



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

**HIDROGÉIS POLIMÉRICOS APLICADOS COMO
ALTERNATIVAS NA REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTES
DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EM MEIO AQUÁTICO**

EDUARDA SOUTO

Florianópolis
Setembro/2021

Eduarda Souto

**HIDROGÉIS POLIMÉRICOS APLICADOS COMO
ALTERNATIVAS NA REMEDIAÇÃO DE CONTAMINANTES
DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EM MEIO AQUÁTICO**

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

Orientador: Prof. Dr. Alexandre L. Parize

Coorientadora: M. Sc. Andressa C. Fröhlich

Florianópolis
Setembro/2021

Para minha mãe, pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, em especial a minha mãe por ter me acompanhado e me apoiado em todos os momentos durante estes últimos anos. Você é meu exemplo de superação e persistência, fico muito feliz de compartilhar essa conquista contigo e com toda a nossa família.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre L. Parize e minha coorientadora, Andressa C. Fröhlich. Muito obrigada por aceitarem o desafio de desenvolver um trabalho de revisão e por todo o apoio, aprendizado e orientação durante estes últimos meses.

Também agradeço a todos meus amigos e colegas que passaram de maneira passageira ou mais prolongada em minha vida nesses últimos anos, em especial aos meus amigos Evelyn e Bernardo, por serem presentes desde o nosso primeiro semestre e nos acompanharam um ao outro até agora. Com certeza evoluímos muito juntos e sinto saudades de compartilhar momentos presenciais com vocês.

Por fim, gostaria de agradecer a todos os professores do Departamento de Química, a UFSC e aos órgãos de fomento à ciência e pesquisa brasileira por se mostrarem presentes e por contribuir com um ensino de qualidade e com espaço de desenvolvimento para tantos estudantes.

RESUMO

Questões ambientais como a poluição dos meios aquáticos é um dos fatores de maior preocupação mundial pois está diretamente relacionada a escassez dos recursos hídricos e a qualidade da água de distribuição populacional. Os contaminantes de preocupação emergente contribuem nesse contexto, que mesmo em concentrações muito pequenas possuem alto potencial de afetar negativamente diversos ecossistemas e aumentar a incidência de diversas doenças. Como a origem destes contaminantes está diretamente relacionada aos produtos de consumo humano, estes podem variar entre princípios ativos de fármacos e agroquímicos, assim como produtos de higiene pessoal e de uso industrial. No Brasil, há a incidência de mais de 200 contaminantes de preocupação emergente nas mais diversas matrizes aquáticas. Sendo a agricultura uma das partes mais importantes da economia brasileira, a maior parte do número dos contaminantes encontrados são pesticidas, que são potencialmente tóxicos a diversos organismos expostos de maneira crônica e que registram centenas de mortes anualmente no país.

Dessa maneira, a regulamentação e remoção destes contaminantes em meio aquático são essenciais para a garantia de uma boa qualidade de água para a população. Os hidrogéis poliméricos demonstraram ser uma alternativa viável a remoção de pesticidas em matrizes aquáticas uma vez que sua estrutura otimizável pode tornar o processo seletivo, eficaz e ambientalmente amigável além da possibilidade de regeneração e reuso em diversos ciclos de tratamento, tornando-os economicamente atrativos. Assim, este trabalho visa a identificação dos principais contaminantes de preocupação emergente presentes nas matrizes aquáticas brasileiras e seus efeitos ecotoxicológicos, assim como o estudo dos principais métodos de tratamento de meios aquáticos para a remoção de pesticidas.

Palavras-chave: contaminantes de preocupação emergente, remediação, hidrogéis, matrizes aquáticas, pesticidas.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação da origem dos CECs e sua rota para o meio ambiente.....	15
Esquema 2. Classificação de hidrogéis baseado em diferentes parâmetros.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes métodos de tratamento e purificação de águas residuais.....	22
Figura 2. Representação estrutural da quitosana.....	23
Figura 3. Estrutura esquemática de um hidrogel com reticulação química e física.....	24
Figura 4. Número de publicações científicas anuais com busca por “ <i>emerging contaminants and adsorption</i> ” e “ <i>emerging contaminants and adsorption and hydrogel</i> ” através da plataforma Web of Science, entre os anos de 2011 e 2021.....	30
Figura 5. Estrutura molecular de pesticidas mais comuns em amostras aquáticas brasileiras.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de compostos detectados quantitativamente em diferentes matrizes aquáticas brasileiras.....	20
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de hidrogel.....	27
Tabela 3. Aplicações de diferentes hidrogéis na remoção de pesticidas em matrizes aquáticas.....	32
Tabela 4. Estudo da capacidade de adsorção de hidrogéis após vários ciclos de regeneração.....	37

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Contaminantes de preocupação emergente em ordem decrescente de concentração determinadas em diversas matrizes aquáticas brasileiras, segundo estudo de Montagner <i>et al.</i> (2017)	21
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

α_L	Constante de Langmuir
4,4'-DDD	1,1-Dicloro-2,2-bis (4-clorofenil) etano
4,4'-DDE	1,1-Dicloro-2,2-bis (4-clorofenil) eteno
4,4'-DDT	1,1-Bis (4-clorofenil) -2,2,2-tricloroetano
AG	Alginato
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
CA/PIM-1/GO	Acetato de celulose incorporada com polímeros de microporosidade intrínseca e óxido de grafeno
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
C_e	Concentração de adsorbato em equilíbrio na solução
CEC	Contaminants of Emerging Concern
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CS	Quitosana
CS–AgONPs	Quitosana modificada com nanopartículas de óxido de prata
CS-AuNPs	Quitosana modificada com nanopartículas de ouro
CS-ZnONPs	Quitosana modificada com nanopartículas de óxido de zinco
DE	Desreguladores Endócrinos
DEET	N,N-dietil-m-toluamida
DBP	Disinfection by Products
DNA	Ácido desoxirribonucleico
E1	Estrona
E2	17 β -estradiol
E3	Estriol
EDTA	Ácido etileno diamino tetra-acético
EE2	17 α -etinilestradiol
EHMC	Metoxicinamato de etilexila
ETA	Estações de Tratamento de Água
ETE	Estações de Tratamento de Esgoto
Eq.	Equação
GG-SY NHS	Goma guar reticulada com lecitina de soja
K	Constante de equilíbrio de adsorção

K_{eq}	Constante de equilíbrio da equação isotérmica de Langmuir-Freundlich
K_F	Constante de Freundlich
K_L	Constante de Langmuir
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
MS	Ministério da Saúde
m_s	Massa do hidrogel inchado
m_d	Massa do hidrogel seco
OCP	Pesticida Organoclorado
OPP	Pesticida Organofosforado
PAAm-MC	Poli(acrilamida) com metilcelulose
Paraquat	Dicloreto de 1,1-dimetil-4,4-dipiridínio
PCB	Bifenila policlorada
PCB-28	2,4,4'-PCB, 2,4,4'-triclorobifenil
PCB-52	2,2',5,5'-tetraclorobifenil
PCB-101	2,2',4,5,5'-pentaclorobifenil, 2,2',4,5,5'-PCB
PCB-118	2,3' 4,4',5'-pentaclorobifenil
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Constante de dissociação ácida em escala logarítmica
PNIPAM-BA	Poli(N-isopropilacrilamida-co-butil acrilato)
PVA	Álcool polivinílico
Q_0	Capacidade máxima de adsorção de adsorbato
q_e	Concentração de adsorbato no adsorvente
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção
SciELO	Scientific Electronic Library Online
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV	Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	12
2.1. Objetivos gerais.....	12
2.1. Objetivos específicos.....	12
3. METODOLOGIA.....	13
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
4.1. Contaminantes de preocupação emergentes.....	14
4.1.1. Efeitos adversos causados por contaminantes de preocupação emergentes.....	16
4.1.2. Contaminantes de preocupação emergentes no Brasil.....	19
4.2. Tecnologias para a remediação dos contaminantes de preocupação emergente.....	22
4.3. Hidrogéis poliméricos.....	24
4.4. Aplicação de hidrogéis na remediação de contaminantes de preocupação emergentes.....	29
4.4.1. Hidrogéis aplicados na remediação de matrizes aquáticas contaminadas por pesticidas.....	30
5. CONCLUSÃO.....	39
6. REFERÊNCIAS.....	40

1. INTRODUÇÃO

A escassez de recursos hídricos e poluição dos corpos aquáticos vêm se tornando a cada dia uma preocupação mais acentuada, interferindo diretamente na qualidade de vida da população e sendo responsável por diversos efeitos adversos no meio ambiente. Dentre os diversos poluentes, destaca-se os contaminantes de preocupação emergente, que são centenas de compostos de diversas origens e estão presentes em concentrações bastante baixas, tornando-se um desafio a ciência no desenvolvimento de novos métodos analíticos e de tratamento aquático visto que os métodos empregados nas estações de tratamento de efluentes não removem completamente estes poluentes.

Dentre a ampla gama de compostos já conhecidos como contaminantes de preocupação emergente estão princípios ativos farmacêuticos, produtos de uso industrial e desinfecção, compostos inorgânicos e orgânicos como os agroquímicos utilizados na agricultura. Este último se destaca no Brasil uma vez que o país é um dos maiores produtores agrícolas no mundo e com alta demanda no uso de pesticidas que visa maximizar a produção de alimentos, mas que traz como consequência diversos efeitos ecotoxicológicos.

Durante os últimos anos, a comunidade científica vem explorando o desenvolvimento de novas matrizes de adsorção poliméricas como os hidrogéis com o objetivo de prevenir, controlar e remediar a contaminação por contaminantes de preocupação emergente em soluções aquosas. Estes podem ser sintetizados a partir de biopolímeros encontrados na natureza e possuem alto potencial de modificação e adaptação de sua estrutura, podendo beneficiar processos adsorptivos seletivos assim como sua dessorção, viabilizando a sua regeneração e tornando-o uma alternativa economicamente atrativa frente às tecnologias de convencionais.

Assim, este estudo trata de uma revisão da literatura acerca dos contaminantes de preocupação emergente, principalmente em matrizes aquáticas brasileiras, e sua remediação diante do uso de hidrogéis poliméricos com foco na remoção de pesticidas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Descrever com base em pesquisa bibliográfica na literatura as principais contribuições científicas referentes ao impacto ambiental causado por contaminantes de preocupação emergente, e a possibilidade de remediação ambiental destes contaminantes utilizando hidrogéis poliméricos.

