



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE  
EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES  
EMERGENTES POR QUITOSANA MODIFICADA COM  
CINAMALDEÍDO**

**CARLOS ALBERTO GERMANO**

Florianópolis  
Dezembro/2018

**Carlos Alberto Germano**

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE EQUILÍBRIO  
DE ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES POR  
QUITOSANA MODIFICADA COM CINAMALDEÍDO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)



---

**Dr Luciano Vitali**

Florianópolis  
Dezembro/2018

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus por tudo, por todo o suporte que me deu para conseguir concluir este curso. À minha amada Amanda e amados pais, Marilena e Henrique, por todo companheirismo e ajuda em todos os momentos.

Ao Professor Luciano Vitali por todas as oportunidades e todos os ensinamentos durante a realização deste trabalho, mas principalmente pela amizade e paciência em vários momentos.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelo espaço físico e ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC-CNPq) pelas bolsas concedidas durante o curso.

Aos professores do departamento de Química da UFSC pelo ensinamento e pelos anos de convivência, ajudando na minha formação e principalmente aos professores examinadores deste trabalho pela paciência e correções.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>8</b>
2.1 Contaminantes emergentes em sistemas aquáticos.....	8
2.2 Sistemas de tratamento de água e esgoto brasileiros.....	10
2.3 Remoção de contaminantes emergentes em efluentes usando adsorventes ..	12
2.3.1 Adsorção .....	12
2.4 Quitosana modificada com cinamaldeído para remoção de contaminantes emergentes.....	15
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
3.1 Objetivo Geral.....	17
3.2 Objetivos específicos.....	17
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>18</b>
4.1 Reagentes e soluções.....	18
4.2 Equipamentos.....	18
4.3 Metodologia.....	19
4.3.1 Modificação da quitosana com cinamaldeído .....	19
4.3.2 Estudo do efeito do pH na adsorção .....	20
4.3.3 Cinética de adsorção.....	20
4.3.4 Isoterma de adsorção .....	20
4.3.5 Ensaio de dessorção.....	21
4.3.6 Ensaio do efeito da atividade.....	21
4.3.7 Segurança no laboratório e resíduos .....	22
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
5.1 Preparação da quitosana modificada com cinamaldeído.....	23
5.2 Separação cromatográfica do diazepam e triclosan nas soluções estudadas ..	28
5.3 Estudo do efeito do pH no equilíbrio de adsorção dos contaminantes emergentes.....	29
5.4 Cinética de Adsorção dos contaminantes emergentes.....	31
5.5 Isotermas de Adsorção dos contaminantes emergentes .....	34
5.6 Ensaio de dessorção dos contaminantes emergentes .....	36
5.7 Ensaio do efeito da atividade .....	37
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>40</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura da quitosana.....	15
<b>Figura 2.</b> Estrutura do cinamaldeído como modificador da quitosana para adsorção de contaminantes emergentes.....	16
<b>Figura 3.</b> Adsorventes: a) Quitosana não modificada (QTS) b) Quitosana modificada com cinamaldeído (QTSC) .....	23
<b>Figura 4.</b> Representação da reação ocorrida na síntese do QTSC.....	24
<b>Figura 5.</b> Espectros de IV: a) Quitosana não modificada (QTS) b) QTS modificada com cinamaldeído (QTSC).....	24
<b>Figura 6.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ dos adsorventes: a) QTSC e b) QTS.....	25
<b>Figura 7.</b> Curva termogravimétrica (DTG): a) QTSC e b) QTS.....	26
<b>Figura 8.</b> Representação da estrutura do adsorvente QTSC sintetizado ilustrando possíveis sítios de interação com os contaminantes emergentes diazepam e triclosan.....	27
<b>Figura 9.</b> Cromatograma obtido para separação cromatográfica do diazepam e triclosan nas soluções aquosas estudadas.....	28
<b>Figura 10.</b> Quantidade adsorvida ( $q$ , mg/g) em função do pH: (-○-) QTS, (-●-) QTSC. a) Triclosan e b) Diazepam. Massa de adsorvente 50 mg, concentração inicial de Triclosan $20\text{ mg L}^{-1}$ e Diazepam $10\text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura $24\text{ }^\circ\text{C}$ .....	30
<b>Figura 11.</b> Cinética de adsorção para a QTS: (-○-) Diazepam e (-●-) Triclosan. Massa de adsorvente 500 mg, concentração inicial ( $C_0$ ) de Diazepam $10\text{ mg L}^{-1}$ e triclosan $20\text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	31
<b>Figura 12.</b> Cinética de adsorção para a QTSC: (-○-) Diazepam e (-●-) Triclosan. Massa de adsorvente 500 mg, concentração inicial ( $C_0$ ) de Diazepam $10\text{ mg L}^{-1}$ e triclosan $20\text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	32
<b>Figura 13.</b> Isotermas de adsorção: a) QTS e b) QTSC: (-○-) diazepam, (-●-) triclosan. Quantidade adsorvida ( $q$ , mg/g) em função da concentração do contaminante emergente (CE) no equilíbrio. Massa de adsorvente 50 mg, concentrações de $1,5 - 30\text{ mg L}^{-1}$ diazepam e $3 - 60\text{ mg L}^{-1}$ triclosan, tempo de contato 30 min, agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	35
<b>Figura 14.</b> Gráficos da percentagem de dessorção de triclosan e diazepam dos adsorventes QTS e QTSC empregando etanol nas concentrações 50 e 100% após 2h de dessorção.....	37
<b>Figura 15.</b> Gráficos da quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) dos CE em função de diferentes atividades usando NaCl: (a) Diazepam e (b) triclosan; (-○-) QTS, (-●-) QTSC. Massa de adsorvente 50 mg, concentração inicial de Triclosan $20\text{ mg L}^{-1}$ e Diazepam $10\text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	38

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Alguns exemplos de contaminantes emergentes de acordo com o tipo e a classe.....	9
<b>Tabela 2.</b> Processos de tratamento de água empregados na ETA (Estação de tratamento de água da Casan).....	11
<b>Tabela 3.</b> Modelos de isotermas usados para descrever fenômenos de adsorção.....	14
<b>Tabela 4.</b> Modelos cinéticos usados para descrever fenômenos de adsorção.....	14
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros termogravimétricos para a degradação térmica da quitosana (QTS) e da quitosana modificada com cinamaldeído (QTSC).....	26
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros de mérito para a determinação de diazepam e triclosan nos estudos de adsorção em meio aquoso usando HPLC-DAD (medidas de área de pico de cada analito realizadas em 274 nm). Demais informações do método vide item 4.2 da seção experimental.....	29
<b>Tabela 7.</b> Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Triclosan e Diazepam pela quitosana modificadas (QTSC) e não modificada (QTS).....	33
<b>Tabela 8.</b> Dados experimentais da cinética de adsorção.....	34
<b>Tabela 9.</b> Tabela com as equações lineares e respectivos coeficientes de correlação, valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de adsorção de Langmuir, para a adsorção dos contaminantes emergentes pelos três adsorventes (QTS e QTSC).....	36

## RESUMO

A contaminação da água por compostos oriundos do uso de medicamentos, como diazepam, e de produtos de higiene pessoal, como triclosan, é um importante problema ambiental nos dias atuais, uma vez que podem causar desordens no metabolismo de diferentes organismos vivos. Se estiverem presentes em efluentes domésticos, e não forem removidos, se tornam potenciais contaminantes de águas. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi modificar a quitosana (QTS) com cinamaldeído (QTSC), caracterizar esse material e avaliar algumas de suas características adsorptivas frente aos contaminantes emergentes (CE) triclosan e diazepam em meio aquoso. A caracterização do adsorvente preparado foi realizada por análise de Infra-Vermelho, RMN  $^1\text{H}$  e análise termogravimétrica, indicando a ocorrência da modificação. Todos os ensaios de adsorção foram conduzidos em frascos fechados a 25 °C, agitação de 100 rpm, e as concentrações dos CE foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. O efeito do pH na adsorção dos contaminantes pelos adsorventes QTS e QTSC avaliado na faixa de 5 a 9 revelou que a adsorção é melhor em pH próximo a neutralidade 6,7 e sem o uso de tampões, sendo esta condição selecionada para os estudos e adsorção subsequentes. Os estudos cinéticos de adsorção evidenciaram que o equilíbrio é alcançado em menos de 5 min para os dois adsorventes, porém não foi possível ajustar os dados cinéticos a nenhum modelo testado. Os dados obtidos pelas isotermas de adsorção foram tratados pelo modelo de isoterma de Langmuir, o qual revelou uma capacidade máxima de adsorção para a QTSC de 2,76 mg de triclosan e 0,42 mg de diazepam por grama do adsorvente, o que representa um aumento de 55,3 e 162% na capacidade de adsorção dos CE, respectivamente, em comparação com a QTS. Os ensaios de dessorção com etanol 50 e 100% indicaram uma boa dessorção dos CE (dessorção maior que 80%) indicando que o material adsorvente poderia ser reutilizado. Por fim, o aumento da atividade revelou um aumento proporcional na quantidade adsorvida dos CE pela QTSC na faixa estudada de 0,0 a 0,7 mol L<sup>-1</sup>.

**Palavras chave:** Contaminantes emergentes; Diazepam; Triclosan; Adsorção; Quitosana modificada; Cinamaldeído.

## 1. INTRODUÇÃO

Os compostos considerados contaminantes emergentes (CE) podem estar presentes em redes de esgoto que não incluem a remoção destes compostos no seu tratamento. Se estiverem presentes no efluente lançado no meio ambiente, os CE possivelmente serão metabolizados pelos seres vivos, atuando como disruptores endócrinos e com isso causarão desordens no ecossistema e impactos no meio ambiente.

Um dos métodos para remoção destes contaminantes é a adsorção. Esse método permite remover compostos em nível traço e, dependendo do adsorvente usado, é possível sua reutilização. A quitosana e derivados vêm sendo muito explorada como adsorvente para metais e também moléculas orgânicas, principalmente devido à facilidade de obtenção desse biopolímero e suas características de adsorção associadas à diversidade de sítios de interação presentes em sua estrutura, como também à sua reatividade. Dessa forma, tendo em vista o problema ambiental descrito, o presente projeto envolve a preparação e a caracterização de um material adsorvente composto por quitosana modificada com cinamaldeído que originará um derivado da quitosana com características estruturais únicas visando sua interação com alguns contaminantes selecionados. O material adsorvente foi empregado em uma série de estudos para avaliar as características de adsorção de CE incluindo o efeito do pH, cinética de adsorção, isotermas de adsorção e dessorção. Com os dados experimentais de adsorção obtidos foram avaliadas as condições ideais para uma máxima adsorção dos CE a fim da possível aplicação em sistemas de filtração de águas, com o intuito de remover estes CE a partir de efluentes domésticos em sistemas de tratamento de esgotos. Outra possibilidade de aplicação do material adsorvente seria em métodos de preparo de amostras visando a extração e pré-concentração de contaminantes a partir de amostras ambientais.



## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Contaminantes emergentes em sistemas aquáticos

As águas residuais contaminadas com compostos classificados como poluentes emergentes configuram-se em um problema ambiental iminente na sociedade moderna. Incluem-se nessa classe de CE compostos presentes em produtos farmacêuticos, drogas ilícitas e produtos de higiene pessoal, os quais podem atuar como indicadores de atividades antropogênicas.<sup>1</sup>

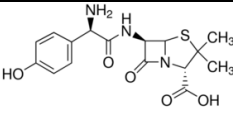
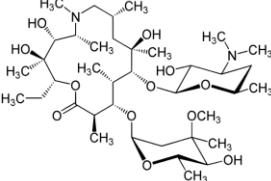
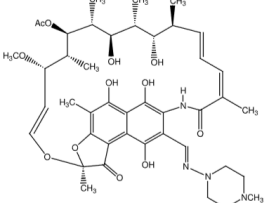
A principal fonte de contaminação por estes CE são os efluentes domésticos lançados nos corpos hídricos sem tratamento ou após tratamento convencional, o qual não é eficiente para remover estes compostos.<sup>2</sup> Dessa forma, estes compostos podem provocar possíveis impactos ecológicos, por exemplo, atuando como disruptores endócrinos em organismos. Há relatos na literatura que indicam os efeitos destes desreguladores endócrinos, os quais estão associados à redução na eclosão de ovos de pássaros e peixes, problemas no sistema reprodutivo de peixes e répteis, feminilização de espécies, alteração no sistema imunológico de mamíferos marinhos, entre outros, sendo um risco para a diminuição das suas populações.<sup>3</sup> Em humanos, há relatos de aumento da incidência de diferentes tipos de câncer, além da redução na fertilidade masculina.<sup>3</sup> Além disso, mesmo em baixas concentrações estes compostos podem provocar possíveis efeitos sobre a saúde de humanos pela exposição a longo prazo. Estes fatos consistem em um problema a ser solucionado, e para isso precisam ser removidos dos efluentes domésticos.

A possível presença destes CE em águas ou efluentes pode ser indicada pela determinação de cafeína e nicotina nessas amostras, pois estes dois compostos são excretados na urina e podem ser usados como indicadores da contaminação da amostra analisada por humanos, uma vez que estão relacionados ao consumo de café e ao hábito de fumar, respectivamente.<sup>1</sup>

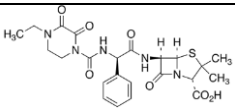
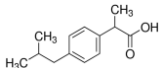
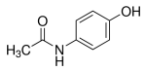
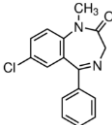
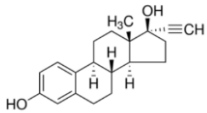
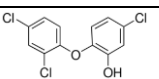
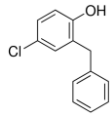
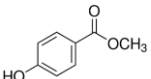
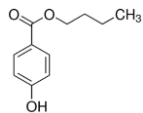
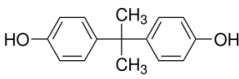
Existem inúmeros compostos que são considerados CE, como fármacos, produtos de higiene pessoal, dentre outros (Tabela 1). Esses compostos vêm sendo cada vez mais usados por humanos no Brasil, e dessa maneira configuram-se como potenciais contaminantes das águas e sistemas aquáticos mundiais. Essa condição sugere que novas maneiras de removê-los devam ser exploradas a fim de aperfeiçoar os sistemas de tratamento de efluentes empregados.

Novas políticas internacionais baseadas em estudos científicos recentes vêm sendo discutidas especialmente envolvendo agências ambientais como a *United States Environmental Protection Agency* e *European Commission for Environment* para indicar quais os compostos são perigosos ao meio ambiente e quais seus limites máximos em águas de abastecimento e residuais.<sup>4,5</sup> Entretanto, no Brasil não existe limite regulatório para CE, pois estes não são mencionados nos padrões de lançamento estipulados pela legislação nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual define uma concentração máxima permitida para os efluentes poderem ser lançados diretamente no corpo receptor. Além disso, também não há um limite regulatório na resolução CONAMA nº 357/2005 que define os padrões de qualidade da água para o consumo humano.<sup>6,7</sup> Em ambas resoluções são definidos limites regulatórios para alguns compostos orgânicos, como pesticidas e alguns resíduos de processos industriais; entretanto não mencionam uma regulação para CE, como fármacos e conservantes de produtos de higiene pessoal (Tabela 1).

**Tabela 1.** Alguns exemplos de contaminantes emergentes de acordo com o tipo e a classe.<sup>8,9</sup>

Tipo	Classe	Exemplo	Estrutura
Fármacos	Antibióticos	Amoxicilina	
		Azitromicina	
		Rifampicina	

**Tabela 1. Continuação.**<sup>8,9</sup>

			
	Analgésico e anti-inflamatório	Ibuprofeno	
		Paracetamol	
	Antidepressivo	Diazepam	
	Hormônio	Etinilestradiol	
Higiene pessoal	Antissépticos	Triclosan	
		Clorofeno	
	Conservantes	Metilparabeno	
		Butilparabeno	
	Manufatura de plásticos	Bisfenol A (BPA)	

Fonte: ARIAS, 2013. RAMADAN, 2018.

## 2.2 Sistemas de tratamento de água e esgoto brasileiros

O tratamento de água no Brasil emprega sistemas que não incluem o tratamento para estes CE. O Sistema de Abastecimento de Água da CASAN possui controle rigoroso por parte da Companhia atendendo a exigência da legislação específica do Ministério da Saúde – Portaria nº 518/2004. Esta Portaria contém

parâmetros de qualidades física, química e bacteriológica que a água deve possuir para ser considerada potável. Como por exemplo, na Tabela 2 abaixo há os processos de tratamento empregados na ETA (Estação de tratamento de água da Casan).<sup>10</sup>

**Tabela 2.** Processos de tratamento de água empregados na ETA (Estação de tratamento de água da Casan). (Fonte: [www.casan.com.br](http://www.casan.com.br))<sup>10</sup>

<b>Tratamento</b>	<b>Processo</b>
<b>1º Aeração</b>	Processo de tratamento pelo qual a área de contato entre a água e o ar é aumentada, de modo a facilitar o intercâmbio ou troca de gases e substâncias voláteis entre a água e o ar.
<b>2º Coagulação</b>	A coagulação tem por objetivo transformar as impurezas que se encontram em suspensões finas, em estado coloidal, e algumas que se encontram dissolvidas em partículas que possam ser removidas pela decantação ou flotação e filtração.
<b>3º Floculação</b>	Processo que ocorre logo após ou simultaneamente com a coagulação e cuja característica fundamental é a formação de aglomerados gelatinosos chamados flocos, resultantes da reação entre o produto químico coagulante e as impurezas da água.
<b>4º Decantação ou Flotação</b>	A decantação é o processo pelo qual se verifica a deposição dos flocos pela ação da gravidade. Na flotação, por injeção de ar, os flocos, ao invés de sedimentarem, vão a superfície onde são recolhidos.
<b>5º Filtração</b>	A filtração da água consiste em fazê-la passar através de materiais porosos capazes de reter ou remover impurezas. Em geral os constituintes dos filtros são: seixos, areia, carvão antracitoso.
<b>6º Tratamento por Contato</b>	É o tipo de tratamento em que a ETA não necessita das unidades de floculação e decantação, sendo que após coagulada a água é encaminhada diretamente aos filtros para retenção das impurezas.
<b>7º Correção de Dureza</b>	Neste processo são controlados excessos de sais de cálcio e magnésio presentes na água, que têm características incrustantes e conferem gosto.
<b>8º Correção de pH</b>	Aplicação de produtos químicos visando corrigir acidez ou alcalinidade excessivas da água.
<b>9º Desinfecção</b>	Destruição ou inativação de organismos patogênicos, capazes de produzir doenças ou de outros organismos indesejáveis.
<b>10º Controle de Sabor e Odor</b>	Processos físicos e químicos que visam melhorar o paladar de certas águas.  As principais causas de sabor e odor são : algas, decomposição de vegetais, bactérias, resíduos industriais.
<b>11º Fluoretação</b>	Aplicação de compostos químicos contendo flúor em dosagens adequadas visando prevenção da cárie dentária.
<b>12º Oxidação</b>	Processos físicos ou químicos que visam controlar quantidades excessivas de elementos inconvenientes na água. Este processo seguido de filtração é muito utilizado para controle dos teores de ferro e manganês na água.

Segundo disposto no site da CASAN, o tratamento dos esgotos efetuado pela companhia inclui o uso de lodos ativados, lagoas de estabilização e filtro biológico.<sup>10</sup>

*Lodos ativados:* processo biológico que objetiva a remoção de matéria orgânica biodegradável presente nos esgotos. Após essa etapa, a fase sólida é separada da fase líquida em outra unidade operacional denominada decantador.

*Lagoas de estabilização:* processo simples e natural para tratar esgotos domésticos e o seu principal objetivo é remover matéria orgânica.

*Filtro biológico:* unidades de tratamento de esgotos destinados a oxidação biológica da matéria orgânica remanescente de decantadores.

Com estes dados, é possível perceber que não há uma etapa específica para refinar a purificação do efluente do tratamento de esgoto antes de dispor nas redes fluviais, bem como não há para o tratamento da água potável frente aos CE, que no caso dos fármacos são excretados e dispostos no esgoto sanitário e podem também estar contidos na água antes do tratamento para torná-la potável, mesmo que em concentrações em nível traço.

Com isso, seria interessante investigar um material que pudesse ser usado em filtros de purificação final a fim de eliminar CE.

## **2.3 Remoção de contaminantes emergentes em efluentes usando adsorventes**

Uma forma de remover os possíveis CE seria com a inserção de uma etapa de filtração da água tratada logo antes de ser despejada no corpo hídrico coletor. Essa filtração poderia ser feita usando um filtro constituído de um material que retenha os CE, que possivelmente estarão em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ )<sup>11</sup>, para fins de polimento final desse efluente tratado. Neste sentido, os filtros compostos por materiais preparados para remover com eficiência compostos orgânicos considerados contaminantes poderiam ser propostos.

### **2.3.1 Adsorção**

Um método de remoção de contaminantes orgânicos que apresenta grande potencial para ser explorado em filtros é a adsorção, o qual permite remover contaminantes orgânicos de soluções, mesmo em baixas concentrações. O emprego

da adsorção pode ser realizado com resinas convencionais como suporte para a imobilização química de diversos modificadores visando alterar as características do material de suporte a fim de permitir sua interação com os compostos a serem removidos de forma eficiente a partir de efluentes contaminados. Como vantagens do método de remoção por adsorção pode-se destacar a baixa geração de resíduos tóxicos, boa eficiência de remoção de compostos mesmo em baixas concentrações.<sup>12,13</sup>

O método de adsorção está baseado na distribuição do adsorvato (composto orgânico) entre duas fases (solução aquosa e material adsorvente). O fenômeno pode ser descrito pela cinética de adsorção o qual consiste no mecanismo de adsorção dos compostos orgânicos pelo adsorvente e pelas isotermas de adsorção, as quais consistem em um estado de equilíbrio no processo a uma temperatura contante.<sup>14</sup>

A adsorção pode ocorrer via mecanismo químico e/ou físico. Quando uma substância fica aderida na superfície do adsorvente por meio de um processo químico (ligação iônica ou covalente, por exemplo), este é denominado de adsorção química, no qual ocorre a formação de monocamadas, sendo que a reversão desse processo requer alta energia. De outra forma, se a substância permanece na superfície do adsorvente, mas não reage (atrações de van der Waals, por exemplo) tem-se uma adsorção física (formação de multicamadas) e este processo é reversível com baixo valor de energia.<sup>14,15</sup>

Um dos parâmetros que caracterizam os estudos de adsorção é a construção das isotermas de adsorção, nas quais é possível obter a relação de distribuição entre a concentração do adsorvato na fase sólida e a sua concentração de equilíbrio na fase aquosa, em uma dada temperatura constante.<sup>14,16</sup> Esta relação indica o quão favorável é o processo de adsorção, e pode se apresentar na forma de uma isoterma linear, na qual observa-se que a quantidade adsorvida do adsorvato é proporcional à sua concentração em solução.<sup>17</sup> Outro exemplo é o isoterma de Langmuir, que é caracterizado por um patamar que indica a adsorção em monocamada, inferida pelos sítios energeticamente idênticos.<sup>18</sup> Esses dois modelos citados são utilizados na descrição de muitos sistemas de adsorção descritos na literatura para remoção de diferentes adsorvatos<sup>15</sup>. As equações relacionadas a cada modelo de isoterma citados estão apresentadas na Tabela 3. A validade

desses modelos pode ser interpretada pela linearidade dos respectivos gráficos a partir dos dados experimentais da cinética de adsorção. Uma alta correlação dos dados experimentais com o modelo linear ( $R = 0,9999$ ) indica que a cinética segue o respectivo modelo.<sup>19</sup>

**Tabela 3.** Modelos de isotermas usados para descrever fenômenos de adsorção<sup>19</sup>

Modelo de isoterma	Equação	Gráfico (linearização)
Linear	$q_e = k_D \cdot C_e$	$q$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) vs $C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Langmuir	$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$C_e/q$ ( $\text{g L}^{-1}$ ) vs $C_e$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração do CE na solução em equilíbrio;  $K_D$  é a constante de distribuição;  $q$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_m$  é a quantidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio de adsorção.

