

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Tese de doutorado

Remoção de fármacos por adsorção através de compósitos
sintetizados a base de quitosana

Thaís Strieder Machado

Passo Fundo

2022



CIP – Catalogação na Publicação

M149r Machado, Thaís Strieder
Remoção de fármacos por adsorção através de
compósitos sintetizados a base de quitosana / Thaís Strieder
Machado. – 2022.
130f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin.
Coorientadora: Profa. Dra. Luciane Maria Colla.
Tese (Doutora em Engenharia) – Universidade de Passo
Fundo, 2022.

1. Águas residuais - Purificação. 2. Adsorção.
3. Quitosana. 4. Poluentes. I. Piccin, Jeferson Steffanello,
orientador. II. Colla, Luciane Maria, coorientadora. III. Título.

CDU: 628.16

Catalogação: Bibliotecário Luís Diego Dias de S. da Silva – CRB 10/2241

Remoção de fármacos por adsorção através de compósitos sintetizados a base de quitosana

Thaís Strieder Machado

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Passo Fundo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia.

Orientador: Doutor Jeferson Steffanello Piccin

Universidade de Passo Fundo - UPF

Coorientadora: Doutora Luciane Maria Colla

Universidade de Passo Fundo - UPF

Comissão examinadora:

Doutor Ivanildo José da Silva Junior

Universidade Federal do Ceará - UFC

Doutor Rogério Marcos Dallago

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI

Doutora Aline Dettmer

Universidade de Passo Fundo - UPF

Doutor Vandrê Barbosa Brião

Universidade de Passo Fundo - UPF

Passo Fundo

2022

*Dedico este trabalho aos meus pais Bernadete e Protásio,
e a minha irmã Bruna,
pelo apoio e amor incondicional de sempre.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Bernadete e Protásio, os meus maiores exemplos, por sempre me incentivarem independente do caminho e estarem de mãos dadas comigo. Por participarem ativamente das minhas atividades, sempre dispostos e por tantos quilômetros rodados.

A minha irmã Bruna, carinhosamente “Nega”. O que seria da minha vida sem você? Com quem posso contar com a amizade e o amor mais verdadeiro. Companheira de apartamento, de laboratório, de madrugadas de angústias, de choros, mas também de muitas comemorações e abraços. Obrigada por estar comigo em cada aceite dos artigos!

Ao meu amor Felipe, que durante o doutorado passou de namorado, a noivo e a marido. Obrigada por embarcar nessa conquista junto comigo, por toda compreensão, serenidade e amor. Você me acalma, me tranquiliza, e como precisei desse ponto de paz.

Ao meu orientador Dr. Jeferson S. Piccin, por me proporcionar esse desafio. Com certeza, a minha melhor escolha, foi permanecer com você no doutorado. Sou eternamente grata por seus ensinamentos, paciência e pela sua facilidade de orientação a qualquer momento. É um orientador diferenciado, com quem eu aprendi muito como pessoa e como profissional.

A minha coorientadora Dr. Luciane M. Colla, carinhosamente “Prof. Lu”, pelas palavras carinhosas, por todas as oportunidades que me proporcionou, pois me acompanha desde a graduação. Tens a minha admiração como profissional e mulher!

A Larissa Crestani, que me auxiliou no laboratório durante anos, sempre disposta (mesmo de madrugada), com um lanche, um doce e umas risadas. É uma amizade rodeada de lembranças no laboratório e de noites escrevendo artigos, obrigada mais uma vez por tudo! Sorte a minha de você ter cruzado o meu caminho.

Ao grupo de pesquisa coordenado pelo Professor Jeferson, em especial a Giovana Marchezi, Jonatan R. de Mello, Flávia Melara, Brenda I. S. Damin e Gustavo Concolato, envolvidos na execução deste estudo. Mas não só por isso, mas também pela amizade, companheirismo,

inúmeras análises realizadas e vidrarias lavadas. Afinal o laboratório passa a ser a nossa segunda casa. Sempre disse e repito, eu não teria chegado até aqui sozinha!

Aos laboratoristas, acadêmicos e funcionários, envolvidos diretamente ou indiretamente na realização deste estudo, em especial a Andressa Decesaro, Ana C. Margarites, João Barcelos e a Lára F. dos Santos.

A Universidade de Passo Fundo e ao PPGEng por possibilitar o desenvolvimento deste estudo e pelo incentivo à ciência. A CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro.

Muito obrigada a todos vocês!

*“Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico:
é, também, uma criança colocada à frente de
fenômenos naturais que impressionam
como se fossem um conto de fadas”.*

Marie Curie

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus,
não sou o que era antes”.*

Marthin Luther King

RESUMO

Os contaminantes emergentes são uma categoria de compostos que têm recebido atenção em relação as técnicas de tratamento de efluentes, destacando-se os fármacos e seus metabólitos, devido aos riscos adversos que podem causar ao ecossistema. Diante disso, a adsorção é uma técnica que apresenta potencial para a remoção desses contaminantes, mas a busca por materiais com propriedades físicas e químicas favoráveis a remoção de compostos emergentes é um desafio. A quitosana pode ser obtida a partir de resíduos pesqueiros e extraída de microrganismos, com reconhecida capacidade de adsorção, mas que possui algumas limitações. O desenvolvimento de compósitos a base de quitosana é uma necessidade a fim de contornar as deficiências desta, tendo como alternativas para o desenvolvimento através da técnica sol-gel e o uso de reticulantes. Além dessas possibilidades, o incremento na capacidade de adsorção através do uso de biossurfactante na síntese de compósitos adsorventes é uma lacuna no estado da arte. Assim, este estudo teve por objetivo desenvolver compósitos a base de quitosana utilizando a técnica de sol-gel para a remoção de fármacos presentes em águas através de adsorção e auxiliada por biossurfactantes bacterianos. A quitosana de crustáceos foi obtida a partir de cascas de camarão utilizando desacetilação termoquímica em um reator com refluxo total aberto e a quitosana fúngica através de processo com autoclave. A síntese dos compósitos se deu através da técnica sol-gel utilizando o tetraetoxissilano (TEOS) como precursor de sílica e promovendo modificações químicas através da reticulação com glutaraldeído em diferentes proporções. A adição de biossurfactantes na síntese dos adsorventes foi avaliada utilizando diferentes proporções de ramnolípídeo em relação a massa de quitosana. Os compósitos desenvolvidos foram caracterizados através de análises físicas e químicas. Os adsorventes foram avaliados frente a adsorção de diclofenaco sódico e amoxicilina em soluções aquosas através de determinações de perfis isotérmicos e cinéticos em batelada. Estudos de dessorção e reuso dos adsorventes também foram realizados. Por fim, a adsorção em leito fixo foi conduzida utilizando um efluente hospitalar simulado, a fim de avaliar o comportamento do adsorvente desenvolvido em um processo similar ao real. A quitosana de crustáceos alcançou grau de desacetilação igual a 85% e a quitosana fúngica 61,92%. Os compósitos adsorventes sintetizados com quitosana de crustáceo (D-glucosamina) reticulada com glutaraldeído e sílica apresentaram aprimoradas características físicas e químicas. Através dos ensaios de adsorção de diclofenaco sódico o adsorvente com D-glucosamina e glutaraldeído de 1:8, se destacou com 237,8 mg/g devido ao efeito da autopolimerização do reticulante. Quando avaliado na adsorção de amoxicilina, esse compósito obteve 97,4 mg/g e apresentou um promissor ciclo de vida. Quando aplicado no tratamento do efluente hospitalar simulado, apresentou remoção global de 56,48% e capacidade de auxiliar na redução da concentração da demanda química de oxigênio, fósforo, nitrogênio, turbidez e cor. A concentração de 30% de ramnolípídeo no compósito 1:0 proporcionou um incremento de 143,6 mg/g na capacidade de adsorção de diclofenaco sódico. A substituição da quitosana de crustáceos pela fúngica na síntese dos materiais, apresentou adsorção do diclofenaco sódico de 115,5 mg/g no compósito 1:8 proveniente de quitosana fúngica. Portanto, compósitos adsorventes obtidos a partir de modificações químicas foram capazes de remover contaminantes emergentes com potencial para aplicações reais.

Palavras-chaves: contaminantes emergentes; medicamentos; técnica sol-gel; reticulante; surfactante bacteriano; efluente.

ABSTRACT

Emerging contaminants are a category of compounds that have received attention in relation to effluent treatment techniques, standing out drugs and their metabolites, due to the adverse risks they can cause to the ecosystem. In this way, adsorption is a technique that has the potential for the removal of these contaminants, but the search for materials with physical and chemical properties favorable to the removal of emerging compounds is a challenge. Chitosan can be obtained from fishing residues and extracted from microorganisms, with recognized adsorption capacity, but which has some limitations. The development of chitosan-based composites is a necessity in order to overcome its shortcomings, having as alternatives for the development through the sol-gel technique and the use of crosslinkers. In addition to these possibilities, the increase in adsorption capacity through the use of biosurfactants in the synthesis of adsorbent composites is a gap in the state of the art. Thus, this study aimed to develop chitosan-based composites using the sol-gel technique for the removal of drugs present in water through adsorption and aided by bacterial biosurfactants. Crustacean chitosan was obtained from shrimp shells using thermochemical deacetylation in a reactor with total open reflux and fungal chitosan through an autoclave process. The synthesis of the composites took place through the sol-gel technique using tetraethoxysilane (TEOS) as a silica precursor and promoting chemical modifications through crosslinking with glutaraldehyde in different proportions. The addition of biosurfactants in the synthesis of adsorbents was evaluated using different proportions of rhamnolipid in relation to chitosan mass. The composites developed were characterized through physical and chemical analyses. The adsorbents were evaluated against the adsorption of sodium diclofenac and amoxicillin in aqueous solutions through batch isothermal and kinetic profiles determinations. Studies of desorption and reuse of adsorbents were also carried out. Finally, the fixed bed adsorption was conducted using a simulated hospital effluent, in order to evaluate the behavior of the adsorbent developed in a process similar to the real one. Crustacean chitosan reached a degree of deacetylation equal to 85% and fungal chitosan 61.92%. The adsorbent composites synthesized with crustacean chitosan (D-glucosamine) cross-linked with glutaraldehyde and silica showed improved physical and chemical characteristics. Through the sodium diclofenac adsorption assays, the adsorbent with D-glucosamine and glutaraldehyde of 1:8, stood out with 237.8 mg/g due to the effect of the crosslinker's autopolymerization. When evaluated in the adsorption of amoxicillin, this composite obtained 97.4 mg/g and showed a promising life cycle. When applied in the treatment of simulated hospital effluent, it presented an overall removal of 56.48% and the ability to auxiliary to reduce the concentration of chemical demand for oxygen, phosphorus, nitrogen, turbidity and color. The concentration of 30% of rhamnolipid in the 1:0 composite provided an increase of 143.6 mg/g in the adsorption capacity of diclofenac sodium. The substitution of chitosan from crustaceans by the fungal in the synthesis of materials presented adsorption of sodium diclofenac of 115.5 mg/g in the composite 1:8 from fungal chitosan. Therefore, adsorbent composites obtained from chemical modifications were able to remove emerging contaminants with potential for real applications.

Keywords: emerging contaminants; medicines; sol-gel technique; crosslinker; bacterial surfactant; effluent.

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I: Introdução	9
2	CAPÍTULO II: Advanced composites for drug adsorption *	19
3	CAPÍTULO III: Biossurfactantes e as suas perspectivas de aplicação na adsorção de fármacos*	20
4	CAPÍTULO IV: Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium*	49
5	CAPÍTULO V: Adsorção de amoxicilina por um compósito de quitosana/sol-gel reticulado com glutaraldeído*	50
6	CAPÍTULO VI: Compósitos de sílica/quitosana adicionados de biossurfactantes tipo ramnolípido e o seu efeito na adsorção de diclofenaco sódico*	85
7	CAPÍTULO VII: Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica*	108
8	CAPÍTULO VIII (comunicação curta): Síntese de adsorvente com quitosana fúngica e sílica para adsorção de diclofenaco sódico*	109
9	CAPÍTULO IX: CONCLUSÕES	113
	ANEXO A: Aceite do capítulo do livro “Advanced composites for drug adsorption”	115
	ANEXO B: Aceite da proposta do capítulo do livro “Biossurfactantes e as suas perspectivas de aplicação na adsorção de fármacos”	116
	ANEXO C: Primeira página do artigo “Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium”	117
	ANEXO D: Material suplementar do artigo “Adsorção de amoxicilina por um compósito de quitosana/sol-gel reticulado com glutaraldeído”	118
	ANEXO E: Primeira página do artigo “Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica”	121
	ANEXO F: Pedido de depósito de patente	122
	APÊNDICE A: Vistas do reator com refluxo total aberto utilizado para a desacetilação termoquímica da quitina	126
	APÊNDICE B: Outros resultados relevantes	129

1 CAPÍTULO I: Introdução

Os contaminantes emergentes e seus compostos intermediários são uma classe de substâncias que têm recebido uma atenção especial no que tange às técnicas de detecção no meio ambiente e no tratamento de efluentes, em virtude de os tratamentos não estarem bem estabelecidos para uma eficaz remoção, expondo um problema mundial. Além disso, em 2020, mais de 2 bilhões de pessoas ainda sofriam com a falta de água potável, saneamento e higiene básica gerenciados com segurança (UN, 2022), o que pode significar um problema ainda maior, em função da falta de dados relativos à exposição dos diversos níveis tróficos a estes contaminantes. A maior parte dos contaminantes emergentes presentes em água e/ou efluentes, mesmo que em pequenas concentrações, não apresentam parâmetros limites nas legislações internacionais vigentes (RATHI et al., 2021; BASHEER, 2018; SOPHIA; LIMA, 2018; LARSSON, 2014; LUO et al., 2014; LIN et al., 2010).

Os produtos farmacêuticos, hormônios esteroides, metabólicos, produtos de higiene pessoal, surfactantes, químicos industriais, agroquímicos, entre outros, destacam-se entre os contaminantes emergentes. Desta forma, pesquisadores têm dirigido seus esforços para avaliar os impactos ambientais das descargas de efluentes domésticos e industriais contendo esses contaminantes e os potenciais riscos no ecossistema receptor. Além disso, tem-se buscado estudar técnicas de tratamentos eficazes para a remoção de contaminantes recalcitrantes, que não são completamente removidos após os tratamentos convencionais (SOPHIA; LIMA, 2018; DÍAZ-GARDUÑO et al., 2017).

O fácil acesso a medicamentos favorece a prática de automedicação (administração de medicamentos sem prévia avaliação médica) e tem provocado um incremento no consumo de compostos farmacêuticos (LESSA et al., 2018; BOECKEL et al., 2014), classificando assim os produtos farmacêuticos como uma das principais categorias de contaminantes emergentes lançados ao ecossistema (RATHI et al., 2021; GRACIA-LOR et al., 2012). Isso se deve pelo descarte inapropriado de medicamentos fora do prazo de validade (POLITAKIS et al., 2018), eliminação de compostos ativos através da urina e/ou fezes dos usuários (CUNHA et al., 2017) e devido às descargas na fabricação farmacêutica (SCOTT et al., 2018).

A presença de fármacos no ecossistema é motivo de preocupação, pois não há evidências claras da toxicidade direta e efeitos colaterais para os seres vivos, mesmo que em baixas concentrações, devido aos seus efeitos crônicos e agudos sobre o ecossistema (PATEL et al., 2019). Esses compostos possuem características como atividade de disfunção

endócrina, alta solubilidade em água, persistência, bioacumulação e podem ser potencialmente cancerígenos e mutagênicos (PATEL et al., 2019; Bonnefille et al., 2018; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016). Assim, técnicas complementares de tratamento de águas e efluentes contaminados com fármacos têm sido estudadas, com ênfase aos tratamentos biológicos, fitoremediação, processos oxidativos avançados, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e sorção (RATHI et al., 2021; MALESIC-ELEFTHERIADOU et al., 2021; ZHAO et al., 2021; PATEL et al., 2019; ACERO et al., 2017; CAI; LIN, 2016).

A técnica de adsorção apresenta elevado potencial para a remoção de contaminantes emergentes como os fármacos, mesmo em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ ou ng/L . As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de materiais com propriedades físicas e químicas favoráveis à adsorção de fármacos e outros compostos emergentes presentes em água e/ou efluentes, além de avaliar condições em que a remoção destes componentes seja satisfatória.

Entre os adsorventes que podem ser utilizados, a quitosana é um biopolímero catiônico, produzida a partir de resíduos de pescado ou extraída de biomassa fúngica, com reconhecida capacidade de adsorção de compostos orgânicos, devido a presença de grupos aminas e hidroxilas em sua molécula (AHAMAD et al., 2019; LIU et al., 2019; SANTOS et al., 2019; LESSA et al., 2018; RAHANGDALE; KUMAR, 2018). A quitosana é obtida a partir da quitina, um biopolímero presente em carapaças de crustáceos, exoesqueletos de insetos e na parede celular de microrganismos. Comercialmente, é produzida através da desacetilação da quitina de crustáceos utilizando álcalis fortes. Alternativamente, pesquisas têm sido realizadas para a extração de quitosana de outras fontes, principalmente de fungos (WU et al., 2019; NAGHDI et al., 2014; MAGHSOODI et al., 2009; HU et al., 2004), já que está acaba resultando em um produto mais consistente e sem oferta sazonal (TAYEL et al., 2010; MAGHSOODI et al., 2009).

Todavia, a quitosana apresenta desvantagens técnicas para aplicação em sistemas de adsorção. A solubilidade em meios ácidos, a baixa porosidade e a baixa área superficial são exemplos de propriedades limítrofes de sua aplicação em processos reais. Desta forma, o desenvolvimento de compósitos a base de quitosana é uma tecnologia que vem sendo pesquisada para contornar tais deficiências, como por exemplo a reticulação, recobrimento, partículas magnéticas e enxerto (AHAMAD et al., 2019; LIU et al., 2019; VIEIRA et al., 2019; SANTOS et al., 2019; VAKILI et al., 2014).

A técnica sol-gel utilizando precursores de sílica é uma alternativa para a produção de compósitos adsorventes a base de quitosana. Essa técnica resulta em materiais amorfos e

apresenta várias vantagens sobre os processos de sínteses tradicionais, incluindo variedades de possíveis composições, temperatura de processamento próximas às ambientais, controle da composição dos produtos, homogeneidade físico-química do produto e permite a incorporação de compostos orgânicos (BUDNYAK et al., 2015; RAMOS et al., 2015; MATSUHISA et al., 2013; KAJIWARA; CHUJO, 2011; ZOU et al., 2008), como é o caso da quitosana. O processo sol-gel é baseado por uma sequência controlada de hidrólises e condensações a partir de alcoxissilanos em condições ácidas ou básicas (BUDNYAK et al., 2015; OSTERHOLTZ; POHL, 1992). Isso requer um controle adequado dos parâmetros para aprimorar o desempenho dos materiais provenientes de sílica, pois o tamanho e o arranjo dos poros são um fator chave para a concepção de adsorventes com alta capacidade de adsorção (BARCZAK et al., 2020; MOTA et al., 2017).

Paralelo a isso, o uso de compostos que aumentem a interação entre o adsorvente e o adsorvato é outro fato a ser considerado. Substâncias surfactantes, que reduzem a tensão superficial na interface e que auxiliam na formação de agregados de surfactantes (micelas) são uma das alternativas para este fim (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; KUMAR et al., 2021; MALKAPURAM et al., 2021; ZHU et al., 2021; PAL; PAL, 2019; ACERO et al., 2017; VAKILI et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2010). Cabe destacar que os biossurfactantes apresentam biodegradabilidade, baixa toxicidade, estabilidade em valores extremos de pH, temperatura e salinidade (SARUBBO et al., 2022; MARKANDE et al., 2021; SOBERÓN-CHÁVEZ et al., 2021; SHAMI et al., 2019; MAGTHALIN et al., 2016), destacando-se dos surfactantes obtidos a partir de derivados petroquímicos. A característica anfifílica do ramnolipídeo, um biossurfactante com capacidade tensoativa e emulsionante, produzido a partir de bactérias por fermentação submersa, pode incrementar a eficiência de adsorção de materiais compósitos (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; SOBERÓN-CHÁVEZ et al., 2021; NABI et al., 2018; MAGTHALIN et al., 2016; MULLIGAN, 2005).

Desta forma, a presente pesquisa teve por objetivo desenvolver compósitos a base de quitosana reticulada utilizando a técnica de sol-gel para a remoção de compostos fármacos presentes em água através de adsorção e auxiliada por biossurfactantes bacterianos. Os objetivos específicos foram:

- a) avaliar o estado da arte do desenvolvimento de compósitos adsorventes para a adsorção de fármacos;
- b) sintetizar compósitos adsorventes a base de quitosana através da técnica sol-gel utilizando precursor de sílica;

c) avaliar o efeito da adição do glutaraldeído como agente reticulante e do ramnolipídeo como biossurfactante nos processos adsorptivos;

d) estabelecer os mecanismos de adsorção dos compósitos sintetizados em solução aquosa com diclofenaco sódico e amoxicilina;

e) avaliar a estabilidade operacional dos compósitos adsorventes frente a ciclos de reuso e em coluna de leito fixo;

f) avaliar o processo de obtenção e caracterizar a quitosana obtida por processos biotecnológicos, comparando suas propriedades adsorptivas com a quitosana de crustáceos.

A temática do desenvolvimento de materiais adsorventes, o seu uso para remoção de fármacos em solução aquosa e em efluente sintético, aliado a adição de biossurfactantes bacterianos e o entendimento dos mecanismos físicos-químicos envolvidos nos processos adsorptivos, contemplam a linha de pesquisa de desenvolvimento de processos aplicados ao tratamento de água e efluentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGEng). Com isso, busca-se aliar o desenvolvimento do espaço construído (infraestruturas) com a sustentabilidade, para minimizar os impactos causados ao ecossistema. Sobretudo, para contribuir no alcance dos objetivos do desenvolvimento sustentável (ODS) da Organização das Nações Unidas (ONU), especialmente nos ODS 6 (água potável e saneamento) e ODS 14 (vida na água).

O desenvolvimento da presente tese esta relata através dos seguintes capítulos:

a) Capítulo II: apresenta uma revisão da literatura sobre a temática, intitulada *Advanced composites for drug adsorption*, aceito para publicação na série de e-books *Advances in material research and technology* (ISSN 2662-4761), volume *Advanced composites*;

b) Capítulo III: contempla uma revisão da literatura sobre o uso de biossurfactantes em processos de adsorção, intitulado *Biossurfactantes e as suas perspectivas de aplicação na adsorção de fármacos*, que teve a sua proposta aceita para o livro *Advancements in Biosurfactants Research* da editora Springer;

c) Capítulo IV: reporta a síntese de compósitos à base de sílica/quitosana pela técnica sol-gel e o efeito da reticulação da quitosana com glutaraldeído, apresentando um novo material adsorvente para a remoção de fármacos do meio aquoso, intitulado *Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium*, publicado na revista *Carbohydrate Polymers* (DOI <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118868>);

d) Capítulo V: aborda a avaliação de um compósito adsorvente a base de quitosana/sílica reticulada com glutaraldeído na remoção de amoxicilina e o seu potencial de adsorção em um

efluente hospitalar simulado através de uma coluna de leito fixo, intitulado *Adsorção de amoxicilina por um compósito de quitosana/sol-gel reticulado com glutaraldeído*, que será submetido para uma revista científica;

e) Capítulo VI: contempla a avaliação do efeito de biossurfactantes em compósitos adsorventes de sílica e quitosana na adsorção de diclofenaco sódico, intitulado *Compósitos de sílica/quitosana adicionados de biossurfactantes tipo ramnolípideo e o seu efeito na adsorção de diclofenaco sódico*, o qual será submetido para uma revista científica;

f) Capítulo VII: apresenta a avaliação do processo de desacetilação de biomassa fúngica com variações nas concentrações da solução de hidróxido de sódio, proporções de biomassa, tempo de processo e tipo de equipamento, intitulado *Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica*, publicado na revista *Acta Brasiliensis* (DOI <https://doi.org/10.22571/2526-4338306>);

g) Capítulo VIII: reporta uma comunicação curta sobre o desenvolvimento de adsorventes com quitosana fúngica para remoção de fármaco, intitulado *Síntese de adsorvente com quitosana fúngica e sílica para adsorção de diclofenaco sódico*;

h) Capítulo IX: apresenta as considerações finais da tese.

Além disso, nos anexos estão apresentados os aceites, material suplementar e pedido de depósito de patente oriunda desta tese. Nos apêndices estão expostas as vistas do reator utilizado na desacetilação da quitina e outros resultados relevantes obtidos durante a tese.

Referências

ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; TEVA, F. Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 123-131, 2017.

AHAMAD, T.; RUKSANA; CHAUDHARY, A. A.; NAUSHAD, M.; ALSHEHRI, S. M. Fabrication of MnFe₂O₄ nanoparticles embedded chitosan-diphenylureaformaldehyde resin for the removal of tetracycline from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 180-188, 2019.

BARCZAK, M.; DOBROWOLSKI, R.; BOROWSKI, P.; GIANNAKOUDAKIS, D. A. Pyridine-, thiol- and amine-functionalized mesoporous silicas for adsorptive removal of pharmaceuticals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 299, p. 110132, 2020.

BASHEER, A. A. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 583-593, 2018.

BOECKEL, T. P. V.; GANDRA, S.; ASHOK, A.; CAUDRON, Q.; GRENFELL, B. T.; LEVIN, S. A.; LAXMINARAYAN, R. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an

analysis of national pharmaceutical sales data. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 14, p. 742-750, 2014.

BONNEFILLE, B.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; ESCANDE, A.; FENET, H. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. **Marine Pollution Bulletin**, v. 131, p. 496-506, 2018.

BUDNYAK, T. M.; PYLYPCHUK, I. V.; TERTYKH, V. A.; YANOVSKA, E. S.; KOLODYNSKA, D. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, p. 1-10, 2015.