2.2. Objetivos específicos

- Identificar e definir os principais contaminantes de preocupação emergente em matrizes aquáticas no Brasil;
- Investigar e descrever os principais impactos ambientais associados a presença destes contaminantes de preocupação emergente;
- Identificar e descrever metodologias de remediação e/ou eliminação dos contaminantes de preocupação emergente de matrizes aquáticas, com foco nos que utilizam hidrogéis poliméricos.

3. METODOLOGIA

Este trabalho se configura em uma revisão descritiva, baseada na literatura científica através de uma análise de periódicos eletrônicos, dissertações, teses e artigos científicos referentes ao uso de hidrogéis poliméricos para remediação de contaminantes de preocupação emergente no Brasil.

Para a delimitação dos artigos foram utilizados os seguintes critérios para inclusão: Estudos escritos nos idiomas português ou inglês, publicados até o ano de 2021. Sendo analisado produções científicas (artigos, teses e dissertações) que podem variar desde pesquisas qualitativas e/ou quantitativas, estudos teóricos e revisões, disponíveis on-line, na íntegra, na base de dados SciELO (*Scientific Electronic Library Online*), base de dados de periódicos da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e Google Scholar.

Como estratégia de busca, foram utilizados os seguintes descritores: hidrogéis poliméricos, contaminantes emergentes, remediação, extração, detecção, matrizes aquáticas, Brasil. A partir das informações obtidas na pesquisa o documento foi construído. Optou-se por esta revisão em virtude da pandemia de SARS-CoV-2 (COVID-19) e da impossibilidade de frequentar os laboratórios de pesquisa do departamento de química e as dependências da UFSC no semestre 2021.1.

4. REVISÃO DA LITERATURA

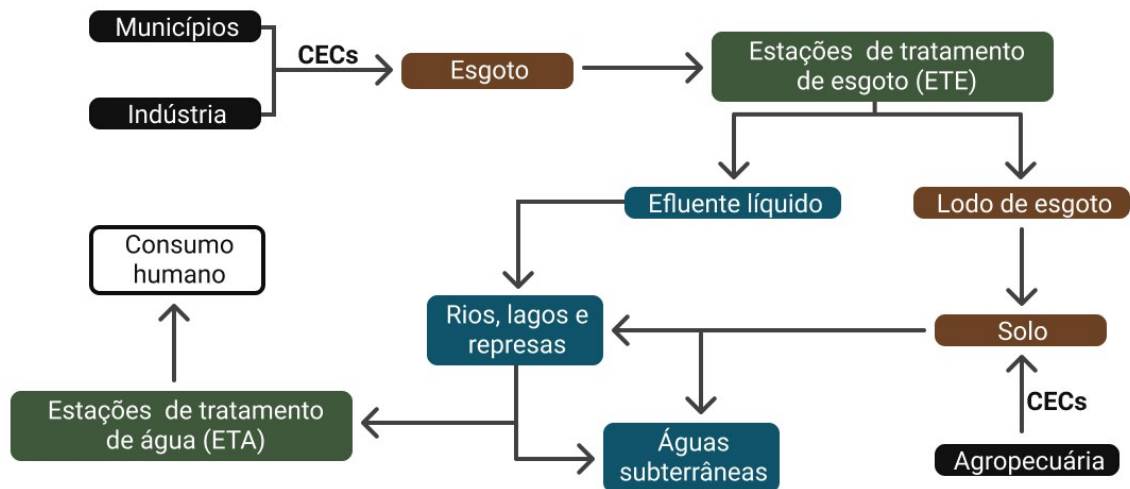
4.1. Contaminantes de preocupação emergentes

Os contaminantes de preocupação emergentes (CEC, *Contaminants of Emerging Concern*) dizem respeito a centenas de compostos potencialmente tóxicos que são encontrados em diferentes matrizes ambientais como solo, ar e, principalmente, água. Esses se apresentam em concentrações muito baixas (entre nanograma e picograma por litro, em matrizes aquáticas) e podem levar a impactos ecotoxicológicos adversos ao ecossistema e saúde humana quando sujeitos a exposição crônica, uma vez que dificilmente são removidos durante os processos convencionais de tratamento de água para o consumo humano.^{1,16}

Dentre os conjuntos de moléculas já relatados como contaminantes de preocupação emergente estão tanto compostos de origem natural, como microorganismos e toxinas de algas, quanto de origem antrópica como fármacos^{1-3,5,7,10,15}, produtos de higiene pessoal^{1-3,5,7,10}, hormônios^{2,10,15}, drogas ilícitas^{1,5,9}, adoçantes artificiais, subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas (DBP, *Disinfection by Products*)^{1,11}, pesticidas^{1,7,10,14,18,20,25}, compostos perfluorados e percloratos^{1,3,11}, nanomateriais^{2,5}, microplásticos², entre outros.

Como pode-se observar, muitos destes compostos são indispensáveis ao padrão de consumo da sociedade atual e, portanto, o número de contaminantes cresce juntamente com a alta demanda do uso de formulações que possuam estas moléculas em sua composição. Porém, sua detecção depende diretamente da evolução das tecnologias analíticas.¹⁻³ A fim de entender melhor sobre a origem dos contaminantes em amostras de água, uma representação conceitual sobre a rota destes contaminantes no ambiente está disposta no Esquema 1.

Esquema 1. Representação da origem dos CECs e sua rota para o meio ambiente.



Fonte: Adaptado de Gogoi (2018)² e Rasheed (2019)³.

O descarte de resíduos que dão origem a contaminação ambiental por CECs ocorre tanto por fontes pontuais (como fábricas, sistema de esgoto, poços de petróleo, etc.) e fontes não pontuais onde são difundidas em uma ampla área e sua contaminação não pode ser rastreada até um único ponto de descarga.⁴ As descargas que ocorrem pelo sistema de esgoto passam pelas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) porém, há diversos estudos que mostram a detecção de altos níveis de CECs presentes no lodo, águas superficiais e subterrâneas, e que também não apresentam completa redução mesmo após a passagem pelas Estações de Tratamento de Água (ETA) antes de voltar ao consumo humano.²

Além disso, o setor agropecuário também atua como fonte direta de descarga de CECs, uma vez que são responsáveis pelo aumento de contaminantes orgânicos e inorgânicos nos corpos d'água.^{1,3} A agricultura animal elimina principalmente antibióticos e hormônios naturais e sintéticos que são excretados naturalmente.⁵ Já a produção agrícola, faz uso de diversos agentes químicos agrícolas, como fertilizantes e pesticidas. Como um dos maiores produtores agrícolas do mundo, o Brasil já se tem o conhecimento da presença de mais de 120 pesticidas em amostras de águas superficiais, águas subterrâneas e água de abastecimento público.¹

A qualidade da água e a magnitude da sua contaminação reflete diretamente na economia, no uso e ocupação do solo e no grau de saneamento básico de cada região. Estes aspectos também estão relacionados ao aumento populacional e

aumento do consumo e produção de resíduos industriais, levando à poluição generalizada das matrizes aquáticas. Assim, sendo necessário dispor de estratégias de tratamento eficientes para a manutenção da qualidade das águas residuais aplicáveis a diferentes classes de poluentes.^{1,6}

4.1.1. Efeitos adversos causados por contaminantes de preocupação emergentes

Sabe-se que os CECs podem produzir efeitos adversos em humanos e outros animais mesmo quando expostos a concentrações muito baixas. Existem diversos desafios para detectar esta ampla gama de compostos pois, além de numerosos, estão expostos a diversas condições ambientais e suscetíveis a reações de biodegradação, oxidação e redução química, hidrólise e fotólise, por exemplo, podendo gerar subprodutos com menor ou maior toxicidade que o CEC precursor e em concentrações ainda menores.^{5,8,15}

Características físico-químicas como coeficientes de partição, adsorção e a hidrofobicidade também interferem no destino destes compostos no ambiente podendo ser distribuídos em: água, sedimento e biota aquática.¹ Nestes meios, o processo de bioacumulação nos organismos pode levar ao aparecimento de efeitos adversos em função do tempo de exposição, porém, como diversos compostos são ionizáveis, o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) pode ser um parâmetro impreciso na previsão da bioacumulação de muitos destes compostos.⁵

Dentre as classes de contaminantes emergentes, os **fármacos** são uma das mais estudadas no mundo pois possuem grande ocorrência de uso e descarte em grande quantidade no meio ambiente, podendo incluir medicamentos consumidos com ou sem prescrição médica, de uso humano ou veterinário. Muitos princípios ativos são persistentes e podem ser bioacumulados por conta de suas características lipofílicas, enquanto outros podem ser metabolizados pelo organismo.^{1,3} Os principais estudos sobre estes efeitos têm sido avaliando a biota aquática, como é caso de Muir *et al.* (2017)²³ que estudou o processo de bioacumulação em peixes em contato com águas residuais onde foram determinadas concentrações significativas de amitriptilina, cafeína, N,N-dietil-m-toluamida (DEET), difenidramina, eritromicina, fuoxetina / norfuoxetina, gemfibrozil e sertralina.^{22,23} Além de poder influenciar e alterar

a estrutura das comunidades aquáticas, quando em contato com seres humanos, estes podem apresentar alterações na fertilidade e lactação, problemas e toxicidade gastrointestinal e potencial cancerígeno.^{2,9,10}

As **drogas ilícitas** também são uma classe de CECs e são compostas por estimulantes de uso não medicinal que podem levar a dependência dos usuários, como cocaína, cannabis, anfetaminas, opiáceos e outras novas drogas. Pesquisas apontam que compostos do tipo anfetamina podem ter a capacidade de influenciar as comunidades de biofilme microbiano em sistemas aquáticos.⁹

Outra classe semelhante são os **hormônios** ou desreguladores endócrinos, que incluem: i) compostos estrogênicos, que mimetizam ou alteram o funcionamento dos estrogênios naturais; ii) compostos androgênicos, copiam ou obstruem a testosterona natural; e iii) compostos tireoidianos, causam efeitos imediatos ou oblíquos na tireoide.² Estes estão associados a efeitos como endometriose, câncer de próstata, testicular e de mama, além de complicações graves na saúde reprodutiva de humanos e animais.^{2,10}