Para examinar o mecanismo de controle dos processos de adsorção, como a transferência de massa e a reação química, vários modelos cinéticos são empregados para testar os dados experimentais, sendo os mais usados: pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula.<sup>20</sup> As equações relacionadas a cada modelo cinético estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4.** Modelos cinéticos usados para descrever fenômenos de adsorção.<sup>19,20</sup>

Modelo	Equação	Gráfico (linearização)
Pseudo primeira-ordem	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t$	$\log(q_e - q_t)$ vs $t$ (min)
Pseudo segunda-ordem	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$t/q_t$ (min g $\text{mg}^{-1}$ ) vs $t$ (min)
Difusão intrapartícula	$q_t = k \cdot t^{1/2}$	$q_t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) vs $t^{1/2}$ (min <sup>1/2</sup> )

$k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ): constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem;  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  (min);  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem;  $k$  a constante de difusão intrapartícula.

Além da possível aplicação em filtros de remoção de contaminantes orgânicos, estes materiais adsorventes podem ser empregados também como fase extratora de sistemas de extração em fase sólida, método que é amplamente empregado no preparo de amostras em métodos de análise química com o intuito de minimizar interferentes da matriz da amostra nos métodos instrumentais e também preconcentrar os analitos a fim de enriquecer o sinal analítico melhorando seus limites de detecção e quantificação. Portanto um adsorvente com boas características de remoção de CE pode ser empregado tanto em método de

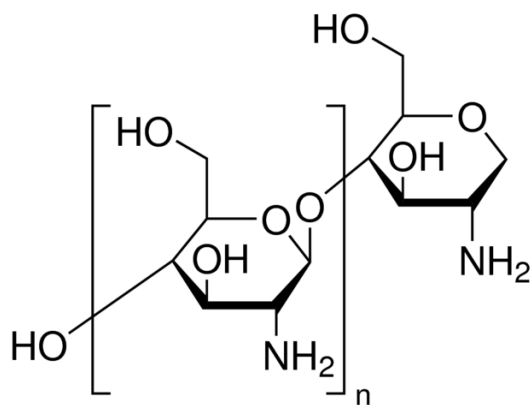
remoção a partir de efluente doméstico quanto no preparo de amostras para análise dos mesmos contaminantes.

Um exemplo material de suporte que poderia ser usado é a quitosana devido a sua abundância e boa reatividade para inserção de modificadores em sua estrutura. Esse biopolímero vem sendo muito usado com diferentes modificadores em estudos de remoção de metais de soluções aquosas como também há estudos do seu uso com modificadores para a adsorção de compostos orgânicos, como no caso do estudo de Li *et al*, o qual utilizou a quitosana modificada com vanilina para adsorção de ftalatos.<sup>18,19,20,23</sup>

#### 2.4 Quitosana modificada com cinamaldeído para remoção de contaminantes emergentes

A quitosana (Figura 1) é o biopolímero obtido a partir da reação de desacetilação da quitina, sendo essa última o segundo biopolímero mais abundante na crosta terrestre devido estar presente no exoesqueleto de crustáceos e insetos.<sup>21</sup>

**Figura 1.** Estrutura da quitosana.



Fonte: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

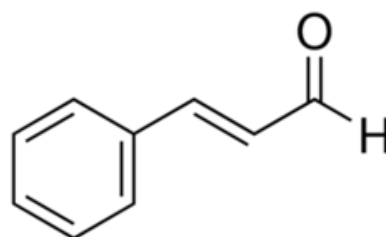
A estrutura da quitosana apresenta uma alta porcentagem de grupos hidroxila e amina distribuídos na sua matriz polimérica que podem atuar na remoção de compostos de interesse por adsorção, mas também podem permitir diferentes modificações químicas na sua estrutura biopolimérica, tais como imobilização de agentes quelantes, quaternização, sulfonação, entre outras, com o intuito de melhorar suas características de interação com compostos específicos.<sup>21,22</sup>



Os grupamentos amina apresentam uma boa reatividade e um tipo de ligação que pode ser explorada no ancoramento destes modificadores é a imina ou base de Schiff, reação da amina primária da quitosana com um aldeído.<sup>23</sup>

Visando a inserção de modificadores com interesse na remoção de CE (Tabela 1), os quais têm como característica comum a presença do anel aromático, diferentes aldeídos contendo anel aromático podem ser empregados, porém no presente trabalho foi realizada a síntese da quitosana modificada com a cinamaldeído (Figura 2) para o novo adsorvente denominado QTSC.

**Figura 2.** Estrutura do cinamaldeído como modificador da quitosana para adsorção de contaminantes emergentes.



Fonte: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

O cinamaldeído não é tóxico e é muito usado na indústria alimentícia. Pode ser obtida facilmente a partir de extração de matéria prima natural, a canela.

A quitosana modificada com o cinamaldeído (QTSC) pode permitir a remoção dos CE por interações do tipo ligação de hidrogênio,  $\pi$ - $\pi$  e Van der Waals, considerando os grupos funcionais da estrutura do polímero, do modificador usado e do contaminante avaliado.<sup>24</sup> Além disso, devido a ligação química do modificador na quitosana é possível também avaliar a reutilização do material adsorvente pela lavagem do mesmo com um solvente suficientemente forte para remover os CE após serem adsorvidos. Nesse sentido, diferentes solventes orgânicos podem ser testados para este propósito. Essa característica pode aumentar a vida útil do adsorvente o que se configura como uma vantagem para estes métodos de remoção por adsorção.

A síntese da QTSC ocorre pela formação de uma base de Schiff, onde um aldeído e uma amina se condensam formando o novo grupo funcional imina. A reação ocorre através do par de elétrons do nitrogênio das aminas primárias da estrutura polimérica da quitosana, que provocam um ataque nucleofílico no carbono eletrofílico do aldeído.<sup>23</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Modificar a quitosana com cinamaldeído usando a reação de formação da base de Schiff, caracterizar o adsorvente preparado e aplicá-lo em estudos de adsorção para a remoção de CE a partir de soluções aquosas e comparar os resultados com quitosana não modificada.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Preparar o adsorvente composto de quitosana modificada com cinamaldeído para ser empregado nos estudos de adsorção;
- Caracterizar o adsorvente preparado usando análises de infravermelho, ressonância magnética nuclear e análise termogravimétrica;
- Avaliar o efeito do pH na adsorção dos CE (diazepam e triclosan) pelo adsorvente composto de quitosana modificada e quitosana não modificada, e determinar o pH ideal de adsorção;
- Avaliar o modelo de cinética de adsorção dos CE que melhor adéqua os dados experimentais determinando o tempo necessário para cada sistema alcançar o equilíbrio de adsorção pelo adsorvente composto de quitosana modificada e quitosana não modificada;
- Avaliar o modelo de isoterma de adsorção dos CE a partir do pH ótimo e o tempo necessário para o sistema para alcançar o equilíbrio de adsorção, e determinar o modelo que melhor descreve os dados experimentais a fim de obter informações dos parâmetros de adsorção como capacidade máxima de saturação da monocamada do adsorvente ( $q_m$ ) e constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) pelo adsorvente composto de quitosana modificada e quitosana não modificada.
- Realizar estudos de dessorção dos CE usados a partir do adsorvente a fim de avaliar sua capacidade de reutilização
- Realizar ensaios do efeito da atividade sobre a adsorção dos contaminantes nos adsorventes.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e soluções

A quitosana utilizada como suporte para a preparação do adsorvente foi da Companhia Purifarma (São Paulo, SP, Brasil) com grau de desacetilação de 90% e massa molar média 122,7 kDa. O cinamaldeído usado como modificador foi adquirido da Sigma Aldrich. O metanol e etanol grau HPLC usados nos experimentos foram adquiridos da Tedia.

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas soluções padrão estoque de diazepam e triclosan com concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> preparadas a partir dos padrões adquiridos da Sigma Aldrich. O metanol e etanol grau HPLC usados nos experimentos foram adquiridos da Tedia.

Para os estudos do efeito do pH foram utilizadas as soluções tampão de ácido acético/acetato de sódio (pH 5,0), bis (2-hidroxietil) amino-tris (hidroximetil) metano/HCl (pH = 6,0 e 7,0), tris (hidroximetil) aminometano/ HCl (pH = 8,0), NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl (pH = 9,0). Todas as soluções foram preparadas em concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup>, e misturadas em proporções adequadas a fim de obter o pH desejado.

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções necessárias foram preparadas com água deionizada.

### 4.2 Equipamentos

Os espectros de infravermelho para caracterização do adsorvente composto de quitosana modificado com aldeído aromático foram obtidos usando um equipamento *PerkinElmer Spectrum Two FT-IR* utilizando *UATR* como acessório de amostragem.

As análises de ressonância magnética nuclear foram realizadas em equipamento *Bruker 400 Spectrometer* disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

As análises termogravimétricas foram realizadas em Analisador Termogravimétrico TGA-50 *Shimadzu*, disponível na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C

min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de 25 – 600 °C, sob atmosfera de nitrogênio na razão 50,0 mL min<sup>-1</sup>. Os parâmetros cinéticos foram determinados usando o software associado ao TGA-50.

As análises dos CE foram feitas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência modelo 1200 Series da marca Agilent Technologies (Germany) no Laboratório de Eletroforese Capilar (Labec) no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. As separações foram feitas utilizando uma coluna Synergi 4μ Polar-RP 80A (150 x 2,0 mm ID, 4 μm particle size; Phenomenex, USA). As separações dos CE foram feitas usando uma fase móvel composta por 35% de água e 65% metanol. A vazão da fase móvel foi de 500 μL min<sup>-1</sup>. O volume de injeção das amostras e padrões foi de 20 μL. A temperatura da coluna foi fixada em 30 °C. O monitoramento dos sinais foi feito utilizando um detector de arranjo de diodos (DAD) em comprimento de onda 274 nm. O controle e aquisição dos dados foram realizados utilizando o *software Chemstation*®. Para todos os CE analisados foram utilizadas curvas de calibração com oito níveis de concentração para quantificação dos mesmos ao longo dos experimentos de adsorção (0,0 a 30 mg L<sup>-1</sup> para o Diazepam e 0,0 a 60 mg L<sup>-1</sup> para o Triclosan).

Uma incubadora MS OVEN modelo MO-ARK da MS major science para agitação e controle da temperatura foi empregada para os ensaios de adsorção dos CE com o adsorvente. As centrifugas usadas nos experimentos foram Excelsa Baby I FANEM modelo 206, para tubos de ensaio.

### **4.3 Metodologia**

#### **4.3.1 Modificação da quitosana com cinamaldeído**

A preparação do adsorvente contendo quitosana modificada com cinamaldeído (QTSC) foi adaptado do trabalho de Li *et al* (2015)<sup>23</sup>, sendo a síntese realizada utilizando 5 g de quitosana, adicionada em um balão de fundo redondo de 100 mL, com 50mL de solvente (2:3 EtOH/H<sub>2</sub>O). Então foi adicionado lentamente na solução 15 mL do cinamaldeído. A mistura reacional foi mantida sob agitação de 400 rpm por 6h à 70 °C em banho termostatizado. Posteriormente o material modificado foi filtrado, lavado com etanol e seco em estufa à 40 °C por 24h.