CAI, M. J.; LIN, Y. P. Effects of effluent organic matter (EfOM) on the removal of emerging contaminants by ozonation. **Chemosphere**, v. 151, p. 332-338, 2016.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, T.; WOO, S. H. A new type of chitosan hydrogel sorbent generated by anionic surfactant gelation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3853-3858, 2010.

CUNHA, S. C.; PENA, A.; FERNANDES, J. O. Mussels as bioindicators of diclofenac contamination in coastal environments. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 354-360, 2017.

DÍAZ-GARDUÑO, B.; PINTADO-HERRERA, M. G.; BIEL-MAESO, M.; RUEDA-MÁRQUEZ, J. J.; LARA-MARTÍN, P. A.; PERALES, J. A.; MANZANO, M. A.; GARRIDO-PÉREZ, C.; MARTÍN-DÍAZ, M. L. Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater deputation. **Water Research**, v. 119, p. 136-149, 2017.

GRACIA-LOR, E.; SANCHO, J. V.; SERRANO, R.; HERNÁNDEZ, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants at the Spanish Mediterranean area of Valencia. **Chemosphere**, v. 87, p. 453-462, 2012.

HU, K.-J.; HU, J.-L.; HO, K.-P.; YEUNG, K.-W. Screening of fungi for chitosan producers, and copper adsorption capacity of fungal chitosan and chitosanaceous materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 45-52, 2004.

KAJIWARA, Y.; CHUJO, Y. Microwave-enhanced hybridizations of biopolymers with silica: effective method for rapid preparation and homogeneous dispersion. **Polymer Bulletin**, v. 66, p. 1039-1050, 2011.

KHERADMAND, A.; GHIASINEJAD, H.; JAVANSHIR, S.; KHADIR, A.; JAMSHIDI, E. Efficient removal of Ibuprofen via novel core – shell magnetic bio-surfactant rhamnolipid – layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106158, 2021.

KUMAR, P. S. M.; GANESAN, S.; AL-MUHTASEB, A. H.; AL-HA, L., ELANCHEZIYAN, M.; SHOBANA, S.; KUMAR, G. Tropical fruit waste-derived mesoporous rock-like Fe₂O₃/C composite fabricated with amphiphilic surfactant-templating approach showing massive potential for high-tech applications. **International Journal of Energy Research**, v. 45, p. 17417–17430, 2021.

LARSSON, D. G. J. Pollution from drug manufacturing: review and perspectives. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 369, p. 1-7, 2014.

LESSA, E. F.; NUNES, M. L.; FAJARDO, A. R. Chitosan/waste coffee-grounds composite: An efficient and eco-friendly adsorbent for removal of pharmaceutical contaminants from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, p. 257-266, 2018.

LIN, A. Y-C.; WANG, X-H.; LIN, C-F. Impact of wastewaters and hospital effluents on the occurrence of controlled substances in surface waters. **Chemosphere**, v. 81, p. 562-570, 2010.

LIU, Y.; LIU, R.; LI, M.; YU, F.; HE, C. Removal of pharmaceuticals by novel magnetic genipin-crosslinked chitosan/graphene oxide-SO₃H composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 220, p. 141-148, 2019.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MAGHSOODI, V.; RAZAVI, J.; YAGHMAEI, S. Production of Chitosan by Submerged Fermentation from *Aspergillus niger*. **Scientia Iranica, Transaction C: Chemistry and Chemical Engineering**, v. 16, p. 145-148, 2009.

MAGTHALIN, C. J.; VARADHARAJAN, A.; SWARNALATHA, S.; SEKARAN, G. Utilization of Chicken Tallow for the Production of Cationic Biosurfactant and Thereof for Decontamination of Cr(III) Containing Soil. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 895-913, 2016.

MALKAPURAM, S. T.; SHARMA, V.; GUMFEKAR, S. P.; SONAWANE, S.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G.; SEEPANA, M. M. A review on recent advances in the application of biosurfactants in wastewater treatment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 48, p. 101576, 2021.

MALESIC-ELEFThERIADOU, N.; EVGENIDOU, E.; LAZARIDOU, M.; BIKIARIS, D. N.; YANG, X.; KYZAS, G. Z.; LAMBROPOULOU, D. A. Simultaneous removal of anti-inflammatory pharmaceutical compounds from an aqueous mixture with adsorption onto chitosan zwitterionic derivative. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 619, p. 126498, 2021.

MARKANDE, A. R.; PATEL, D.; VARJANI, S. A review on biosurfactants: properties, applications and current developments. **Bioresource Technology**, v. 330, p. 124963, 2021.

MATSUHISA, H.; TSUCHIYA, M.; HASEBE, Y. Protein and polysaccharide-composite sol-gel silicate film for an interference-free amperometric glucose biosensor. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 111, p. 523-529, 2013.

MOTA, T. L. R.; OLIVEIRA, A. P. M.; NUNES, E. H. M.; HOUMARD, M. Simple process for preparing mesoporous sol-gel silica adsorbents with high water adsorption capacities. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, p. 177-182, 2017.

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, v. 133, p. 183-198, 2005.

NABI, A.; TASNEEM, S.; JESUDASON, C. G.; LEE, V. S.; ZAIN, S. B. M. Study of interaction between cationic surfactant (CTAB) and paracetamol by electrical conductivity, tensiometric and spectroscopic methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 100-107, 2018.

NAGHDI, M.; ZAMANI, A.; KARIMI, K. A sulfuric–lactic acid process for efficient purification of fungal chitosan with intact molecular weight. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 63, p. 158-162, 2014.

NATARAJAN, R.; KUMAR, M. A.; VAIDYANATHAN, V. K. Synthesis and characterization of rhamnolipid based chitosan magnetic nanosorbents for the removal of acetaminophen from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 288, p. 132532, 2022.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

OSTERHOLTZ, F. D.; POHL, E. R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, p. 127-149, 1992.

PAL, P.; PAL, A. Treatment of real wastewater: Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 1092-1100, 2019.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN JR., C. U.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chemical Reviews**, v. 119, p. 3510-3673, 2019.

POLITAKIS, N.; BELAVGENI, A.; EFTHIMIOU, I.; CHARALAMPOUS, N.; KOURKOUTA, C.; DAILIANIS, S. The impact of expired commercial drugs on non-target marine species: A case study with the use of a battery of biomarkers in hemocytes of mussels. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 160-168, 2018.

RAHANGDALE, D.; KUMAR, A. Chitosan as a substrate for simultaneous surface imprinting of salicylic acid and cadmium. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, p. 334-344, 2018.

RAMOS, J. V. H.; MORAWSKI, F. M.; COSTA, T. M. H.; DIAS, S. L. P.; BENVENUTTI, E. V.; MENEZES, E. W.; ARENAS, L. T. Mesoporous chitosan/silica hybrid material applied for development of electrochemical sensor for paracetamol in presence of dopamine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 217, p. 109-118, 2015.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P-L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124413, 2021.

SANTOS, J. M. N.; PEREIRA, C. R.; FOLETTTO, E. L.; DOTTO, G. L. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 301-308, 2019.

SARUBBO, L. A.; SILVA, M. G. C.; DURVAL, I. J. B.; BEZERRA K. G. O.; RIBEIRO, B. G.; SILVA, I. A.; TWIGG, M. S.; BANAT, I. M. Biosurfactants: production, properties, applications, trends and general perspectives. **Biochemical Engineering Journal**, v. 181, p. 108377, 2022.

SCOTT, T-M.; PHILLIPS, P. J.; KOLPIN, D. W.; COLELLA, K. M.; FURLONG, E. T.; FOREMAN, W. T.; GRAY, J. L. Pharmaceutical manufacturing facility discharges can substantially increase the pharmaceutical load to U.S. wastewaters. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 69-79, 2018.

SHAMI, R. B.; SHOJAEI, V.; KHOSHDAST, H. Efficient cadmium removal from aqueous solutions using a sample coal waste activated by rhamnolipid biosurfactant. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 1182-1192, 2019.

SOBERÓN-CHÁVEZ, G.; GONZÁLEZ-VALDEZ, A.; SOTO-ACEVES, M. P.; COCOTL-YAÑEZ, M. Rhamnolipids produced by *Pseudomonas*: from molecular genetics to the market. **Microbial Biotechnology**, v. 14, p. 136-146, 2021.

SOPHIA, C. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

TAYEL, A. A.; MOUSSA, S.; EL-TRAS, W. F.; KNITTEL, D.; OPWIS, K.; SCHOLLMEYER, E. Anticandidal action of fungal chitosan against *Candida albicans*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 47, p. 454-457, 2010.

UN, United Nations. **Goal 6: Overview**, 2022. Disponível em: <<https://sdgs.un.org/goals/goal6>>. Acesso em: 03 de fev. de 2022.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113 p. 115-130, 2014.

VIEIRA, M. L. G.; PINHEIRO, C. P.; SILVA, K. A.; LUTKE, S. F.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G.; PINTO, L. A. A. Chitosan and cyanoguanidine-crosslinked chitosan coated glass beads and its application in fixed bed adsorption. **Chemical Engineering Communications**, p. 1-13, 2019.

WU, J.; NIU, Y.; JIAO, Y.; CHEN, Q. Fungal chitosan from *Agaricus bisporus* (Lange) Sing. Chaidam increased the stability and antioxidant activity of liposomes modified with biosurfactants and loading betulinic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 291-299, 2019.

ZHAO, R.; ZHENG, H.; ZHONG, Z.; ZHAO, C.; SUN, Y.; HUANG, Y.; ZHENG, X. Efficient removal of diclofenac from surface water by the functionalized multilayer magnetic

adsorbent: Kinetics and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 144307, 2021.

ZHU, Z.; ZHANG, B.; CAI, Q.; CAO, Y.; LING, J.; LEE, K.; CHEN, B. A critical review on the environmental application of lipopeptide micelles. **Bioresource Technology**, v. 339, p. 125602, 2021.

ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 3893-3957, 2008.

2 CAPÍTULO II: Advanced composites for drug adsorption*

Abstract

The increase in world population and the high consumption of medicines has caused an inadequate disposal and release of medicines in surface and underground waters. Besides, these compounds are persistent in wastewaters. Recent studies report the efficiency in removing pharmaceutical products present in the ecosystem through the development of adsorbent composites. Thus, the advancement of composite materials has stood out as an alternative, which is evolving and improving, using two or more raw materials to combine physical, chemical or mechanical properties and obtain a desired product. Moreover, the use of byproducts or agro-industrial residues to compose the use of raw materials has been highlighted, which may reduce the total cost of the development of advanced composites. The adsorption technique combined with the development of these composites, allows testing on a laboratory scale the efficiency of these composites. Therefore, the operational conditions obtained through isothermal and kinetic experimental data are crucial for the success of the technique. This chapter aims to present the state of the art in composite materials developed to the removal of drugs through the adsorption technique. For this, the classification of composites was described, the adsorption technique principles were addressed and a bibliometric analysis was carried out to satisfy the advancement of composite materials in the state of the art.

Keywords

Bibliometric analysis, medicines, pharmaceutical compounds, materials, organic, inorganic, operational conditions.

*Thaís Strieder Machado, Brenda Isadora Soares Damin, Giovana Marchezi, Larissa Crestani, Jeferson Steffanello Piccin.

Aceito para publicação na série de e-books *Advances in material research and technology* (ISSN 2662-4761), volume *Advanced composites*.

3 CAPÍTULO III: Biossurfactantes e as suas perspectivas de aplicação na adsorção de fármacos*

Resumo

O aumento da população mundial e o uso de recursos naturais não renováveis têm tornado necessário encontrar alternativas para produções mais sustentáveis e, simultaneamente, para a remoção de contaminantes emergentes lançados aos recursos hídricos, como por exemplo os fármacos. A adsorção é uma técnica favorável para a descontaminação de águas contendo contaminantes emergentes, sendo eficiente na remoção de contaminantes mesmo em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L , o que consiste em uma vantagem em relação às outras técnicas de descontaminação. Estudos recentes relatam o desenvolvimento de compósitos adsorventes contendo biossurfactantes, o que consiste uma fronteira do conhecimento no que se refere a aplicação da adsorção para a remoção de fármacos em efluentes domésticos e/ou industriais. O uso de biossurfactantes torna-se favorável devido a sua natureza anfífila que pode interagir com diferentes substâncias. O capítulo teve como objetivo abordar o estado da arte do uso de biossurfactantes em processos adsorptivos de fármacos presentes em fase líquida.

Palavras-chave

Surfactantes biológicos, ramnolipídios, surfactina, micela, compósito, remoção.

*Thaís Strieder Machado, Bruna Strieder Machado, Danielli Martins Sanderi, Giovana Marchezi, Larissa Crestani, Luciane Maria Colla, Jeferson Steffanello Piccin.

Proposta de revisão da literatura aceita para o livro *Advancements in Biosurfactants Research* da editora Springer.

1. Introdução

A descoberta dos medicamentos e a constante evolução desses compostos, é sem dúvidas, um dos avanços mais importantes da humanidade. Com o auxílio dos medicamentos, a expectativa de vida de humanos e de animais aumentou significativamente ao longo dos anos. Devido ao aumento populacional e ao surgimento de novas doenças, o consumo de compostos fármacos é crescente. No entanto, a eliminação dos fármacos acaba alcançando o ecossistema através da eliminação por urina e/ou fezes dos usuários (RATHI et al., 2021; CUNHA et al., 2017; HUBER et al., 2016), pois os sistemas de tratamento de efluentes convencionais não tem eficiência para a remoção desses compostos.

Os grandes volumes de efluentes domésticos e industriais são uma das consequências da expansão econômica, e cabe à ciência e a tecnologia minimizar os impactos que esses efluentes podem causar aos ecossistemas receptores. Todavia, as técnicas de detecção de fármacos em águas tornaram-se mais sensíveis quanto à capacidade de quantificar as concentrações destes compostos, alertando quanto ao impacto destes compostos nos ecossistemas. Já foi evidenciado que os fármacos podem causar efeitos crônicos e agudos sobre o ecossistema, principalmente ao ambiente marinho (RATHI et al., 2021; PATEL et al., 2019). Esses compostos possuem características como atividade de disfunção endócrina, alta solubilidade em água, persistência, bioacumulação e podem ser potencialmente cancerígenos e mutagênicos (RATHI et al., 2021; PATEL et al., 2019; BONNEFILLE et al., 2018; NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

A técnica de adsorção tem se apresentado cada vez mais promissora e eficiente para a remoção de fármacos presentes em fase líquida. Quando comparada com outras tecnologias de tratamento de água, a adsorção possui vantagens como a simplicidade dos seus equipamentos, facilidade operacional, econômica desde o projeto até a operação, não tem formação de lodo e sem geração de compostos intermediários tóxicos, possibilidade de desenvolvimento de materiais adsorventes com diferentes matérias-primas e a possibilidade de reuso dos adsorventes (PAL; PAL, 2019; AFZAL et al., 2018; CRINI et al., 2018; SOPHIA; LIMA, 2018; CRINI, 2006). O desenvolvimento de compósitos adsorventes permite o uso de diferentes matérias-primas para combinar em um novo material com propriedades capazes de satisfazer a remoção de diferentes contaminantes.

Os biossurfactantes são compostos anfifílicos, produzidos por uma variedade de microrganismos, com capacidade de suportar variações de temperatura e pH, e que apresentam as mesmas propriedades emulsionantes e tensoativas que os surfactantes

sintéticos. Essas propriedades permitem o uso dos biossurfactantes em diversas áreas, incluindo medicina/saúde, agricultura, meio ambiente e indústrias (MARKANDE et al., 2021). Neste sentido, o uso de biossurfactantes apresentam elevado potencial para serem introduzidos na formulação de adsorventes ecologicamente apropriados para a aplicação ambiental (ALSHABIB; ONAIZI, 2020; PEREZ-AMENEIRO et al., 2015).

Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de aumentar a capacidade de adsorção de fármacos com o uso de biossurfactantes, sendo esta área recente e o estado da arte ainda é escasso (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; KUMAR et al., 2021). Tais propriedades dos biossurfactantes podem auxiliar na remoção de contaminantes presentes em águas e em solos. No entanto, o real papel dos biossurfactantes nesses processos precisam ser estudados para que haja o entendimento quanto às interações moleculares envolvidas nessas misturas complexas. As diferentes estruturas químicas dos biossurfactantes e dos contaminantes provavelmente alteram o modo de suas interações e de como devem se organizar estruturalmente.

Portanto, o objetivo deste capítulo foi abordar o estado da arte do uso de biossurfactantes em processos adsorptivos de fármacos presentes em fase líquida. Neste cenário, são apresentadas informações sobre como os biossurfactantes podem auxiliar no processo de remoção de fármacos em fase líquida, dados de estudos experimentais e os processos de possíveis interações entre os biossurfactantes e os fármacos.

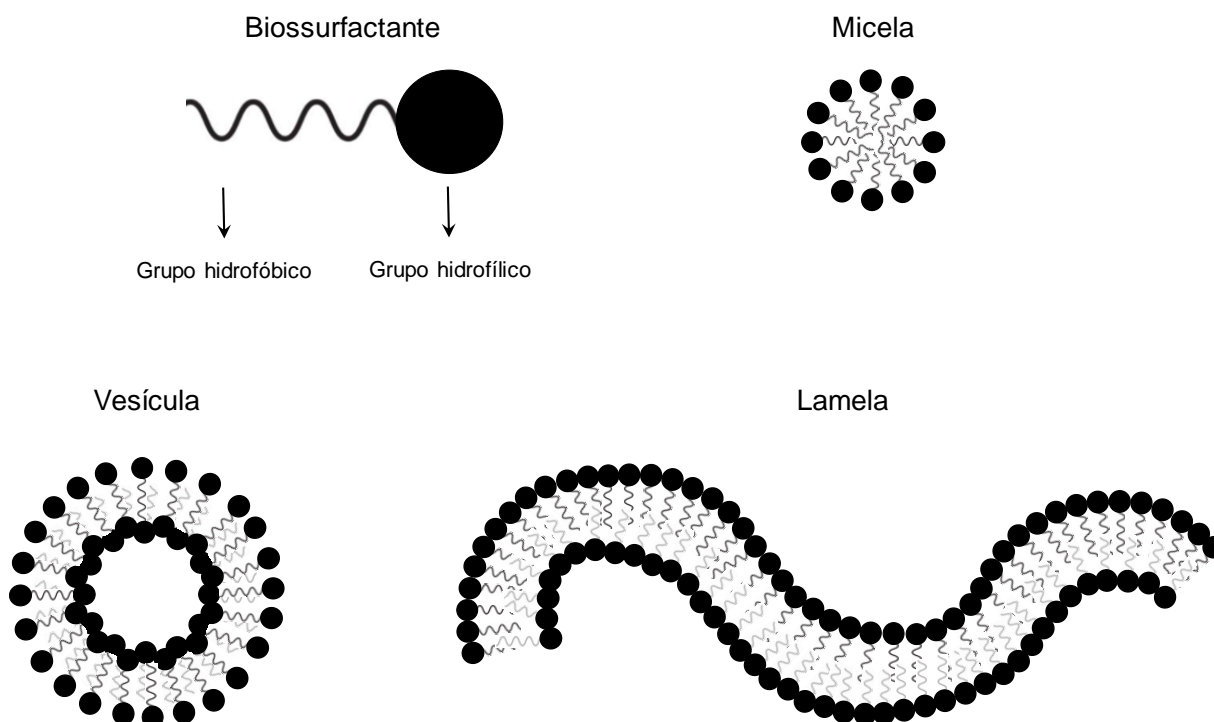
2. Características dos biossurfactantes

Os biossurfactantes são moléculas anfifílicas que possuem uma parte hidrofílica/polar (cabeça) e outra hidrofóbica/apolar (cauda), sendo produzidos por bactérias, fungos e leveduras (MISHRA et al., 2021; SCHMIDT et al., 2021; DRAKONTIS; AMIN, 2020; GUDIÑA et al., 2013). Devido à dificuldade dos microrganismos utilizarem algumas substâncias, como é o caso dos contaminantes, como fonte de nutrientes, estes liberam biocompostos, entre estas os biossurfactantes, para interagir com diferentes moléculas (DECESARO et al., 2021; MACHADO et al., 2020). As principais características dos biossurfactantes são baixa toxicidade e biodegradabilidade, sendo assim considerados ecológicos (SARUBBO et al., 2022; AMBAYE et al., 2021; MISHRA et al., 2021; DECESARO et al., 2020). Além disso, possuem diversas propriedades, dentre elas a capacidade redução da tensão superficial, atividade emulsificante, formar micelas em função da sua concentração micelar crítica (CMC), tolerância a pH e temperatura (SARUBBO et al.,

2022; MALKAPURAM et al., 2021; MISHRA et al., 2021; ZHU et al., 2021; DRAKONTIS; AMIN, 2020).

Os biossurfactantes podem se apresentar em agregados de três tipos: micela, lamela e vesícula (CHAMPION et al., 1995; VINSON et al., 1989). A micela é uma estrutura formada por vários biossurfactantes, organizados com a parte apolar voltada para dentro da micela, ficando expostos os grupamentos polares na parte externa (MALKAPURAM et al., 2021). Os monômeros de biossurfactantes podem se agregar acima de uma concentração limite formando micelas estáveis. Esta concentração é conhecida como concentração micelar crítica (CMC), que consiste na concentração mínima requerida para atingir a menor tensão superficial e induzir a formação de micelas (ZHU et al., 2021). A partir da micela, podem se formar dois tipos de agregados; a vesícula e a lamela, os quais podem ser verificados através de análise em microscópio eletrônico (SHIN et al., 2008; LEBRÓN-PALER, et al., 2006; CHAMPION et al., 1995). De acordo com Champion et al. (1995), a mudança da micela para os seus agregados ocorre através da variação do pH, no qual a lamela forma-se majoritariamente na faixa de pH 6,0, e a estrutura vesicular é formada principalmente entre o pH 5,5 a 6,8. O agregado a ser formado no meio depende também do tamanho do grupo polar e da força de repulsão presente no biossurfactante, quanto maior o grupo, maior a formação de micelas, e quanto menor a força de repulsão, maior a formação de lamelas, sendo a vesícula o tamanho intermediário dos agregados (SHIN et al., 2008; CHAMPION et al., 1995). A estrutura esquemática dos biossurfactantes e os seus tipos de agregados são apresentados na Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática de biossurfactantes e os tipos de agregados.



Uma das principais características que pode interferir na remoção dos contaminantes das matrizes é a CMC, a qual pode ser controlada pelo pH, temperatura, pressão, dentre outros (SARUBBO et al., 2022; CAROLIN et al., 2021; MISHRA et al., 2021; MOHAJERI; NOUDEH, 2012). Geralmente, a formação de micelas ocorre por interações hidrofóbicas e por interações de Van der Waals (MISHRA et al., 2021). De acordo com Zhu et al. (2021), a formação de micelas pode ser a chave para o processo de descontaminação, pois as micelas imobilizam as moléculas dos contaminantes em seu núcleo hidrofóbico para posterior remoção.

Os principais tipos de biossurfactantes são classificados em dois grandes grupos: biossurfactantes de baixo peso molecular (50-1000 Da) e de alto peso molecular (1000-1500 Da) (MALKAPURAM et al., 2021; MISHRA et al., 2021; VAN HAMME et al., 2006). Os biossurfactantes de baixo peso molecular são os glicolipídios, lipopeptídeos, fosfolipídios e ácidos graxos, (MALKAPURAM et al., 2021; MISHRA et al., 2021), sendo estes amplamente estudados. Os biossurfactantes de alto peso molecular, por sua vez, incluem os polissacarídeos poliméricos e os surfactantes poliméricos (MISHRA et al., 2021).

Os glicolipídios possuem açúcares simples no grupamento hidrofílico, tais como ramnose, glicose, manoses, dentre outros. Já no grupamento hidrofóbico, podem ser encontrados lipídios saturados e insaturados. Alguns exemplos de glicolipídios são os

ramnolipídios, soforolipídios, trealolipídeos e manosileritritol (MISHRA et al., 2021; DRAKONTIS; AMIN, 2020). Os ramnolipídios têm característica aniônica devido aos grupamentos hidrofílicos carboxilato e ramnosil, o que classifica os ramnolipídios em mono e di-ramnolipídio. Já o grupo hidrofóbico, é composto por duas cadeias do grupamento alquil de 8 carbonos (SCHMIDT et al., 2021; DRAKONTIS; AMIN, 2020; NGUYEN; SABATINI, 2011).

Os lipopeptídeos possuem peptídeos, sendo esta porção peptídica importante para a caracterização do biossurfactante como aniônico ou catiônico, e ácidos graxos saturados e insaturados como grupos hidrofóbicos (MISHRA et al., 2021). A surfactina, polimixina, viscosina, serrewettin, fengycin e iturina são exemplos de lipopeptídeos (MISHRA et al., 2021). A surfactina é um biossurfactante aniônico composto por lipopeptídios cíclicos que possui sete aminoácidos no grupo hidrofílico e possui de 13 a 15 carbonos em sua cadeia hidrofóbica (DRAKONTIS; AMIN, 2020; ANDRADE et al., 2017). Devido a sua carga aniônica, a surfactina interage com proteínas através de interações eletrostáticas (ANDRADE et al., 2017).

Os fosfolipídios são componentes das membranas celulares das bactérias e são produzidos através da absorção de alcanos (MISHRA et al., 2021). Os biossurfactantes baseados em ácidos graxos são produzidos através da via bioquímica de oxidação de alcanos (MALKAPURAM et al., 2021; MISHRA et al., 2021).

Polissacarídeos poliméricos e surfactantes poliméricos são biossurfactantes de alto peso molecular. De acordo com Mishra et al. (2021) os polissacarídeos poliméricos são cadeias longas de proteínas ligadas a polissacarídeos, e os surfactantes poliméricos são proteínas naturais associadas a tensoativos produzidos por alguns animais, como sapos (COOPER et al., 2017) e cavalos (VANCE et al., 2013).