No consumo diário da população, os **produtos de higiene pessoal**, que incluem produtos cosméticos esteróides, perfumes, shampoos e protetores solares, por exemplo, acabam se caracterizando como outra classe que gera contaminação ambiental.¹⁰ Muitos destes compostos são lipossolúveis com alto potencial de bioacumulação, projetados para uso externo tendo pouca alteração estrutural quando lavados e são apenas parcialmente removidos durante os tratamentos convencionais de água e esgoto.^{1,3} Estudos mostram que filtros UV, por exemplo, podem expressar atividade estrogênica e podem ser desreguladores endócrinos com potencial cancerígeno, podendo também causar problemas de fertilidade e afetar a glândula tireoide em caso de contaminação.^{2,10}

Outra classe importante são os **pesticidas**, que incluem também agentes químicos como herbicidas, inseticidas e fungicidas. Como são utilizados em grande escala e com potencial de bioacumulação, podem apresentar efeitos adversos à saúde humana. Uma exposição a curto prazo pode causar irritação no sistema respiratório, sensibilização dos olhos e pele, vômitos e diarreia. Enquanto a longo prazo, podem estar associados a doenças como câncer, doenças

neurodegenerativas, defeito congênito, complicações na gravidez, problemas na tireóide e outras mudanças hormonais.^{7,10,14}

Os subprodutos provenientes de processos de desinfecção de águas, ou **DBP**, são compostos formados a partir de reações presentes no tratamento da água, por exemplo reações de cloração, a qual é utilizada para inativar microorganismos patogênicos na água potável e como um resíduo secundário nas redes de distribuição para prevenir o re-crescimento ou contra-efeitos da intrusão de patógenos antes do consumo. Alguns destes subprodutos, porém, podem trazer riscos à saúde humana como é o caso dos trihalometanos e ácidos haloacéticos que possuem potencial cancerígeno.¹¹

Por último, há os compostos de **uso industrial**, como: bisfenol A, alquilfenóis, bifenilas policloradas, ftalatos, perfluorados e retardantes de chama bromados. Muitos destes compostos são lipossolúveis e com potencial de bioacumulação.¹ As bifenilas policloradas, por exemplo, são compostos altamente tóxicos que causam perturbação no sistema imunológico, mudança comportamental, doenças cardiovasculares, promoção de tumor, perturbação dos sistemas nervoso e endócrino e teratogenicidade.³

Além dos fármacos e hormônios, muitos destes compostos podem apresentar efeitos comuns entre si, principalmente quando são caracterizados como desreguladores endócrinos (DE) como os alquilfenóis, pesticidas, ftalatos, bifenilas policloradas (PCB), bisfenol A. Esses possuem a capacidade de interferir no sistema endócrino em diversos organismos, mimetizando ou bloqueando a ação dos hormônios naturais, assim alterando o metabolismo de um determinado hormônio em um órgão pertencente ao sistema endócrino e/ou danificar ou alterar diretamente um órgão endócrino e suas funções.^{15,16} Dentre os efeitos mais comumente observados, em humanos e outros animais estão o declínio da qualidade do sêmen, infertilidade, diabetes, hipo/hipertireoidismo, aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose.¹⁶

Além disso, observa-se que as espécies aquáticas são as mais afetadas diretamente pelos CECs, uma vez que é o principal meio afetado pelo descarte destes no meio ambiente, onde além de influenciar nos animais aquáticos também é

necessário estudar e quantificar sua influência nos nutrientes e efeitos no ciclo biogeoquímico ou biota destes ambientes.⁹

Ainda não há um teste ecotoxicológico que se aplique a todos os contaminantes já identificados no meio ambiente e aos que ainda não foram identificados como tal. Desse modo, sua detecção, regulamentação e remoção se tornam um desafio para a ciência e para tornar esse processo mais eficiente é necessário a priorização dos CECs com maior impacto ambiental.

4.1.2. Contaminantes de preocupação emergentes no Brasil

O Brasil possui um território vasto com diversas culturas e economias, o que torna a priorização de contaminantes a nível nacional algo complexo pois os tipos de contaminantes presentes nas matrizes aquáticas variam conforme suas demandas econômicas regionais.¹

Montagner *et al.* (2017) realizou uma revisão sistemática de diversos artigos científicos com foco na detecção de CECs em diferentes matrizes aquáticas brasileiras. As matrizes de água tratada e água superficial receberam maior atenção dos pesquisadores do que outras matrizes, principalmente por se tratar de amostras de menor complexidade quando comparadas com amostras de esgoto, por exemplo. Observa-se na Tabela 1, estas duas matrizes são as possuem maior quantidade de compostos contaminantes detectados quantitativamente, principalmente das classes de compostos farmacêuticos e pesticidas.¹ Além disso, aproximadamente 50% dos compostos encontrados nas amostras de água superficial, são pesticidas. Tal fato é embasado pela estimativa da comercialização de cerca de 500.000 toneladas de ingredientes ativos anualmente no Brasil, de acordo com o Ministério do Meio Ambiente.¹

Tabela 1. Número de compostos detectados quantitativamente em diferentes matrizes aquáticas brasileiras.

Classe	Esgoto Bruto	Esgoto Tratado	Efluente Hospitalar	Água de abastecimento público	Água superficial	Água subterrânea
Pesticidas				18	47	18
Fármacos	12	11	1	2	24	
Uso industrial	1	1	1	5	12	
Hormônios	3	3	2	4	6	
Subprodutos de desinfecção				15		
Produtos de Higiene Pessoal				3	4	1
Drogas ilícitas	2			2	2	
Total	18	15	4	49	95	19

Fonte: Adaptado de Montagner *et al.* (2017).¹

O conhecimento dos processos de transporte desses poluentes no meio ambiente é essencial para avaliar a concentração dos CECs em meios como solo e água e seus impactos potenciais. Por exemplo, em períodos de estiagem, quando não há a diluição dos compostos nos corpos d'água, espera-se concentrações de contaminantes maiores em efluentes urbanos. Enquanto, quando se trata de contaminantes provindos da agricultura, em época de chuva há uma maior lixiviação dos solos, aumentando sua concentração.^{1,15} O Quadro 1 a seguir apresenta alguns exemplos de CECs encontrados em diversas matrizes aquáticas no Brasil para cada classe de contaminante, apresentados em ordem decrescente de concentração.

Quadro 1. Contaminantes de preocupação emergente em ordem decrescente de concentração determinadas em diversas matrizes aquáticas brasileiras, segundo estudo de Montagner *et al.* (2017).

Fármacos	Hormônios	Produtos de Higiene Pessoal	DBP	Pesticidas	Uso Industrial
Cafeína	17 β -estradiol	Triclosan	Ácido tricloro acético	Carbofurano	Bisfenol A
Ciprofloxacina	17 α -etinilestradiol	EHMC	Clorofórmio	Flutriafol	Ftalato de di-n-butila
Acetaminofeno	E1	Propilparabeno	Bromodicloro metano	Atrazina	EDTA
Ácido acetilsalicílico	E2	Benzofenona-3	Ácido dicloroacético	Clomazona	Alquilfenóis
Ibuprofeno	EE2		Cloridrato	Metomil	4-n-nonilfenol
Atenolol	Levonorgestrel		Tricloro acetona	Glifosato	Ftalato de dietila
Naproxeno	Progesterona		Dicloro acetonitrila	Malation	PCB-28
Diclofenaco	Stigmasterol		Ácido cloroacético	Acetamiprido	PCB-101
Ácido clofíbrico	Colesterol		Dibromocloro metano	Ácido aminometilfosfônico (AMPA)	PCB-52
Cefalexina	E3		Ácido bromo cloro acético	Metolacloro	PCB-118

Fonte: Adaptado de Montagner *et al.* (2017).¹

Em questões legislativas, o Brasil ainda é escasso em parâmetros de qualidade eficientes para a regulamentação destes poluentes a fim de garantir uma qualidade de água no abastecimento público uma vez que a Portaria MS 2914/2011 e as Resoluções CONAMA 357/2005 e 396/2008 trazem parâmetros de qualidade de águas superficiais e subterrâneas que limitam a concentração apenas para uma pequena parte dos contaminantes encontrados nestas matrizes.¹ Deste modo, além de estabelecer níveis máximos destes compostos, é necessário investigar meios de tratamento de efluentes eficazes remoção dos CECs mesmo antes de estarem presentes em maiores concentrações.

Pensando nisso, este trabalho terá como foco identificar e analisar métodos de remediação aplicados especificamente para remoção de compostos da classe dos

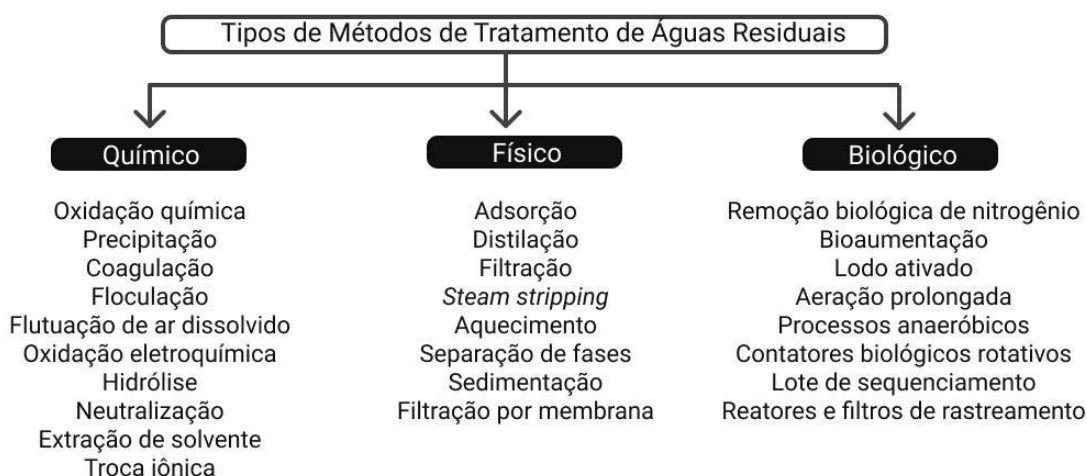
pesticidas, pois são os contaminantes de maior recorrência em matrizes aquáticas brasileiras e que cuja contaminação já provoca milhares de mortes anualmente.¹⁴

4.2. Tecnologias para a remediação dos contaminantes de preocupação emergente

O aprimoramento das tecnologias empregadas nas estações de tratamento de água e esgoto pode ser uma das medidas viáveis para a redução das concentrações de CECs uma vez que os métodos convencionais já demonstraram capacidade de remoção parcial de alguns contaminantes.^{2,15,16} Além disso, há evidências que as estratégias de remoção mais eficientes são aquelas que utilizam de duas ou mais metodologias.^{1,5}

Dentre as tecnologias já reportadas para remoção de poluentes em água incluem processos químicos, físicos e biológicos, como apresentados na Figura 1, podendo incluir desde métodos convencionais como coagulação e floculação até processos de oxidação avançados, oxidação com oxidantes químicos como ozônio ou peróxido de hidrogênio, processos de degradação fotocatalítica ou eletroquímica, adsorção por diferentes materiais e também a combinação de um ou mais destes métodos.^{4,15} Entretanto, os processos de tratamento convencionais possuem algumas limitações como é o caso da filtração por membrana que consome muita energia, e a ozonização que pode produzir subprodutos prejudiciais ao ambiente.¹⁰

Figura 1. Diferentes métodos de tratamento e purificação de águas residuais.