### 4.3.2 Estudo do efeito do pH na adsorção

Para os experimentos do efeito do pH na adsorção dos CE pelo adsorvente foram usadas alíquotas de 5,0 mL de uma solução tamponada contendo 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> de diazepam e triclosan, respectivamente, em diferentes valores de pH (5, 6, 7, 8, 9 e água pura: 6,7), sendo colocadas em contato com 50,0 mg de adsorvente em frasco de vidro com tampa rosqueável. A solução com o material adsorvente foi submetida a agitação de 100 rpm durante 3 horas a temperatura de 25 °C. Após esse período de agitação, alíquotas do sobrenadante foram retiradas com ponteira filtrante e acondicionadas em tubo de ensaio de vidro para a determinação das concentrações dos analitos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC do inglês "*High Performance Liquid Chromatography*") e aplicando-se a curva de calibração.

O mesmo procedimento foi realizado com quitosana não modificada a fim de comparação.

### 4.3.3 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção dos CE foram realizados em um erlenmeyer de 100 mL no qual foram adicionados 500 mg do material adsorvente e 50 mL de uma solução com concentração de 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> de diazepam e triclosan, respectivamente, no valor de pH ótimo com maior adsorção (sem tampão). A solução foi agitada a 100 rpm e a temperatura foi mantida em 25 °C. Alíquotas do sobrenadante da solução foram retiradas com ponteira filtrante, nos tempos de adsorção entre 0 e 165 minutos, e condicionadas em tubos de vidro para posterior análise por HPLC.

O mesmo procedimento foi realizado com quitosana não modificada a fim de comparação.

### 4.3.4 Isotherma de adsorção

Os experimentos de equilíbrio de adsorção para cada adsorvente foram realizados usando diferentes frascos de vidro contendo 50 mg do adsorvente e adicionando solução com a mistura dos contaminantes com concentrações crescentes de diazepam, entre 1,5 e 30,0 mg L<sup>-1</sup>, e de triclosan, entre 3 e 60 mg L<sup>-1</sup>. Os frascos foram mantidos sob agitação de 100 rpm a temperatura constante de 25

°C durante 30 min, garantindo o alcance do tempo de equilíbrio. Uma alíquota do sobrenadante foi retirada de cada solução com ponteira filtrante, condicionada em tubos de vidro, e analisada por HPLC para obter a concentração dos CE após adsorção.

O mesmo procedimento foi realizado com quitosana não modificada a fim de comparação.

#### **4.3.5 Ensaio de dessorção**

Os ensaios de dessorção foram realizados individualmente em tubos de vidro de 15 mL utilizando 5 mL de solução com 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> de diazepam e triclosan, respectivamente, e 50 mg de adsorvente. Como dessorvente foi empregado o etanol em concentrações de 50 e 100%. Primeiramente as soluções dos CE e as massas dos adsorventes foram colocadas em contato por 30 min para garantir o alcance do equilíbrio de adsorção. Após esse período as soluções foram centrifugadas, e a concentração dos CE no sobrenadante foi determinada por HPLC, determinando-se a quantidade de contaminante emergente adsorvido. As massas dos adsorventes coletadas por centrifugação contendo os CE adsorvidos foram transferidas para outro tubo de vidro de 15 mL, no qual foi adicionada solução de etanol em diferentes porcentagens, mantidos sob agitação de 100 rpm por 2h. Posteriormente foram retiradas alíquotas das soluções e analisadas por HPLC para determinar as concentrações dos CE dessorvidos do material adsorvente.

#### **4.3.6 Ensaio do efeito da atividade**

Para os experimentos do efeito da atividade na adsorção dos CE pelo adsorvente foram usadas alíquotas de 5,0 mL de uma solução aquosa contendo 10 e 20 mg L<sup>-1</sup> de diazepam e triclosan, respectivamente, em diferentes valores de atividade baseado na adição de cloreto de sódio (0,0, 0,07, 0,21, 0,35, 0,49 e 0,70 mol L<sup>-1</sup>) sendo colocadas em contato com 50,0 mg de adsorvente em frasco de vidro com tampa rosqueável. A solução com o material adsorvente foi submetida a agitação de 100 rpm durante 1 hora a temperatura de 25 °C. Após esse período de agitação, alíquotas do sobrenadante foram retiradas com ponteira filtrante e acondicionadas em tubo de ensaio de vidro para a determinação das concentrações dos analitos por HPLC.

O mesmo procedimento foi realizado com quitosana não modificada a fim de comparação.

#### **4.3.7 Segurança no laboratório e resíduos**

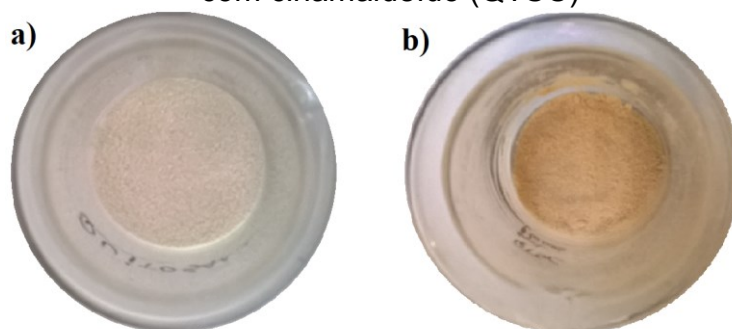
O manuseio dos reagentes orgânicos voláteis foram realizados na capela com uso de EPIs, como jaleco e luvas. O resíduo sólido gerado foi separado, coletado e acondicionado em frasco rotulado para posterior descarte. O resíduo líquido gerado foi coletado em um galão de plástico inerte, no qual foram recolhidas as soluções orgânicas não cloradas para posterior descarte. O manuseio dos frascos reacionais do procedimento contendo os CE como também a lavagem dos mesmos foi realizado com os EPIs, jaleco e luvas, para evitar o contato com a pele. Os resíduos devidamente rotulados foram destinados a setor competente da UFSC que gerencia o tratamento de resíduos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Preparação da quitosana modificada com cinamaldeído

A imobilização do cinamaldeído na quitosana foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito por Li *et al*<sup>23</sup>, empregando a dissolução da quitosana em uma solução de etanol/Água (2:3) e adição do modificador em uma razão 3:1 (cinamaldeído:quitosana), logo em excesso para favorecer a síntese. Após o procedimento de imobilização, verificou-se alteração de coloração das partículas da quitosana não modificada (Figura 3.a) para a quitosana modificada com cinamaldeído (Figura 3.b), a qual assumiu uma coloração mais rosada, consistindo em um indício da ocorrência da reação.

**Figura 3.** Adsorventes: a) Quitosana não modificada (QTS) b) Quitosana modificada com cinamaldeído (QTSC)

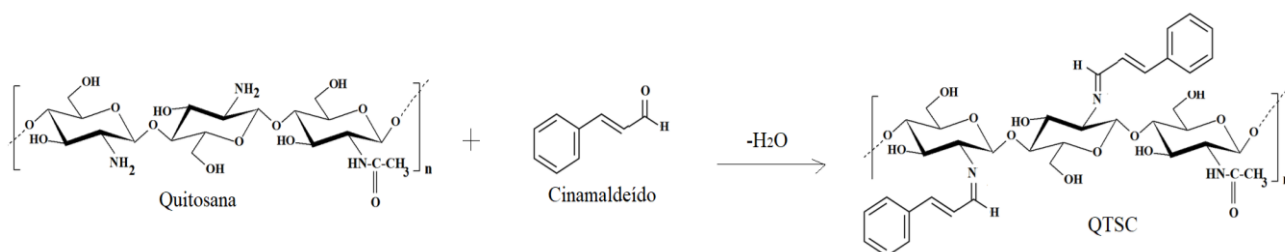


Fonte: Próprio autor.

Para explicar a reação ocorrida na síntese dos novos adsorventes foi considerada a reação para obtenção de bases de Schiff, onde um aldeído e uma amina se condensam formando o novo grupo funcional imina. A síntese a estrutura dos novos adsorventes é esquematizado o na Figura 4, onde o par de elétrons do nitrogênio das aminas primárias da estrutura polimérica da quitosana provocam um ataque nucleofílico no carbono eletrofílico do aldeído. Após o rearranjo das moléculas, ocorreu a formação do produto final estável com a eliminação de água. A reação pode ter sido favorecida pelo excesso de aldeído presente em relação a massa de quitosana adicionada na síntese (3:1) e pela alta temperatura reacional durante o período de 6h.



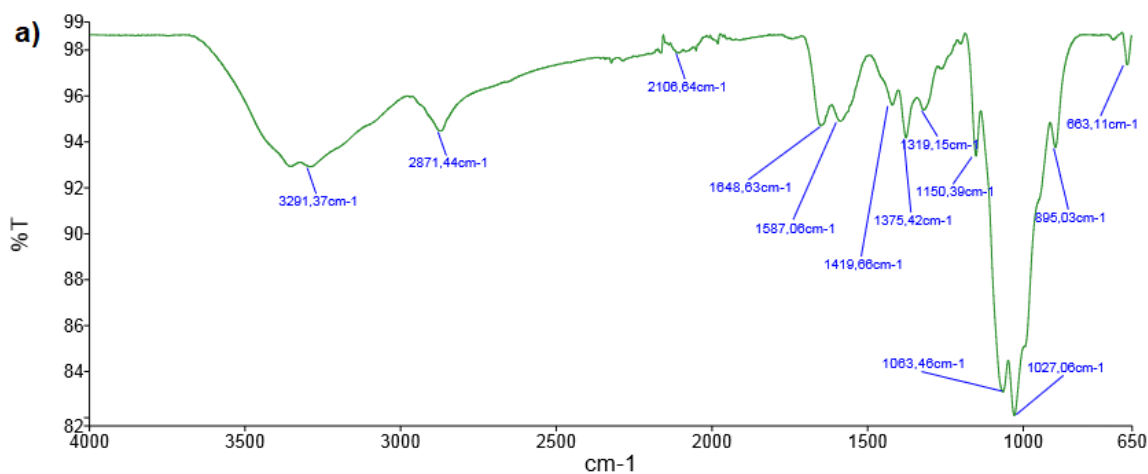
**Figura 4.** Representação da reação ocorrida na síntese do QTSC.

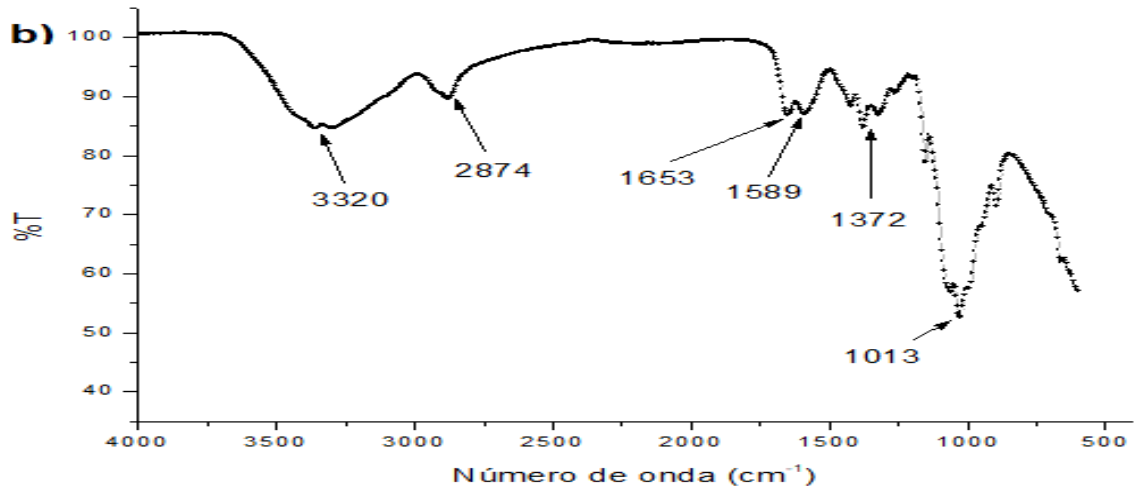


**Fonte:** Próprio autor.

Em seguida foi realizada a análise de infravermelho para possibilitar a caracterização química da reação realizada. Os espectros de IV dos adsorventes estão apresentados na Figura 5. Os resultados mostraram a banda característica da base de Schiff devido às vibrações de estiramento da ligação C=N em  $1653\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5 b - QTSC), de acordo com estudos já realizados por Soliman *et al*<sup>25</sup> de derivados imínicos de quitosana.