Os biossurfactantes podem ser obtidos por microrganismos a partir de diferentes meios de cultivo, com ampla variedade de fontes de carbono e nitrogênio, as quais são amplamente estudadas para a redução dos custos de produção, buscando alternativas em resíduos, principalmente agroindustriais (SARUBBO et al., 2022; MACHADO et al., 2020; MALKAPURAM et al., 2021; MISHRA et al., 2021; SCHMIDT et al., 2021; DECESARO et al., 2020; VAN HAMME et al., 2006). Dessa forma, a composição dos biossurfactantes pode ser alterada conforme o tipo de microrganismo produtor e também de acordo com os tipos de fonte de carbono e nitrogênio utilizados no meio de cultivo (SARUBBO et al., 2022; JAYALATHA; DEVATHA, 2019; KASKATEPE; YILDIZ, 2016; NGUYEN; SABATINI, 2011).

Otimizar o meio de cultivo dos microrganismos é uma das melhores alternativas para elevar a produção de bioprodutos, assim, deve-se tornar as fontes de carbono viáveis para os microrganismos, em conjunto ao balanço de fontes de nitrogênio e micronutrientes (SARUBBO et al., 2022; DECESARO et al., 2020; KASKATEPE; YILDIZ, 2016; NAJAFI et al., 2010). As fontes de carbono podem ser divididas em três grupos, carboidratos, hidrocarbonetos e óleos vegetais, destes, o glicerol, glicose, sucrose e óleos crus se destacam como ótimas fontes de carbono (DECESARO et al., 2021; DECESARO et al., 2020; KRELING et al., 2020; ANDRADE et al., 2017; KASKATEPE; YILDIZ, 2016; CHRZANOWSKI et al., 2011). Já para as fontes de nitrogênio, destacam-se a peptona, ureia, extrato de carne, extrato de malte, nitrato de sódio, nitrato de amônio e sulfato de amônio (SARUBBO et al., 2022; KASKATEPE; YILDIZ, 2016).

Na literatura os biossurfactantes mais difundidos são o ramnolipídio e a surfactina (PATOWARY et al., 2022; AUGUSTYN et al., 2021; DECESARO et al., 2021; MISHRA et al., 2021; ABBASI et al., 2020; DECESARO et al., 2020; MACHADO et al., 2020; BHOSALE et al., 2019; CHRZANOWSKI et al., 2011; COHEN et al., 2003; CHAMPION et al., 1995). Diferentes microrganismos podem produzir biossurfactantes iguais ou semelhantes. A bactéria que se destaca na produção de ramnolipídios é a *Pseudomonas aeruginosa* (PATOWARY et al., 2022; CHEN et al., 2021; BHOSALE et al., 2019; LI et al., 2016). Já a surfactina é produzida principalmente por bactérias do gênero *Bacillus* sp. (SCHMIDT et al., 2021; DECESARO et al., 2020; LIU et al., 2020; MACHADO et al., 2020).

Os biossurfactantes vem ganhando destaque na remoção de contaminantes emergentes, especialmente fármacos. Estas biomoléculas podem aumentar a remoção/biodegradação de contaminantes através da mobilização, dispersão, solubilização, emulsificação, quelação e adsorção (CAROLIN et al., 2021; MALKAPURAM et al., 2021; ZHU et al., 2021; ONAIZI, 2018; USMAN et al., 2016).

3. Conceitos gerais da técnica de adsorção em fase líquida

A contaminação das águas a partir de determinadas substâncias fez surgir a necessidade de tecnologias para remover estes contaminantes presentes em fase líquida. No tratamento de águas e efluentes a adsorção é um dos processos mais eficientes empregados quando se trata de reduzir os níveis de compostos tóxicos presentes no ecossistema (MACHADO et al., 2022; MELARA et al., 2021; SILVA et al., 2021; WANG et al., 2020; LI

et al., 2016), sendo um dos métodos mais populares para a remoção destes contaminantes. Sua importância se destaca como um processo de separação e purificação que desde o início do século XXI vem sendo alvo de estudo por sua importância tecnológica, biológica e aplicações práticas na indústria (NASCIMENTO et al., 2020; MACCABE, 1993).

O fenômeno da adsorção é o resultado de uma combinação de várias forças abrangidas na adsorção física e química. Este fenômeno se caracteriza pela transferência de massa de um soluto presente em uma fase fluida à superfície de um material sólido (NASCIMENTO et al., 2014; KINNIBURGH, 1986; RUTHVEN, 1984). Portanto, vários fatores podem afetar o processo de adsorção, tais como, propriedades do adsorvente (material sólido e insolúvel que processa a adsorção) e do adsorvato (molécula ou partícula dissolvida a ser adsorvida), área superficial, volume e distribuição dos poros, propriedades do solvente, pH do meio, temperatura do sistema (HUMELNICU et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014; YAGUB et al., 2014; PICCIN et al., 2009).

As propriedades dos adsorventes que se destacam são a área superficial, tamanhos dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material (AÇIKYILDIZ et al., 2015; PICCIN et al., 2009). As propriedades do adsorvato, por outro lado, dependem de alguns fatores, como por exemplo, polaridade, a qual seleciona qual espécie terá mais afinidade entre adsorvente e adsorvato, que também dependerá do seu tamanho molecular, solubilidade, acidez e/ou alcalinidade (NASCIMENTO et al., 2020).

O fator que determina as forças de interações na adsorção são as ligações entre o adsorvente e o adsorvato, dividindo-se em dois tipos: adsorção física e química. A adsorção química é um tipo de adsorção considerada localizada porque somente alguns pontos das moléculas dispersas na fase líquida se conectam com o adsorvente, se limitando a ligações apenas nos seus sítios ativos (PICCIN et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014; CRINI; BADOT, 2008; COONEY, 1998). Este tipo de adsorção é mais forte que a adsorção física por seu mecanismo consistir na substituição ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e a molécula alvo (PICCIN et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014). Já a adsorção física ocorre a partir de uma atração física, comumente com interações de Van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, onde não provocam ligações químicas e não alteram a estrutura química do adsorvente, este tipo de adsorção é chamada de não localizada e é possivelmente reversível (NASCIMENTO et al., 2014; ZUIM, 2010; CRINI; BADOT, 2008; COONEY, 1998).

O pH é um aspecto importante na adsorção, pois influencia no grau de distribuição das espécies químicas (COONEY, 1998). O efeito da adsorção pode ser afetado pelas cargas

superficiais presentes no adsorvente, isso é devido por estarem relacionadas com as características e as composições da sua superfície, originando os sítios ativos (PICCIN et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014; COONEY, 1998). Para verificar as espécies químicas dissolvidas na solução, pode-se utilizar o índice do ponto de carga zero (PCZ), que irá inferir na presença de cargas positivas ou negativas (NEWCOMBE et al., 1993). Portanto, para valores de pH inferiores ao PCZ, a carga superficial é positiva, o que é favorável à adsorção de ânions. Para valores de pH superiores ao PCZ, a carga superficial é negativa, facilitando a adsorção de cátions.

Nas isotermas de adsorção é possível obter informações relevantes sobre o processo de adsorção, como a capacidade de adsorção. Quando ocorre o contato entre o material adsorvente e o adsorvato, o processo ocorre até que o ponto de equilíbrio de adsorção seja atingido (PICCIN et al., 2017; NASCIMENTO et al., 2014; COONEY, 1998). Isso ocorre porque os íons presentes no meio tendem a se transferir para a superfície do material adsorvente até a fase líquida atingir uma concentração constante. Quando esta etapa ocorre define-se que a adsorção atingiu o estado de equilíbrio e então é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente.

Para essa relação, isotermas de adsorção são executadas à temperatura constante com diferentes dosagens de adsorvente ou através da variação da concentração inicial de adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2020; MACCABE, 1993). A temperatura é um parâmetro muito importante, pois através dela pode-se calcular a termodinâmica de adsorção, fundamental para verificar a espontaneidade e natureza do processo de adsorção. Os diferentes comportamentos das isotermas de adsorção em fase líquida foram classificados por Giles et al. (1960), em que infere-se no mecanismo de adsorção através de sua forma. Assim, é possível obter informações referentes à natureza do processo de adsorção (PICCIN et al., 2017; GILES et al., 1960).

O uso de modelos físicos-matemáticos de isotermas proporcionam avaliar o equilíbrio da adsorção demonstrando qual a máxima capacidade de adsorção de um adsorvente (q_{\max}) e para relacionar com os fenômenos descritos pelos modelos. Alguns modelos utilizados na literatura para a adsorção de fármacos são os modelos de Dubinin-Radushkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Hill (HILL, 1946), Langmuir (LANGMUIR, 1918), Liu (LIU et al., 2003), Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959), Sips (SIPS, 1948) e Temkin (TEMKIN, 1941).

Além disso, também é importante avaliar a taxa de adsorção e quais são os mecanismos de transferência de massa envolvidos (CRINI; BADOT, 2008). Para isto, é

utilizado a cinética de adsorção, em que é possível obter a relação do tempo com a remoção do adsorvato (DOTTO et al., 2017; QIU et al., 2009). A cinética de adsorção envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos no meio externo para o interior das partículas do adsorvente, que devem migrar através dos poros até a região mais interna da partícula, sendo que a difusão no poro e na superfície influenciam diretamente na cinética de adsorção (DOTTO et al., 2017; QIU et al., 2009).

A cinética de adsorção é geralmente expressa por curvas de capacidade de adsorção em função do tempo de contato. Para a análise dos dados, modelos matemáticos são empregados para prever os comportamentos envolvidos (DOTTO et al., 2017). Os modelos cinéticos pseudo-reacionais de ordem fracionária (AVRAMI, 1939) pseudo-primeira-ordem (LAGERGREEN, 1907), pseudo-segunda-ordem (HO; MCKAY, 1999) e modelo de Elovich (ELOVICH; LARINOV, 1962), são os mais utilizados pela literatura para os ajustes de dados experimentais na remoção de contaminantes emergentes.

4. Influência dos biossurfactantes na adsorção de fármacos

O uso de biossurfactantes na técnica de adsorção tende a ser um processo vantajoso. Os biossurfactantes podem ser introduzidos através do seu uso diretamente na fase líquida, como, também podem ser utilizados na formação de um compósito (SHARMA et al., 2021; KUMAR et al., 2021). A composição química dos biossurfactantes e as suas interações com o adsorvente e o adsorvato, são fatores chave para a sua aplicação na técnica de adsorção. Assim, faz-se necessário entender os mecanismos envolvidos nestes processos, seja com a adição do biossurfactante na formulação do compósito, ou como um auxiliar no meio para aumentar a biodisponibilidade do contaminante. A Tabela 1 sumariza os estudos observados em relação a remoção de fármacos por adsorção utilizando materiais adsorventes com biossurfactantes em sua composição.

Tabela 1: Tipos de adsorventes com biossurfactantes e suas condições operacionais na adsorção de fármacos através de ensaios em fase líquida.

Adsorvente	Fármaco	Condições operacionais			q _{max} (mg/g)	Interações	Referência
		pH	Temperatura (°C)	Concentração (mg/L)			
Nanopartículas magnéticas encapsuladas de quitosana revestidas com ramnolipídios	Paracetamol	5	30	20	96,35 ^a	Adsorção química	Natarajan et al. (2022)
Nanocompósito de hidróxido duplo de camada de ramnolipídio magnético	Ibuprofeno	5	25	80	200,09 ^a	Adsorção física, atração eletrostática, ligação de hidrogênio e troca aniônica	Kheradmand et al. (2021)
Carvão ativado magnético suportado por glicolipídios (CAMG)	Diclofenaco	5	-	10	77,51 ^a	-	Kumar et al. (2021)
Carvão ativado suportado por glicolipídios (CAG)					55,86 ^a	-	
Carvão ativado (CA)					20,87 ^a	-	

Legenda: ^a, Modelo isotérmico de Langmuir.

Os biossurfactantes podem atuar como agente de espaçamento entre camadas do material base e melhorar a estabilidade do material (KHERADMAND et al., 2021). Podem também afetar as cargas superficiais e a hidrofiliicidade/hidrofobicidade, reduzir a tensão superficial e interfacial do adsorvente com o sistema aquoso contendo o contaminante (NATARAJAN et al., 2022). Todas essas vantagens contribuem para uma adsorção bem sucedida, obtendo-se capacidades de adsorção entre 55 e 200 mg/g de acordo com a Tabela 1, envolvendo diferentes interações entre os compósitos com biossurfactantes e os fármacos.

Isso vai ao encontro do estudo de Kumar et al. (2021), que desenvolveram compósitos a base de carvão de resíduos de frutas tropicais (precursor do biocarvão) utilizando biossurfactante e Fe_2O_3 como ativadores. Esses materiais foram capazes de melhorar a porosidade superficial do precursor (CAMG>CAG>CA), conseqüentemente isso aumentou a adsorção do diclofenaco (77,51, 55,86 e 20,87 mg/g, respectivamente). Na ativação, os materiais são impregnados no precursor para reação e despolimerização parcial da hemicelulose e lignina. Isso fornece certa elasticidade e diminui a resistência mecânica, provocando o inchaço da partícula. Em seguida, o processo térmico foi realizado para desidratação e condensação dos componentes. A porosidade foi aumentada pela proteção de algumas ligações cruzadas adicionais induzida pela presença de espécies iônicas metálicas e dos grupos funcionais do biossurfactante (KUMAR et al., 2021; MOLINA-SABIO; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004).

No estudo de Sharma et al. (2021), se buscou compreender os mecanismos de reação envolvidos na síntese de um material através do método sol-gel, usando surfactina produzida por *Bacillus subtilis* e um precursor de sílica (ortossilicato de tetraetila, TEOS). A interação entre o biossurfactante e o TEOS ocorreu na presença de NH_4OH aquoso, H_2O e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, para gerar a molécula complexada de Si–O–surfactina. Após isso, essas moléculas se ligaram umas às outras para gerar uma molécula esférica composta por numerosos complexos à base de Si–O–surfactina. As principais interações com a surfactina foram através da sua parte hidrofílica. Já Augustyn et al. (2021) verificaram, através do potencial zeta, a ocorrência de interações de Van der Waals entre a surfactina e carvão ativado, sendo diretamente afetados pelo pH e pela concentração do biossurfactante.

Desta forma, compreender os sítios ativos disponíveis para interações com as moléculas alvos é necessário, pois também se deve justificar o seu uso pelo aprimoramento em características físicas e químicas para englobar o avanço na ciência dos materiais, além da sustentabilidade dos processos.

Perez-Ameneiro et al. (2015) produziram um compósito lignocelulósico com adição de biossurfactante lipopeptídico natural para o tratamento de efluentes. A presença de biossurfactante melhorou a homogeneização e a qualidade da emulsão na etapa de formulação do compósito, além de resultar em uma esfera mais áspera, arredondada, compacta e melhor emulsificada. Assim, a adsorção de contaminantes pode ser alcançada através da formação de um revestimento de biossurfactante emulsionado em torno dos adsorventes, sendo que os grupos funcionais presentes no adsorvente também podem aumentar a formação de ligações e a capacidade de adsorção (ZHU et al., 2021).

Zhu et al. (2013) desenvolveram um adsorvente de argila (Na-montmorilonita) modificada por lipopeptídeo para a remoção de metal pesado, em que se mostrou eficiente para este fim. Isso foi devido a formação de complexos com os íons metálicos livres na solução através de ligações coordenadas ou ligações iônicas, com os ligantes ricos em O e N do biossurfactante.

Em fase líquida, os biossurfactantes possuem a capacidade de interagir com diferentes substâncias diante de sua natureza anfifílica, podendo atuar de diferentes formas para auxiliar no processo de remoção de fármacos. Estes mecanismos de interação estão, muitas vezes, descritos em estudos relacionados à degradação de fármacos. A Tabela 2 apresenta alguns estudos que abordam a degradação de fármacos por biossurfactantes e microrganismos.

Tabela 2: Tipos de biossurfactantes e condições operacionais na biodegradação de fármacos.

Biossurfactante/microrganismo	Fármaco	Condições operacionais			Remoção (%)	Tempo	Referência
		pH	Temperatura (°C)	Concentração			
Lipopeptídeos produzido por três espécies de <i>Bacillus subtilis</i>	Norfloxacina	-	30	7,5 mg/L	76	26 d	Jałowicki et al. (2017)
Lipopeptídeo produzido por <i>Bacillus licheniformis</i>	Triclosan	-	-	0,356 mg/L de efluente doméstico	100	16 h	Jayalatha e Devatha (2019)
<i>Bacillus clausii</i> com adição de ramnolipídio	Tetraciclina	-	-	10 mg/L	84,60	120 h	Liu et al. (2020)
	Oxitetraclina	-	-		100	96 h	
	Clortetraclina	-	-		100	24 h	
<i>Bacillus clausii</i> com adição de surfactina	Tetraciclina	-	-		83,70	24 h	
	Oxitetraclina	-	-		100	24 h	
	Clortetraclina	-	-		100	72 h	
Co-cultura de <i>B. clausii</i> e <i>B. amyloliquefaciens</i> produtora de surfactina	Tetraciclina	7,12	37		-	-	
	Oxitetraclina				76,60	-	
	Clortetraclina				88,90	-	
Comunidade bacteriana* com di-ramnolipídeo (Di-RL)	Triclosan	-	-	30 µg/g de sedimento	93,87	56 d	Guo et al. (2016)
Comunidade bacteriana* com mono-ramnolipídeo (mono-RL)					49,47		
Comunidade bacteriana* com					76,03		

ramnolípídeo bruto (RL)					
Comunidade bacteriana* com ramnolípídeo bruto (RL)	8 - 9	35	< 90 µg/g de sedimento	89,53	

Legenda: *Microorganismos indígenas em sistemas água-sedimento.

Em fase líquida os biossurfactantes melhoram as interações de superfície entre substâncias polares e não-polares (CAROLIN et al., 2021; SARUBBO et al., 2015). Sabe-se que a parte hidrofóbica dos biossurfactantes se liga a compostos não polares enquanto a parte hidrofílica se liga à água na interface (MALKAPURAM et al., 2021; LI; CHEN, 2009). Através dessas interações, ocorre um aumento na biodisponibilidade do composto orgânico hidrofóbico, tornando possível a sua remoção ou degradação (MALKAPURAM et al., 2021; SARUBBO et al., 2015). Os surfactantes provenientes de microrganismos são geralmente mais eficientes que os surfactantes químicos na redução da tensão superficial das interfaces fluido-fluido (ONAIZI, 2018; SARUBBO et al., 2015). Dessa forma, são agentes de interesse no aumento da biodisponibilidade de contaminantes e, conseqüentemente, na sua remoção (MALKAPURAM et al., 2021; VARJANI; UPASANI, 2017; USMAN et al., 2016).

A mobilização é uma das formas de melhorar a biodisponibilidade de contaminantes. Esse processo ocorre quando a concentração do biossurfactante estiver abaixo da sua CMC (MALKAPURAM et al., 2021; USMAN et al., 2016). Por outro lado, a solubilização ocorre quando a concentração do biossurfactante for maior do que a CMC através da formação de micelas (CAROLIN et al., 2021; USMAN et al., 2016; LI; CHEN, 2009). As extremidades hidrofóbicas do contaminante estão conectadas dentro da micela e a extremidade hidrofílica está conectada com a fase líquida (CAROLIN et al., 2021). Assim, a concentração crescente de biossurfactantes facilita a complexação da micela com contaminantes, melhorando sua solubilização (ZHU et al., 2021).

Alguns biossurfactantes apresentam destaque com relação a capacidade de descontaminação através do aumento da emulsificação de contaminantes em fase líquida (ZHU et al., 2021; ONAIZI, 2018). A emulsificação consiste na dispersão de compostos orgânicos hidrofóbicos na fase aquosa como gotículas minúsculas que podem ser aumentadas pela presença de biossurfactantes na mistura (MALKAPURAM et al., 2021; VARJANI; UPASANI, 2017). Os biossurfactantes de alto peso molecular são considerados emulsificantes mais eficientes, uma vez que se ligam a superfícies e estabilizam dispersões de um líquido em outro (KRELING et al., 2020; VARJANI; UPASANI, 2017; MARKANDE et al., 2013). Assim, a estabilidade de uma dispersão pode ser analisada através da atividade de emulsificação (KRELING et al., 2020).

Sabe-se que diversos fatores podem interferir nos processos de adsorção e de biodegradação, como o pH e a temperatura. O comportamento eletrostático, definido através do pH, se dará através das cargas positivas (H^+) ou negativas (OH^-) presentes nas superfícies do adsorvente e do adsorvato. Esse comportamento pode tornar o processo atrativo ou

repulsivo entre as moléculas. A constante de ionização dos fármacos deve ser considerada, para favorecer o processo adsorptivo. Além disso, os principais métodos de separação e/ou recuperação dos biossurfactantes são realizados através de precipitações devido a alteração do pH (DECESARO et al., 2021; SHARMA et al., 2021; MACHADO et al., 2020; KRELING et al., 2020). Desta forma, a precipitação superficial do complexo contaminante/surfactante pode ser um mecanismo de remoção.

Por outro lado, mudanças de pH na solução podem afetar a morfologia dos biossurfactantes (WU et al., 2015). A exemplo disso, o ramnolipídio altera a sua morfologia de lamelar para vesicular e, posteriormente, para micelas com o aumento do pH (CHAMPION et al., 1995). Esse biossurfactante caracteriza-se como um ácido fraco e com o aumento do pH, a sua parte hidrofílica torna-se mais carregada (ALSHABIB; ONAIZI, 2020; WU et al., 2015), também influenciando no arranjo morfológico do biossurfactante.

A alteração do pH também pode afetar a relação entre o contaminante e o sedimento. Em pHs mais altos, existe mais matéria orgânica dissolvida na fase líquida (GUO et al., 2016; WU et al., 2015). Isso também acaba influenciando na atração que o contaminante pode ter pelo sedimento em função da sua constante de dissociação (K_D), justificando as mudanças de biodisponibilidades dos contaminantes em diferentes valores de pH. Em condições alcalinas, o sedimento torna-se mais hidrofílico e a matéria orgânica dissolvida pode atuar como meio de adsorção (WU et al., 2015).

A temperatura afeta na velocidade de difusão das moléculas de adsorvato e na termodinâmica de adsorção (capacidade de adsorção). Assim, nas Tabelas 1 e 2, as temperaturas observadas variaram de 25 a 37 °C. Somado a isso, a temperatura influencia na quantidade de contaminante que ficará adsorvida (GUO et al., 2016). Esse parâmetro também irá influenciar nas comunidades microbiológicas presentes no meio aquoso, permanecendo no ambiente as mais favoráveis para determinada condição, e afetando na degradação do contaminante através de efeitos diretos na atividade enzimática (PETTERSSON; BÅÅTH, 2003).

Segundo Zhu et al. (2021), a temperatura afeta a organização das micelas, durante o seu processo de formação. Isso está associado ao ponto de Krafft, o qual é definido como a temperatura mínima para que os compostos tensoativos formem micelas (ZHU et al., 2021; VAUTIER-GIONGO; BALES, 2003; HIRATA et al., 1996; KRAFFT, 1899). Além disso, a temperatura pode influenciar no tipo das ligações que podem prevalecer na formação das micelas. As interações hidrofóbicas aumentam de intensidade com o aumento da temperatura (MOHAJERI; NOUDEH, 2012; CHANDLER, 2005), já as interações eletrostáticas são

favorecidas em baixas temperaturas (ZHU et al., 2021) e as ligações de hidrogênio são prejudicadas com o aumento da temperatura (MOHAJERI; NOUDEH, 2012; SHE et al., 2012). Desta forma, a temperatura desempenha um papel importante na formação e estabilização das micelas, e como esta irá interagir com o contaminante.

A formação das micelas promove a dessorção, difusão e dissolução de contaminantes em fase líquida através da descontaminação micelar aprimorada (ZHU et al., 2021), o que facilita a remoção por diferentes processos, como biorremediação, fitorremediação, degradação microbiana, adsorção, precipitação, filtração, entre outros (NATARAJAN et al.; 2022; SONOWAL et al., 2022; DECESARO et al., 2021; LIU et al., 2020; MACHADO et al., 2020). As micelas podem atuar também no transporte de catalisadores, como nanopartículas, para diversos processos de descontaminação (ZHU et al., 2021).

A formação de micelas com diferentes grupos funcionais e cargas em sua superfície destacam-se por terem excelentes propriedades quelantes e adsorventes (ZHU et al., 2021). Com isso, os contaminantes se ligam com a superfície da micela formando uma mistura complexa, essas interações podem ser de diferentes tipos, como iônica e eletrostática (RASTOGI; KUMAR, 2021; ZHU et al., 2021; ZHU et al., 2013). As micelas de biossurfactantes podem se ligar aos contaminantes inorgânicos, formando complexos que podem ser retidos e em seguida removidos (ZHU et al., 2021). A exemplo disso, tem-se a formação de complexos pela interação do metal e do biossurfactante/micelas, esta interação ocorre através da troca iônica dos ligantes negativos presentes na superfície da micela e com os íons metálicos. Esse mecanismo é aumentado quando a atividade da fase de solução dos íons metálicos é reduzida, de acordo com o princípio de Le Chatelier (SRIVASTAVA et al., 2021; RASTOGI; KUMAR, 2020; ATKINS; PAULA, 2006).

As propriedades físico-químicas dos biossurfactantes (por exemplo, tensão superficial e interfacial e seus valores de CMC) e sua formação micelar dependem do seu tipo, sua estrutura (geometria da parte hidrofílica e comprimento da parte hidrofóbica) e grupamentos carregados (ZHU et al., 2021). Consequentemente, influenciam na formação de diferentes conformações e comportamentos das micelas, como seu tamanho, mudança de forma e números de agregados micelares (ZHU et al., 2021; RASTOGI; KUMAR, 2020). Deste modo, a área superficial da micela e a quantidade de sítios de ligações, que facilitam ou determinam as interações com os contaminantes, são diretamente afetados (ZHU et al., 2021; RASTOGI; KUMAR, 2020).