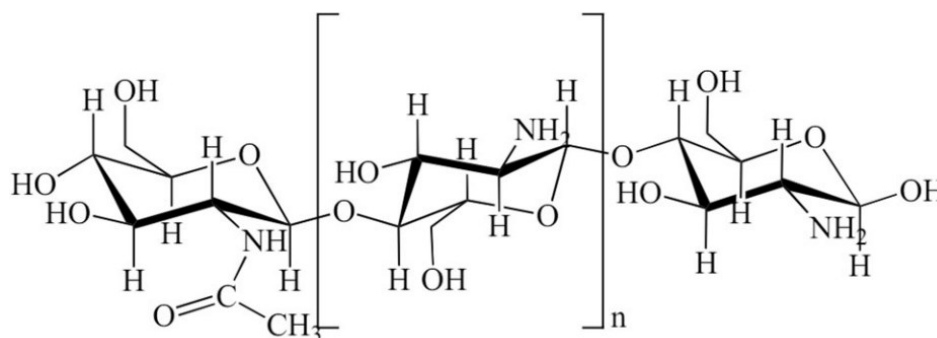


Fonte: Adaptado de Singh (2018)⁴.

Dentre os métodos físico-químicos, a adsorção se mostra o processo mais eficaz, econômico e ambientalmente amigável para a remoção de contaminantes comparada aos métodos convencionais.^{2,18} A adsorção é uma operação de transferência de fase podendo ser definida pelo aumento de espécies químicas presentes em uma fase líquida ou gasosa na superfície de um sólido e é determinada principalmente pelas interações entre as moléculas das duas fases.⁴⁰ O carvão ativado é amplamente utilizado no tratamento e purificação de águas por conta a sua potente propriedade adsorptiva que facilita a interação com contaminantes.⁶ A revisão realizada por Gogoi *et al.* (2018)², mostrou que os processos de floculação e coagulação obtiveram uma eficácia de até 20% frente a remoção de diclofenaco enquanto a adsorção por carbono ativado obteve uma eficácia variando entre 50 a 100% para o composto.²

Além disso, métodos adsorptivos em fase aquosa viabilizam o aproveitamento de subprodutos industriais, casca de resíduos agrícolas e produção de carvão ativado à base de biomassa.^{4,18} De maneira semelhante, a aplicação de biopolímeros como a quitosana se tornaram importantes para aplicação na remoção de contaminantes pois seus grupos funcionais em sua estrutura (Figura 2) possibilita um número considerável de interações com as moléculas poluentes, potencializando suas propriedades adsorventes.^{4,19,20}

Figura 2. Representação estrutural da quitosana.



Fonte: Islam, Bhuiyan e Islam (2016)⁴¹.

O aproveitamento da variação de características estruturais de polímeros é uma grande vantagem quando se busca a adsorção seletiva de contaminantes, como mostra o estudo de Gámiz *et al.* (2015)²⁴, que utilizou um polímero catiônico a base

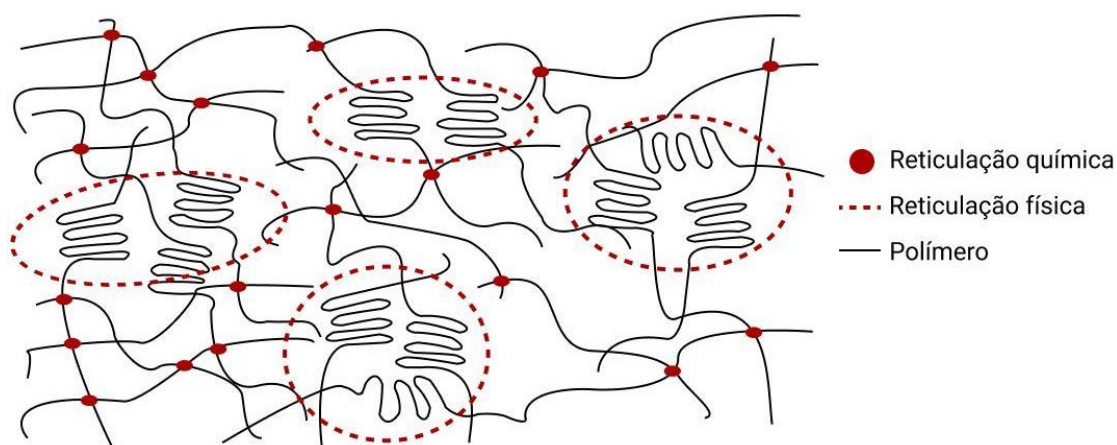
de montmorilonita modificada para adsorção de pesticidas e observou uma eficiência maior na remoção de pesticidas aniônicos devido a afinidade eletrostática com os grupos aminos carregados do polímero.

De maneira semelhante aos processos de adsorção, a captura de moléculas contaminantes em água pode ser observada durante a aplicação de hidrogéis em matrizes para tratamento de água e efluentes a partir da sorção de impurezas através da sua elevada capacidade de intumescimento onde os contaminantes são adsorvidos no interior da sua estrutura altamente reticulada.^{6,18}

4.3. Hidrogéis poliméricos

Polímeros reticulados tridimensionalmente são conhecidos como hidrogéis e possuem a tendência de absorver quantidades consideráveis de água ou fluidos biológicos dentro de sua estrutura, mantendo sua rede intacta mesmo em estado dilatado.^{13,18} Esta absorção em meio aquoso ocorre devido à ação capilar e à diferença de pressão osmótica e além disso, possuem características de adsorção e capacidade de regeneração devido a presença de reticulações químicas e/ou físicas presentes em sua estrutura, como demonstra a Figura 3.^{6,12}

Figura 3. Estrutura esquemática de um hidrogel com reticulação química e física.

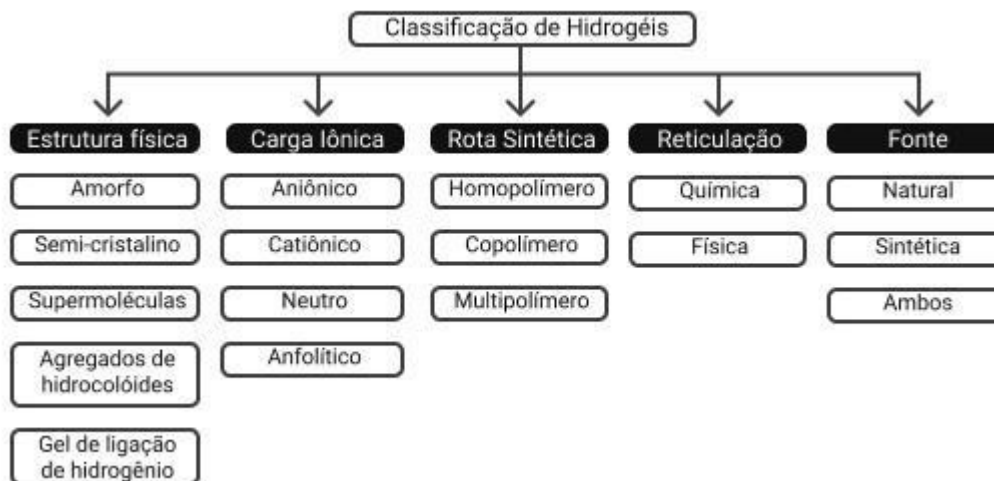


Fonte: Adaptado de Zhang e Leng (2021)³².

Diversos parâmetros podem afetar as características físico-químicas dos hidrogéis, como o pKa dos grupos ionizáveis, densidade de reticulação, grau de ionização, interação com o contra-íon, cinética de controle do pH, entre outros. Com isso, pode-se projetar hidrogéis que são sensíveis a certos estímulos externos como

mudanças no pH, temperatura, composição do solvente, ou mesmo estímulos enzimáticos, de campos elétricos e de luz.^{12,21} Considerando isso, pode-se classificar os hidrogéis conforme suas características estruturais e origem sintética, como mostra o Esquema 2.

Esquema 2. Classificação de hidrogéis baseado em diferentes parâmetros.



Fonte: Adaptado de Mahinroosta (2018)¹² e Bashir (2020)¹³.