**Figura 5.** Espectros de IV: a) Quitosana não modificada (QTS) b) QTS modificada com cinamaldeído (QTSC).

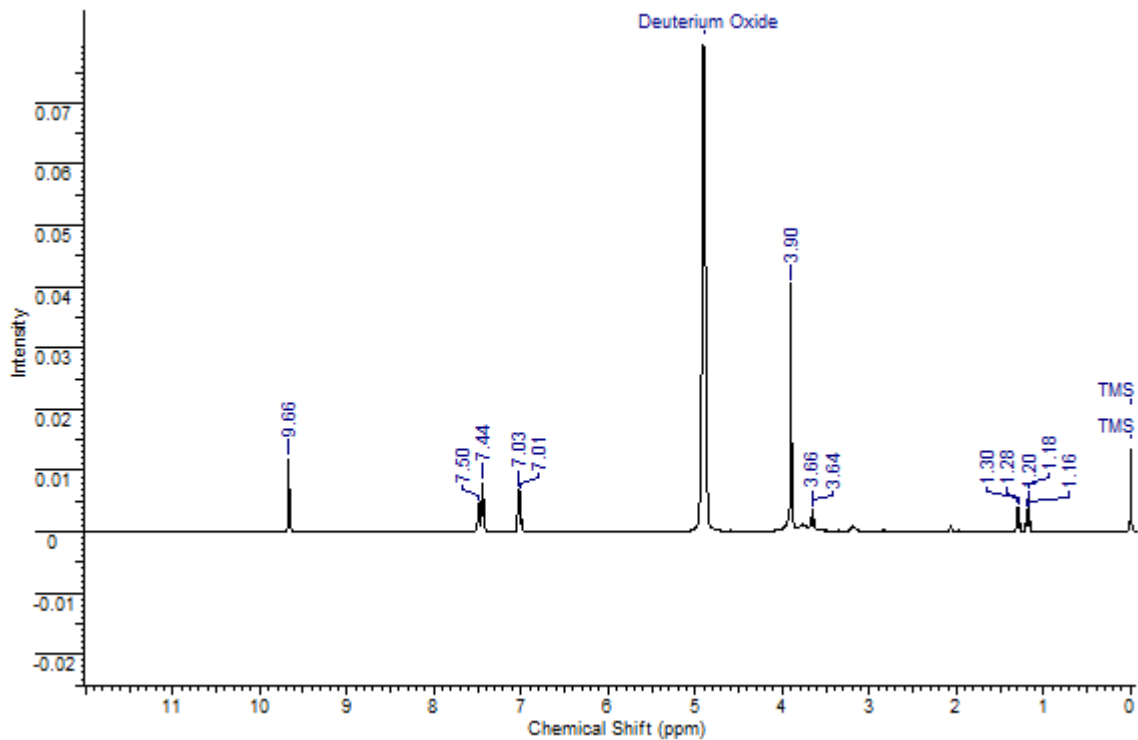




Fonte: Próprio autor.

Outro ensaio de caracterização da modificação da QTS foi o RMN de  $^1\text{H}$ . O espectro da análise de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 6) indica o sinal de deslocamento químico em 9,66 ppm para QTSC, o qual é atribuído ao hidrogênio característico de ligação imínica das bases de Schiff, como já foi observado nos estudos de derivados imínicos de quitosana por Soliman *et al*<sup>25</sup>.

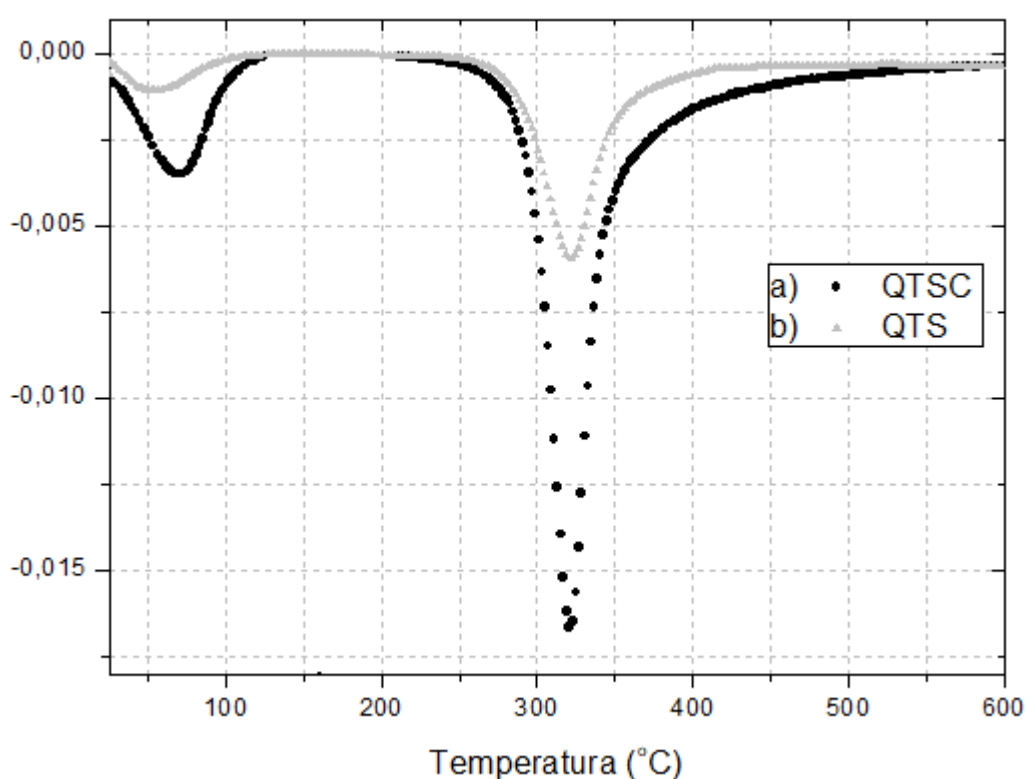
**Figura 6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do adsorvente QTSC.



Fonte: Próprio autor.

Também foi realizada a caracterização pela análise termogravimétrica, sendo que a Figura 7 representa a derivada das curvas termogravimétricas (DTG) dos adsorventes e na Tabela 5 estão apresentados os respectivos dados de degradação térmica. No decorrer do aquecimento das amostras dos adsorventes, observa-se que os picos de perda de massa até a temperatura de 150 °C são referentes à perda de água de hidratação, ou possivelmente ao aldeído remanescente da síntese, que não foi removido completamente com as lavagens de etanol.

**Figura 7.** Curva termogravimétrica (DTG): a) QTSC e b) QTS.



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5.** Parâmetros termogravimétricos para a degradação térmica da quitosana (QTS) e da quitosana modificada com cinamaldeído (QTSC).

Amostra	$T_i^a$ (°C)	$T_{máx}^b$ (°C)	% perda de massa (m/m)
QTS	295	321	67
QTSC	216	321	54

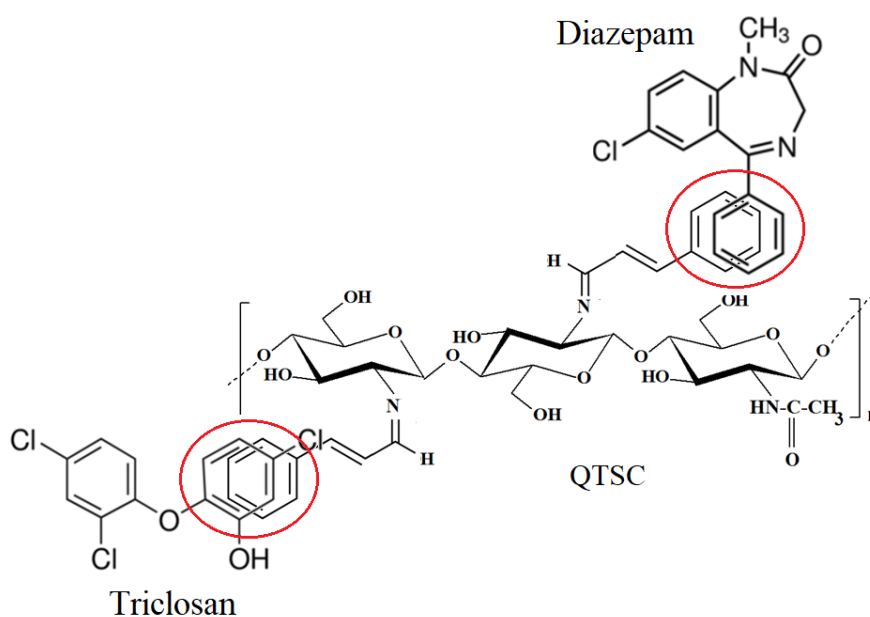
<sup>a</sup> Temperatura inicial de degradação.

<sup>b</sup> Temperatura de máxima velocidade de degradação.

A análise dos parâmetros termogravimétricos dos compostos, Tabela 5, permitiu verificar o decréscimo da estabilidade térmica da QTSC em relação a QTS, e isto pode ser explicado pela diminuição das interações intermoleculares por ligações de hidrogênio existentes na QTS pura, provocado possivelmente pela formação da imina na QTSC que suprimiu hidrogênios das aminas da QTS, os quais eram disponíveis para formar ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas. Também pelo fato do cinamaldeído ancorado na QTS ser volumoso, ocupando um grande espaço entre as cadeias do polímero, o que pode ter causado o enfraquecimento das tensões coesivas das moléculas na cadeia polimérica.

Para melhor compreensão do estudo posterior de adsorção dos CE (diazepam e triclosan) pelos materiais adsorventes (QTS e QTSC), destacam-se os possíveis sítios de interação dos adsorventes com as moléculas orgânicas adsorvidas (Figura 8), onde há uma representação das interações  $\pi$ - $\pi$  dos anéis do cinamaldeído ancorado na quitosana que devem promover uma melhor retenção das moléculas orgânicas aromáticas dos contaminantes em questão do que somente a quitosana não modificada.

**Figura 8.** Representação da estrutura do adsorvente QTSC sintetizado ilustrando possíveis sítios de interação com os CE diazepam e triclosan.