Alshabib e Onaizi (2020) estudaram o efeito do biossurfactante de ramnolípido como aditivo para a remediação enzimática de bisfenol A pela lactase. O ramnolípido se mostrou

eficiente para aumentar a taxa de remoção enzimática, devido ao impedimento do acesso de radicais livres/ produtos poliméricos formados nos sítios ativos da lacase, minimizando a perda da atividade enzimática. Esse efeito foi encontrado em concentrações abaixo do CMC do biossurfactante, na sua forma pré-micelar. Porém, a remoção do bisfenol A diminuiu com o aumento da concentração do ramnolipídio, ainda abaixo do CMC, possivelmente por interações indesejáveis com a enzima e/ou com o contaminante formando agregados com as moléculas do biossurfactante, impedindo a degradação pela lactase.

Os biossurfactantes podem substituir as moléculas de maior energia na interface, diminuindo a energia livre do sistema e, por fim, atuar na redução da tensão superficial e interfacial das duas fases (CAROLIN et al., 2021; ZHU et al., 2021; SARUBBO et al., 2015). Assim, a eficácia de processos de remoção utilizando biossurfactantes pode ser mensurada através da máxima redução da tensão superficial (HAIDAR et al., 2020; VARJANI; UPASANI, 2017).

5. Conclusão e perspectivas futuras

Ainda estão sendo descobertas novas aplicações nobres aos biossurfactantes, as quais estão atreladas a necessidade de produtos e processos mais sustentáveis, para garantir a preservação dos recursos naturais. O uso de biossurfactantes em processos adsorptivos de fármacos em fase líquida é uma temática a ser preenchida nas lacunas do conhecimento. Poucos estudos aplicaram os biocompostos com esse intuito, mas que obtiveram resultados satisfatórios e melhorados com o seu uso, como foi o caso do uso do ramnolipídio e da surfactina. Nesse processo, há diversos fatores significativos envolvidos e os biossurfactantes podem atuar de diferentes formas, como agentes de espaçamento, na redução da tensão superficial e interfacial, mobilização, dispersão, solubilização, emulsificação, quelação e adsorção. Desta forma, o uso de biossurfactantes e somado as variáveis operacionais ainda permanecem desafiadoras.

Assim, através desta revisão sistemática confirma-se que os biossurfactantes apresentam diversas propriedades de interesse no processo de remoção de fármacos em fase líquida. Estes, podem ser inseridos junto ao contaminante ou em formulações de novos materiais adsorventes. As possíveis interações dos biossurfactantes com os fármacos e outros contaminantes, podem estar fortemente relacionados com a formação e morfologia das micelas, e com os grupos funcionais favoráveis para interações químicas, aumentando a biodisponibilidade e, conseqüentemente, a remoção das substâncias alvo. Interações físicas

também auxiliam nesse processo. Além disso, condições operacionais como pH e temperatura devem ser levadas em consideração para se alcançar eficientes remoções de contaminantes emergentes.

O desenvolvimento de compósitos adsorventes com biossurfactantes possibilita o uso em outras áreas, como é o caso do desenvolvimento de sensores, membranas, catalisadores, recuperação de uma molécula alvo, agentes de flotação, liberação e carregamento de fármacos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Código de Financiamento 001), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ - Código do Projeto 140541/2021-7), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Universidade de Passo Fundo (UPF).

Referências

- ABBASI, S.; HAERI, S. A.; NAGHIPOUR, A.; SAJJADIFAR, S. Enrichment of cardiovascular drugs using rhamnolipid bioaggregates after dispersive solid phase extraction based water compatible magnetic molecularly imprinted biopolymers. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 104874, 2020.
- AFZAL, M. Z.; SUN, X-F.; LIU, J.; SONG, C.; WANG, S-G.; JAVED, A. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 560-569, 2018.
- ALSHABIB, M.; ONAIZI, S. A. Enzymatic Remediation of Bisphenol A from Wastewaters: Effects of Biosurfactant, Anionic, Cationic, Nonionic, and Polymeric Additives. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, p. 1-13, 2020.
- AMBAYE, T. G.; VACCARI, M.; PRASAD, S.; RTIMI, S. Preparation, characterization and application of biosurfactant in various industries: a critical review on progress, challenges and perspectives. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, o. 102090, 2021.
- ANDRADE, C. J.; ANDRADE, L. M.; ROCCO, S. A.; SFORÇA, M. L.; PASTORE, G. M.; JAUREGI, P. A novel approach for the production and purification of mannosylerythritol lipids (MEL) by *Pseudozyma tsukubaensis* using cassava wastewater as substrate. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 157-167, 2017.
- ATKINS, P., PAULA, J. Chemical equilibrium. In: **Atkins' Physical Chemistry**, Eighth Edition, New York: W. H. Freeman and Company, p. 200-240, 2006.

AUGUSTYN, A. R.; POTT, R. W. M.; TADIE, M. The interactions of the biosurfactant surfactin in coal flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 627, p. 127122, 2021.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.

AÇIKYILDIZ, M.; GÜRSES, A.; GÜNES, K.; YALVAÇ, D. A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods. **Applied Surface Science**, v. 354, p. 279- 284, 2015.

BHOSALE, S. S.; ROHIWAI, S. S.; CHAUDHARY, L. S.; PAWAR, K. D.; PATIL, P. S.; TIWARI, A. P. Photocatalytic decolorization of methyl violet dye using rhamnolipid biosurfactant modified iron oxide nanoparticles for wastewater treatment. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 4590-4598, 2019.

BONNEFILLE, B.; GOMEZ, E.; COURANT, F.; ESCANDE, A.; FENET, H. Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects. **Marine Pollution Bulletin**, v. 131, p. 496-506, 2018.

CAROLIN F. C.; KUMAR, P. S. I.; NGUEAGNI, P. T. A review on new aspects of lipopeptide biosurfactant: Types, production, properties and its application in the bioremediation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 407, 2021.

CHAMPION, J. T.; GILKEY, J. C.; LAMPARSKI, H.; RETTERER, J.; MILLER, R. M. Electron microscopy of rhamnolipid (biosurfactant) morphology: Effects of pH, cadmium, and octadecane. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 170, p. 569-574, 1995.

CHANDLER, D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. **Nature**, v. 437, p. 640-647, 2005.

CHEN, Q.; LI, Y.; LIU, M.; ZHU, B.; MU, J.; CHEN, Z. Removal of Pb and Hg from marine intertidal sediment by using rhamnolipid biosurfactant produced by a *Pseudomonas aeruginosa* strain. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101456, 2021.

CHRZANOWSKI, L.; OWSIANIAK, M.; SZULC, A.; MARECIK, R.; PIOTROWSKA-CYPLIK, A.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; STANIEWSKI, J.; LISIECKI, P.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T.; HEIPIEPER, H. J. Interactions between rhamnolipid biosurfactants and toxic chlorinated phenols enhance biodegradation of a model hydrocarbon-rich effluent. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, p. 605-611, 2011.

COHEN, R.; OZDEMIR, G.; EXEROWA, D. Free thin liquid films (foam films) from rhamnolipids: type of the film and stability. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 29, p. 197-204, 2003.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. 1^a ed. Flórida: CRC press, 1998.

COOPER, A.; VANCE, S. J.; SMITH, B. O.; KENNEDY, M. W. Frog foams and natural protein surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 534, p. 120-129, 2017.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E.; WILSON, L. D.; MOMRIN-CRINI, N. Adsorption-oriented processes using conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *In*: CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. **Green adsorbents for pollutant removal**. Cham: Springer, 2018, p. 23-71.

CUNHA, S. C.; PENA, A.; FERNANDES, J. O. Mussels as bioindicators of diclofenac contamination in coastal environments. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 354-360, 2017.

DECESARO, A.; MACHADO, T. S.; CAPPELLARO, A. C.; REMPEL, A.; MARGARITES, A. C.; REINEHR, C. O.; EBERLIN, M. N.; ZAMPIERI, D.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Biosurfactants production using permeate from whey ultrafiltration and bioproduct recovery by membrane separation process. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 23, p. 539-551, 2020.

DECESARO, A.; REMPEL, A.; MACHADO, T. S.; CAPPELLARO, A. C.; MACHADO, B. S.; CECHIN, I.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Bacterial biosurfactant increases ex situ biodiesel bioremediation in clayey soil. **Biodegradation**, v. 32, p. 389-401, 2021.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J. S.; CADAVAL Jr, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. *In*: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, 2017.

DRAKONTIS, C. E.; AMIN, S. Biosurfactants: Formulations, properties, and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 48, p. 77-90, 2020.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331-337, 1947.

ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. **Russian Chemical Bulletin**, v. 11, p. 191-197, 1962.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 57, p. 385-471, 1906.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of

adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GUDIÑA, E. J.; RANGARAJAN, V.; SEN, R.; RODRIGUES, L. R. Potential therapeutic applications of biosurfactants. **Trends in Pharmacological Sciences**, v. 34, p. 667-675, 2013.

GUO, Q.; YAN, J.; WEN, J.; HU, Y.; CHEN, Y.; WU, W. Rhamnolipid-enhanced aerobic biodegradation of triclosan (TCS) by indigenous microorganisms in water-sediment systems. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1304-1311, 2016.

Haidar, C. N.; PEREIRA, M. M.; LIMA, Á. S.; NERLI, B. B.; MALPIEDI, L. P. Biosurfactants produced by *Pseudomonas syringae* pv *tabaci*: A versatile mixture with interesting emulsifying properties. **Process Biochemistry**, v. 97, p. 121-129, 2020.

HILL, T. L. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 14, p. 263-267, 1946.

HIRATA, H.; OHIRA, A.; IIMURA, N. Measurements of the Krafft Point of Surfactant Molecular Complexes: Insights into the Intricacies of "Solubilization". **Langmuir**, v. 12, p. 6044-6052, 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HUBER, C.; PREIS, M.; HARVEY, P. J.; GROSSE, S.; LETZEL, T.; SCHRÖDER, P. Emerging pollutants and plants - Metabolic activation of diclofenac by peroxidases. **Chemosphere**, v. 146, p. 435-441, 2016.

HUMELNICU, I.; BAICEANU, A.; IGNAT, M.E.; DULMAN, V. The removal of Basic Blue 41 textile dye from aqueous solution by adsorption onto natural zeolitic tuff: Kinetics and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 274-287, 2017.

JALOWIECKI, Ł.; ZUR, J.; PŁAZA, G. A. Norfloxacin degradation by *Bacillus subtilis* strains able to produce biosurfactants on a bioreactor scale. **E3S Web of Conferences**, v. 17, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171700033>

JAYALATHA, N. A.; DEVATHA, C. P. Degradation of Triclosan from Domestic Wastewater by Biosurfactant Produced from *Bacillus licheniformis*. **Molecular Biotechnology**, v. 61, p. 674-680, 2019.

KASKATEPE, B.; YILDIZ, S. Rhamnolipid biosurfactants produced by *Pseudomonas Species*. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 59, p. e16160786, 2016.

KHERADMAND, A.; GHIASINEJAD, H.; JAVANSHIR, S.; KHADIR, A.; JAMSHIDI, E. Efficient removal of Ibuprofen via novel core – shell magnetic bio-surfactant rhamnolipid – layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106158, 2021.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. **Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 895-904, 1986.

KRAFFT, F. Ueber die Krystallisationsbedingungen colloïdaler Salzlösungen. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 32, p. 1596-1608, 1899.

KRELING, N. E.; ZAPAROLI, M.; MARGARITES, A. C.; FRIEDRICH, M. T.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Extracellular biosurfactants from yeast and soil–biodiesel interactions during bioremediation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 395-408, 2020.

KUMAR, P. S. M.; GANESAN, S.; AL-MUHTASEB, A. H.; AL-HA, L., ELANCHEZIYAN, M.; SHOBANA, S.; KUMAR, G. Tropical fruit waste-derived mesoporous rock-like Fe₂O₃/C composite fabricated with amphiphilic surfactant-templating approach showing massive potential for high-tech applications. **International Journal of Energy Research**, v. 45, p. 17417–17430, 2021.

LAGERGREEN, S. Zur Theorie der sogenannten Gelöster de adsorption Stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 2, p. 174-175, 1907.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p.1361-1403, 1918.

LEBRÓN-PALER, A.; PEMBERTON, J. E.; BECKER, B. A.; OTTO, W. H.; LARIVE, C. K.; MAIER, R. M. Determination of the acid dissociation constant of the biosurfactant monorhamnolipid in aqueous solution by potentiometric and spectroscopic methods. **Analytical Chemistry**, v. 78, p. 7649-4658, 2006.

LI, J. L.; CHEN, B. H. Surfactant-mediated Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Materials**, v. 2, p. 76-94, 2009.

LI, Y.; BI, H-Y.; LI, H.; JIN, Y-S. Adsorption of Cu (II) on rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite. **Clays and Clay Minerals**, v. 64, p. 560-570, 2016.

LIU, C-X.; XU, Q-M.; YU, S-C.; CHENG, J-S.; YUAN, Y-J. Bio-removal of tetracycline antibiotics under the consortium with probiotics *Bacillus clausii* T and *Bacillus amyloliquefaciens* producing biosurfactants. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136329, 2020.

LIU, Y. ; XU, H.; YANG, S-F.; TAY, J-H. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102, p. 233-239, 2003.

MACCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5^a ed. Nova York: McGraw-hill, 1993.

MACHADO, T. S.; DECESARO, A.; CAPPELLARO, A. C.; MACHADO, B. S.; REGINATO, K. V. S.; REINEHR, C. O.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Effects of homemade biosurfactant from *Bacillus methylotrophicus* on bioremediation efficiency of a clay soil contaminated with diesel oil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 201, p. 110798, 2020.

MACHADO, T. S.; CRESTANI, L.; MARCHEZI, G.; MELARA, F.; MELLO, J. R.; DOTTO, G. L.; PICCIN, J. S. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118868, 2022.

MALKAPURAM, S. T.; SHARMA, V.; GUMFEKAR, S. P.; SONAWANE, S.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G.; SEEPANA, M. M. A review on recent advances in the application of biosurfactants in wastewater treatment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 48, p. 101576, 2021.

MARKANDE, A. R.; ACHARYA, S. R.; NERURKAR, A. S. Physicochemical characterization of a thermostable glycoprotein bioemulsifier from *Solibacillus silvestris* AM1. **Process Biochemistry**, v. 48, p. 1800-1808, 2013.

MARKANDE, A. R.; PATEL, D.; VARJANI, S. A review on biosurfactants: properties, applications and current developments. **Bioresource Technology**, v. 330, p. 124963, 2021.

MELARA, F.; MACHADO, T. S.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; PICCIN, J. S. Synergistic effect of the activated carbon addition from leather wastes in chitosan/alginate-based composites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 48666-48680, 2021.

MISHRA, S.; LINZ, Z.; PANG, S.; ZHANG, Y.; BHATT, P.; CHEN, S. Biosurfactant is a powerful tool for the bioremediation of heavy metals from contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126253, 2021.

MOHAJERI, E.; NOUDEH, G. D. Effect of Temperature on the Critical Micelle Concentration and Micellization Thermodynamic of Nonionic Surfactants: Polyoxyethylene Sorbitan Fatty Acid Esters. **E-journal of Chemistry**, v. 9, p. 2268-2274, 2012.

NAJAFI A. R.; RAHIMPOUR M. R.; JAHANMIRI, A. H.; ROOSTAAZAD, R.; ARABIAN, D.; GHOBADI, Z. Enhancing biosurfactant production from an indigenous strain of *Bacillus mycoides* by optimizing the growth conditions using a response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 188-194, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: **Imprensa Universitária**, p. 256, 2014.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção : Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NATARAJAN, R.; KUMAR, M. A.; VAIDYANATHAN, V. K. Synthesis and characterization of rhamnolipid based chitosan magnetic nanosorbents for the removal of acetaminophen from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 288, p. 132532, 2022.

NEWCOMBE, G.; HAYES, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 74, p. 275-286, 1993.

NGUYEN, T. T.; SABATINI, D. A. Characterization and emulsification properties of rhamnolipid and sophorolipid biosurfactants and their applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 1232-1244, 2011.

NOGUERA-OVIEDO, K.; AGA, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

ONAIZI, S. A. Dynamic surface tension and adsorption mechanism of surfactin biosurfactant at the air–water interface. **European Biophysics Journal**, v. 47, p. 631-640, 2018.

PAL, P.; PAL, A. Treatment of real wastewater: Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 1092-1100, 2019.

PATEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN, C. U.; JR.; MOHAN, D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chemical Reviews**, v. 119, p. 3510-3673, 2019.

PATOWARY, R.; PATOWARY, K.; KALITA, M. C.; DEKA, S.; BORAH, J. M.; JOSHI, S. J.; ZHANG, M.; PENG, W.; SHARMA, G.; RINKLEBE, J.; SARMA, H. Biodegradation of hazardous naphthalene and cleaner production of rhamnolipids - green approaches of pollution mitigation. **Environmental Research**, v. 209, p. 112875, 2022.

PEREZ-AMENEIRO, M.; VECINO, X.; CRUZ, J. M.; MOLDES, A. B. Wastewater treatment enhancement by applying a lipopeptidebiosurfactant to a lignocellulosic biocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 131, p. 186-196, 2015.

PETTERSSON, M.; BÅÅTH, E. Temperature-dependent changes in the soil bacterial community in limed and unlimed soil. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 45, p. 13-21, 2003.

PICCIN, J. S.; CADAVAL Jr, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, 2017.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. **Journal of Food Engineering**, v.95, p.16-20, 2009.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-Science A**, v. 10, p. 716-724, 2009.

RASTOGI, S.; KUMAR, R. Remediation of heavy metals using non-conventional adsorbents and biosurfactant-producing bacteria. **Environmental Degradation: Causes and Remediation Strategies**, p. 133–153, 2020.

RASTOGI, S.; KUMAR, R. Statistical optimization of biosurfactant production using waste biomaterial and biosorption of Pb²⁺ under concomitant submerged fermentation. **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113158, 2021.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P-L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124413, 2021.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024, 1959.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARUBBO, L. A.; ROCHA JR R. B.; LUNA, J. M.; RUFINO, R. D.; SANTOS, V. A.; BANAT, I. M. Some aspects of heavy metals contamination remediation and role of biosurfactants. **Chemistry and Ecology**, v. 31, p. 707-723, 2015.

SARUBBO, L. A.; SILVA, M. G. C.; DURVAL, I. J. B.; BEZERRA K. G. O.; RIBEIRO, B. G.; SILVA, I. A.; TWIGG, M. S.; BANAT, I. M. Biosurfactants: production, properties, applications, trends and general perspectives. **Biochemical Engineering Journal**, v. 181, p. 108377, 2022.

SCHMIDT, V. K. O.; CARVALHO, J. S.; OLIVEIRA, D.; ANDRADE, C. J. Biosurfactant inducers for enhanced production of surfactin and rhamnolipids: an overview. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 37, p. 1-15, 2021.

SHARMA, R. K.; WANG, S-C.; MAITY, J. P.; BANERJEE, P.; DEY, G.; HUANG, Y-H.; BUNDSCHUH, J.; HSIAO, P-G.; CHEN, T-H., CHEN, C-Y. A novel BMSN (biologically synthesized mesoporous silica nanoparticles) material: synthesis using a bacteria-mediated biosurfactant and characterization. **RSC Advances**, v. 11, p. 32906-32916, 2021.

SHE, A-Q.; GANG, H-Z.; MU, B-Z. Temperature Influence on the Structure and Interfacial Properties of Surfactin Micelle: A Molecular Dynamics Simulation Study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, p. 12735-12743, 2012.

SHIN, K-H.; KIM, K-W.; KIM, J-Y.; LEE, K-E.; HAN, S-S. Rhamnolipid morphology and phenanthrene solubility at different pH values. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, p. 509-514, 2008.

SILVA, V. N.; DILARRI, G.; LOVAGLIO R. B.; GONÇALVES, R. B.; MONTAGNOLLI, R. N.; CONTIERRO, J. Rhamnolipid from *Pseudomonas aeruginosa* can improve the removal of Direct Orange 2GL in textile dye industry effluents. **Journal of molecular liquids**, v. 321, p. 114753, 2021.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.

SONOWAL, S., JOSHI, S. J., BORAH, S. N., ISLAM, N. F., PANDIT, S., PRASAD, R., SARMA, H. Biosurfactant-assisted phytoremediation of potentially toxic elements in soil: Green technology for meeting the United Nations Sustainable Development Goals. **Pedosphere**, v. 32, n. 1, p. 198-210, 2022.

SOPHIA, C. A.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

SRIVASTAVA, S.; MONDAL, M. K.; AGRAWAL, S. B. Biosurfactants for Heavy Metal Remediation and Bioeconomics. **Biosurfactants for a Sustainable Future**, p. 79–98, 2021.

TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. **Zhurnal Fiziche- skoi Khimii**, v. 15, p. 296-332, 1941.

USMAN, M. M.; DADRASNIA, A.; LIM, K. T.; MAHMUD, A. F.; ISMAIL, S. Application of biosurfactants in environmental biotechnology; remediation of oil and heavy metal. **Bioengineering**, v. 3, p. 289-304, 2016.

VAN HAMME, J. D.; SINGH, A.; WARD, O. P. Physiological aspects: part 1 in a series of papers devoted to surfactants in microbiology and biotechnology. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 604-620, 2006.

VANCE, S. J.; MCDONALD, R. E.; COOPER, A.; SMITH, B. O.; KENNEDY, M. W. The structure of latherin, a surfactant allergen protein from horse sweat and saliva. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 10, p. 20130453, 2013.

VARJANI, S. J.; UPASANI, V. N. Critical review on biosurfactant analysis, purification and characterization using rhamnolipid as a model biosurfactant. **Bioresource technology**, v. 232, p. 389-397, 2017.

VAUTIER-GIONGO, C.; BALES, B. L. Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 5398-5403, 2003.

VINSON, P. K.; TALMON, Y.; WALTER, A. Vesicle-micelle transition of phosphatidylcholine and octyl glucoside elucidated by cryo-transmission electron microscopy. **The Biophysical Journal**, v. 56, p. 669-681, 1989.

WANG, S.; LIU, Y.; LÜ, Q. Facile preparation of biosurfactant-functionalized Ti₂CTX MXene nanosheets with an enhanced adsorption performance for Pb(II) ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 111810, 2020.

WU, W.; HU, Y.; GUO, Q.; YAN, J.; CHEN, Y.; CHENG, J. Sorption/desorption behavior of triclosan in sediment–water–rhamnolipid systems: Effects of pH, ionic strength, and DOM. **Journal of Hazardous Materials**, v. 297, p. 59-65, 2015.

YAGUB, M.T.; SEM. T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p.172-184, 2014.

ZHU, Z.; GAO, C.; WU, Y.; SUN, L.; HUANG, X.; RAN, W.; SHEN, Q. Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 378–386, 2013.

ZHU, Z.; ZHANG, B.; CAI, Q.; CAO, Y.; LING, J.; LEE, K.; CHEN, B. A critical review on the environmental application of lipopeptide micelles. **Bioresource Technology**, v. 339, p. 125602, 2021.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2010.

4 CAPÍTULO IV: Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium*

Abstract

Composite materials are effective adsorbents for the removal of various types of contaminants, such as pharmaceutical products. However, they require improvement to achieve a good adsorption capacity. This study presents the development of a promising adsorbent: silica/chitosan modified with different proportions of glutaraldehyde, which involves the D-glucosamine units from chitosan. The developed materials were evaluated for their ability to remove diclofenac sodium. The adsorption data showed that the diclofenac adsorption efficiency increased with increasing degree of glutaraldehyde crosslinking. The equilibrium and kinetic data were well fit by the Liu and Elovich models, respectively, and the maximum adsorption capacity was 237.8 mg/g. Therefore, it can be assumed that the process is predominantly chemical and exothermic, with a high affinity between the adsorbents and diclofenac sodium. The adsorption mechanisms were investigated to better understand the interactions, and the predominance of covalent bonds with the self-polymerized glutaraldehyde was verified.

Keywords

Emerging contaminant; Pharmaceutical product; Crosslinking; Self-polymerization; Adsorption isotherms; Adsorption kinetics.

*Thaís Strieder Machado, Larissa Crestani, Giovana Marchezi, Flávia Melara, Jonatan Rafael de Mello, Guilherme Luiz Dotto, Jeferson Steffanello Piccin.

5 CAPÍTULO V: Adsorção de amoxicilina por um compósito de quitosana/sol-gel reticulado com glutaraldeído*

Resumo

A presença de amoxicilina (AMX) em recursos hídricos pode causar danos ao meio ambiente e à saúde humana, sendo necessária a sua eficaz remoção. A adsorção é uma técnica promissora para a remoção de AMX presente em águas. O desenvolvimento de compósitos adsorventes é uma lacuna no conhecimento quando se trata da remoção de fármacos por adsorção. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de AMX em solução aquosa por um compósito adsorvente desenvolvido através da técnica sol-gel, baseado em quitosana reticulada com glutaraldeído. A capacidade de adsorção do compósito foi avaliada através de isotermas de adsorção, sendo observado um valor de 97,4 mg/g predito pelo modelo de Langmuir. A natureza de adsorção foi caracterizada como química e endotérmica. As cinéticas de adsorção foram descritas pelo modelo de pseudo-segunda-ordem, sendo caracterizada por adsorção superficial e nos intermediários da partícula. O adsorvente apresentou um promissor ciclo de vida, sendo regenerado por até 10 ciclos usando NaOH 0,01 mol/L. Quando aplicado no tratamento do efluente hospitalar simulado, alcançou-se remoção global de 56,48%, além de remover DQO, fósforo, turbidez e cor. Esse estudo contribui para o alcance dos ODS 6 e 14.

Palavras-chave

Contaminante emergente, antibiótico, isoterma, cinética, termodinâmica, ciclo de vida, efluente hospitalar.

* Thaís Strieder Machado, Larissa Crestani, Giovana Marchezi, Flávia Melara, Bruna Strieder Machado, Jeferson Steffanello Piccin.

Será submetido para uma revista científica.