Dentre a influência na tendência de absorção de água dos hidrogéis, ou seja, o aumento da substância fluída dentro do sólido, destacam-se as características iônicas da sua estrutura e a força de ligação reticulada. Quanto mais grupos hidrofílicos polares presentes na estrutura como, por exemplo, SO_3H , OH , NH_2 , COOH , CONH_2 , ocorre um aumento na tendência de absorção do hidrogel, podendo aumentar o volume da sua estrutura em centenas a milhares de vezes seu peso.^{4,12,13,21,25} Nos casos em que os grupos funcionais possuem potencial de protonação e desprotonação, o pH também tem uma no seu grau de dilatação. Quando o $\text{pH} < \text{pKa}$ dos grupos funcionais presentes na estrutura polimérica, grupos funcionais como os grupos carboxílicos estão protonados e, por conta da redução da repulsão eletrostática entre as cadeias do hidrogel, acaba diminuindo a taxa de dilatação. Por outro lado, quando $\text{pH} > \text{pKa}$, esses grupos estão desprotonados, causando um aumento na repulsão eletrostática entre os grupos ionizados adjacentes na matriz polimérica e assim, aumentando a taxa de dilatação do hidrogel.^{18,21}

A taxa de dilatação do hidrogel pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\text{Taxa de dilatação} = [(m_s - m_d) / m_d] * 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde m_s corresponde a massa do hidrogel inchado em equilíbrio em uma temperatura T e m_d é a massa da amostra seca.¹²

Quanto a ligação reticulada dos hidrogéis, eles podem ser classificados em géis físicos ou químicos, onde os físicos mantêm suas cadeias poliméricas próximas através de interações intermoleculares e ligações não covalentes, como ligação de hidrogênio, enquanto os géis químicos mantêm suas cadeias conectadas entre si através de ligações covalentes.¹²

Os polímeros naturais possuem destaque devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, principalmente para aplicações biomédicas, além de abundantes e baratos, podem ser sintetizados a partir de: polissacarídeos (quitina, quitosana, celulose, amido, alginato, carragena, etc); polímeros biológicos (DNA e ácido nucléico); poliamidas (colágeno); polifenóis (lignina); poliésteres orgânicos; poliésteres inorgânicos (polifosfazeno); e polianidridos (ácido poli sebácico).¹³ Porém, como possuem estruturas maiores e bem definidas, geralmente apresentam baixa resistência e estabilidade mecânica que podem ser aprimoradas através da mistura com hidrogéis sintéticos e outros compostos, tornando-os mais resistentes.^{6,12,13}

A busca por hidrogéis com maior resistência mecânica se dá pela expectativa de economia na reutilização e/ou recuperação destes materiais, o que ainda é um grande desafio para os hidrogéis convencionais pois tendem a perder tenacidade mecânica após o inchaço na água.¹⁸

Por se tratarem de sistemas de incorporação e liberação de princípios ativos, os hidrogéis possuem aplicações bem amplas desde atuar na áreas de distribuição de drogas, agricultura, engenharia de tecidos, cicatrização de feridas, biossensores, indústria alimentícia, produção de eletrodos e dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos entre muitas outras aplicações.^{4,12-14,17} Na agricultura, por se tratar de uma das principais fontes de entrada CECs no meio ambiente, as principais aplicações são referentes a absorção e retenção de água em estações de seca, atuando como uma reserva de água e também na incorporação de pesticidas e

fertilizantes atuando como veículos de liberação controlada destes agentes agroquímicos ao solo, tornando-se uma estratégia de controle e redução dos seus impactos ambientais.^{14,17} Estes estudos se concentram no uso de hidrogéis já dilatados e impregnados com as substâncias de interesse, seja apenas água ou um princípio ativo, como é o último caso. De maneira contrária, alguns grupos de estudo vêm explorando o desenvolvimento de hidrogéis superabsorventes, utilizando-o a partir do hidrogel seco, para a adsorção de contaminantes presentes em meio aquático e desse modo atuando na redução e remediação destas matrizes.^{18,21,25}

Além dos grânulos de hidrogéis, também vêm sendo exploradas suas diferentes formas como filmes e nanocompósitos de hidrogel. Pensando nas diferentes aplicações, o trabalho de revisão de Van Tran *et al.* (2018)¹⁸ buscou apresentar as principais diferenças nas propriedades físico-químicas entre as três formas, estudando a caracterização de diferentes hidrogéis, como mostra a Tabela 2. Observa-se que os grânulos e filmes de hidrogel apresentam maiores resistências mecânicas e os grânulos, por possuírem superfície porosa, se tornam a melhor forma de hidrogel para processos adsorptivos.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de hidrogel.

Tipo	Morfologia	Intumescimento	Propriedades Mecânicas	Estabilidade Térmica
Grânulos de hidrogel	Grânulos esféricos Superfície áspera, lisa ou porosa Tamanho: uniforme com diâmetro entre 20 - 5 nm	Alta taxa de dilatação dependente do pH	Boa resistência mecânica Módulo de Young: 0,93 - 2,14 MPa	Estável até 260°C
Filmes de hidrogel	Filme fino com espessura entre 10-300 µm Textura homogênea	Taxa de dilatação: 245-2400% dependente do pH	Alto alongamento na ruptura Alta constante elástica Módulo de Young: ~15 MPa	-
Nanocompósitos de hidrogel	Macio e elástico com superfície escorregadia Estrutura altamente porosa	Taxa de dilatação: 135-7300% que aumenta com o tempo e é dependente do pH	Alongamento ~ 1000% Baixa constante elástica Módulo de Young: ~ 453 kPa	Estável até 300°C

Fonte: Adaptado de Van Tran *et al.* (2018)¹⁸.

Além da caracterização físico-química dos hidrogéis, também é essencial conhecer a cinética e o mecanismo de adsorção a fim de avaliar com maior precisão a eficiência de adsorção. De acordo com estudos, as interações eletrostáticas têm sido consideradas os principais mecanismos de adsorção de poluentes por hidrogéis que, como citado anteriormente, se baseia na atração entre grupos funcionais carregados e poluentes de carga oposta e por isso a otimização de parâmetros como pH são muito importantes. Além disso, é importante conhecer os parâmetros como a influência de temperatura, tempo de agitação, dosagem do adsorvente e concentração inicial do adsorbato.¹⁸

É possível determinar o mecanismo de adsorção através dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e modelo de Elovich. Quando os dados são obtidos em equilíbrio e temperatura constante, é possível determinar o mecanismo através das isotermas de adsorção, no caso dos hidrogéis poliméricos os modelos comumente utilizados são: modelo de Freundlich (Eq. 2) e Langmuir (Eq. 3) e de Langmuir-Freundlich (Eq. 4).⁴

$$q_e = k_F \times C_e^n \quad (\text{Eq. 2})$$

$$q_e = \frac{q_m \times k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{\text{eq}} C_e^N}{1 + K_{\text{eq}} C_e^N} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde C_e (mg/L) é a concentração de adsorbato em equilíbrio na solução, q_e (mg/g) é a concentração de adsorbato no adsorvente, K_F (l/g) é a constante de Freundlich, $1/n$ é o fator de heterogeneidade, α_L (l/mg) e K_L (L/g) são as constantes de Langmuir, onde α_L está relacionado a energia de adsorção, N é o índice de heterogeneidade, que varia de 0 a 1, K_{eq} (l/mg) é a constante de equilíbrio da equação isotérmica de Langmuir-Freundlich e q_{\max} (mg / g) é a capacidade máxima de adsorção.²⁰

A detecção rápida e sensível dos CECs é indispensável para o conhecimento pleno de seus impactos e para os processos de regulamentação, os hidrogéis podem ser aplicados em técnicas de detecção ótica uma vez que estes são transparentes e geralmente apresentam pouca interferência nos sinais de análise.¹⁷ Além disso, a aplicação de hidrogéis como biossensores pode ser outra alternativa na detecção de CECs, como mostra o trabalho de Kestwal *et al.* (2015)³¹ que utilizou um hidrogel de feno-grego e agarose para aprisionar nanopartículas de ouro e desenvolver o biossensor baseado na enzima acetilcolinesterase, comumente afetada por agrotóxicos, e permitindo a detecção de baixos níveis de pesticidas carbamato, nomeadamente carbofurano (2 nmol/L), oxamil (21 nmol/L), metomil (113 nmol/L) e carbaril (236 nmol/L).

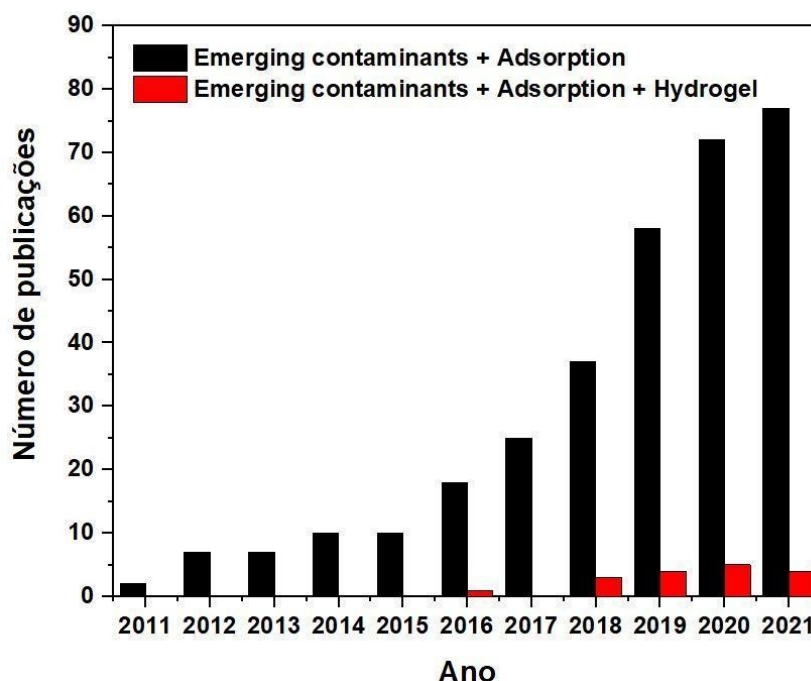
Visto o alto potencial de otimização das características físico-químicas e aplicabilidade dos hidrogéis, buscou-se analisar as principais contribuições científicas que envolvem a aplicação de hidrogéis, modificados ou não, como material inteligente para remediação de matrizes aquáticas contaminadas por poluentes emergentes, assim como, suas vantagens e limitações.

4.4. Aplicação de hidrogéis na remediação de contaminantes de preocupação emergentes

Dentre os métodos mais utilizados para a remoção de CECs incluem reações como cloração, ozonização e processos de oxidação avançados, entretanto, estes processos podem apresentar alto custo operacional, uso de produtos químicos agressivos e geração de resíduos secundários.^{25,26} Desse modo, na última década tecnologias a base de adsorção e superabsorventes vem ganhando importância na remediação ambiental.²⁵ Dentre os processos de adsorção, como mostra a Figura 4, os hidrogéis poliméricos vêm recebendo crescente atenção na adsorção de CECs por se tratar de um material versátil e que já possui resultados atraentes em outras áreas de aplicação.

Neste contexto, continuaremos a revisão com enfoque no uso dos hidrogéis poliméricos aplicados na adsorção de pesticidas aplicados no setor agrícola e que hoje representam o maior grupo de contaminantes de preocupação emergente no Brasil.

Figura 4. Número de publicações científicas anuais com busca por “*emerging contaminants and adsorption*” e “*emerging contaminants and adsorption and hydrogel*” através da plataforma Web of Science, entre os anos de 2011 e 2021.



Fonte: Elaborado pela autora (2021).