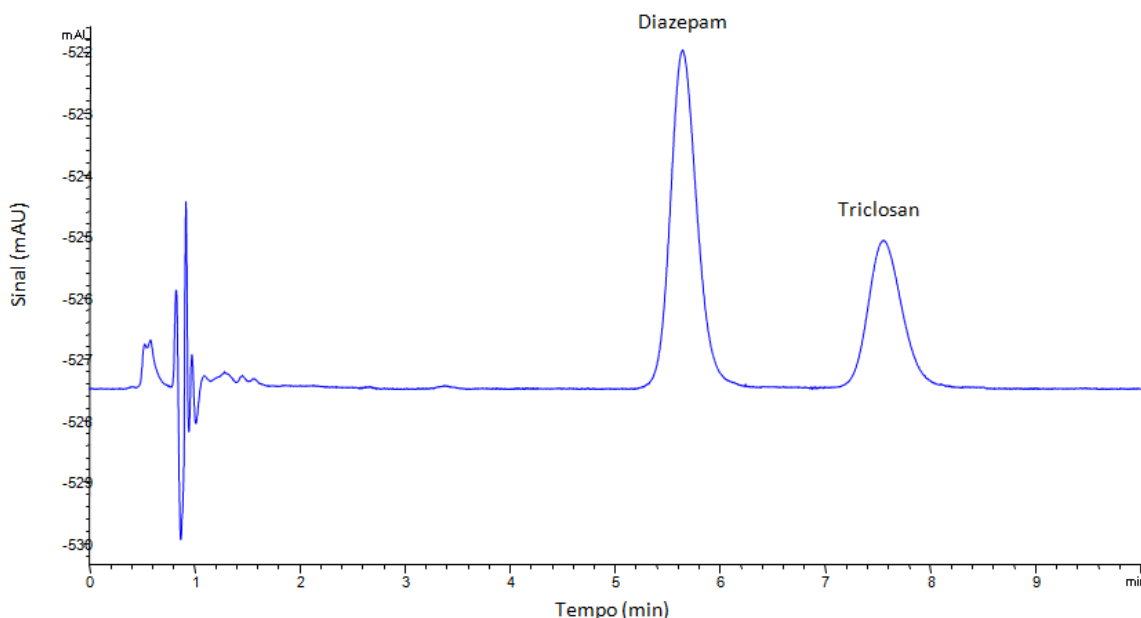


Fonte: Próprio autor.

## 5.2 Separação cromatográfica do diazepam e triclosan nas soluções estudadas

O método para a separação cromatográfica dos contaminantes estudados em fase reversa incluiu o uso da coluna Synergi 4 $\mu$  Polar-RP 80<sup>a</sup>, a qual é indicada para separação de compostos aromáticos polares, onde a fase estacionária é composta por fenil ligado por éter com terminação polar. Aplicando o fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup> da fase móvel composta por 65% de metanol e 35 % de água, foi possível obter a separação dos compostos estudados, diazepam e triclosan, e o cromatograma obtido está representado na Figura 9, cujo perfil foi reproduzido em todas as análises.

**Figura 9.** Cromatograma obtido para separação cromatográfica do diazepam e triclosan nas soluções aquosas estudadas.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com o cromatograma, o tempo de eluição dos compostos foram de 5,6 min para o diazepam e 7,5 min para o triclosan. Como a coluna é apolar e a fase móvel polar, a diferente polaridade dos compostos propiciou uma ótima separação, a qual ocorreu devido a maior polaridade do diazepam, que eluiu em um tempo menor,

e o triclosan por ser mais apolar interagiu mais com a coluna eluindo em um tempo maior.

O método desenvolvido para a quantificação dos CE foi utilizado para avaliação dos fenômenos adsorptivos nos adsorventes estudados, não sendo aplicado na análise de amostras reais. Logo, com as áreas de integração dos picos de cada composto nos cromatogramas obtidos para cada solução estudada nos ensaios de adsorção, foi possível correlacionar com a equação de reta obtida pela curva de calibração para determinação da concentração dos CE nos estudos de adsorção. Os parâmetros de mérito para a determinação de diazepam e triclosan estão apresentados na Tabela 6. Os coeficientes de determinação foram adequados para ambas as curvas de calibração, assim como os limites de detecção e quantificação apresentaram valores que permitiram avaliar quantitativamente os CE ao longo dos estudos de adsorção realizados em meio aquoso.

**Tabela 6:** Parâmetros de mérito para a determinação de diazepam e triclosan nos estudos de adsorção em meio aquoso usando HPLC-DAD (medidas de área de pico de cada analito realizadas em 274 nm). Demais informações do método vide item 4.2 da seção experimental.

Analito	Faixa de calibração (mg L <sup>-1</sup> )	Equação da reta <sup>a</sup>	Coefficiente de determinação, R <sup>2</sup>	Limite de detecção (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Limite de quantificação (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
Diazepam	0,00 a 30	Y = 43,25X - 11,39	0,999	0,04	0,14
Triclosan	0,00 a 60	Y = 23,42X - 91,41	0,983	0,06	0,22

<sup>a</sup> n = 8

<sup>b</sup> Limite obtido pelo sinal-ruído

<sup>c</sup> Limite obtido pelo sinal-ruído

### 5.3 Estudo do efeito do pH no equilíbrio de adsorção dos contaminantes emergentes

O efeito do pH na adsorção do diazepam e do triclosan pelos adsorventes (QTS e QTSC) foi realizado a fim de definir o pH ótimo de adsorção de cada contaminante emergente (CE) pelos adsorventes. O estudo foi realizado utilizando uma solução dos adsorvatos (concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> triclosan e 10 mg L<sup>-1</sup> diazepam, cuja diferença se dá pela maior concentração de triclosan do que

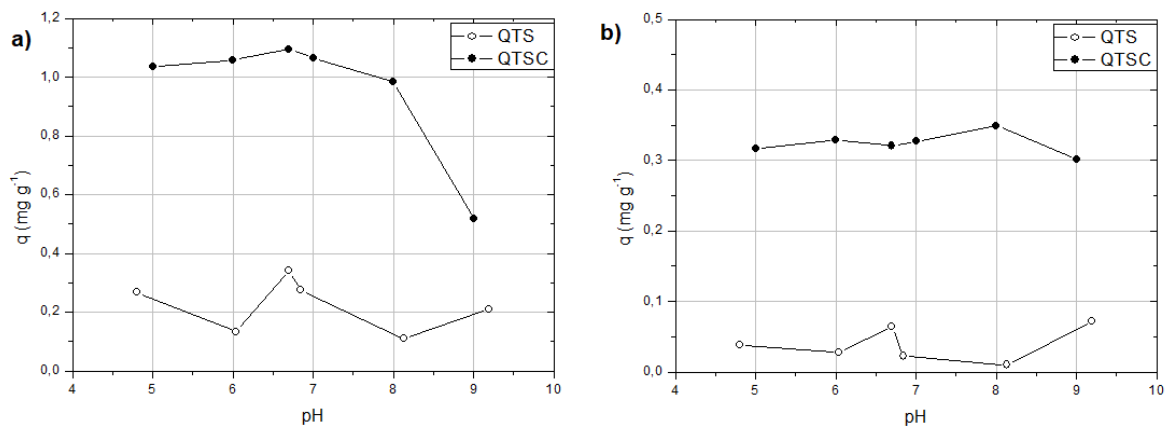
diazepam nos esgotos<sup>26</sup>, e após 3 h de contato e agitação com uma massa de adsorvente foi determinada a concentração final de cada contaminante nas soluções com pHs diferentes. Com essas informações foi calculada a quantidade adsorvida de CE ( $q$ ) em cada pH estudado a partir da Equação 1:

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V(L) \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $C_0$  representa a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  a concentração final ( $\text{mg L}^{-1}$ ) do CE em solução,  $V$  volume (L) de solução empregada, e  $m$  a massa do adsorvente usado.

Os resultados obtidos no estudo do efeito do pH na adsorção estão apresentados na Figura 10.

**Figura 10.** Quantidade adsorvida ( $q$ ,  $\text{mg/g}$ ) em função do pH: (-○-) QTS, (-●-) QTSC. a) Triclosan e b) Diazepam. Massa de adsorvente 50 mg, concentração inicial de Triclosan  $20 \text{ mg L}^{-1}$  e Diazepam  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor.

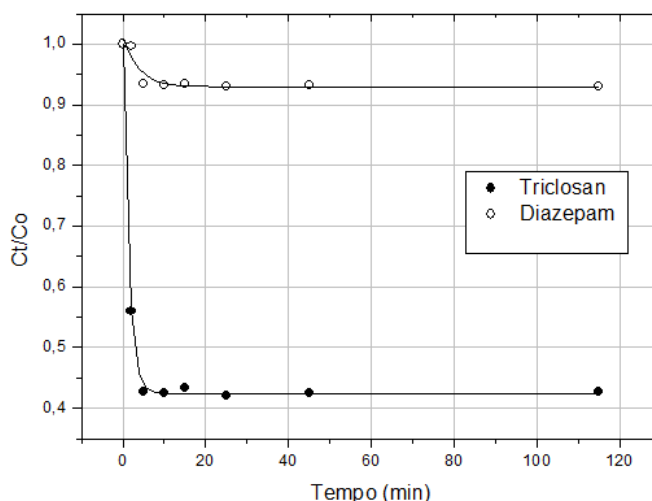
Observa-se nos gráficos que a quantidade adsorvida de triclosan e diazepam pelo QTSC é superior em comparação a QTS, e este tem um máximo de adsorção no pH próximo a neutralidade ( $\text{pH} = 6,7$ ) e logo decai em meio básico. De maneira geral, observou-se uma baixa influência do pH nos ensaios de adsorção, exceto para o QTSC com triclosan. Esse resultado pode ser interessante, pois em uma aplicação futura dos adsorventes esse parâmetro não exercerá influência representativa, especialmente se o pH da amostra tiver variação dentro da faixa estudada. O pH selecionado para as análises posteriores foi 6,7. A proximidade desse valor com o pH dos esgotos domésticos ( $\text{pH}$  entre 6,5 e 7,5), um possível tipo

de amostra para aplicação dos adsorventes na remoção desses contaminantes, indica uma característica importante do sistema de adsorção estudado. Por fim, os ensaios de cinética e isoterma de adsorção para ambos contaminantes em todos os adsorventes foram realizados no pH selecionado e sem tampão.

#### 5.4 Cinética de Adsorção dos contaminantes emergentes

As cinéticas de adsorção dos contaminantes diazepam e triclosan pelos adsorventes foram realizadas para determinar o tempo necessário para cada sistema alcançar o equilíbrio de adsorção. Os experimentos cinéticos foram realizados em soluções sem tampão, cujo valor foi previamente otimizado para todos os sistemas. Os estudos cinéticos de adsorção realizados permitiram a construção dos gráficos de  $C_t/C_0$  versus tempo conforme apresentado nas Figuras 11 e 12. Os resultados indicaram um perfil de adsorção diferencial entre os adsorventes, sendo que o equilíbrio de adsorção para o triclosan e diazepam pela QTS foi alcançado por volta de 5 min (Figura 11) enquanto com QTSC foi em cerca de 4 min (Figura 12).

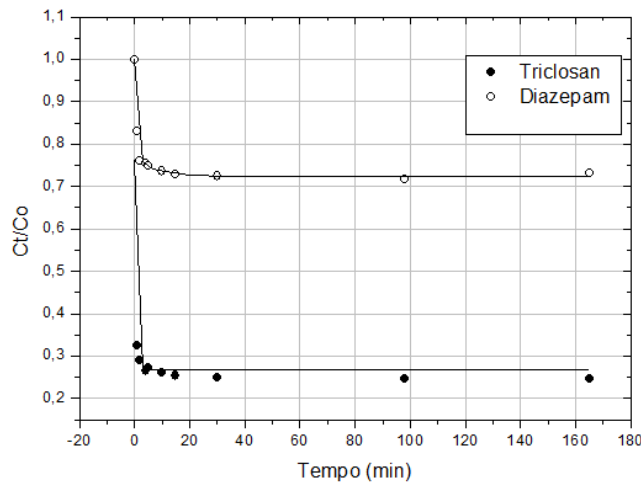
**Figura 11.** Cinética de adsorção para a QTS: (-○-) Diazepam e (-●-) Triclosan. Massa de adsorvente 500 mg, concentração inicial ( $C_0$ ) de Diazepam  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e triclosan  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor.