1. Introdução

Os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) foram definidos pela Organização das Nações Unidas (ONU) através de metas a serem alcançadas até 2030, a partir dos pilares da economia, sociedade e meio ambiente, com o intuito de atingir a sustentabilidade da humanidade (Bontempi et al. 2021; Halkos e Gkampoura 2021). Entre esses objetivos, os ODS 6 e 14 estão intimamente relacionados aos recursos hídricos, água potável e efluentes. O ODS 6 aborda a água potável e o saneamento básico, que visa assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos (UN 2021). Já o ODS 14 refere-se à vida na água, para promover o uso sustentável dos oceanos, mares e recursos marinhos visando o desenvolvimento sustentável (UN 2021).

Em 2020, cerca de 2 bilhões de pessoas sofriam com a falta de água potável tratada de forma segura (UN 2021). Assim, comunidades pelo mundo dependem de fontes de água contaminadas ou com a presença de substâncias que causam danos à saúde humana (Bontempi et al. 2021). A exemplo dessas substâncias, pode-se citar os contaminantes emergentes, tais como defensivos agrícolas, corantes, metais tóxicos e fármacos (Feltracco et al. 2021; Upadhyay et al. 2021; Usman et al. 2021; Ahmed et al. 2020; Bakshi et al. 2020; Pereira et al. 2020). Uma parte desses contaminantes podem ser difundidos em águas superficiais e subterrâneas, devido à sua estabilidade e hidrofobicidade, podendo persistir também nas estações de tratamento de efluentes (Bontempi et al. 2021). A exemplo disso, tem-se os antibióticos que chegam até os recursos hídricos por meio do lançamento de efluentes domésticos, de indústrias farmacêuticas, de clínicas e hospitais sem o tratamento adequado (Pandey et al. 2021; Aus der Beek et al. 2016).

A AMX é um dos antibióticos mais usados no mundo (Klein et al. 2021), tanto na medicina humana como na veterinária. Esse fármaco é um antibiótico β -lactâmico de amplo espectro que pertence à classe das penicilinas, atuando como bactericida de bactérias gram-negativas e gram-positivas (Matozzo et al. 2016). Em 2018, a União Europeia incluiu a AMX na lista de substâncias em vigilância para monitorização no ecossistema aquático, com limite máximo de detecção de 78 ng/L (Commission Implementing Decision (EU) 2018/840).

A AMX, mesmo em concentrações reduzidas, tem potencial de causar impactos ambientais, como observado por Matozzo et al. (2016), que avaliaram o efeito da AMX em molusco amêijoia *Ruditapes philippinarum* e mexilhão *Mytilus galloprovincialis*, expondo-os a concentrações de 100, 200 e 400 $\mu\text{g/L}$ por 1, 3 e 7 dias. Os autores observaram diminuição do pH da hemolinfa dos organismos avaliados, podendo causar acidose extracelular, afetando

respostas fisiológicas. González-González et al. (2021) avaliaram o efeito da AMX sobre zebra fish (*Danio rerio*), que em concentrações iguais ou superiores a 14,192 µg/L há um aumento de embriões mal formados ou mortos. Além disso, a presença de antibióticos no ecossistema pode causar problemas como as bactérias superresistentes.

Dessa forma, o tratamento eficaz de águas e efluentes contendo fármacos, especialmente os antibióticos, é fundamental para garantir a vida do ecossistema aquático e para a segurança da água consumida pelas comunidades. De acordo com Rivera-Utrilla et al. (2013) e Homem e Santos (2011) os métodos convencionais de tratamento de efluentes não são capazes de remover de forma adequada os fármacos, permanecendo concentrações na faixa de micro e/ou nanogramas, que ainda possuem potencial de persistir no meio ambiente, causando impactos como os anteriormente relatados. Assim, métodos avançados de tratamento de efluentes como a adsorção podem ser eficazes para evitar a contaminação dos recursos hídricos por este tipo de contaminante. Isso contribui para assegurar a melhoria na qualidade da água e promovendo a proteção de ecossistemas aquáticos (Halkos e Gkampoura 2021), na qual são metas que estão diretamente relacionadas ao ODS 6.

A adsorção consiste na transferência de massa de um meio líquido ou gasoso para um sólido adsorvente, no qual fica retido na superfície do adsorvente por meio de interações físicas ou químicas (Bonilla-Petriciolet et al. 2019). Uma lacuna do conhecimento na área de adsorção é o desenvolvimento de novos materiais com a capacidade de remover fármacos, sendo um campo explorado por diversas pesquisas (Machado et al. 2022; Pandey et al. 2021; Riguetto et al. 2021; Yaqubi et al. 2021; Imanipoor et al. 2020; Zbair et al. 2019; Danalioğlu et al. 2017).

A quitosana é um dos materiais que tem se destacado na remoção de corantes (Melara et al. 2021), pesticidas (Cocenza et al. 2012) e fármacos (Machado et al. 2022). Dessa forma, a quitosana também pode ser relacionada ao ODS 6, uma vez que pode ser utilizada como adsorvente não convencional (Vallejo-Domínguez et al. 2021; Crini e Badot 2008). A quitosana é um biopolímero que pode ser obtido da desacetilação alcalina da quitina presente em exoesqueletos de crustáceos e na parede celular de microrganismos (Vallejo-Domínguez et al. 2021; Ahmed et al. 2020; Bakshi et al. 2020; Weska et al. 2007; Kumar 2000). A maior fonte de matéria prima para a produção de quitosana são os resíduos da indústria pesqueira de crustáceos (Crini e Badot 2008). O aproveitamento deste resíduo proporciona a preservação de ecossistemas aquáticos, o desenvolvimento de pessoas que trabalham com a pesca e extinguir com a pesca não regulamentada, enquadrando-se nas metas do ODS 14.

Apesar de bons resultados em sistemas em batelada, a quitosana na sua forma natural não possibilita o uso em sistemas contínuos de adsorção, devido à solubilização em meio ácido e pelo arraste com o fluxo de efluente (Kasiri 2019). Além disso, a quitosana apresenta impedimento estérico, que ocorre devido à sobreposição de nuvens eletrônicas nos sítios ativos, que faz com que ocorra menor disponibilidade destes para o processo de adsorção (Dotto et al. 2015). Portanto, modificações na quitosana podem superar as características indesejáveis desse adsorvente. Uma das possíveis modificações é a formação de compósitos adsorventes, a partir da associação do biopolímero com polímeros inorgânicos, com o objetivo de aumentar a área superficial, resistência mecânica e térmica, mantendo as características favoráveis à adsorção do polímero orgânico (Kołodzyńska et al. 2017).

Ademais, a quitosana e o desenvolvimento de compósitos adsorventes estão diretamente associados com o desenvolvimento de novas tecnologias e inovações, sendo que estudos apontam para técnicas de obtenção mais sustentáveis, apresentando maior rendimento e aplicações com maior eficiência e menor custo (Bontempi et al. 2021; Vallejo-Domínguez et al. 2021). Isso também contribui para o alcance do ODS 9, que prevê a industrialização, inovação e infraestrutura de maneira mais sustentável (Halkos e Gkampoura 2021).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar um compósito adsorvente a partir de quitosana, sílica e glutaraldeído para a remoção de fármaco da água. Para isso, a AMX foi utilizada como fármaco modelo. Ensaios de adsorção foram realizados para avaliar o desempenho da adsorção da AMX, tais como isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos, para verificar os mecanismos de adsorção envolvidos e a possibilidade de regenerar o compósito adsorvente. Além disso, foi elaborado um efluente hospitalar simulado para verificar a eficiência do compósito em situações reais.

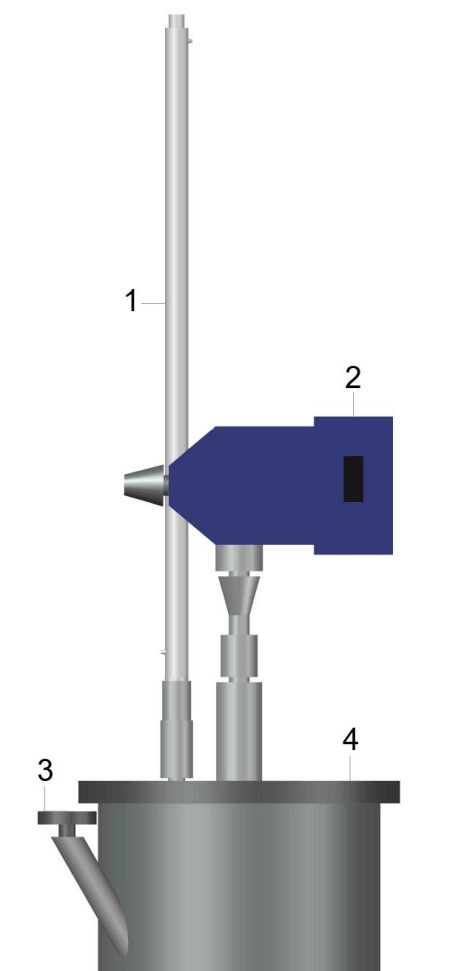
2. Materiais e métodos

2.1 Produção de quitosana

A quitosana utilizada no estudo foi obtida a partir de cascas de camarão de acordo com método descrito por Weska et al. (2007) e otimizado por Moura et al. (2015). Para isso, as cascas de camarão foram submetidas às etapas de desmineralização, desproteinização, desodorização e secagem, obtendo-se a quitina. Esta então foi seca e desacetilada. A desacetilação termoquímica foi realizada utilizando NaOH 45% (m/v) sob a temperatura de ebulição por 4 h, agitação de 60 rpm em um reator com refluxo total aberto (confeccção

própria, em inox, diâmetro de 22 cm e capacidade útil de 6 L, representado na Figura 1). A quitosana obtida nesta etapa foi purificada através de solubilização em ácido acético 2% seguida de precipitação em pH básico e liofilizada. A quitosana obtida apresentou 85% de grau de desacetilação por titulação potenciométrica, de acordo com método descrito por Jiang et al. (2003) e Tan et al. (1998).

Figura 1: Representação esquemática do reator com refluxo total aberto utilizado para a desacetilação termoquímica da quitina.



Legenda:
1 - Condensador
2 - Agitador mecânico
3 - Termômetro
4 - Reator em inox

2.2 Síntese do adsorvente

A síntese do xerogel, denominado composto Si/Chi-Glu, foi realizada conforme Machado et al. (2022), na razão estequiométrica de 1 monômero de quitosana (D-

glucosamina) para 8 moléculas de glutaraldeído. Assim, no desenvolvimento do material foram realizadas as etapas de pré-hidrólise, dissolução da quitosana, hidrólise, policondensação, envelhecimento e lavagem do compósito.

A pré-hidrólise foi realizada com 10 mL do precursor de sílica TEOS (Tetraethyl Orthosilicate, Sigma Aldrich, grau analítico), que foi misturado a uma solução contendo 12 mL de álcool etílico (Química Moderna, grau analítico) e 1 mL de solução HCl 0,05 mol/L, e mantidos sob agitação de 150 rpm por 2 h à 35 °C (Tecnal, TE-421). Ao mesmo tempo, foi realizada a dissolução da quitosana, em 100 mL de ácido acético 2% (w/v) e 1% de quitosana (w/v) e mantidas sob agitação constante (Fisatom, 752A). Posteriormente, foi realizada a etapa de hidrólise, que consistiu na mistura dessas duas soluções à temperatura ambiente e mantidas sob agitação de 100 rpm por 1 h (Fisatom, 711S). Após esse período, foi adicionado à solução 15,36 mL de glutaraldeído (Dinâmica, 25% w/v) e mantidos sob constante agitação mecânica por 1 hora (Fisatom, 711S).

A policondensação foi realizada a partir da mistura obtida na etapa anterior, em que esta foi adicionada lentamente a uma solução contendo 12,21 mL de hidróxido de amônio (Neon, grau analítico) e 73,20 mL de álcool etílico (Química Moderna, grau analítico) e mantidas em agitação mecânica de 70 rpm por 5 min (Fisatom, 711S). Esses volumes compreendem uma razão volumétrica de 1:5 (para 10 mL de TEOS na solução de pré-hidrólise). O material resultante foi envelhecido a 35 °C (DeLeo, DL-SED). Durante a etapa de envelhecimento, após as primeiras 24 h o excesso de solução foi removido do sistema para acelerar a secagem. A completa secagem ocorreu em aproximadamente 5 dias. Após esse período, o material resultante foi lavado em um extrator Soxhlet (Tecnal, Sebelin TE-188) com acetona (Química Moderna, grau analítico) por 2 h. Posteriormente, foi mantido em dessecador à vácuo em temperatura ambiente até completa evaporação do solvente (em torno de 2 ou 3 dias).

2.3 Adsorção da AMX

O compósito adsorvente foi avaliado frente a adsorção de amoxicilina trihidratada em soluções aquosas (AMX, Fagron, $C_{16}H_{19}N_3O_5S \cdot 3H_2O$, massa molecular 419,4525 g/mol, teor mínimo de 97%, grau farmacêutico), no pH da solução do fármaco ($5,30 \pm 0,15$). A concentração da AMX foi determinada por espectrofotometria em 228,5 nm (Tecnal, UV-5100) através de curva de calibração na região de 0 a 50 mg/L (Absorbância= $0.0251 \cdot [AMX] + 0.0067$, $R^2 > 0.9999$). Todos os experimentos foram realizados

em duplicatas e eventuais interferências do adsorvente nas medidas espectrofotométricas foram consideradas por meio de experimentos controle (sem a adição de AMX).

As curvas de equilíbrio foram obtidas variando a concentração de AMX, entre 50 e 400 mg/L. Em 50 mL de solução de AMX foram adicionados 0,05 g de material adsorvente, que foram mantidos sob agitação de 100 rpm (Tecnal, TE-421), nas temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C. O equilíbrio foi obtido em aproximadamente 14 h, quando observou-se coeficiente de variação da média de concentração inferior a 5% em três medidas consecutivas em um intervalo de 2 h. A capacidade de adsorção no equilíbrio foi determinada de acordo com a Equação 1.

$$q_e = \left(\frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{m} \right) V \quad (1)$$

sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_{inicial} a concentração inicial do contaminante (mg/L), C_{final} a concentração de equilíbrio do contaminante (mg/L), m a massa de adsorvente em base seca (g) e V o volume da fase líquida (L).

Para os ensaios cinéticos de adsorção, em 250 mL de solução de AMX com concentração de 200 mg/L foram adicionados 0,25 g de adsorvente, mantidos sob agitação de 100 rpm (Tecnal, TE-421). A concentração do fármaco foi verificada retirando alíquotas periódicas por um período de 240 minutos. As cinéticas de adsorção foram avaliadas em 15, 25, 35 e 45 °C.

2.4 Dessorção e reuso

A regeneração e o reuso do material adsorvente compósito Si/Chi-Glu foram avaliadas a partir de 10 ciclos contínuos de adsorção e dessorção. A etapa de adsorção foi realizada com 0,02 g de adsorvente em 20 mL de solução de AMX a 200 mg/L, pH natural da solução, com agitação constante de 100 rpm por 1 h à 25 °C. Após esse período, todo o sobrenadante foi retirado e realizada a leitura em espectrofotômetro. Com o adsorvente resultante, foi realizada a etapa de dessorção para cada eluente. O processo de dessorção constituiu na adição de 5 mL da solução eluente (NaOH 0,01 mol/L ou NaCl 1%), com agitação constante de 100 rpm por 30 min à 25 °C. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado e o adsorvente lavado duas vezes com 5 mL de água destilada cada, com centrifugação por 3 min. O sobrenadante e as amostras

das lavagens foram homogeneizadas e realizada a leitura em espectrofotômetro. A capacidade de adsorção por ciclo foi calculada de acordo com a Equação 1.

2.5 Efluente hospitalar simulado

O compósito adsorvente Si/Chi-Glu foi avaliado no tratamento de um efluente hospitalar simulado para verificar o seu potencial em situações reais. Para isso, foi coletada uma amostra de água de um recurso hídrico, localizado na cidade de Passo Fundo, Rio Grande do Sul, Brasil (coordenadas geográficas -28.2535842°S e -52.3957958°O) e mantida refrigerada a 4 °C até seu posterior uso. Nessa amostragem foram adicionados fármacos em concentrações tipicamente encontradas em estudos que avaliaram esse tipo de efluente, apresentados na Tabela 1.

O ensaio foi conduzido em uma coluna de leito fixo embutida em aço inoxidável, com diâmetro interno de 2,5 cm e comprimento de 30 cm, acoplada a uma bomba de infusão (B. Braun, Infusomat). O comprimento do leito utilizado foi de aproximadamente 10 cm. O efluente hospitalar simulado passou de forma ascendente através do leito adsorvente a 400 mL/h. O ensaio foi conduzido à temperatura ambiente (25 °C). Com isso, alíquotas do efluente hospitalar simulado bruto e tratado foram monitoradas por varreduras espectrofotométricas na região entre 200 a 800 nm (Eppendorf, BioSpectrometer kinetic). Além disso, foi preparada uma solução aquosa com os fármacos para verificar a sua influência sobre as varreduras espectrofotométricas. A remoção global do tratamento aplicado pode ser verificada pela diferença do somatório das áreas obtidas nas bandas de absorção. O efluente hospitalar simulado bruto e tratado foram caracterizados através de análises físicas e químicas, sendo demanda química de oxigênio (DQO, método 5220 D), fósforo total (método 4500P E), nitrogênio total de Kjeldahl (método 4500Norg B), turbidez (método 2130 B), cor (método 2120 B) e pH (método 4500H⁺ B), de acordo com APHA (2017). Para a caracterização, as amostras não foram diluídas e não houve pré-tratamentos.

Tabela 1: Compostos fármacos e suas concentrações para a elaboração do efluente hospitalar simulado.

Fármaco	Faixas encontradas nos estudos (µg/L)	Concentração utilizada no efluente sintético (µg/L)	Marca do composto fármaco utilizado
Ácido acetilsalicílico	0 – 6,29 ^a	5	Bayer
Amoxicilina	2,5 – 78000 ^{b,c}	1000	Eurofarma
Cafeína	0,0046 – 93 ^{a,d,e,f,g,h,i,j}	75	Valdequímica
Cloridrato de bupropiona	0,002 – 0,22 ^{d,e}	0,2	Eurofarma
Cloridrato de ciprofloxacino	0,35 – 24 ^{c,g,k,l,m,n}	15	EMS
Cloridrato de propranolol	0,03 – 0,6 ^{m,o}	0,5	Neo Química
Cloridrato de tetraciclina	0,026 – 19,11 ^{l,o}	10	Prati-Donaduzzi
Cloridrato de tramadol	0,26 – 2,4 ^e	1,5	Cristália
Diazepam	0,003 – 0,087 ^{l,o}	0,05	PharmaNostra
Diclofenaco sódico	0 – 11 ^{a,f,h,i,j,k,l,m,n,o,p}	8	Medley
Dicloridrato de hidroxizina	0,004 – 0,007 ^e	0,05	TheraSkin
Dipirona	1,33 – 7,44 ^{q,r}	5	EMS
Fluoxetina	0 – 0,93 ^{d,e,i,o,s}	1	Purifarma
Hemifumarato de quetiapina	0 – 4,97 ^{d,s,t}	2	Medley
Ibuprofeno	0 – 20 ^{a,f,h,j,l,m,n,o,p}	15	Medley
Maleato de enalapril	0,15 – 0,40 ^o	0,35	CIMED
Naproxeno sódico	0 – 21,8 ^{a,h,n,p}	10	Bayer
Paracetamol	1,4 – 813 ^{g,h,j,k,m,n,o,p}	500	Prati-Donaduzzi

Legenda: ^a Sim et al. (2010), ^b Nguyen et al. (2021), ^c Perini et al. (2018), ^d Kosma et al. (2020), ^e Mackulak et al. (2019), ^f Ouarda et al. (2019), ^g Al Qarni et al. (2016), ^h Kosma et al. (2010), ⁱ Martínez Bueno et al. (2007), ^j Gómez et al. (2007), ^k Serna-Galvis et al. (2019), ^l Kanama et al. (2018), ^m Wiest et al. (2018), ⁿ Yilmaz et al. (2017), ^o Verlicchi et al. (2012), ^p Pérez-Alvarez et al. (2018), ^q Szabó et al. (2013), ^r Feldmann et al. (2008), ^s Yuan et al. (2013), ^t Logarinho et al. (2016).

2.6 Análise estatística

Todos os experimentos foram realizados em duplicata e apresentados em valores médios com seus respectivos desvios padrões. Os resultados das curvas de equilíbrio foram comparados aos modelos isotérmicos de adsorção de Langmuir (Langmuir 1918), Freundlich (Freundlich 1906) e Temkin (Temkin 1941). O comportamento cinético foi comparado aos modelos pseudo-reacionais de primeira ordem (Lagergren 1898), segunda ordem (Ho e Mckay 2000; Ho e Mckay 1999), ordem fracionária (Avrami 1939) e Elovich (Elovich e Larionov 1962). As equações estão descritas no material suplementar.

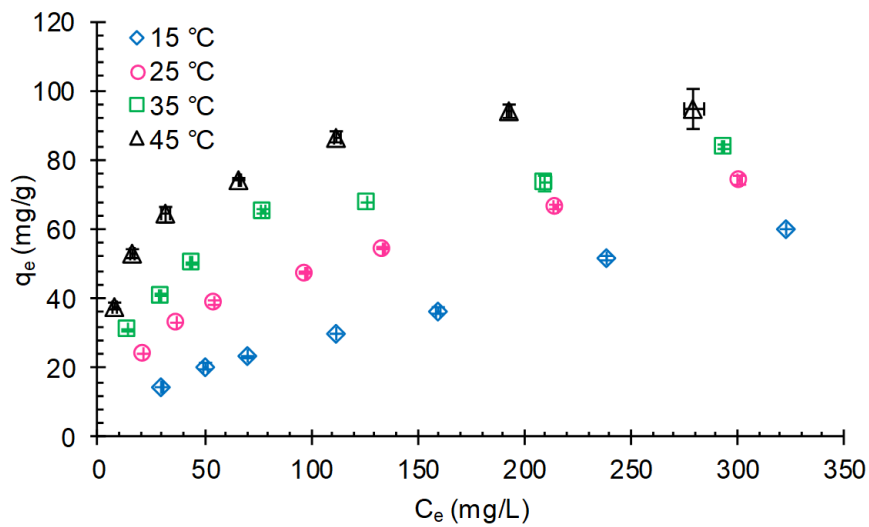
A determinação dos parâmetros dos modelos propostos foi realizada por regressão não linear através da minimização da função objetivo “soma dos quadrados” usando o algoritmo “lsqnonlin” do Software MATLAB[®] (Free Trial Version, MathWorks[®], United States). A qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e do coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado), conforme equações descritas no material suplementar. Os algoritmos utilizados nas modelagens estão disponíveis em https://www.dropbox.com/sh/elq2br3319ccbd/AAB2CTE2Hgb8bG_0Ue48tfLfa?dl=0.

3. Resultados e discussão

3.1 Equilíbrio e termodinâmica de adsorção

Na Figura 2, são apresentados os dados de equilíbrio obtidos pela adsorção da AMX pelo compósito Si/Chi-Glu. De acordo com a classificação de Giles et al. (1960), observa-se que os dados para 15 e 25 °C são representados pela classificação L1, para 35 °C classificado como L2, e para 45 °C classificado como H2.

Figura 2: Isotermas de adsorção da AMX sobre diferentes temperaturas com o compósito Si/Chi-Glu (100 rpm).



A classe L, observada nas isotermas a 15 e 25 °C caracteriza-se por apresentar seu início na origem com uma região côncava e seguir a premissa de que quanto maior a concentração de soluto, maior será a capacidade de adsorção (Piccin et al. 2017). Já a subclasse 1 descreve que a saturação da superfície não foi alcançada, ainda permanecendo sítios ativos para interações. A classe H, observadas nas isotermas de adsorção a 35 e 45 °C, retrata uma alta afinidade de adsorção mesmo em baixas concentrações de equilíbrio, favoráveis à ocorrência de ligações químicas e interações eletrostáticas, e a parte inicial da isoterma se apresenta com uma orientação vertical (Piccin et al. 2017; Giles et al. 1960). A subclasse 2 indica saturação da monocamada do adsorvente, assim uma alta barreira de energia de repulsão entre as moléculas adsorvidas e as presentes no meio tiveram que ser superadas para que uma nova adsorção acontecesse (Giles et al. 1960), e comumente os dados de equilíbrio podem ser representados pelo modelo de Langmuir.

Os dados das isotermas de equilíbrio de adsorção (Figura 2) foram avaliados através dos modelos isotérmicos de Langmuir (Langmuir 1918), Freundlich (Freundlich 1906) e Temkin (Temkin 1941). A Tabela 2 sumariza os resultados obtidos para os parâmetros dos modelos e os respectivos coeficientes de ajuste aos dados experimentais.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos isotérmicos de adsorção da AMX sobre diferentes temperaturas com o compósito Si/Chi-Glu (100 rpm).

Temperatura	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Modelo de Langmuir				
K_L (L/mg)	0,004	0,014	0,033	0,070
q_m (mg/g)	97,2	87,6	87,8	97,4
R^2	0,967	0,972	0,971	0,961
R^2 ajustado	0,964	0,969	0,969	0,958
Modelo de Freundlich				
$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	1,605	7,463	16,894	27,848
nF (-)	1,595	2,475	3,507	4,461
R^2	0,992	0,995	0,950	0,945
R^2 ajustado	0,992	0,995	0,945	0,941
Modelo de Temkin				
K_T (L/mg)	0,057	0,148	0,512	1,759
β	12,584	11,491	13,755	16,506
R^2	0,927	0,985	0,974	0,975
R^2 ajustado	0,921	0,984	0,972	0,973

Conforme a Tabela 2, verifica-se que todos os modelos isotérmicos apresentaram ajustes satisfatórios ($R^2 > 0,9$), destacando-se o modelo de Freundlich para os dados obtidos a 15 e 25 °C e os modelos de Temkin e Langmuir para 35 e 45 °C. O modelo isotérmico de Freundlich assume uma distribuição não uniforme dos calores de adsorção, não restrita a formação de monocamada, com interações heterogêneas e reversíveis (Freundlich 1906). Este modelo representou os dados de equilíbrio de adsorção das isothermas do tipo L1 obtidas nesse estudo, em 15 e 25°C, conforme classificadas de acordo com Gilles et al. (1960). O modelo de

Langmuir, por sua vez, assume a formação de monocamada com uma adsorção em um local bem definido e que os sítios ativos são energeticamente equivalentes (Langmuir 1918). Já o modelo isotérmico de Temkin considera que os calores de adsorção geralmente diminuem linearmente com o aumento da adsorção sobre a superfície do adsorvente e que o processo é caracterizado por uma distribuição uniforme de energias, até um valor máximo (Foo e Hameed 2010).