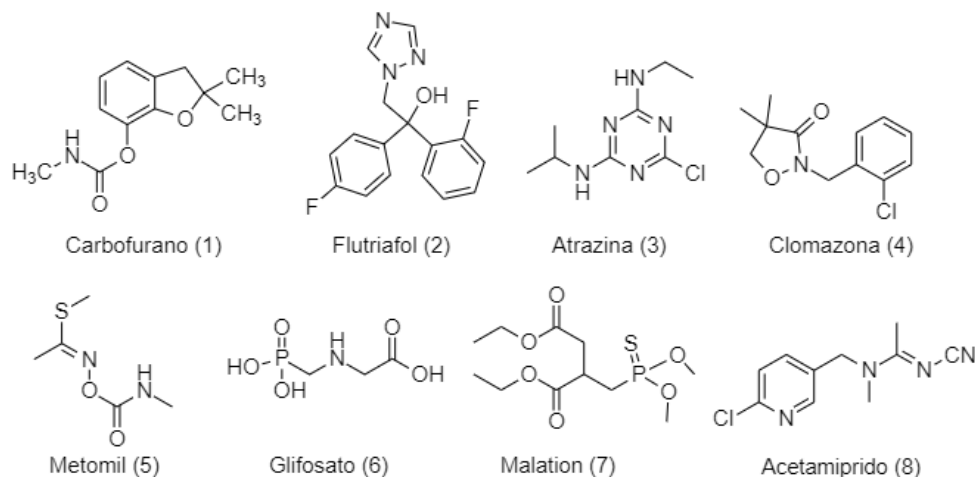
4.4.1. Hidrogéis aplicados na remediação de matrizes aquáticas contaminadas por pesticidas

Os pesticidas possuem um papel importante nas áreas agrícolas e alimentício, prevenindo e garantindo um aumento da eficácia do plantio e colheita. Entretanto, como seus princípios ativos foram projetados para serem persistentes em diferentes meios ambientais e terem propriedades físico-químicas variáveis nesses diferentes meios e, devido a sua toxicidade, quando dispersos nas diferentes matrizes ambientais, são responsáveis por efeitos diretos e indiretos na perda da biodiversidade, deterioração do ecossistema e doenças em seres humanos.^{25,26}

Com base em suas estruturas químicas, os pesticidas podem ser divididos em quatro grandes grupos: pesticidas organoclorados (OCP), pesticidas organofosforados (OPP), carbamatos e piretróides.²⁵ Todos os grupos possuem compostos que podem ser encontrados em matrizes aquáticas brasileiras, como explorado por Montagner (2017)¹, cuja estrutura química dos oito compostos

encontrados em maiores concentrações citados anteriormente estão apresentados na Figura 5.

Figura 5. Estrutura molecular de pesticidas mais comuns em amostras aquáticas brasileiras.



Fonte: Adaptado de Utzeri *et al.* (2021)²⁵ e Montagner (2017)¹.

Dentre estes compostos destaca-se como OCP os princípios ativos de atrazina (Figura 5 (3)), clomazona (Figura 5 (4)) e acetamiprido (Figura 5 (8)), possuem alta estabilidade, por exemplo, o tempo de meia vida da atrazina pode chegar a 5 anos e possui alta toxicidade pois afeta diretamente os sistemas neurológico e endócrino.²⁵ Já os compostos de glifosato (Figura 5 (6)) e malation (Figura 5 (7)) são compostos OPP possuem menor toxicidade e maior biodegradabilidade porém, ainda têm efeitos consideráveis frente a enzima acetilcolinesterase que afeta diretamente as funções cerebrais, o mesmo efeito é observado nos carbamatos como o carbofurano (1) e metomil (5).^{18,25}

Ações de proteção do ecossistema são essenciais para a garantia de um ambiente água-solo-ar saudáveis, desse modo, há a busca constante por novas tecnologias que permitam a remediação destes contaminantes na natureza.²⁵ Além das estratégias preventivas de liberação de pesticidas, alguns trabalhos exploraram a aplicação de hidrogéis poliméricos na remediação de pesticidas em matrizes aquáticas atuando na adsorção os pesticidas em suas matrizes poliméricas. Utilizando os sistemas de pesquisa de periódicos, foram encontrados 13 artigos científicos que atendem aos critérios: utilização de hidrogéis poliméricos especificamente para a

remoção de um ou mais pesticidas em matrizes aquáticas. Seus respectivos resultados estão dispostos na Tabela 3, onde a capacidade de adsorção é a concentração máxima de adsorvato no adsorvente.

Tabela 3. Aplicações de diferentes hidrogéis na remoção de pesticidas em matrizes aquáticas.

Composição do hidrogel	Forma	Adsorvato	Capacidade de adsorção		Eficiência de remoção	Referência
			mg/g	µmol/g	%	
Quitosana (CS)	Grânulos	Nitrato	92,1	1480	87	(CHATTERJEE; WOO, 2009) [20]
Quitosana (CS)	Grânulos	Metil paration	2,89	11	24	(DWIVEDI <i>et al.</i> , 2014) [26]
Quitosana modificada com 0,5% nanopartículas de ouro (CS-AuNPs)	Grânulos	Metil paration	15,8	58,8	55	(DWIVEDI <i>et al.</i> , 2014) [26]
6.0% Poli(acrilamida) com 0,5% metilcelulose (PAAm-MC)	Grânulos	Paraquat	14,3	55,6	65 - 77	(AOUADA <i>et al.</i> , 2009) [27]
Quitosana modificada com nanopartículas de óxido de zinco (CS-ZnONPs)	Grânulos	Permetrina	0,00495	0,0126	99	(DEHAGHI <i>et al.</i> , 2014) [28]
Quitosana modificada com nanopartículas de óxido de prata (CS-AgONPs)	Grânulos	Permetrina	6,67 x10 ⁻⁴	0,00171	99	(RAHMANIFAR; DEHAGHI, 2013) [34]
Etanotiol-Celulose	Grânulos	Metolacoloro	368,9	1300	99,6	WILLEMS <i>et al.</i> , 1996) [29]
Álcool polivinílico (PVA) reticulado com ácido málico	Lâminas	Metamidofós	43	304	86	(VALDÉS <i>et al.</i> , 2017) [30]

Composição do hidrogel	Forma	Adsorvato	Capacidade de adsorção		Eficiência de remoção	Referência
			mg/g	µmol/g	%	
Poli(N-isopropilacrilamida-co-butil acrilato) (PNIPAM-BA)	Lâminas	Pentacloro-fenol	7,411	27,82	95	(YANG <i>et al.</i> , 2015) [33]
Goma guar reticulada com lecitina de soja (GG-SY NHS)	Lâminas	Tiofanato-metilico	59,205	172,92	82	(SHARMA <i>et al.</i> , 2018) [35]
Quitosana (CS)	Membrana	Glifosato	10,88	64,35	-	(CARNEIRO <i>et al.</i> , 2015) [36]
Quitosana/alginato (CS/AG)	Membrana	Glifosato	8,70	51,5	-	(CARNEIRO <i>et al.</i> , 2015) [36]
Quitosana (CS)	Membrana	Imidacloprid	-	-	40	(MOUSTAFA <i>et al.</i> , 2021) [37]
Quitosana modificada com nanopartículas de prata (CS-AgNPs)	Membrana	Imidacloprid	0,03012	0,1178	85	(MOUSTAFA <i>et al.</i> , 2021) [37]
Grânulos de quitosana e pó de casca de caranguejo	-	Hexaclorociclo - hexano (α, β, γ e δ) Heptaclo Aldrin Heptaclo epóxido (isômero B) Endosulfan 4,4'-DDE Dieldrina Endrin 4,4'-DDD Endrin aldeído Sulfato de endosulfan 4,4'-DDT Endrin cetona Metoxicloro	-	-	>99	(LU; WANG; SYE, 2011) [38]
Quitosana (CS)	Grânulos	4,4'-DDE	0,0067 - 0,01	0,021 - 0,031	>99	(LU; WANG; SYE, 2011) [38]

Composição do hidrogel	Forma	Adsorvato	Capacidade de adsorção		Eficiência de remoção	Referência
			mg/g	µmol/g	%	
Pó de casca de caranguejo	Pó	4,4'-DDE	1x10 ⁻⁴ - 1,5x10 ⁻⁴	3,1 x10 ⁻⁴ - 4,7x10 ⁻⁴	>99	(LU; WANG; SYE, 2011) [38]
Acetato de celulose incorporada com polímeros de microporosidade intrínseca e óxido de grafeno (CA/PIM-1/GO)	Grânulos	Acetamiprid Clotianidina Dinotefuran Imidacloprid Tiametoxame	20	-	90	(ALAMMAR <i>et al.</i> , 2020) [39]

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Destaca-se o uso de quitosana (CS) em 59% dos trabalhos relatados nesta revisão como polímero base para confecção do hidrogel, um polissacarídeo cujas propriedades de alta hidrofiliabilidade e ótima capacidade adsortiva ao material.^{28,36} Foram estudadas as capacidades adsortivas tanto de hidrogéis com CS pura^{20,26,36-38} quanto modificada^{26,28,34,36,37}.

O nitrato, uma molécula simples estudada apenas por Chatterjee e Woo (2009)²⁰, observou um aumento na adsorção com o aumento de pH e temperatura de 30°C, o que indica que as interações eletrostáticas entre o nitrato e a quitosana possuem um papel crucial na remoção do contaminante.

A modificação na matriz de CS com nanopartículas metálicas apresentou uma melhora em sua capacidade adsortiva frente a CS pura na remoção de metil paration e imidacloprid, como mostram os estudos de Dwivedi *et al.* (2014)²⁶ e Moustafa *et al.* (2021)³⁷ que obtiveram uma melhora remoção de 24% para 55% e 40% para 85%, respectivamente. Os estudos Dehaghi *et al.* (2014)²⁸ e Rahmanifar e Dehaghi (2013)³⁴, utilizando uma modificação com nanopartículas de óxido de zinco e óxido de prata, respectivamente, para a remoção de permetrina também obtiveram resultados ótimos com 99% de remoção do contaminante nas amostras sendo que a modificação com óxido de zinco apresentou uma capacidade adsortiva maior (0,00495 mg/g de hidrogel) do que o óxido de prata (6,67x10⁻⁴ mg/g de hidrogel).