**Figura 12.** Cinética de adsorção para a QTSC: (-○-) Diazepam e (-●-) Triclosan. Massa de adsorvente 500 mg, concentração inicial ( $C_0$ ) de Diazepam 10 mg L<sup>-1</sup> e triclosan 20 mg L<sup>-1</sup>, agitação 100 rpm e temperatura 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

De modo geral, a adsorção é muito rápida, e a capacidade de adsorção em um sistema competitivo com os dois contaminantes é maior para o triclosan devido a razão  $C_t/C_0$  alcançada no tempo de equilíbrio ser maior do que para o diazepam. Os dados experimentais foram tratados empregando equações lineares dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e difusão intrapartícula<sup>20</sup>, sendo que esses modelos podem ser avaliados pela linearidade dos gráficos  $\log (q_e - q_t)$  vs.  $t$ ,  $(t/q_t)$  vs.  $t$  e  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$ , respectivamente. A equação linear do modelo cinético de pseudo primeira-ordem<sup>19</sup> é dada por:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (\text{Equação 2})$$

onde  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem;  $q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  (min),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio, ambas em mg g<sup>-1</sup>. O gráfico de  $\log (q_e - q_t)$  em função de  $t$  fornece os valores de  $k_1$  e  $q_e$ .

Outra equação é a do modelo cinético de pseudo segunda-ordem<sup>19</sup>, dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{Equação 3})$$

onde  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade de adsorção de pseudo segunda ordem. A partir do coeficiente linear e angular do gráfico  $(t/q_t)$  em função de  $t$ ,  $k_2$  e  $q_e$  podem ser obtidos.

E por fim, o modelo cinético de difusão intrapartícula<sup>19</sup>, pode ser dado por:

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

onde a constante de difusão intrapartícula ( $k$ ) pode ser obtida pelo gráfico de  $q_t$  em função de  $t^{1/2}$ .

Após construir os gráficos de cada modelo e extrair as equações de reta, como também o coeficiente de correlação dos dados cinéticos, os resultados foram compilados e estão apresentados na Tabela 7. A avaliação do modelo que melhor adéqua os dados é verificada pelo melhor coeficiente de correlação das equações lineares.

**Tabela 7.** Equações lineares e respectivos coeficientes de correlação para três modelos cinéticos testados na adsorção de Triclosan e Diazepam pela quitosana modificadas (QTSC) e não modificada (QTS).

Adsorvente	Modelo cinético	Triclosan Y = A + BX (R <sup>2</sup> )	Diazepam Y = A + BX (R <sup>2</sup> )
QTS	Pseudo primeira- ordem	Y = - 0,659 - 0,112X (0,388)	Y = - 1,373 - 0,113X (0,592)
	Pseudo segunda- ordem	Y = 1,017 - 0,000X (0,108)	Y = 13,75 - 0,007X (0,386)
	Difusão intra partícula	Y = 0,629 + 0,063X (0,333)	Y = 0,028 + 0,006X (0,437)
QTSC	Pseudo primeira- ordem	Y = - 0,644 - 0,130X (0,554)	Y = - 0,661 - 0,128X (0,484)
	Pseudo segunda- ordem	Y = 0,857 - 0,001X (0,278)	Y = 2,996 - 0,004X (0,213)
	Difusão intra partícula	Y = 1,151 + 0,006X (0,455)	Y = 0,320 + 0,008X (0,419)

Observa-se pelos coeficientes de correlação que nenhum dos modelos adequou os resultados, pois são muito inferiores a unidade e de modo geral os gráficos ficaram com perfis bem difusos e não lineares, indicando que a cinética de adsorção não é regida por estes modelos testados. Mas, de modo geral pode-se obter a quantidade adsorvida experimental alcançada no tempo de equilíbrio dada as condições de adsorção experimentais (Tabela 8).

**Tabela 8.** Dados experimentais da cinética de adsorção.

Parâmetro	QTS		QTSC	
	Triclosan	Diazepam	Triclosan	Diazepam
te (min)	5	5	4	4
qe (mg g <sup>-1</sup> )	1,05	0,07	1,20	0,38

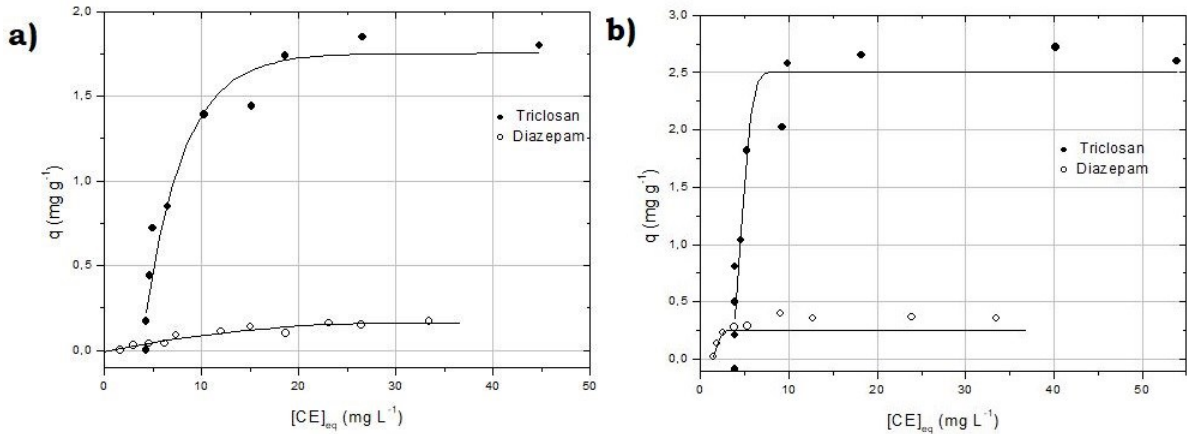
te é o tempo de equilíbrio experimental e qe: quantidade adsorvida (mg) pelo adsorvente (g) no tempo de equilíbrio experimental.

De maneira geral, os dados obtidos pelo ensaio da cinética possibilita ter uma idéia da velocidade de adsorção, que em menos de 5 minutos já foi alcançado o equilíbrio, e no qual observa-se novamente a maior quantidade adsorvida de triclosan do que diazepam num sistema competitivo. Pode-se notar também o aumento nos valores de quantidade adsorvida no equilíbrio para o diazepam ao comparar a QTS com a QTSC indicando uma melhoria na capacidade adsortiva nos materiais adsorventes sintetizados.

### 5.5 Isotermas de Adsorção dos contaminantes emergentes

Os estudos de isotermas de adsorção do diazepam e triclosan pelos adsorventes foram realizados em água pura, sem tampão e mantendo tempo de contato suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção para cada sistema obtido dos experimentos cinéticos (30 minutos). Os gráficos de quantidade adsorvida ( $q$ , mg g<sup>-1</sup>) versus concentração dos contaminantes no equilíbrio ( $C_{eq}$ , mg L<sup>-1</sup>) permitiram obter as isotermas de adsorção de diazepam e triclosan em um sistema competitivo pelos adsorventes QTS e QTSC. Todos os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13.

**Figura 13.** Isotermas de adsorção: a) QTS e b) QTSC: (-○-) diazepam, (-●-) triclosan. Quantidade adsorvida ( $q$ , mg/g) em função da concentração do contaminante emergente (CE) no equilíbrio. Massa de adsorvente 50 mg, concentrações de 1,5 - 30 mg L<sup>-1</sup> diazepam e 3 - 60 mg L<sup>-1</sup> triclosan, tempo de contato 30 min, agitação 100 rpm e temperatura 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

Para os adsorventes observou-se uma variação logarítmica entre a quantidade adsorvida e a concentração dos CE no equilíbrio, logo os dados experimentais foram tratados empregando o modelo de isoterma de Langmuir<sup>19</sup>, que para interpretação dos dados de adsorção. A equação de Langmuir é representada pela equação abaixo:

$$q = \frac{q_m K_{ads} C_{eq}}{1 + K_{ads} C_{eq}} \quad (\text{Equação 5})$$

onde,  $q$  é a quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>),  $q_m$  é a quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>),  $K_{ads}$  é a constante de equilíbrio de adsorção e  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>).

A conversão da equação de Langmuir para a forma linear<sup>19</sup> permite calcular os valores dos parâmetros  $q_m$  e a  $K_{ads}$ :

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ads} q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (\text{Equação 6})$$

Pela construção dos gráficos de  $(C_{eq}/q)$  em função de  $(C_{eq})$ , a partir dos dados das isotermas de adsorção, foram obtidas as respectivas equações lineares e os valores de  $q_m$  e  $K_{ads}$  apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Tabela com as equações lineares e respectivos coeficientes de correlação, valores de capacidade máxima de adsorção e constantes de adsorção de Langmuir, para a adsorção dos CE pelos três adsorventes (QTS e QTSC).

Adsorvente	Parâmetros de adsorção	Diazepam	Triclosan
QTS (Isoterma de Langmuir)	$Y = A + BX^c$	$Y = 28,92 + 6,299X$	$Y = 2,245 + 0,565X$
	$R^2$	0,881	0,936
	$q_m^a$	0,16	1,77
	$K_{ads.}^b$	0,22	0,25
QTSC (Isoterma de Langmuir)	$Y = A + BX^c$	$Y = 5,40 + 2,364X$	$Y = 1,615 + 0,362X$
	$R^2$	0,969	0,933
	$q_m^a$	0,42	2,76
	$K_{ads.}^b$	0,44	0,22

<sup>a</sup>capacidade máxima de adsorção em  $mg\ g^{-1}$ . <sup>b</sup> constante de adsorção de Langmuir em  $L\ mg^{-1}$ . <sup>c</sup>  $n = 11$

Observa-se que o parâmetro  $q_m$ , o qual indica a capacidade máxima de adsorção aumentou tanto para o triclosan como diazepam na QTSC em relação a QTS, sendo este aumento de 55,3 e 162 %, respectivamente. A boa capacidade de adsorção dos CE pela QTSC observada pode ser relacionada com a estrutura dos adsorventes, as quais apresentam um arranjo que favorece a interação dos compostos aromáticos com os anéis aromáticos ancorados nos adsorventes promovendo a interação  $\pi$ - $\pi$ .

### 5.6 Ensaios de dessorção dos contaminantes emergentes

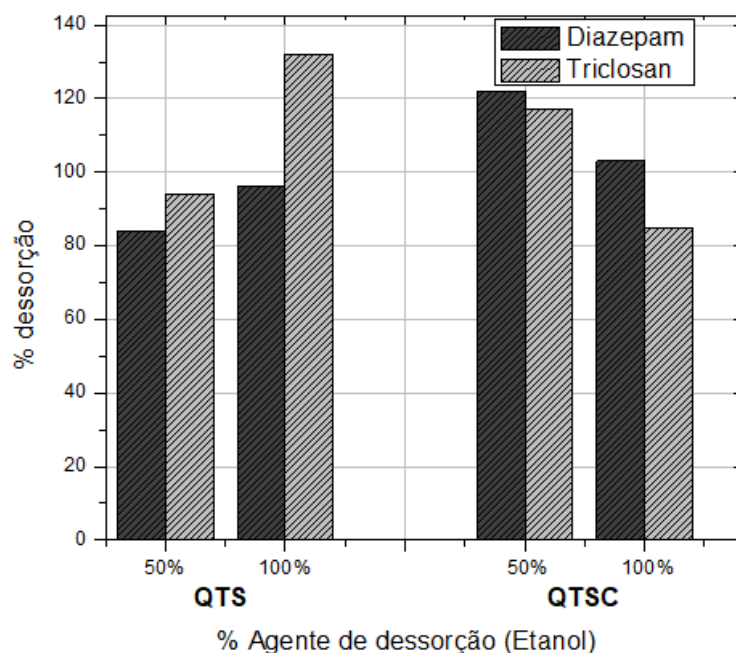
A dessorção é um parâmetro importante a ser estudado, pois permite avaliar a possibilidade de reutilização do adsorvente e também o potencial de uso em sistemas de pré-concentração. Como dessorvente, foi testado o etanol em diferentes concentrações (50 e 100%) no tempo de dessorção de 2h. As percentagens de dessorção foram calculadas com a Equação 7.