Desta forma, a modelagem dos dados de equilíbrio mostra que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção em menores concentrações de equilíbrio, o que pode ser verificado pelo aumento do parâmetro K_L do modelo de Langmuir. Resultados similares foram observados por Melara et al. (2021), Zhao et al. (2021) e Wang et al. (2021), demonstrando que o aumento da temperatura provocou um aumento da afinidade de adsorção.

A máxima capacidade de adsorção da monocamada (q_m) estimada através do modelo de Langmuir foi igual a 97.4 mg/g em 45 °C. Foi observado que o aumento da temperatura provoca um aumento da capacidade de adsorção da monocamada, sugerindo que mais sítios de adsorção estejam disponíveis em tais condições. Resultados similares foram observados por Piccin et al. (2013). Especialmente a 15 °C, q_m foi superestimada pelo modelo de Langmuir, em função do formato final da curva de equilíbrio e com baixa afinidade devido a menor magnitude de K_L .

Quando o compósito Si/Chi-Glu é comparado com outros adsorventes relatados na literatura e aplicados na adsorção de AMX (Tabela 3), verifica-se um potencial adsorvente com relevante capacidade de adsorção (q_m). Essa comparação valida a necessidade de estudos de materiais compósitos para a adsorção de diferentes contaminantes orgânicos além do aprimoramento de suas propriedades.

Tabela 3: Comparação da capacidade de adsorção da AMX frente a diferentes adsorventes e possíveis mecanismos de interações.

Adsorvente	Condições experimentais		q_m (mg/g)	Principais mecanismos de interação	Referência
	pH	Temperature (°C)			
Si/Chi-Glu	5,3	45	97,4 ^a	Interações eletrostáticas,	Este trabalho

				ligações de hidrogênio e ligações covalentes	
Grânulos de quitosana reticulados com glutaraldeído	6,5	25	8,7 ^a	Interações eletrostáticas	Adriano et al. (2005)
Resíduos de negro de fumo lixiviado e grânulos compostos de quitosana-carbono	5,5-6,5	22	15,0 ^b	-	Yaqubi et al. (2021)
Carvão ativado magnético e nanocompósitos de quitosana	-	25	526,3 ^a	-	Danalioğlu et al. (2017)
Quitosana reticulada com bentonita	7,0	-	0,008 ^a	-	Mojiri et al. (2019)
Sílica	6,0	35	8,4 ^a	Interações eletrostáticas	Ou et al. (2017)
Sílica mesoporosa ordenada SBA-15	7,0	25	39,2 ^a	Ligações de hidrogênio, interações π - π e dipolo fraco	Pandey et al. (2021)
Sílica mesoporosa ordenada SBA-15 funcionalizada com poli-anilina			46,8 ^a	Ligações de hidrogênio, interações π - π , eletrostáticas e dipolo fraco	
Mesoporoso magnético	5,0	25	362,7 ^c	Interações	Zandipak and

de cetiltrimetilamônio magnetita revestida de sílica funcionalizada com brometo				eletrostáticas e hidrofóbicas	Sobhanardakani (2018)
Cloreto de polidialildimetilamônio polieletrólito em nanosílica	10,0	25	7,5 ^b	Interações eletrostáticas	Pham et al. (2018)
Estrutura metal-orgânica flexível sintetizada MIL-53(Al)	7,5	30	758,5 ^a	Ligação de hidrogênio, interações eletrostáticas e $\pi-\pi$	Imanipoor et al. (2020)
Carvão de <i>Phragmites australis</i>			110,0 ^a		
Carvão de <i>Phragmites australis</i> com dihidrogenofosfato manganoso	3,0 – 6,0	20	132,0 ^a	Interações eletrostáticas e complexação	Liu et al. (2016)
Carvão de <i>Phragmites australis</i> com cloreto de manganês			122,0 ^a		
Carvões ativados com ZnCl ₂ e forno mufla convencional	7,0	25	237,0 ^d	$\pi-\pi$ empilhamento, interações hidrofóbicas e polares	Rodrigues et al. (2020)
Carvões ativados com ZnCl ₂ e forno micro-ondas			166,9 ^d		
Carvão ativado	4,9	30	221,8 ^a	Troca catiônica	Putra et al.

Bentonita	2,3		53,9 ^a	e interações eletrostáticas	(2009)
-----------	-----	--	-------------------	-----------------------------	--------

q_m é a capacidade máxima de adsorção; ^a Modelo isotérmico de Langmuir (Langmuir 1918); ^b experimental; ^c Modelo isotérmico de Langmuir-Freundlich (Azizian et al. 2007); ^d Modelo isotérmico de Liu (Liu et al. 2003).

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção da AMX pelo Si/Chi-Glu foi determinada a partir da equação da constante de equilíbrio termodinâmico padrão (K_e^0 , Equação 2) e Van't Hoff (Equação 3), de acordo com Lima et al. (2019).

$$K_e^0 = \frac{(1000 K_L \text{ peso molecular do adsorvente}) [\text{adsorvente}]^0}{\gamma} \quad (2)$$

$$\ln(K_e^0) = -\frac{\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

sendo, K_e^0 é a constante de equilíbrio termodinâmico padrão (adimensional), K_L é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L/mg, melhor modelo isotérmico instalado), $[\text{adsorvente}]^0$ é a concentração padrão do adsorvente (1 mol/L), γ é o coeficiente de atividade (adimensional), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura (K).

A Figura 3 apresenta o ajuste da equação de Van't Hoff aos dados das constantes de equilíbrio de adsorção da AMX pelo Si/Chi-Glu. A regressão dos dados apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99, apresentando correlação satisfatória. Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 4.

Figura 3: Gráfico obtido através da equação de Van't Hoff para prever os parâmetros termodinâmicos.

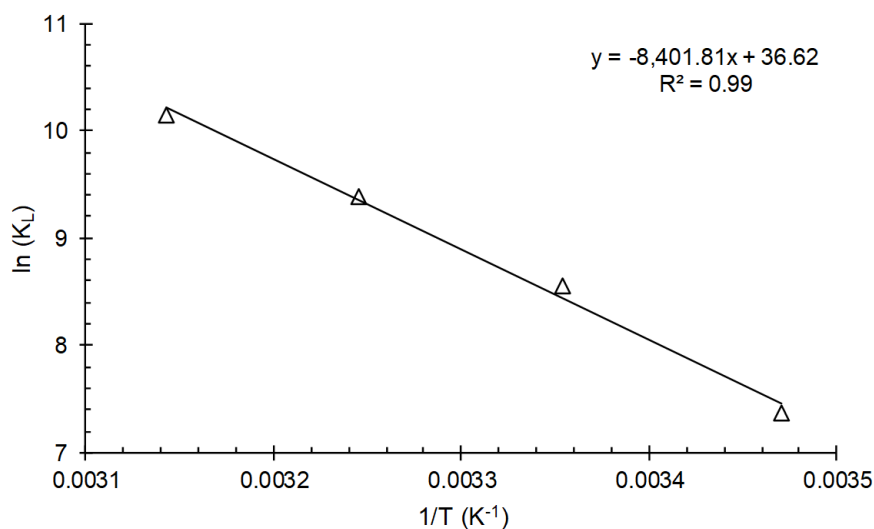


Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos de adsorção da AMX com o compósito Si/Chi-Glu.

Temperatura (K)	K_e^0 (-)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
288,15	1.529,50	-17,81		
298,15	5.221,33	-20,88		
308,15	11.933,28	-23,96	70,82	0,31
318,15	25.489,88	-27,03		

De acordo com a Tabela 4, verifica-se a influência da temperatura na afinidade de adsorção com o aumento dos valores de K_e^0 . Os valores negativos da energia livre de Gibbs padrão ($\Delta G^\circ < 0$) indicam que a adsorção da AMX ocorreu por meio de um processo espontâneo e mais favorável com o aumento da temperatura. O decréscimo de ΔG° com o aumento da temperatura também indica aumento da força motriz reacional de adsorção. O valor positivo da entalpia padrão de adsorção (ΔH°) corresponde a um processo endotérmico e sua magnitude, igual a 70,82 kJ/mol, sugere a ocorrência de interações eletrostáticas (0.05 a 40 kJ/mol), ligações de hidrogênio (10 a 40 kJ/mol) e íon-dipolo (40 a 600 kJ/mol) de acordo com Silberberg (2010).

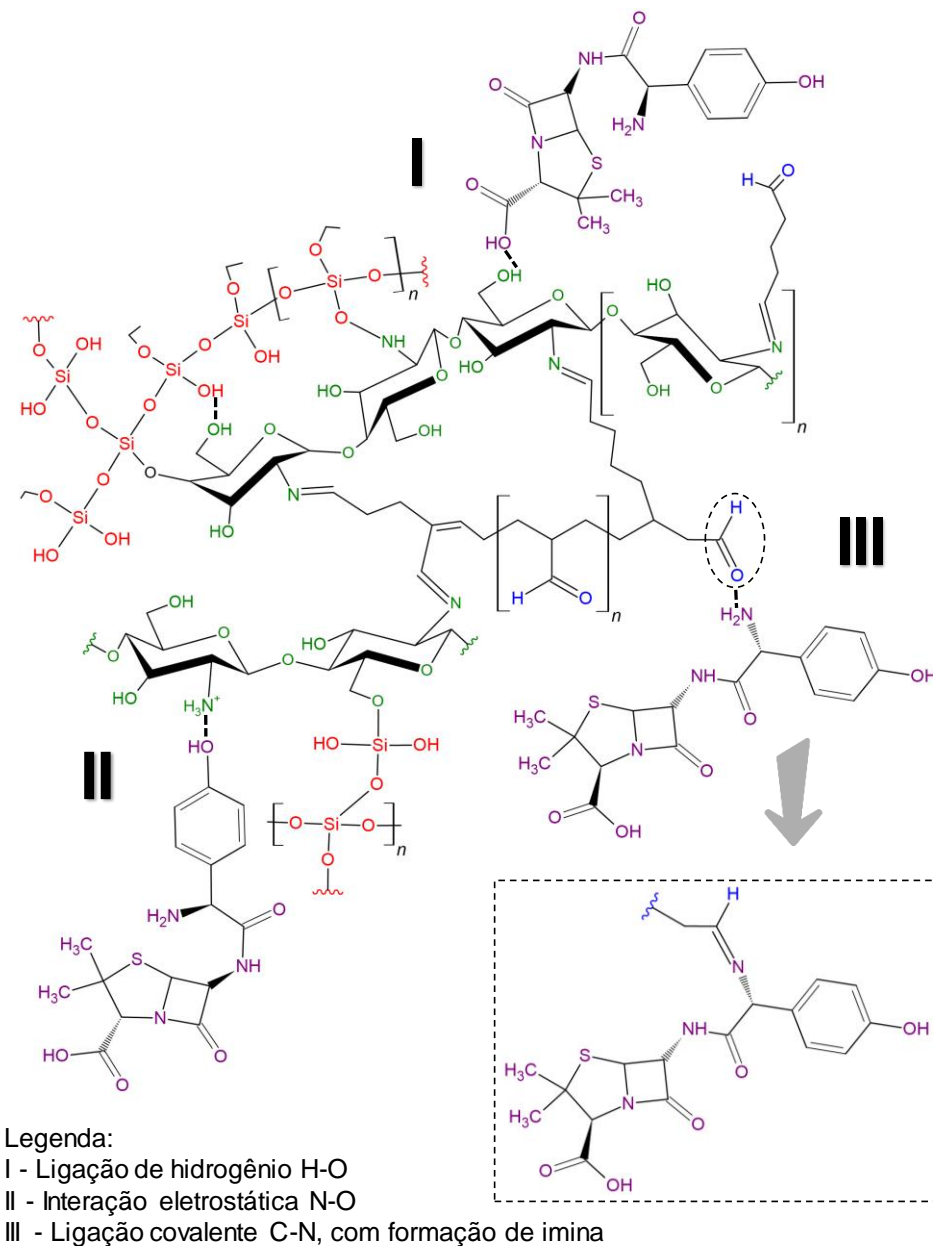
O valor positivo da entropia padrão de adsorção (ΔS°) reflete em um aumento da aleatoriedade na interface do sólido durante o processo de adsorção (Liu 2009). Com isso, o

processo de adsorção da AMX apresentou majoritariamente mudanças de entropia, ao invés de mudanças de entalpia, por meio de um processo químico.

O aumento da temperatura de adsorção aumenta a solvatação do adsorvato, pode elevar o potencial químico do adsorvente, reduz a espessura da camada limite que envolve o adsorvente e diminuiu a resistência da transferência de massa na camada limite (Crini e Badot 2008). Para esses casos, o potencial químico pode ser um fator de controle da capacidade de adsorção. Isso reafirma a hipótese da adsorção da AMX pelo compósito Si/Chi-Glu ser governada por fenômenos químicos.

No pH de estudo (5,30), a AMX encontrava-se desprotonada o que pode ter contribuído para aumentar as suas interações com a superfície do adsorvente, devido principalmente aos grupamentos COOH (pK_{a1} igual a 3,2), NH_2 (pK_{a2} igual a 11,7) e OH (Pandey et al. 2021; PubChem 2021). As principais hipóteses para o processo de adsorção são que tenham ocorrido ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Outra hipótese é a formação de ligações covalentes entre o grupamento NH_2 presente na AMX e o grupamento aldeído do xerogel, com a formação de imina ($RR'C=NR''$). A formação da imina ocorre eliminando H_2O do meio e com traços de um catalisador ácido. Essas interações estão representadas na Figura 4.

Figura 4: Representação esquemática dos mecanismos de interação entre o compósito e a AMX.



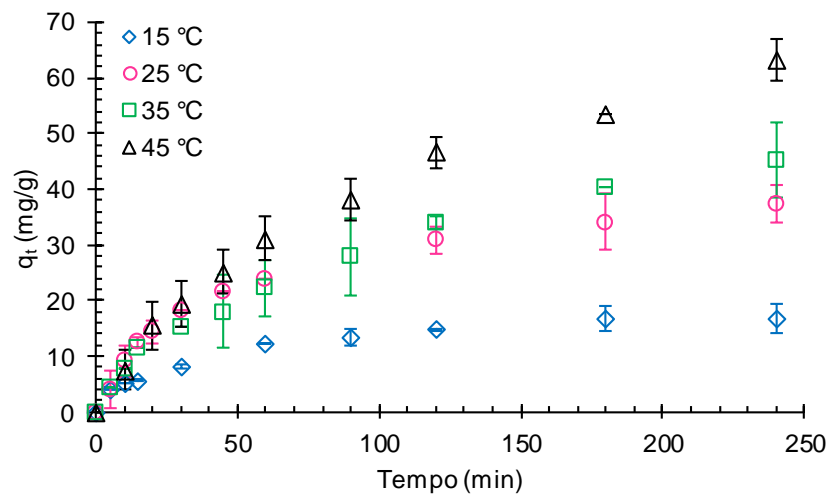
3.2 Cinética de adsorção

Na Figura 5 (a) são apresentados os dados das cinéticas obtidas pela adsorção da AMX pelo compósito Si/Chi-Glu. Nos primeiros instantes de contato, observa-se uma velocidade de adsorção mais rápida nas temperaturas superiores a 25 °C. Especialmente para a temperatura de 45 °C, a capacidade de adsorção continuou aumentando pelo período de até 240 min de contato, enquanto que a 15 °C é observado um pseudo-equilíbrio já aos 120 min.

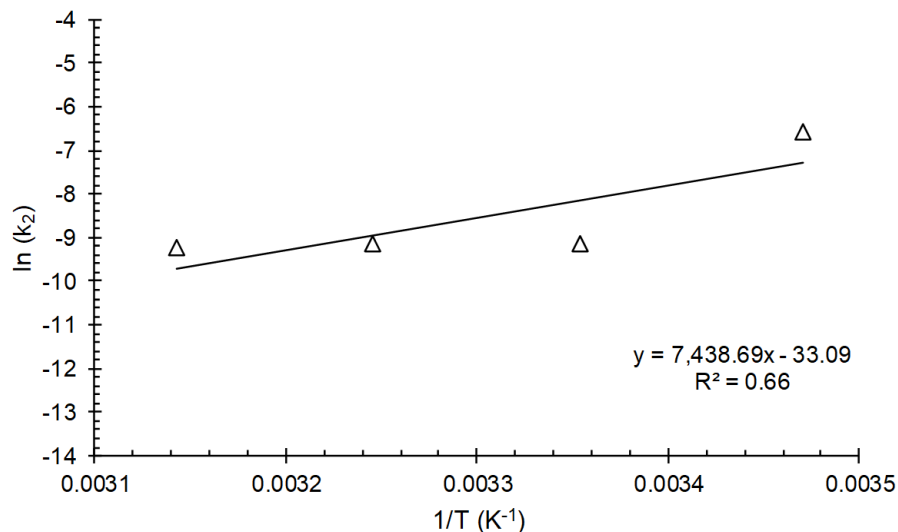
Isso é indicativo que com o aumento da temperatura os sítios ativos mais internos do compósito Si/Chi-Glu ficaram mais disponíveis para interações com a AMX.

Figura 5: Cinéticas de adsorção da AMX com o compósito Si/Chi-Glu (100 rpm, $C_{inicial} = 200$ mg/L e dosagem do adsorvente de 1 g/L): (a) Efeito da temperatura sobre a capacidade de adsorção, e (b) Gráfico obtido através da equação de Arrhenius para prever a energia de ativação.

a



b



Com isso, para melhor compreensão dos processos envolvidos na adsorção da AMX, os dados cinéticos foram avaliados através dos modelos pseudo-reacionais de pseudo-primeira ordem (Lagergren 1898), pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay 2000; Ho e Mckay 1999),

ordem fracionária (Avrami 1939) e Elovich (Elovich e Larionov 1962), apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção da AMX sobre diferentes temperaturas com o compósito Si/Chi-Glu (100 rpm, $C_{\text{inicial}} = 200$ mg/L e dosagem adsorvente de 1 g/L).

Temperatura	15 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Pseudo-primeira ordem				
k_1 (min ⁻¹)	0,021	0,022	0,010	0,011
q_1 (mg/g)	16,9	35,1	50,2	66,5
R^2	0,939	0,948	0,939	0,967
R^2 ajustado	0,934	0,945	0,935	0,965
Pseudo-segunda ordem				
k_2 (mg/mg min ⁻¹)	$1,369 \times 10^{-3}$	$5,549 \times 10^{-4}$	$1,092 \times 10^{-4}$	$9,646 \times 10^{-5}$
q_2 (mg/g)	19,6	42,5	69,9	91,1
R^2	0,884	0,967	0,940	0,973
R^2 ajustado	0,875	0,965	0,937	0,971
Ordem fracionária				
k_{AV} (min ⁻¹)	$4,672 \times 10^{-6}$	$9,100 \times 10^{-14}$	$5,371 \times 10^{-16}$	$1,627 \times 10^{-25}$
q_{AV} (mg/g)	26,1	91,2	173,4	299,9
n_{AV} (-)	3,632	6,698	6,717	10,000
R^2	0,961	0,971	0,941	0,975
R^2 ajustado	0,955	0,967	0,933	0,972
Elovich				

α (g/mg)	0,232	0,092	0,045	0,035
β (mg/g/min)	0,992	1,348	0,618	0,945
R ²	0,960	0,970	0,940	0,976
R ² ajustado	0,957	0,968	0,937	0,974
$q_{e,exp}$ (mg/g)	40,0	58,6	71,0	86,5
E_a (J/kmol)		-0,062		

Conforme a Tabela 5, os modelos pseudo-reacionais apresentam ajuste satisfatório aos dados experimentais ($R^2 > 0.9$) para maioria dos casos. Entretanto, quando comparado os valores preditos para a capacidade de adsorção no equilíbrio pelo modelos cinéticos em comparação (q_1 , q_2 e q_{AV}) com o valor calculado ($q_{e,exp}$) pelo modelo isotérmico de Langmuir, observa-se que o modelo de ordem fracionária é capaz de prever tal parâmetro com maior exatidão para a adsorção em 15 °C. Já na faixa 25 a 45 °C o modelo de pseudo-segunda ordem possui maior exatidão em relação a predição da capacidade de adsorção. Para ambos os modelos, o aumento da temperatura ocasionou em uma diminuição na constante cinética de adsorção, que pode ser verificada pelos parâmetros k_2 e k_{AV} .

O comportamento da adsorção observada em função da temperatura em comparação com os modelos pseudo-reacionais sugere uma alteração nos mecanismos de adsorção. Na faixa de 25 a 45 °C, a adequação do modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a adsorção seja controlada por dois mecanismos, sendo eles a difusão superficial (no filme) e a adsorção no interior da partícula. Resultados semelhantes foram obtidos para a adsorção de AMX em diferentes compósitos adsorventes (Imanipoor et al. 2021; Yaqubi et al. 2021; Danalioglu et al. 2017; Ou et al. 2017; Putra et al. 2009). Já o valor de $n_{AV} > 2$ indica que mais mecanismos podem governar a adsorção a 15°C (Lelito, 2020), sendo eles, além da difusão no filme e no interior da partícula, a etapa reacional entre o sítio de adsorção e a AMX. Esse comportamento é esperado, tendo em vista a natureza endotérmica da adsorção da AMX pelo Si/Chi-Glu, o que limita a força motriz reacional (potencial químico) em baixas temperaturas.

Além disso, a energia de ativação (E_a) foi determinada através da equação de Arrhenius (Equação 4), conforme Piccin et al. (2013). Na Figura 5 (b) é apresentado o gráfico de $\ln(k_2)$ versus $1/T$, obtido a partir da inclinação do gráfico de Arrhenius.

$$k_2 = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

sendo, k_2 é a constante de taxa de Pseudo-segunda-ordem (g/mg/min), k_0 é a difusão a 0 K, E_a é a energia de ativação (kJ/mol), R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol K) and T é a temperatura (K). Então, E_a e k_0 são determinados pela regressão linear da equação de Arrhenius, plotando $\ln(k_2)$ versus $1/T$, obtendo o coeficiente linear igual ao $\ln(k_0)$ e o declive igual a E_a/R .

A energia de ativação representa a energia mínima que os reagentes devem ter para que a reação ocorra (Nollet et al. 2003). O baixo valor alcançado nesse estudo, E_a igual a -0,062 J/kmol, sugere o predomínio de um processo controlado por difusão (Haque et al. 1968).

Assim, a mesma constatação realizada nos dados isotérmicos pode ser considerada para os dados cinéticos, no qual o aumento da temperatura proporcionou um incremento na remoção da AMX, sendo ambos favorecidos em 45 °C.

3.3 Dessorção e reuso

Na Figura 6 é apresentado os ciclos seguidos de adsorção e dessorção da AMX, por até 10 ciclos para o compósito Si/Chi-Glu. As regenerações foram realizadas utilizando NaOH 0,01 mol/L e NaCl 1%, com o intuito de verificar o reuso do material adsorvente.

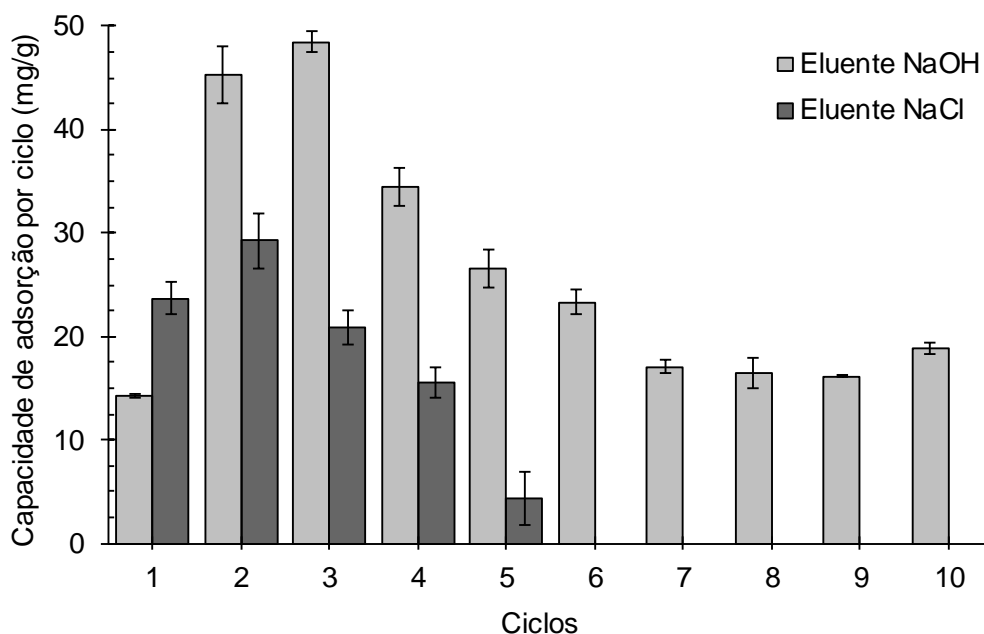
Para o eluente NaOH, a maior capacidade de adsorção foi obtida no terceiro ciclo (48,46 mg/g) e obteve-se até dez ciclos de regeneração e reuso contínuos (Figura 6). Observa-se que do primeiro ao segundo ciclo ocorre um aumento no potencial de adsorção da AMX. Isso é justificado pela maior liberação de cargas positivas na superfície do material (sítios ativos), que antes de entrarem em contato com a solução alcalina não estavam disponíveis para interações, e ocasionaram nesse aumento na capacidade de adsorção devido a interações eletrostáticas. Após o terceiro ciclo ocorreu uma diminuição na capacidade de adsorção e a partir do sétimo ciclo o processo manteve-se estável, indicando que material adsorvente ainda tinha potencial para reaproveitamento. Zandipak e Sobhanardakani (2018) obtiveram a menor eficiência de dessorção da AMX no compósito magnético de magnetita e sílica funcionalizada utilizando solução de NaOH 0,1 mol/L, se comparada aos outros eluentes avaliados pelos autores. Isso enfatiza que os processos de adsorção são dependentes dos tipos de materiais

adsorventes e demonstra a necessidade de estudar as interações existentes para diferentes materiais.