O estudo de Carneiro *et al.* (2015)³⁶ estudou o efeito da mistura de CS com alginato na adsorção do glifosato, embora não ter sido possível determinar a porcentagem de remoção para a amostra levando em conta os dados disponíveis no artigo, foi observado uma diminuição de 10,88mg/g para 8,70mg/g na capacidade de adsorção quando comparada a CS pura. Nota-se que o alginato atua dificultando a adsorção do glifosato e quando analisado separadamente, o alginato não apresenta ações adsorptivas frente ao composto. Isso se deve ao fato de que o glifosato é uma molécula carregada negativamente, dependendo do pH da solução, e é atraída facilmente à CS pois possui cargas positivas em sua estrutura, ao contrário do alginato que possui cargas negativas e dificultam a interação eletrostática.

O trabalho de Lu, Wang e Sye (2011)³⁸ realizou o estudo da remoção de 17 OCPs adsorvidos por grânulos de quitosana e por pó de casca de caranguejo, obtendo uma remoção de mais de 99% dos contaminantes em amostras de água contendo entre 2,0 e 2,8 ng.mL⁻¹ dos pesticidas, porém, a capacidade de adsorção para os dois compostos foi apenas determinada para o contaminante 4,4'-DDE onde observa-se o hidrogel de quitosana apresentou uma adsorção 100 vezes maior do que a adsorção obtida pelo pó de casca de caranguejo.

Dentre outros hidrogéis estudadas, a celulose é o segundo mais frequente uma vez que é um biopolímero cuja estrutura porosa é favorável ao mecanismo de adsorção e, quando aplicada em forma de grânulos, possui estabilidade mecânica otimizada devido à ocorrência de regiões microcristalinas interconectadas com material amorfo.²⁹

O trabalho de Willems *et al.* (1996)²⁹, utilizando um hidrogel de celulose modificada com etanotiol, removeu 99,6% de metolacoloro e com maior capacidade de adsorção (368,9 mg/g) dentre os três trabalhos utilizando o biopolímero tornando-se uma perspectiva no tratamento de águas contaminadas por pesticidas com centros eletrofílicos reativos. Outra aplicação bem sucedida foi o de Alammar *et al.*, (2020)³⁹ que obteve uma remoção de 90% e 5 pesticidas diferentes, dentre eles o imidacloprid e acetamiprid, utilizando um hidrogel de acetato de celulose incorporada com polímeros de microporosidade intrínseca e óxido de grafeno (CA/PIM-1/GO). Já o trabalho de Aouada *et al.* (2009)²⁷ obteve a menor taxa de remoção dentre eles,

obtendo uma remoção entre 65 e 77% do pesticida paraquat utilizando um hidrogel de 6.0% Poli(acrilamida) com 0,5% metilcelulose (PAAm-MC).

Dentre outros estudos utilizando hidrogéis menos convencionais, estão os trabalhos de Valdés *et al.* (2017)³⁰, Yang *et al.*, (2015)³³ e Sharma *et al.* (2018)³⁵. Este último obteve a maior capacidade de adsorção entre eles, ainda com a aplicação de um biopolímero composto por goma guar reticulada com lecitina de soja, obtendo uma remoção de 82% do pesticida tiofanato-metilico. Já os outros dois utilizaram polímeros sintéticos para a fabricação do hidrogel, o trabalho de Yang *et al.* (2015)³³ aplicou o poli(N-isopropilacrilamida-co-butil) acrilato removendo 95% de pentaclorofenol em meio aquático e segunda maior capacidade adsortiva dentre os três trabalhos, por fim, o trabalho de Valdés *et al.* (2017)³⁰ utilizou PVA reticulado com ácido maleico atingindo 86% da remoção do contaminante metamidofós em águas contaminadas.

Além disso, propriedades de regeneração e possibilidade de reuso do hidrogel são essenciais para aplicação no tratamento de água a fim de se analisar a viabilidade econômica de sua aplicação em larga escala. De maneira geral, as técnicas de regeneração comumente aplicadas envolvem procedimentos simples como aquecimento, variação de pH, mudanças no meio para extração do adsorbato, entre outras.⁴⁰ Dentre os 13 artigos estudados nesta revisão, apenas 4 realizaram a caracterização da regeneração do hidrogel e do número de ciclos aplicáveis antes da perda significativa na capacidade de adsorção. Os dados experimentais de capacidade de adsorção antes e depois do número de ciclos de regeneração, assim como o método de regeneração aplicado estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Estudo da capacidade de adsorção de hidrogéis após vários ciclos de regeneração.

Composição do hidrogel	Método de Regeneração	Adsorbato	Número de ciclos	Capacidade de adsorção (%)		Referência
				Antes	Depois	
Quitosana modificada com nanopartículas de óxido de zinco (CS-ZnONPs)	NaOH + H ₂ O	Permetrina	3	99	56	(DEHAGHI <i>et al.</i> , 2014) [28]
Acetato de celulose incorporada com polímeros de microporosidade intrínseca e óxido de grafeno (CA/PIM-1/GO)	H ₂ O + Ultrassom	Acetamiprid	10	90	90	(ALAMMAR <i>et al.</i> , 2020) [39]
		Clotianidina				
		Dinotefuran				
		Imidacloprid				
		Tiametoxame				
Poli(N-isopropilacrilamida-co-butil acrilato) (PNIPAM-BA)	H ₂ O à 50°C	Pentaclorofenol	5	95	95	(YANG <i>et al.</i> , 2015) [33]
			10		75	
Goma guar reticulada com lecitina de soja (GG-SY NHS)	-	Tiofanato-metílico	6	82	73	(SHARMA <i>et al.</i> , 2018) [35]

Fonte: Elaborado pela autora (2021).

Destaca-se o trabalho de Alammar *et al.*, (2020)³⁹ que utilizou como método regenerativo uma lavagem com água submetido a ultrassom, não apresentou perda na capacidade de adsorção do hidrogel mesmo após 10 ciclos regenerativos e reuso, mostrando ser o método mais eficaz dentre os estudados uma vez que as rarefações e compressões simultâneas causadas pelo ultrassom conseguem quebrar com facilidade as interações físicas entre o adsorvente e o pesticida.

O tratamento por aquecimento em água deionizada apresentado por Yang *et al.* (2015)³³ também obteve um resultado satisfatório na dessorção do pesticida, não apresentou perda na capacidade adsortiva durante os primeiros 5 ciclos de regeneração e após 10 ciclos, sua capacidade de adsorção teve uma queda de 20%.

Mesmo sem a aplicação de um método de regeneração, o hidrogel de Sharma et al. (2018)³⁵ foi reutilizado por 6 ciclos consecutivos onde apresentou perda de apenas 9% da sua capacidade de adsorção devido a ocupação dos ciclos de adsorção na estrutura do polímero.

Por fim, o hidrogel que demonstrou uma performance mais afetada pelo tratamento de regeneração e reuso foi o de Dehaghi et al. (2014)²⁸ que utilizou um método de lavagem com hidróxido de sódio até a dessorção de todo o pesticida e posteriormente, uma lavagem com água destilada. O hidrogel a base de quitosana apresentou uma perda de 40% da sua capacidade de adsorção após 3 ciclos regenerativos, se tornando a opção menos economicamente viável entre os hidrogéis apresentados.

Nenhum dos 4 artigos especificou a forma de descarte e/ou tratamento dos resíduos originados pelo método de regeneração e pelo uso dos hidrogéis na remoção de pesticidas em meio aquático, essa informação é essencial para análise do ciclo de produção e utilização dos hidrogéis como forma de tratamento de água em escala industrial e de seu impacto ambiental após aplicação.

5. CONCLUSÃO

Os contaminantes de preocupação emergente estão presentes em diversas matrizes aquáticas brasileiras, com potencial risco ecotoxicológico para os seres humanos e para o meio ambiente. Apenas no Brasil foram quantificados cerca de 200 compostos em baixas concentrações caracterizadas com CECs, além daqueles compostos que são detectáveis, porém não quantificáveis com as atuais tecnologias analíticas disponíveis. Dentre estes, 95 compostos são pesticidas que são utilizados em alta escala no meio agrícola e são dispersados no ambiente através do solo e dos corpos d'água como águas superficiais e subterrâneas chegando ao consumo humano através da água de abastecimento público uma vez que as ETAs não são capazes de remover integralmente os CECs antes da distribuição.

Com base nos trabalhos selecionados, conclui-se que para a remediação de CECs em matrizes aquáticas, os hidrogéis poliméricos podem ser uma alternativa viável quando comparados aos métodos convencionais uma vez que apresentam boa eficiência na adsorção de contaminantes e possuem uma estrutura versátil que pode ser modificada e otimizada de maneira a melhorar a adsorção de um contaminante específico. Destaca-se também o uso de biopolímeros como a quitosana, goma guar e celulose que trazem sustentabilidade aos hidrogéis uma vez que são compostos biodegradáveis. O estudo da regeneração dos hidrogéis é, também, um fator crucial para aplicação industrial que não foi explorado por todos os artigos que buscaram sua aplicação no tratamento de água, porém, dentre os estudados há evidências que os hidrogéis possuem alto potencial de regeneração e atuação em diversos ciclos de descontaminação, tornando-os uma tecnologia de tratamento de águas econômica e eficiente.

6. REFERÊNCIAS

- [1] MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1094-1110, jul. 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.
- [2] GOGOI, Anindita; MAZUMDER, Payal; TYAGI, Vinay Kumar; CHAMINDA, G.G. Tushara; AN, Alicia Kyoungjin; KUMAR, Manish. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater For Sustainable Development**, [S.L.], v. 6, p. 169-180, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- [3] RASHEED, Tahir; BILAL, Muhammad; NABEEL, Faran; ADEEL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M.N.. Environmentally-related contaminants of high concern: potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, [S.L.], v. 122, p. 52-66, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2018.11.038>.
- [4] SINGH, N.B.; NAGPAL, Garima; AGRAWAL, Sonal; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 11, p. 187-240, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [5] NOGUERA-OVIEDO, Katia; AGA, Diana S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 316, p. 242-251, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>.
- [6] JASPAL, Dipika; MALVIYA, Arti. Composites for wastewater purification: a review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 246, p. 125788, mai. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125788>.

[7] VILAR, Débora da Silva; TORRES, Nádia Hortense; BHARAGAVA, Ram Naresh; BILAL, Muhammad; IQBAL, Hafiz M.N.; SALAZAR-BANDA, Giancarlo Richard; EGUILUZ, Katlin Ivon Barrios; FERREIRA, Luiz Fernando Romanholo. Emerging contaminants in environment: occurrence, toxicity, and management strategies with emphasis on microbial remediation and advanced oxidation processes. **Microbe Mediated Remediation Of Environmental Contaminants**, [S.L.], p. 1-14, 2021. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-821199-1.00001-8>.

