, V. E.; POLPRASERT, C. Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed *wetlands* treating municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 565– 570, 2007.

SEMIÃO, A. J. C; SCHÄFER, A.I. Removal of adsorbing estrogenic micropollutants by nanofiltration membranes. Part A-Experimental evidences. **Journal of Membrane Science**. v. 431, p. 244-256, 2013.

SHERIDAN, R.; POLICASTRO, B.; THOMAS, S.; RICE, D. Analysis and occurrence of the 14 sulfonamide antibacterials and chloranphenicol in honey by solid-phase extraction followed by LC/MS/MS analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 3509-3516, 2008.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C.H. Aplicações de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para o Estudo de Poluentes Orgânicos Emergentes. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; BASLER, G. C.; MORRIL. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro, p. 85 - 87, 1994.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F; MONTAGNER, C.C.; JARDIM, W.F. **Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais**. Caderno Temático 6. 2007. Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno6.pdf> >. Acesso em: 15 mar. 2011.

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M; SCHOREDER, H. F. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 411- 420, 2010.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and Kinetics studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p.111-119, 2007.

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.

TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THIELE-BRUHN, S.; AUST, M.O. Effects of pig slurry on the sorption of sulfonamide antibiotics in soil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 47, p. 31-39, 2004.

TRICHARD, L.; DELGADO-CHARRO, M. B.; GUY, R. H.; FATTAL, E.; BOCHOT A. Novel beads made of alpha- cyclodextrin and oil for topical delivery of a lipophilic drug. **Pharmaceutical Research**, v. 25, p. 435-440, 2008.

TUNDISI, J. G., **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. São Carlos: Rima, p. 622, 2003.

ULSON, S. A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do Tipo Y. In: **Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA**, Rio de Janeiro – RJ, p. 1-8, 2003.

USEPA, 1997; Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, U.S. **Environmental Protection Agency**, Report n. EPA/630/R-96/012, Washington D. C, 1997.

USEPA. Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. 2008.

WEBB, P. A.; ORR, C. Chemical adsorption. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Gosford, New South Wales: Micromeritics Instruments Corporation, 1997.

WOLFGANG, D.; COLNOT, T. Endocrine effects of chemicals: Aspects of hazard identification and human health risk assessment. **Toxicology Letters**, v. 223, p. 280– 286, 2013.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminium-loaded shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous materials**, v. 92, n.3, p. 275-287, 2002.

YU, C. P.; CHU, K. H. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. **Chemosphere**, v.75, p. 1281–1286, 2009.

ZANELLA, R.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; FRIGGI, C. A.; MUNARETTO, J. S.; ADAIME, M. B. O estado da arte na determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos de origem animal empregando técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 36 n.5, 2013.