Com o eluente NaCl, a maior capacidade de adsorção foi alcançada no segundo ciclo (29,24 mg/g) e a partir do sexto ciclo não foi observado possibilidade de regeneração (Figura 6). De forma semelhante ao eluente NaOH, do primeiro ao segundo ciclo a capacidade de adsorção aumentou e, posteriormente, foi diminuindo de forma gradual. Isso é condizente com a liberação de novos sítios ativos, mas que se manifestaram de forma menos expressiva se comparado ao eluente NaOH. Danalioğlu et al. (2017) alcançaram o máximo valor de dessorção da AMX em 3 h utilizando uma solução de 0,9% de NaCl, a qual foi completamente dessorvida do compósito magnético de carvão ativado e quitosana.

Essa característica de aumentar a capacidade de adsorção após o segundo ciclo com o uso de uma solução alcalina (NaOH 0,01 mol/L) para a dessorção da AMX adsorvida no Si/Chi-Glu, demonstra mais características promissoras do adsorvente, apresentando estabilidade e potencializando o seu uso após seguidas regenerações.

Figura 6: Ciclos de adsorção e dessorção da AMX no compósito Si/Chi-Glu utilizando as soluções eluentes NaOH 0,01 mol/L e NaCl 1%.



3.4 Adsorção do efluente hospitalar simulado

Na Figura 7 estão apresentadas as varreduras espectrofotométricas para a solução aquosa de fármacos e o efluente hospitalar simulado bruto e tratado. As substâncias presentes na água coletada do recurso hídrico contribuíram para as absorções totais nas varreduras espectrofotométricas. Sobretudo, observa-se que na solução aquosa de fármacos (diluída 101x) na região espectral de aproximadamente 240 nm um sinal relevante, que está condizente com a presença dos fármacos. A partir das estimativas das áreas, obteve-se uma remoção global de 56,48% após 5 h de tratamento.

As caracterizações físicas e químicas do efluente hospitalar simulado bruto e tratado estão apresentadas na Tabela 6. O Si/Chi-Glu composite proporcionou eficientes remoções de DQO, fósforo, turbidez e cor. Esses resultados demonstram o real potencial do compósito adsorvente, satisfazendo remoções de parâmetros físico-químicos e de fármacos. O desenvolvimento de compósitos adsorventes não substitui os tratamentos convencionais aplicados nas estações de tratamento de efluentes, mas contribui como um tratamento complementar para remover os contaminantes emergentes, principalmente em virtude das baixas concentrações os quais são encontrados nos recursos hídricos e efluentes. Tendo em vista que os tratamentos convencionais não removem satisfatoriamente os contaminantes emergentes, é de suma importância o uso de um polimento final no efluente, como a técnica de adsorção, para causar os menores impactos possíveis nos recursos hídricos.

Figura 7: Varreduras espectrofotométricas da solução aquosa de fármacos e do efluente hospitalar simulado bruto e tratado após passagem pelo leito adsorvente preenchido com o composto Si/Chi-Glu (10 cm de leito, 400 mL/h e 25 °C).

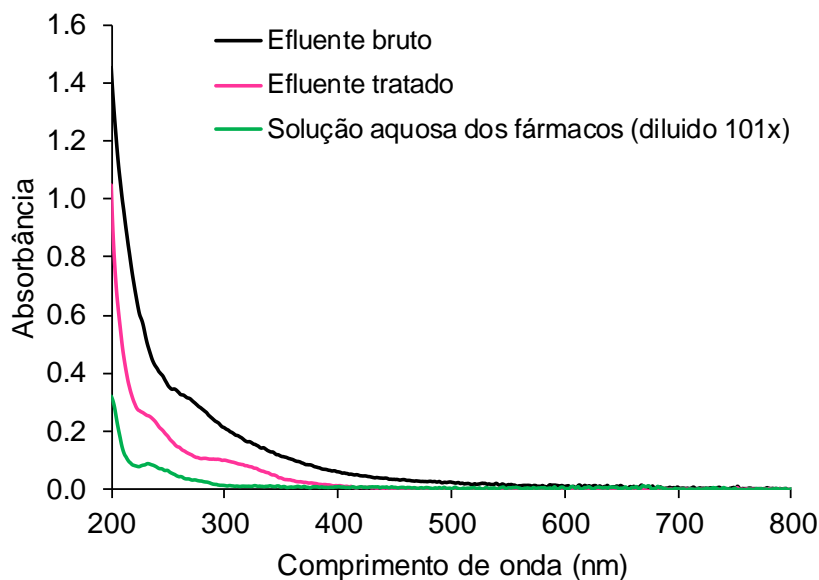


Tabela 6: Caracterização do efluente hospitalar simulado bruto e tratado após passagem pelo leito adsorvente preenchido com o composto Si/Chi-Glu (10 cm de leito, 400 mL/h e 25 °C).

Análise	Amostra		Eficiência de remoção (%)
	Efluente bruto	Efluente tratado	
DQO (mg/L O ₂)	272,00	105,17	61,3
Fósforo total (mg/L)	3,02	0,73	75,8
Nitrogênio total de Kjeldahl (mg/L)	13,5	13,1	3,0
Turbidez (NTU)	37,70	1,32	96,5
Cor (uH)	60,0	17,5	70,8
pH	7,58	5,84	-

4. Conclusão

Neste trabalho, o antibiótico AMX foi usado como um contaminante modelo para avaliar um novo material adsorvente na remoção de fármacos em água. O estudo demonstrou que o material adsorvente produzido pela técnica sol-gel, usando precursores de sílica e tendo como base quitosana reticulada com glutaraldeído, foi promissor para a remoção de fármacos, DQO, fósforo, turbidez e cor. Os estudos de equilíbrio demonstraram que o compósito adsorvente apresentou capacidade de adsorção da AMX de 97,4 mg/g. O equilíbrio de adsorção foi predito pelo modelo isotérmico de Langmuir, sendo que a termodinâmica se mostrou endotérmica e espontânea na faixa das temperaturas avaliadas. As cinéticas de adsorção foram descritas pelos modelos de pseudo-segunda-ordem e ordem fracionária. A 15 °C sugere-se que a etapa limitante de adsorção seja a reação química entre os sítios de adsorção e o contaminante. Uma solução de NaOH 0,1 mol/L foi um eluente adequado para a regeneração do adsorvente após a adsorção. O material suportou até 10 ciclos de adsorção e reuso, demonstrando um ciclo de vida adequado. Através do tratamento do efluente hospitalar simulado, evidencia-se o seu potencial para aplicações reais. Com isso, esse estudo impacta no alcance dos ODS 6 e 14, contribuindo para conquistar a sustentabilidade e a economia das sociedades, promovendo uma melhor qualidade de vida. Além disso, esse adsorvente também pode oferecer eficiente adsorção para outros contaminantes emergentes.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Código financeiro 001), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - Proc. 405311/2016-8) e pela Universidade de Passo Fundo (UPF). Os autores agradecem as farmacêuticas Camila Rech Alfonso Alhadas e Tatieli Zanandrea pelo suporte técnico. Os autores também agradecem a Dra. Luciane Maria Colla pela disponibilização do uso do Laboratório de Bioquímica e Bioprocessos (Labio - UPF).

Referências

ADRIANO, W. S.; VEREDAS, V.; SANTANA, C. C.; GONÇALVES, L. R. B. Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 132-137, 2005.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H.; HUMMADI, E. H. Review on recent progress in chitosan/chitin-carbonaceous material composites for the adsorption of water pollutants. **Carbohydrate Polymers**, v. 247, p. 116690, 2020.

AL QARNI, H.; COLLIER, P.; O'KEEFFE, J.; AKUNNA, J. Investigating the removal of some pharmaceutical compounds in hospital wastewater treatment plants operating in Saudi Arabia. **Environmental Sciences and Pollution Research**, v. 23, p. 13003-13014, 2016.

APHA - Associação Americana de Saúde Pública. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 2017.

AUS DER BEEK, T.; WEBER, F. A.; BERGMANN, A.; HICKMANN, S.; EBERT I.; HEIN, A.; KÜSTER, A. Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. **Environmental Toxicology Chemistry**, 35:823-835, 2016.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1936.

AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASIRI-PARSA, J. (2007) Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics. **Chemosphere**, v. 68, p. 2040-2046, 2007.

BAKSHI, P. S.; SELVAKUMAR, D.; KADIRVELU, K.; KUMAR, N. S. Chitosan as an environment friendly biomaterial - a review on recent modifications and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 150, p. 1072-1083, 2020.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in water treatment. In: PRECISO DO NOME DOS EDITORES. **Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering**. Amsterdam: Elsevier, 2019, p. 1-21.

BONTEMPI, E.; SORRENTINO, G. P.; ZONALETTI, A.; ALESSANDRI, I.; DEPERO, L. E.; CANESCHI, A. Sustainable Materials and their Contribution to the Sustainable Development Goals (SDGs): A Critical Review Based on an Italian Example. **Molecules**, v. 26, p. 1-26, 2021.

CHABA, J. M.; NOMNGONGO, P. N. Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite. **Emerging Contaminants**, v. 5, p. 143-149, 2019.

COCENZA, D. S.; MORAES M. A.; BEPPU, M. M.; FRACETO L. F. Use of Biopolymeric Membranes for Adsorption of Paraquat Herbicide from Water. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, p. 3093-3104, 2012.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, 33:399-447, 2008.

DANALIOĞLU, S. T.; BAYAZIT, S. S.; KUYUMCU, O. K.; SALAM, M. A. Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 589-596, 2017.

DOTTO, G. L.; Pinto, L. A. A.; HACHICHA, M. A.; KNANI, S. New physicochemical interpretations for the adsorption of food dyes on chitosan films using statistical physics treatment. **Food Chemistry**, v. 171, p. 1-7, 2015.

ELOVISH, S. Y.; LARINOV, O. G. **Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid**. Otd Khim Nauk, v. 2, 1962, p. 209-216.

Comissão Europeia. Decisão de Execução (UE) 2018/840 da Comissão, de 5 de junho de 2018, publicada no Jornal Oficial da União Europeia.

FELDMANN, D. F.; ZUEHLKE, S.; HEBERER, T. Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater. **Chemosphere**, v. 71, p. 1754-1764. 2008.

FELTRACCO, M.; BARBARO, E.; MORABITO, E.; ZANGRANDO, R.; PIAZZA, R.; BARBANTE, C.; GAMBARO, A. Assessing glyphosate in water, marine particulate matter, and sediments in the Lagoon of Venice. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-9, 2021.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 1100-1107, 1906.

GHORMADE, V.; PATHAN, E. K.; DESHPANDE, M. V. Can fungi compete with marine sources for chitosan production?. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1415-1421, 2017.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GODDARD, A. F.; JESSA, M. J.; BARRETT, D. A.; SHAW, P. N.; IDSTROM, J. P.; CEDERBERG, C.; SPILLER, R. C. Effect of omeprazole on the distribution of metronidazole, amoxicillin, and clarithromycin in human gastric juice. **Gastroenterology**, 111:358-367, 1996.

Gómez, M. J.; AGÜERA, A.; MEZCUA, M.; HURTADO, J.; MOCHOLÍ, F.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by gas chromatography–tandem mass spectrometry in wastewater. **Talanta**, v. 73, p. 314-320, 2007.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, E. D.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; ISLAS-FLORES, H.; GALAR-MARTÍNEZ, M. Developmental Effects of Amoxicillin at Environmentally Relevant

Concentration Using Zebrafish Embryotoxicity Test (ZET). **Water, Air & Soil Pollution**, v. 232, p. 196, 2021.

HALKOS, G.; GKAMPOURA, E. C. Where do we stand on the 17 Sustainable Development Goals? An overview on progress. **Journal of Economic Analysis & Policy**, v. 70, p. 94-122, 2021.

HAQUE, R.; LINDSTROM, F. T.; FREED, V. H.; SEXTON, R. kinetic study of the sorption of 2,4-D on some clays. **Environmental Science & Technology**, v. 2, p. 207-211, 1968.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304-2347, 2011.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, p. 735-742, 2000.

IMANIPOOR, J.; GHAFELEBASHI, A.; MOHAMMADI, M.; DINARI, M.; EHSANI, M. R. Fast and effective adsorption of amoxicillin from aqueous solutions by L-methionine modified montmorillonite K10. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 611, p. 125792, 2021.

IMANIPORR, J.; MOHAMMADI, M.; DINARI, M.; EHSANI, M. R. Adsorption and desorption of amoxicillin antibiotic from water matrices using an effective and recyclable MIL-53 (Al) metal-organic framework adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 66, p. 389-403, 2020.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457-463, 2003.

KANAMA, K. M.; DASO, A. P.; MPENYANA-MONYATSI, L.; COETZEE, M. A. A. Assessment of Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Hormones in Wastewater Treatment Plants Receiving Inflows from Health Facilities in North West Province, South Africa. **Journal Toxicology**, v. 2018, p. 1-15, 2018.

KASIRI, M. B. Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater. . In: UL-ISLAM, S.; BUTOLA, B. S. **The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology**. Woodhead Publishing, p. 417-469, 2019.

KLEIN, E. Y.; MILKOWSKA-SHINATA, M.; TSENG, K. K.; SHARLAND, M.; GANDRA, S.; PULCINI, C.; LAXMINARAYAN, R. Assessment of WHO antibiotic consumption and access targets in 76 countries, 2000–15: an analysis of pharmaceutical sales data. **The Lancet Infectious Diseases**, v. 21, p. 107-115, 2021.

KOŁODYŃSKA, D.; BUDNYAK, T. M.; HUBICKI, Z.; TERTYKH, V. A. Sol–gel derived organic–inorganic hybrid ceramic materials for heavy metal removal. In: MISHRA, A. K.

Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications. Springer, Cham, p. 253-274, 2017.

KOSMA C. I.; KAPSI, M. G.; KONTAS, P-S. G.; TRANTOPOULOS, E. P.; BOTI, V. I.; KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Assessment of multiclass pharmaceutical active compounds (PhACs) in hospital WWTP influent and effluent samples by UHPLC-Orbitrap MS: Temporal variation, removals and environmental risk assessment. **Environmental Research**, v. 191, p. 110152, 2020.

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

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, p. 1-27, 2000.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LELITO, J. Crystallization Kinetics Analysis of the Amorphouse Mg₇₂Zn₂₄Ca₄ Alloy at the Isothermal Annealing Temperature of 507 K. **Materials**, v. 13, p. 2815, 2020.

LIMA, E. C.; HOSEEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, H.; HU, Z.; LIU, H.; XIE, H.; LU, S.; WANG, Q.; ZHANG, J. Adsorption of amoxicillin by Mn-impregnated activated carbons: performance and mechanisms. **RSC Advances**, v. 6, p. 11454-11460, 2016.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1981-1985, 2009.

LIU, Y.; XU, H.; YANG, S. F.; TAY, J. H. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102, p. 233-239.

LOGARINHO, F.; ROSADO, T.; LOURENÇO, C.; BARROSO, M.; ARAUJO, A. R. T. S.; GALLARDO, E. Determination of antipsychotic drugs in hospital and wastewater treatment plant samples by gas chromatography/tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 1038, p. 127-135, 2016.

MACHADO, T. S.; CRESTANI, L.; MARCHEZI, G.; MELARA, F.; MELLO, J. R.; DOTTO, G. L.; PICCIN, J. S. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118868, 2022.

MACKULAK, T.; GRABIC, R.; ŠPALKOVÁ, V.; BELIŠOVÁ, N.; ŠKULCOVÁ, A.; SLAVÍK, O.; HORKÝ, P.; GÁL, M.; FILIP, J.; HÍVEŠ, J.; VOJS, M.; STAŇOVÁ, A. V.; MEDVEĐOVÁ, A.; MARTON, M.; BIROŠOVÁ, L. Hospital wastewaters treatment: Fenton reaction vs. BDDE vs. ferrate(VI). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 31812–31821, 2019.

BUENO, M. J. M.; AGÜERA, A.; GÓMEZ, M. J.; HERNANDO, M. D.; GARCÍA-REYES, J. F.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 9372-9384, 2007.

MATOZZO, V.; BERTIN, V.; BATTISTARA, M.; GUIDOLIN, A.; MASIERO, L.; MARISA, I.; ORSETTI, A. Does the antibiotic amoxicillin affect haemocyte parameters in non-target aquatic invertebrates? The clam *Ruditapes philippinarum* and the mussel *Mytilus galloprovincialis* as model organisms. **Marine Environmental Research**, v. 119, p. 51-58, 2016.

MELARA, F.; MACHADO, T. S.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; PICCIN, J. S. Synergistic effect of the activated carbon addition from leather wastes in chitosan/alginate-based composites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 48666-48680, 2021.

MOJIRI, A.; VAKILI, M.; FARRAJI, H.; AZIZ, S. Q. Combined ozone oxidation process and adsorption methods for the removal of acetaminophen and amoxicillin from aqueous solution; kinetic and optimisation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 15, p. 100404, 2019.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of Chitosan with Different Characteristics and Its Application for Biofilms Production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 470-477, 2015.

NGUYEN, P. T. T.; NGUYEN, H. T.; TRAN, U. N. P.; BUI, H. M. Removal of Antibiotics from Real Hospital Wastewater by Cold Plasma Technique. *Journal of Chemistry*, v. 2021, 2021.

NOLLET, H.; ROELS, M.; LUTGEN, P.; VAN DER MEEREN, P.; VERSTRAETE, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, p. 655-665, 2003.

OUARDA, Y.; BOUCHARD, F.; AZAÏS, A.; VAUDREUIL, M-A.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D.; SAUVÉ, S.; BUELNA, G.; DUBÉ, R. Electrochemical treatment of real hospital wastewaters and monitoring of pharmaceutical residues by using surrogate models. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103332, 2019.

OU, H.; CHEN, Q.; CHEN, G.; WANG, L.; XU, Y.; MA, J.; WANG, L.; XU, Y.; MA, J.; WANG, L. Characterization and performance of hollow silica for adsorption of amoxicillin in aqueous solutions. **Water Environment Research**, v. 89, p. 348-356, 2017.

PANDEY, P.; SHANKAR, A.; BINEY, M.; SAINI, V. K. Enhancement in amoxicillin adsorption and regeneration properties of SBA-15 after surface modification with polyaniline. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 43, p. 100432, 2021.

PEREIRA, M. B. B.; FRANÇA, D. B.; ARAÚJO, R. C.; FILHO, E. C. S.; RIGAUD, B.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Amino hydroxyapatite/chitosan hybrids reticulated with glutaraldehyde at different pH values and their use for diclofenac removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. 116036, 2020.

PÉREZ-ALVAREZ, I.; ISLAS-FLORES, H.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M.; BARCELÓ, D.; LÓPEZ DE ALDA, M.; PÉREZ SOLSONA, S.; SÁNCHEZ-ACEVES, L.; SANJUAN-REYES, N.; GALAR-MARTÍNEZ, M. Determination of metals and pharmaceutical compounds released in hospital wastewater from Toluca, Mexico, and evaluation of their toxic impact. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 330-341, 2018.

PERINI, J. A. L.; TONETTI, A. L.; VIDAL, C.; MONTAGNER, C. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. **Applied Catalysis B**, v. 224, p. 761-771, 2018.

PHAM, T. D.; BUI, T. T.; NGUYEN, V. T.; BUI, T. K. V.; TRAN, T. T.; PHAN, Q. C.; PHAM, T. D.; HOANG, T. H. Adsorption of Polyelectrolyte onto Nanosilica Synthesized from Rice Husk: Characteristics, Mechanisms, and Application for Antibiotic Removal. **Polymers**, v. 10, p. 220, 2018.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretation. In: BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, Cham, p. 19-51, 2017.

PICCIN, J. S.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERRES, M. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 873-882, 2013.

PUBCHEM. Compound Summary: Amoxicillin. **PubChem**, 2021. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin>. Acesso em: 12 de outubro de 2021.

PUTRA, E. K.; PRANOWO, R.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. **Water Research**, v. 43, p. 2419-2430, 2009.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M.; NAZARI, M. T.; OSTWALD, B. E. P.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105030, 2021.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

RODRIGUES, D. L. C.; MACHADO, F. M.; OSÓRIO, A. G.; AZEVEDO, C. F.; LIMA, E. C.; SILVA, R. S.; LIMA, D. R.; GONÇALVES, F. M. Adsorption of amoxicillin onto high surface area-activated carbons based on olive biomass: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 41394-41404, 2020.

SERNA-GALVIS, E. A.; SILVA-AGREDO, J.; BOTERO-COY, A. M.; MONCAYO-LASSO, A.; HERNÁNDEZ, F.; TORRES-PALMA, R. A. Effective elimination of fifteen relevant pharmaceuticals in hospital wastewater from Colombia by combination of a biological system with a sonochemical process. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 623-632, 2019.

SHANG, Z.; HU, Z.; HUANG, L.; GUO, Z.; LIU, H.; ZHANG, C. Removal of amoxicillin from aqueous solution by zinc acetate modified activated carbon derived from reed. **Powder Technology**, v. 368, p. 178-189, 2020.

SILBERBERG, M. S. **Principles of General Chemistry**. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2010

SIM, W-J.; LEE, J-W.; OH, J-E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 1938-1947, 2010.

SZABÓ, Z.; SZOBOSZLAI, N.; JÁMBOR, É.; GULYÁS, G.; LÓRÁND, T.; OHMACHT, R.; ZÁRAY, G.; MIHUCZ, V. G. Determination of four dipyrone metabolites in Hungarian municipal wastewater by liquid chromatography mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 152-157, 2013.

TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. **Talanta**, v. 45, p. 713-719, 1998.

TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 15, p. 296-332, 1941.

UN - United Nations. **Objetivo 6**, 2021. Disponível em: <https://sdgs.un.org/goals/goal6>. Acesso em: 15 de outubro de 2021.

UN - United Nations. **Objetivo 14**, 2021. Disponível em: <https://sdgs.un.org/goals/goal14>. Accessed 15 October 2021.

UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; SINGH, S. A.; PATEL, C. M.; ANITHA, K. L. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 117000, 2021.

USMAN, M.; AHMED, A.; YU, B.; WANG, S.; SHEN, Y.; CONG, H. Simultaneous adsorption of heavy metals and organic dyes by β -Cyclodextrin-Chitosan based cross-linked adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, v. 255, p. 117486, 2021.

VALLEJO-DOMÍNGUEZ, D.; RUBIO-ROSAS, E.; AGUILA-ALMANZA, E.; HERNÁNDEZ-COCOLETZI, H.; RAMOS-CASSELLIS, M. E.; LUNA-GUEVARA, M. L.;

- RAMBABU, K.; MANICKAM, S.; MUNAWAROH, H. S. H.; SHOW, P. L. Ultrasound in the deproteinization process for chitin and chitosan production. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 72, p. 105417, 2021.
- VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; GALLETTI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 430, p. 109-118, 2012.
- WANG, Y.; MA, X.; PENG, Y.; LIU, Y.; ZHANG, H. Selective and fast removal and determination of β -lactam antibiotics in aqueous solution using multiple templates imprinted polymers based on magnetic hybrid carbon material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126098, 2021.
- WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749-753, 2007.
- WIEST, L.; CHONOVA, T.; BERGÉ, A.; BAUDOT, R.; BESSUEILLE-BARBIER, F.; AYOUNI-DEROUCHE, L.; VULLIET, E. Two-year survey of specific hospital wastewater treatment and its impact on pharmaceutical discharges. **Environment Science and Pollution Research**, v. 25, p. 9207-9218, 2018.
- YAQUBI, O.; TAI, M. H.; MITRA, D.; GERENTE, C.; NEOH, K. G.; WANG, C. H.; ANDRES, Y. Adsorptive removal of tetracycline and amoxicillin from aqueous solution by leached carbon black waste and chitosan-carbon composite beads. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104988, 2021.
- YILMAZ, G.; KAYA, Y.; VERGILI, I.; BERIL GÖNDER, Z.; ÖZHAN, G.; OZBEK CELIK, B.; ALTINKUM, S. M.; BAGDATLI, Y.; BOERGERS, A.; TUERK, J. Characterization and toxicity of hospital wastewaters in Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, p. 55, 2017.
- YUAN, S.; JIANG, X.; XIA, X.; ZHANG, H.; ZHENG, S. Detection, occurrence and fate of 22 psychiatric pharmaceuticals in psychiatric hospital and municipal wastewater treatment plants in Beijing, China. **Chemosphere**, v. 90, p.2520-2525, 2013.
- ZANDIPAK, R.; SOBHANARDAKANI, S. Novel mesoporous Fe₃O₄/SiO₂/CTAB–SiO₂ as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, p. 871-885, 2018.
- ZBAIR, M.; OJALA, S.; KHALLOK, H.; AINASSAARI, K.; EL ASSAL, Z.; HATIM, Z.; KEISKI, R. L.; BENSITEL, M.; BRAHMI, R. Structured carbon foam derived from waste biomass: application to endocrine disruptor adsorption. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 32589-32599, 2019.
- ZHAO, R.; ZHENG, H.; ZHONG, Z.; ZHAO, C.; SUN, Y.; HUANG, Y.; ZHENG, X. Efficient removal of diclofenac from surface water by the functionalized multilayer magnetic adsorbent: kinetics and mechanism. **Science of the Total Environment**, v. 780, p. 144307, 2020.