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{A_d \times 100}{A_a} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $A_d$  representa a área do sinal cromatográfico do contaminante emergente dessorvida do adsorvente e  $A_a$  representa a área do sinal cromatográfico do contaminante emergente adsorvido no adsorvente.

Os resultados das percentagens de dessorção obtidos para os CE estão apresentados na Figura 14.

**Figura 14.** Gráficos da percentagem de dessorção de triclosan e diazepam dos adsorventes QTS e QTSC empregando etanol nas concentrações 50 e 100% após 2h de dessorção.



**Fonte:** Próprio autor.

Os resultados de dessorção dos CE mostraram uma alta dessorção com o etanol em ambas concentrações, atingindo valores maiores que 80% de dessorção sugerindo que esse solvente é um bom eluente dos CE. Com isso, pode-se considerar que o tratamento do material adsorvente com etanol 50% já alcançaria a dessorção dos CE para a possível reutilização dos materiais adsorventes. Por fim, o etanol é considerado um solvente orgânico verde o que está de acordo com a Química Verde, um ponto importante a ser considerado no presente projeto de pesquisa como um todo.

### 5.7 Ensaio do efeito da atividade

Os ensaios de adição de cloreto de sódio em diferentes concentrações permitiu avaliar o efeito da atividade durante a adsorção de ambos CE pelos adsorventes, e o gráfico obtido está na Figura 15, no qual a atividade foi obtida pelas equações 8, 9 e 10, que determinam a força iônica, o coeficiente de atividade (Debye-Hückel) e a atividade, respectivamente.<sup>27</sup>

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i \cdot Z_i^2 \quad (\text{Equação 8})$$

onde  $I$  é a força iônica ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $c_i$  é a concentração molar ( $\text{mol L}^{-1}$ ) das espécies iônicas e  $Z_i$  é a carga das espécies iônicas.

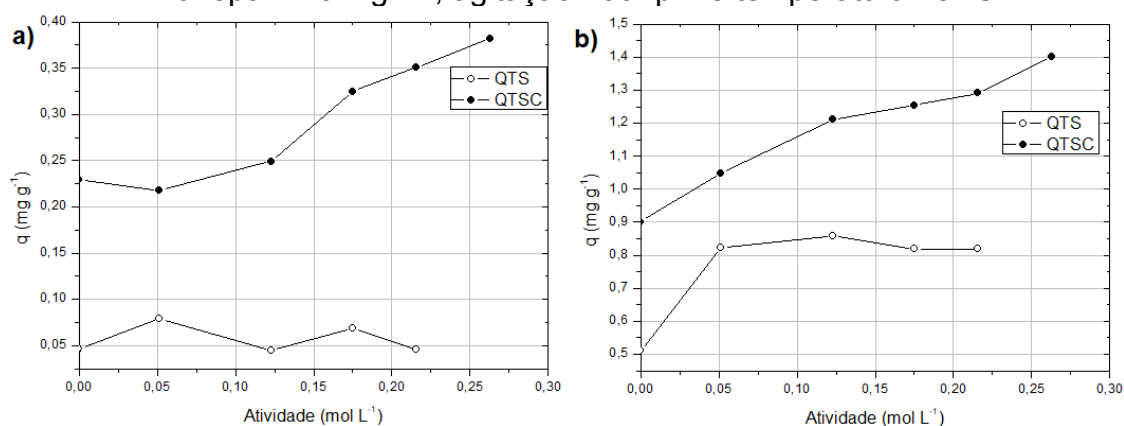
$$\log f_{\pm} = -A |Z_i \cdot Z_j| \sqrt{I} \quad (\text{Equação 9})$$

onde  $f$  é o coeficiente de atividade,  $A$  é uma constante dependente da temperatura e da constante dielétrica do solvente e em 25°C e em água o valor de  $A = 0,509$ ,  $Z$  é a carga das espécies iônicas e  $I$  é a força iônica ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

$$a_i = f_i c_i \quad (\text{Equação 10})$$

onde  $a_i$  é a atividade ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $f_i$  é o coeficiente de atividade obtido pela equação de Debye-Hückel e  $c_i$  é a concentração molar ( $\text{mol L}^{-1}$ ) do cloreto de sódio.

**Figura 15.** Gráficos da quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) dos CE em função de diferentes atividades usando NaCl: (a) Diazepam e (b) triclosan; (-○-) QTS, (-●-) QTSC. Massa de adsorvente 50 mg, concentração inicial de Triclosan  $20 \text{ mg L}^{-1}$  e Diazepam  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , agitação 100 rpm e temperatura 25 °C.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se que o aumento da atividade não promoveu uma variação efetiva da adsorção do diazepam na QTS, entretanto, para o triclosan houve um salto da quantidade adsorvida na QTS, a qual ficou constante mesmo aumentando a atividade do meio. Para a QTSC ocorreu um aumento da quantidade adsorvida de ambos CE à medida que se aumentou a atividade. Pode-se inferir que o aumento da atividade pode estar promovendo uma interação maior entre os anéis dos CE com os anéis do cinamaldeído ancorado, favorecendo a ligação  $\pi$ - $\pi$  na adsorção. Esse efeito é denominado salting-out, o qual está relacionado com o deslocamento do equilíbrio de partição de solutos orgânicos neutros em direção a fases não aquosas. Segundo estudos de Endo *et al*, soluções aquosas contendo  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  aumentam as energias de interação polar em direção aos solutos orgânicos neutros e com isso o efeito salting-out aumenta com o tamanho e diminui com a polaridade da molécula de soluto.<sup>28</sup>

## 6. CONCLUSÕES

A caracterização do novo adsorvente, principalmente pelo espectro de infravermelho e RMN de  $^1\text{H}$ , confirmou a modificação estrutural da quitosana no novo adsorvente QTSC.

O efeito do pH na adsorção dos CE na QTSC revelou que a adsorção é melhor em pH próximo a neutralidade e sem o uso de tampões.

Os estudos cinéticos de adsorção realizados evidenciaram que a adsorção tanto de triclosan como diazepam não foram adequados com os modelos cinéticos testados, mas foi possível observar que o equilíbrio é alcançado rapidamente para a QTSC e QTS, e demonstrou maior adsorção do triclosan em um sistema competitivo com diazepam.

Os dados obtidos pelas isotermas de adsorção num sistema competitivo dos CE pelos adsorventes QTSC e QTS foram tratados pelo modelo de isoterma de Langmuir, o qual mostrou um bom ajuste dos dados experimentais. Dentre os parâmetros de adsorção calculados pelo modelo de Langmuir determinou-se a capacidade máxima de adsorção de triclosan e diazepam para o QTSC revelando resultados superiores para este adsorvente em comparação com a QTS.

Os ensaios de dessorção indicaram uma alta dessorção com o etanol (dessorção maior que 80%), indicando que o tratamento do material adsorvente com etanol 50% já alcançaria a dessorção dos CE para a possível reutilização dos materiais adsorventes.

De modo geral, os resultados indicaram que o adsorvente QTSC apresenta um bom potencial para adsorção de triclosan e diazepam de soluções aquosas e, além disso, os adsorventes poderiam também ser empregados em sistemas de pré-concentração destes compostos.

O efeito da atividade não demonstrou aumento da capacidade adsorviva para a QTS, entretanto para a QTSC, ocorreu um aumento representativo da quantidade adsorvida com o aumento da atividade.



## 7. REFERÊNCIAS

- [1] Petrie, B.; Barden, R.; Kasprzk-Horden, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 2015, v. 72, p. 3 – 27.
- [2] Bila, D. M., Dezotti, M. Fármacos no meio ambiente. *Quim. Nova*, 2003, v. 26, p. 523-530.
- [3] Bila, D. M., Dezotti, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Quim. Nova*, 2007, v. 30, p. 651-666.
- [4] Silva, C.G.A., Collins, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Quim. Nova*, 2011, v. 34, p. 665-676.
- [5] Gaffney, V.J.; Cardoso, V.V.; Rodrigues, A.; Ferreira, E.; Benoliel, J.; Almeida, C.M.M. Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Quim. Nova*, 2014, v. 37, p. 138-149.
- [6] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 430/2011.
- [7] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 357/2005.
- [8] Arias, D. G. Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água. Unicamp. 2013
- [9] Ramadan, M *et al.* Disruption of neonatal cardiomyocyte physiology following exposure to bisphenol-a. *Scientific Reports*. 2018, 8:7356.
- [10] Companhia Catarinense de Águas e Saneamento. Disponível em: <[www.casan.com.br](http://www.casan.com.br)>. Acesso em: 28 mai 2018.

[11] Pollutants in urban waste water and sewage sludge. ICON. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001

[12] Katsoyiannis, I. A.; Zouboulis, A. I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials. *Water Research*, 2002, v. 36, p. 5141-5155.

[13] Shi, Z. Q.; Di Toro, D. M.; Allen, H. E.; Ponizovsky, A. A. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, v. 39, n. 12, p. 4562–4568.

[14] Zollinger, H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2. ed. Rev., Weinheim; New York: VCH Publishers, Inc., 1991.

[15] McKay, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from Wastewaters. Florida, CRC Press, inc; 1996.

[16] Kim, C. Y.; Cho, H. T.; Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. *J. appl. Polym. Sci.* 1997, v. 63; p. 725-736.

[17] Yang, T. C.; Zall, R. R. Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes. *Ind. Eng. Chem. Res. Div.*, 1984; v. 23; p. 168-172.

[18] Vasconcelos, H. L. *et al.* Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on spray-dried chitosan loaded with Reactive Orange 16. *Materials Science and Engineering: C*. 2009, v. 29, p. 613 – 618.

[19] VITALI, L. *et al.* Spray-dried chitosan microspheres containing 8-hydroxyquinoline -5 sulphonic acid as a new adsorbent for Cd(II) and Zn(II) ions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2008, v. 42, p 152 – 157.

[20] Wu, F. C. *et al.* Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*. 2001, v 35, p 613 – 618.

[21] Laranjeira, M.C.M.; Fávere, V.T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. *Quim. Nova*, 2009, v. 32, p. 672-678.

[22] Kyzas, G. Z.; Bikiaris, D. N., Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review. *Mar. Drugs*, 2015, v. 13, p. 312-337.

[23] Li, H.; Wang, P.; Liu, W. Removal of dibutyl phthalate (DBP) from aqueous solution by adsorption using vanillin-modified chitosan beads (CTSV). *Desalin. Water Treat.*, 2015, v. 56, p. 452–462.

[24] Ligor, M.; Kováčová, J.; Gadzala-Kopciuch, R.M.; Studzinska, S.; Bocian, S.; Lehotay, J.; Buszewski, B. Study of RP HPLC Retention Behaviours in Analysis of Carotenoids. *Chromatographia*, 2014, v. 77, p. 1047–1057.

[25] A. Soliman, E. A. *et al.* Low Molecular Weight Chitosan-based Schiff Bases: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity. *American Journal of Food Technology*, 2013, v. 8 (1), p 17-30.

[26] Thornton, I. *et al.* Pollutants in urban waste water and sewage sludge. ICON. IC Consultants Ltd, London, 2001.

[27] Harris, D. C. Análise Química Quantitativa. 6<sup>a</sup> ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2005.

[28] Endo, S. *et al.* Salting-Out Effect in Aqueous NaCl Solutions: Trends with Size and Polarity of Solute Molecules. *Environ. Sci. Technol*, 2012, v. 46, p. 1496–1503.