[8] LIN, Xiaohu; XU, Jingcheng; KELLER, Arturo A.; HE, Li; GU, Yunhui; ZHENG, Weiwei; SUN, Danyan; LU, Zhibo; HUANG, Juwen; HUANG, Xiangfeng. Occurrence and risk assessment of emerging contaminants in a water reclamation and ecological reuse project. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 744, p. 140977, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140977>.

[9] ROSI-MARSHALL, E.J.; SNOW, D.; BARTELT-HUNT, S.L.; PASPALOF, A.; TANK, J.L.. A review of ecological effects and environmental fate of illicit drugs in aquatic ecosystems. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 282, p. 18-25, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.062>.

[10] AHMED, S.F.; MOFIJUR, M.; NUZHAT, Samiha; CHOWDHURY, Anika Tasnim; RAFA, Nazifa; UDDIN, Md. Alhaz; INAYAT, Abrar; MAHLIA, T.M.I.; ONG, Hwai Chyuan; CHIA, Wen Yi. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 416, p. 125912, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>.

[11] SADIQ, Rehan; RODRIGUEZ, Manuel J.; IMRAN, Syed A.; NAJJARAN, Homayoun. Communicating human health risks associated with disinfection by-products in drinking water supplies: a fuzzy-based approach. **Stochastic Environmental Research And Risk Assessment**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 341-353, 9 ago. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00477-006-0069-y>.

- [12] MAHINROOSTA, Mostafa; FARSANGI, Zohreh Jomeh; ALLAHVERDI, Ali; SHAKOORI, Zahra. Hydrogels as intelligent materials: a brief review of synthesis, properties and applications. **Materials Today Chemistry**, [S.L.], v. 8, p. 42-55, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.02.004>.
- [13] BASHIR, Shahid; HINA, Maryam; IQBAL, Javed; RAJPAR, A. H.; MUJTABA, M. A.; ALGHAMDI, N. A.; WAGEH, S.; RAMESH, K.; RAMESH, S.. Fundamental Concepts of Hydrogels: synthesis, properties, and their applications. **Polymers**, [S.L.], v. 12, n. 11, p. 2702, 16 nov. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym12112702>.
- [14] NAZIR, Muhammad Shahid; TAHIR, Zaman; HASSAN, Sadaf UI; ALI, Zulfiqar; AKHTAR, Majid Niaz; AZAM, Kashuf; ABDULLAH, Mohd Azmuddin. Remediation of Pesticide in Water. **Sustainable Agriculture Reviews**, [S.L.], p. 271-307, 1 dez. 2020. Springer International Publishing. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-54712-7_8.
- [15] BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 651-666, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000300027>.
- [16] FARTO, Cindy; GILSON JÚNIOR,; SENA, Rennio; ROSENHAIM, Raul. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 6, 19 maio 2021. Associação Brasileira de Recursos Hídricos - ABRH. <http://dx.doi.org/10.21168/reg.v18e6>.
- [17] HOU, Xuan; MU, Li; CHEN, Fang; HU, Xiangang. Emerging investigator series: design of hydrogel nanocomposites for the detection and removal of pollutants: from nanosheets, network structures, and biocompatibility to machine-learning-assisted design. **Environmental Science: Nano**, [S.L.], v. 5, n. 10, p. 2216-2240, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8en00552d>.

- [18] VAN TRAN, Vinh; PARK, Duckshin; LEE, Young-Chul. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 25, n. 25, p. 24569-24599, 14 jul. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-018-2605-y>.
- [19] VAKILI, Mohammadtaghi; RAFATULLAH, Mohd; SALAMATINIA, Babak; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; IBRAHIM, Mahamad Hakimi; TAN, Kok Bing; GHOLAMI, Zahra; AMOUZGAR, Parisa. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 113, p. 115-130, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.007>.
- [20] CHATTERJEE, Sudipta; WOO, Seung Han. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 164, n. 2-3, p. 1012-1018, 30 maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.001>.
- [21] SINHA, Vibha; CHAKMA, Sumedha. Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: a concise review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103295, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103295>.
- [22] BILA, Daniele Maia; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, [S.L.], v. 26, n. 4, p. 523-530, ago. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422003000400015>.
- [23] MUIR, Derek; SIMMONS, Denina; WANG, Xiaowa; PEART, Tom; VILLELLA, Maria; MILLER, Jason; SHERRY, Jim. Bioaccumulation of pharmaceuticals and personal care product chemicals in fish exposed to wastewater effluent in an urban wetland. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-11, dez. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-15462-x>.

[24] GÁMIZ, B.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; CELIS, R.. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: characterization and application as a pesticide adsorbent. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 332, p. 606-613, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.179>.

[25] UTZERI, Gianluca *et al.* Pesticides and Their Environment and Health Impact: remediation using hydrogels. In: ESTESO, Miguel A. *et al.* **Optical and Molecular Physics**: theoretical principles and experimental methods. [S.L.]: Crc Press, 2021. Cap. 18. p. 448-472.

[26] DWIVEDI, Charu; GUPTA, Abhishek; CHAUDHARY, Abhishek; NANDI, Chayan Kanti. Gold nanoparticle chitosan composite hydrogel beads show efficient removal of methyl parathion from waste water. **Rsc Adv.**, [S.L.], v. 4, n. 75, p. 39830, 15 ago. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4ra03870c>.

[27] AOUADA, Fauze A.; PAN, Zhongli; ORTS, William J.; MATTOSO, Luiz H. C.. Removal of paraquat pesticide from aqueous solutions using a novel adsorbent material based on polyacrylamide and methylcellulose hydrogels. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 114, n. 4, p. 2139-2148, 15 nov. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.30339>.

[28] DEHAGHI, Shahram Moradi; RAHMANIFAR, Bahar; MORADI, Ali Mashinchian; AZAR, Parviz Aberoomand. Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent. **Journal Of Saudi Chemical Society**, [S.L.], v. 18, n. 4, p. 348-355, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2014.01.004>.

[29] WILLEMS, Hans P. L.; BERRY, Duane F.; SAMARANAYAKE, Gamini; GLASSER, Wolfgang G.. Development of a Hydrogel-Based Reactive Matrix for Removal of Chloracetanilide Herbicides from Contaminated Water. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 30, n. 7, p. 2148-2154, jan. 1996. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es9505513>.

[30] VALDÉS, Oscar; ÁVILA-SALAS, Fabián; MARICAN, Adolfo; FUENTEALBA, Natalia; VILLASEÑOR, Jorge; ARENAS-SALINAS, Mauricio; ARGANDOÑA, Yerko; DURÁN-LARA, Esteban F.. Methamidophos removal from aqueous solutions using a super adsorbent based on crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 135, n. 11, p. 45964, 20 nov. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.45964>.

[31] KESTWAL, Rakesh Mohan; BAGAL-KESTWAL, Dipali; CHIANG, Been-Huang. Fenugreek hydrogel–agarose composite entrapped gold nanoparticles for acetylcholinesterase based biosensor for carbamates detection. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 886, p. 143-150, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.004>.

[32] ZHANG, Xuefeng; LENG, Weiqi. Supramolecular Gels from Carbohydrate Biopolymers for Water Remediation. In: JIAO, Tifeng. **Supramolecular Gels: materials and emerging applications**. [S.L.]: Wiley-Vch, 2021. Cap. 6. p. 127-168.

[33] YANG, Bin; XU, Dan; WU, Xiaolin; LI, Zhongjian; LEI, Lecheng; ZHANG, Xingwang. Efficient removal of pentachlorophenol from wastewater by novel hydrophobically modified thermo-sensitive hydrogels. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 25, p. 67-72, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.014>.

[34] RAHMANIFAR, Bahar; DEHAGHI, Shahram Moradi. Removal of organochlorine pesticides by chitosan loaded with silver oxide nanoparticles from water. **Clean Technologies And Environmental Policy**, [S.L.], v. 16, n. 8, p. 1781-1786, 23 nov. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-013-0692-5>.

[35] SHARMA, Gaurav; KUMAR, Amit; DEVI, Kunjana; SHARMA, Shweta; NAUSHAD, Mu.; GHFAR, Ayman A.; AHAMAD, Tansir; STADLER, Florian J.. Guar gum-crosslinked-Soya lecithin nanohydrogel sheets as effective adsorbent for the removal of thiophanate methyl fungicide. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 114, p. 295-305, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.093>.

[36] CARNEIRO, Rafael T.A.; TAKETA, Thiago B.; GOMES NETO, Reginaldo J.; OLIVEIRA, Jhones L.; CAMPOS, Estefânia V.R.; MORAES, Mariana A. de; SILVA, Camila M.G. da; BEPPU, Marisa M.; FRACETO, Leonardo F.. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 151, p. 353-360, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.005>.

[37] MOUSTAFA, Mahmoud; ABU-SAIED, M.A.; TAHA, Tarek; ELNOUBY, Mohamed; EL-SHAFFEEY, Muhammad; ALSHEHRI, Ali G.; ALAMRI, Saad; SHATI, Ali; ALRUMMAN, Sulaiman; ALGHAMDII, Huda. Chitosan functionalized AgNPs for efficient removal of Imidacloprid pesticide through a pressure-free design. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 168, p. 116-123, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.055>.

[38] LU, Li C.; WANG, Cheng I.; SYE, Wen F.. Applications of chitosan beads and porous crab shell powder for the removal of 17 organochlorine pesticides (OCPs) in water solution. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 83, n. 4, p. 1984-1989, 1 fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.003>.

[39] ALAMMAR, Abdulaziz; PARK, Sang-Hee; IBRAHIM, Izwaharyanie; ARUN, Deepak; HOLTZL, Tibor; DUMÉE, Ludovic F.; LIM, Hong Ngee; SZEKELY, Gyorgy. Architecting neonicotinoid-scavenging nanocomposite hydrogels for environmental remediation. **Applied Materials Today**, [S.L.], v. 21, p. 100878, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100878>.

[40] BONILLA-PETRICIOLET, Adrián; MENDOZA-CASTILLO, Didilia Ileana; REYNEL-ÁVILA, Hilda Elizabeth. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. [S.L.]: Springer, Cham, 2017. 256 p.

[41] ISLAM, S.; BHUIYAN, M. A. Rahman; ISLAM, M. N.. Chitin and Chitosan: structure, properties and applications in biomedical engineering. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 25, n. 3, p. 854-866, 18 out. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5>.