6 CAPÍTULO VI: Compósitos de sílica/quitosana adicionados de biossurfactantes tipo ramnolípídeo e o seu efeito na adsorção de diclofenaco sódico*

Resumo

Este estudo apresenta a síntese de compósitos adsorventes à base de sílica, quitosana e ramnolípídeo para a remoção de diclofenaco sódico em águas. Para isso, foram avaliadas concentrações de 10%, 30% e 50% de biossurfactante (Bio) em relação à massa de quitosana, utilizando o processo sol-gel. Nos ensaios de adsorção, o compósito adsorvente a base de sílica/quitosana com 30%Bio alcançou 146,3 mg/g predito pelo modelo isotérmico de Liu. Os dados cinéticos obtiveram comportamentos preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich. O processo adsorptivo foi favorecido nas menores temperaturas avaliadas, se caracterizando como um processo exotérmico e espontâneo. Pode-se concluir que a adição de diferentes concentrações de ramnolípídeos no compósito alteraram os mecanismos de adsorção. Este estudo abre possibilidades para avaliações de outros fármacos presentes em efluentes.

Palavras-chave

Surfactante biológico, síntese, fármaco, adsorvente, isoterma, cinética, remoção.

*Thaís Strieder Machado, Bruna Strieder Machado, Larissa Crestani, Giovana Marchezi, Luciane Maria Colla, Jeferson Steffanello Piccin.

Será submetido para uma revista científica.

1. Introdução

Os biossurfactantes são surfactantes naturais produzidos por uma variedade de microrganismos, como bactérias, fungos e leveduras (MALKAPURAM et al., 2021; MISHRA et al., 2021; DRAKONTIS; AMIN, 2020). Esses podem utilizar materiais residuais, tais como resíduos alimentares, agrícolas e industriais, como parte do meio de cultivo, tornando o processo mais ecológico e com menor custo (SARUBBO et al., 2022; MALKAPURAM et al., 2021; DECESARO et al., 2020). Além disso, cabe destacar que os biossurfactantes apresentam biodegradabilidade, baixa toxicidade, alta seletividade e propriedades estáveis em valores extremos de pH, temperatura e salinidade (SARUBBO et al., 2022; DECESARO et al., 2020; SHAMI et al., 2019; MAGTHALIN et al., 2016). Assim, estes são uma alternativa para substituição aos surfactantes obtidos a partir de produtos petroquímicos (MALKAPURAM et al., 2021).

A moléculas dos biossurfactantes são de natureza anfifílica, com porções hidrofílicas (polar) que interagem com a água na interface, e porções hidrofóbicas (apolar) que se ligam a compostos não polares, resultando na redução da tensão superficial, formação de emulsões e formação de agregados de surfactantes (micelas) (MALKAPURAM et al., 2021; SHAMI et al., 2019; PAL; PAL, 2019; ACERO et al., 2017; VAKILI et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2010). Devido a essas características os biossurfactantes auxiliam na mobilização, dispersão, solubilização, quelação e adsorção de contaminantes (CAROLIN et al., 2021; MALKAPURAM et al., 2021; ZHU et al., 2021; ONAIZI, 2018; USMAN et al., 2016), além de poderem ser aplicados no tratamento de efluentes, em processos de adsorção, degradação, separação óleo/água, flotação de efluentes, biorremediação e fitorremediação (NATARAJAN et al., 2022; SONOWAL et al., 2022; DECESARO et al., 2021; LIU et al., 2020; MACHADO et al., 2020).

Os biossurfactantes do tipo ramnolipídeos podem ser produzidos por inúmeros microrganismos, sendo aplicados em estudos de biorremediação de contaminantes em águas e solos (CHEN et al., 2021; KHERADMAND et al., 2021; MALKAPURAM et al., 2021; BHOSALE et al., 2019; SHAMI et al., 2019; GUO et al., 2016; LI et al., 2016). Os ramnolipídeos classificam-se como biossurfactantes glicolipídicos aniônicos, contendo na porção polar grupamentos de ácido carboxílico e ramnose, e na porção apolar um grupamento alquil com 8 carbonos (SCHMIDT et al., 2021; DRAKONTIS; AMIN, 2020; NGUYEN; SABATINI, 2011).

Os contaminantes emergentes são compostos presentes nas águas em baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$ - ng/L), que causam preocupação a segurança ambiental e aos seres vivos diante da dificuldade de remoção por técnicas convencionais de tratamento de efluentes, ocasionando a contaminação do ecossistema, como é o caso dos fármacos (SANTOS et al., 2019; SOARES et al., 2019; BARCZAK et al., 2018; ACUÑA et al., 2015; ZHANG et al., 2008). Porém, poucos estudos apresentam a remoção de fármacos utilizando adsorventes a base de biossurfactantes (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; KUMAR et al., 2021).

Um dos medicamentos mais encontrados em ambientes aquáticos é o diclofenaco sódico, pois apenas cerca de 21% a 40% do diclofenaco é removido de forma eficiente nas estações convencionais de tratamento efluentes (ACUÑA et al., 2015; ZHANG et al., 2008). Além disso, o diclofenaco já é apontado como causador de doenças em animais marinhos (SANTOS et al., 2019; ACUÑA et al., 2015; ZHANG et al., 2008). Esse medicamento é administrado como anti-inflamatório não esteroidal, usado para o tratamento de inflamações e dores em lesões agudas e reumatismo (SOARES et al., 2019; PUBCHEM, 2019).

A adsorção é uma técnica alternativa para a remoção de fármacos presentes em águas, diante de sua eficiência e disponibilidade de diferentes adsorventes com propriedades físicas e químicas favoráveis (MACHADO et al., 2022; MELARA et al., 2021; SANTOS et al., 2019; SOARES et al., 2019; BARCZAK et al., 2018). Esse fato de poder utilizar diferentes adsorventes torna a técnica atraente, pois pode-se manipular as propriedades físicas e químicas destes para a remoção de contaminantes alvos, tais como os fármacos. O estudo de novos compósitos adsorventes para a remoção de diclofenaco tem sido relatados na literatura, tais como, sílica/quitosana modificada com glutaraldeído (MACHADO et al., 2022), quitosana/polietilenoimina/surfactante não iônico (JIANG et al., 2021), gelatina e nanotubos de carbono derivados de resíduos de curtume (RIGUETO et al., 2021), quitosana/ferro (ALOTHMAN et al., 2020), magnético (Fe_3O_4)/quitosana funcionalizada com amina (LIANG et al., 2019), ZnFe_2O_4 /quitosana magnética (SANTOS et al., 2019), hidrogéis de quitosana/óxido de nanografeno/genipina (FENG et al., 2018), quitosana funcionalizada por anéis aromáticos magnética (ZHOU et al., 2018), entre outros.

A quitosana é um biopolímero com funcionalidade química, devido aos seus grupos aminas (NH_2) e hidroxilas (OH^-), que possuem propriedades reconhecidas para a adsorção (MACHADO et al., 2022; ALOTHMAN et al., 2020; LIANG et al., 2019; SANTOS et al., 2019; SOARES et al., 2019). A utilização de precursores de sílica para formação de compósitos a base de quitosana favorece o aumento da área superficial, melhora propriedades

mecânicas e fornece estabilidade química e térmica ao material formado (MACHADO et al., 2022; MAHMOUDIAN et al., 2020; SOARES et al., 2019). Paralelo a isso, o uso de compostos que aumentem a interação entre o adsorvente e o adsorvato é outro fator a ser considerado, sendo as substâncias surfactantes uma das alternativas para este fim (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; KUMAR et al., 2021; PAL; PAL, 2019; ACERO et al., 2017; VAKILI et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2010). Os biossurfactantes podem melhorar a porosidade, estabilidade, tornar os sítios ativos mais homogêneos e disponíveis, aumentam as cargas superficiais e a hidrofobicidade/hidrofilicidade do material (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; KUMAR et al., 2021; SHARMA et al., 2021). Deste modo, os biossurfactantes possuem grande potencial para produção de compósitos adsorventes que não agridam o meio ambiente, podendo incrementar a capacidade de adsorção e as propriedades (NATARAJAN et al., 2022; KHERADMAND et al., 2021; KUMAR et al., 2021).

Desta forma, objetivou-se sintetizar compósitos adsorventes a base de sílica, quitosana e ramnolipídeo para a remoção de diclofenaco sódico em águas. Para satisfazer o entendimento das possíveis interações entre o contaminante e o adsorvente, foram realizados ensaios isotérmicos, cinéticos e termodinâmicos. Até o momento, um compósito com essa constituição não foi explorado para a adsorção de diclofenaco, e tão pouco o efeito de diferentes concentrações do ramnolipídeo.

2. Materiais e métodos

2.1 Produção de quitosana

A produção de quitosana a partir de cascas de camarão foi realizada através da metodologia de Weska et al. (2007) e adaptada por Moura et al. (2015). Inicialmente foi realizada a desmineralização, desproteinização e desodorização das cascas de camarão, obtendo-se a quitina seca. A quitina seca foi desacetilada em reator de aço inoxidável de refluxo aberto de confecção própria (capacidade útil de 6 L), com NaOH 45% (m/v) na temperatura de ebulição (110-130 °C) por 4 h, sob agitação de 60 rpm. Após isso, a quitosana foi purificada e liofilizada, sendo armazenada em temperatura ambiente. A quitosana produzida apresentou grau de desacetilação de 85%, o qual foi determinado por titulação potenciométrica conforme descrito por Jiang et al. (2003) e Tan et al. (1998).

2.2 Síntese dos adsorventes

Os compósitos adsorventes foram sintetizados através da metodologia descrita por Machado et al. (2022) e na patente nº BR 102021 003136 0 (Machado et al., 2021), com adaptações. Inicialmente realizou-se a etapa de pré-hidrólise com 12 mL de álcool etílico (Química Moderna, grau analítico) sobre agitação constante e 1 mL de solução de HCl 0,05 mol/L. Após, 10 mL de precursor de sílica (ortossilicato de tetraetilo - TEOS, Sigma Aldrich, grau analítico) foi adicionado à solução anterior, mantendo-se a mistura a 150 rpm por 2 h e 35 °C em mesa agitadora (Tecnal, TE-421). Em paralelo, preparou-se uma solução de 100 mL contendo 1% de quitosana (m/v) em 2% de ácido acético (m/v), até total solubilização da quitosana (Fisatom, 752A). A solução de pré-hidrólise e a solução de quitosana foram misturadas e mantidas a 100 rpm por 1 h, à temperatura ambiente, para a hidrólise completa do material (Fisatom, 711S).

Após a hidrólise, adicionou-se o biossurfactante ramnolípido (R90, AGAE Technologies, pureza de 90%) e manteve-se sob constante agitação mecânica por 1 hora (Fisatom, 711S). As concentrações de ramnolípido foram de 10%, 30% e 50% em relação à massa de quitosana.

A policondensação da sílica foi realizada em uma proporção volumétrica de 1:5 de hidróxido de amônio (Neos, grau analítico) e álcool etílico (Química Moderna, grau analítico), para cada 10 mL de TEOS utilizado na pré-hidrólise (12,21 mL e 73,20 mL, respectivamente). A mistura da hidrólise foi adicionada lentamente à solução de policondensação e mantidos sob agitação de 70 rpm por 5 min (Fisatom, 711S). Após isso, foi realizado o envelhecimento do material em estufa a 35 °C (DeLeo, DL-SED). Depois de 24 h, foi retirado o excesso de solução resultante. A secagem completa ocorreu em aproximadamente 5 dias.

Após o envelhecimento do material, o adsorvente foi lavado por 2 h com acetona (Química Moderna, grau analítico) em um extrator Soxhlet (Tecnal, Sebelin TE-188). Para a completa evaporação da acetona, o material foi mantido em dessecador com vácuo, a temperatura ambiente, por aproximadamente 2 ou 3 dias.

Os compósitos adsorventes foram denominados Si/Chi de acordo com a sua concentração de biossurfactante (Bio).

2.3 Adsorção do diclofenaco sódico

Após a síntese dos materiais adsorventes, estes foram avaliados na adsorção do diclofenaco sódico em solução aquosa (Infinity Pharma, $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$, massa molecular 318,1340 g/mol, 99%, grau farmacêutico). Os ensaios foram conduzidos em pH igual a $6,70 \pm 0,27$, sendo o próprio pH da solução do fármaco, evitando assim, a precipitação do mesmo abaixo do seu pK_a de 4,15 (Pubchem, 2019; Soares et al., 2019). Todos os ensaios foram realizados em duplicata, sendo a concentração do diclofenaco verificada por espectrofotometria a 276 nm (Tecnal, UV-5100) com curva de calibração na faixa de 0 - 50 mg/L (Absorbância= $0,0318 \times [\text{diclofenaco sódico}] + 0,0026$, $R^2 > 0,9999$). Além disso, eventuais interferências dos compósitos adsorventes foram consideradas em um ensaio controle (sem adição de diclofenaco).

Para os ensaios isotérmicos, foi utilizado 50 mL da solução de diclofenaco, variando as concentrações de 50 a 400 mg/L, adicionado de 0,05 g do compósito adsorvente. Os ensaios foram conduzidos a 100 rpm (Tecnal, TE-421) até atingir o equilíbrio. As curvas de equilíbrio foram obtidas a 15, 25 e 35°C. O equilíbrio foi atingido em aproximadamente 8 h, quando o coeficiente de variação da concentração na fase líquida fosse inferior a 5% em três medidas consecutivas em um intervalo de 2 h. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg/g), foi determinada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}})}{m} \times V \quad (1)$$

sendo, C_{inicial} é a concentração inicial do fármaco (mg/L), C_{final} é a concentração no equilíbrio do fármaco, m é a massa do adsorvente em base seca (g), e V é o volume da fase líquida (L).

Para os ensaios cinéticos, foram utilizados 250 mL de solução aquosa na concentração de 200 mg/L, com a adição de 0,25 g do compósito adsorvente. Os ensaios foram mantidos a 100 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tecnal, TE-421). A concentração do sobrenadante foi avaliada por 285 min.

2.4 Análise dos dados

Os dados das curvas de equilíbrio foram correlacionados aos modelos isotérmicos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Liu (LIU et al., 2003). O estudo cinético foi comparado aos modelos pseudo-reacionais de primeira ordem (LAGERGREN, 1898), segunda ordem (HO; MCKAY, 2000; Ho; Mckay, 1999), ordem fracionária (AVRAMI, 1939) e Elovich (ELOVICH; LARIONOV, 1962).

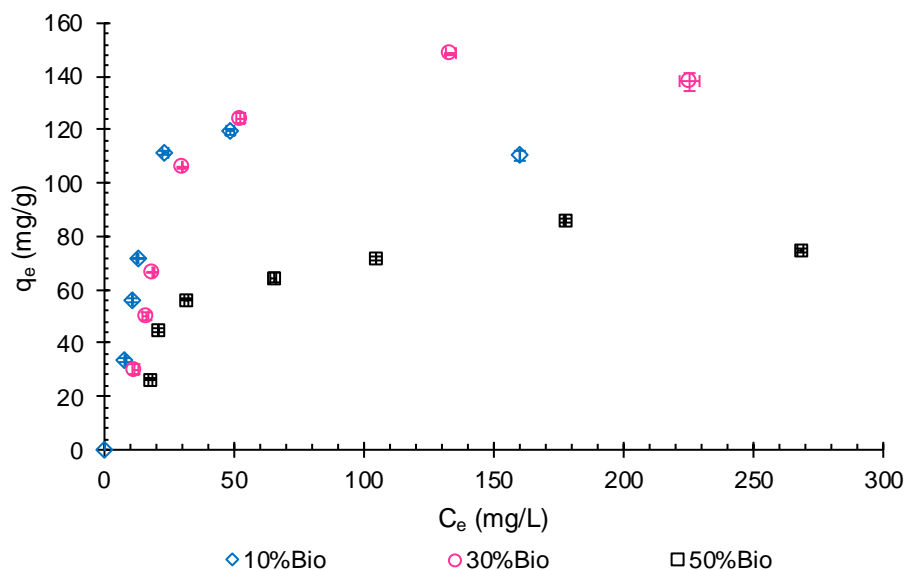
Os parâmetros dos modelos propostos foram determinados por regressão não linear através da minimização da função objetivo “soma dos quadrados” usando o algoritmo “lsqnonlin” do Software MATLAB® (Free Trial Version, MathWorks®, United States). O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado através do coeficiente de determinação (R^2) e do coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado). As equações e os algoritmos utilizados nas modelagens podem ser acessados em https://www.dropbox.com/sh/elq2br3319ccbd/AAB2CTE2Hgb8bG_0Ue48tflfa?dl=0.

3. Resultados e discussão

3.1 Isotermas de adsorção

Na Figura 1, estão apresentados os dados das isotermas de adsorção do diclofenaco pelos compósitos Si/Chi com a adição do biossurfactante. O compósito adsorvente Si/Chi com 0%Bio não apresentou capacidade de adsorção do diclofenaco (dados não apresentados). Através da classificação de Giles et al. (1960), verifica-se que as isotermas apresentaram um comportamento similar entre si e são representadas pela classificação L2. A classe L, também conhecida como isotermas normais ou de Langmuir, são comumente encontradas em processos adsorptivos de soluções aquosas (PICCIN et al., 2017). A forma inicial da isoterma, caracteriza-se por apresentar uma região côncava e que quanto maior a concentração de adsorvato, maior tende a ser a capacidade de adsorção pelo adsorvente. A subclasse 2 caracteriza-se por apresentar um platô que indica a saturação da monocamada adsorvente. Além disso, o platô pode representar a máxima capacidade de adsorção (q_m) e os dados são bem representados pelo modelo de Langmuir (PICCIN et al., 2017; GILES et al., 1960).

Figura 1: Efeito do biossurfactante no compósito Si/Chi nas isotermas de adsorção do diclofenaco sódico (25 °C e 100 rpm).



Na Tabela 1 estão apresentados os parâmetros obtidos através dos dados isotérmicos avaliados pelos modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Liu (LIU et al., 2003), e os seus respectivos coeficientes de ajustes para os dados experimentais.

Tabela 1: Parâmetros dos modelos isotérmicos sobre o efeito do biossurfactante no compósito Si/Chi na adsorção do diclofenaco sódico (25 °C e 100 rpm).

Modelo	10%Bio	30%Bio	50%Bio
Modelo de Langmuir			
K_L (L/mg)	0,082	0,034	0,036
q_m (mg/g)	136,1	171,6	90,6
R^2	0,784	0,895	0,875
R^2 ajustado	0,763	0,886	0,864
Modelo de Freundlich			
K_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	37,639	26,003	16,951

nF (-)	4,054	2,990	3,464
R ²	0,553	0,755	0,752
R ² ajustado	0,508	0,734	0,729
Modelo de Liu			
K _G (L/mg)	0,091	0,048	0,045
q _m (mg/g)	115,7	143,6	81,5
nL (-)	3,157	2,369	1,676
R ²	0,981	0,986	0,906
R ² ajustado	0,977	0,983	0,887

De acordo com a Tabela 1, observa-se que o modelo isotérmico de Liu apresentou o melhor ajuste para todos os compósitos avaliados ($R^2 > 0.9$). Esse modelo se destaca por representar as modificações químicas realizadas com o incremento do biossurfactante em diferentes concentrações. Essas modificações químicas provavelmente influenciaram para uma maior exposição dos sítios ativos na superfície do adsorvente, até atingir um limite para ser benéfico na adsorção do diclofenaco. Através do modelo de Liu, a maior q_m foi verificada no compósito com 30%Bio, sendo igual a 143.6 mg/g. Os compósitos possuem comportamento análogo ao modelo de Langmuir, devido ao nL próximo a 1 (MACHADO et al., 2022), condizente com os valores dos coeficientes de determinação obtidos para esse modelo. Além disso, verifica-se que a afinidade de adsorção (representada pelo inverso dos valores de K_G) foi máxima para o compósito 30%Bio, mostrando que o aumento da concentração de ramnolipídeos (50%Bio) pode levar a formação de micelas, provocando a redução de sítios ativos disponíveis para interações com o fármaco.

O modelo de Liu apresenta três parâmetros, contemplando os modelos de Langmuir e Freundlich. Esse modelo considera que os sítios ativos dos compósitos não possuem a mesma energia e que o adsorvato pode apresentar preferências para algum sítio ativo existente no compósito para possíveis interações (LIMA et al., 2015; LIU et al., 2003). No entanto, ao contrário do predito pelo modelo de Freundlich, a saturação dos sítios ativos do compósito

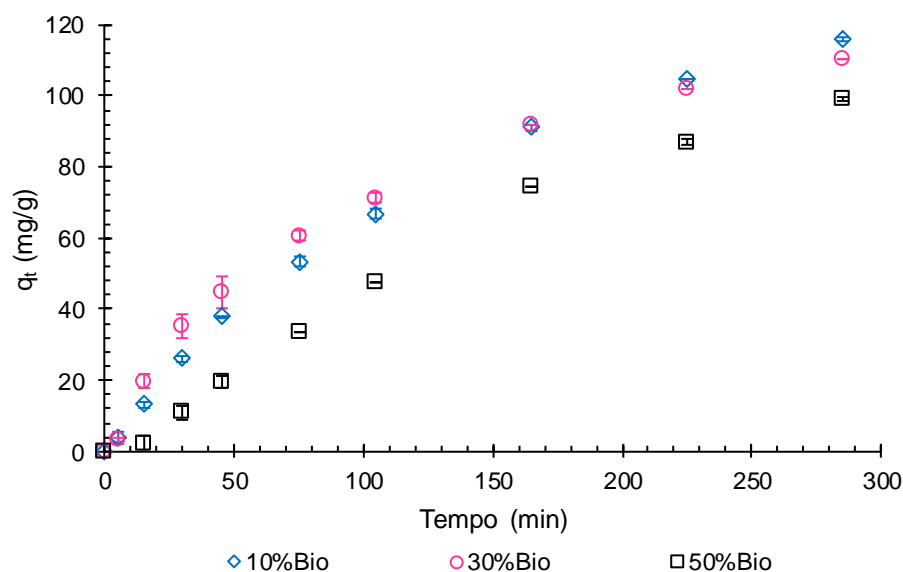
deve ocorrer. Além disso, o modelo de Liu descarta apenas a formação de monocamada prevista pelo modelo de Langmuir.

Kumar et al. (2021) desenvolveram compósitos adsorventes com glicolipídios para remoção de diclofenaco. Quando aplicaram o carvão ativado com glicolipídios obtiveram remoção de 55,86 mg/g e com o carvão ativado magnético com glicolipídios alcançaram 77,51 mg/g, ambos através do modelo isotérmico de Langmuir. Natarajan et al. (2022) aplicaram nanopartículas magnéticas de quitosana à base de ramnolipídeos para a adsorção de paracetamol. Obtiveram máxima capacidade de adsorção de 96,3 mg/g pelo modelo de Langmuir. Apesar dos diferentes compósitos, isso enfatiza o potencial adsorvente desenvolvido nesse estudo, Si/Chi com 30%Bio alcançou 143,6 mg/g através do modelo de Liu na adsorção do diclofenaco.

3.2 Cinéticas de adsorção

Os dados cinéticos de adsorção do diclofenaco pelos compósitos Si/Chi com adição do ramnolipídeo estão apresentados na Figura 2. A partir de 15 min de contato, obteve-se uma diferença nas capacidades de adsorção. Isso indica que nos primeiros instantes o processo ocorreu de forma mais lenta até a ocorrência das primeiras interações do diclofenaco com os sítios ativos mais externos dos compósitos. As capacidades de adsorção continuaram aumentando por todo o período de contato avaliado (285 min), demonstrando que o equilíbrio não foi atingido. Os compósitos com 10%Bio e 30%Bio tiveram capacidades de adsorção similares durante todo o período do estudo. No entanto, o compósito Si/Chi com 50%Bio apresentou uma capacidade de adsorção inferior aos demais adsorventes.

Figura 2: Efeito do biossurfactante no compósito Si/Chi nas cinéticas de adsorção do diclofenaco sódico (25 °C, 100 rpm, $C_{\text{initial}} = 200$ mg/L e dosagem do adsorvente 1 g/L).



Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros obtidos através dos dados cinéticos avaliados pelos modelos pseudo-reacionais de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY 2000; HO; MCKAY 1999), ordem fracionária (AVRAMI, 1939) e Elovich (ELOVICH; LARIONOV 1962), para auxiliarem na compreensão do efeito que o biossurfactante causou na adsorção do diclofenaco.

Tabela 2: Parâmetros dos modelos cinéticos sobre o efeito do biossurfactante no compósito Si/Chi na adsorção do diclofenaco sódico (25 °C, 100 rpm, $C_{\text{initial}} = 200$ mg/L e dosagem adsorvente de 1 g/L).

Modelo	10%Bio	30%Bio	50%Bio
Pseudo-primeira ordem			
k_1 (min^{-1})	0,007	0,011	0,021
q_1 (mg/g)	133,2	110,5	55,6
R^2	0,999	0,991	0,643
R^2 ajustado	0,999	0,991	0,615
Pseudo-segunda ordem			

k_2 (mg/mg min ⁻¹)	2,466x10 ⁻⁵	6,699x10 ⁻⁵	4,346x10 ⁻⁶
q_2 (mg/g)	199,8	146,1	344,1
R ²	0,999	0,995	0,992
R ² ajustado	0,999	0,995	0,991
Ordem fracionária			
k_{AV} (min ⁻¹)	3,728x10 ⁻⁵	2,170x10 ⁻⁹	0,002
q_{AV} (mg/g)	195,0	223,2	200,7
n_{AV} (-)	1,930	3,768	1,029
R ²	0,999	0,996	0,992
R ² ajustado	0,999	0,995	0,991
Elovich			
α (g/mg)	0,015	0,021	0,007
β (mg/g/min)	1,097	1,655	0,519
R ²	0,999	0,996	0,991
R ² ajustado	0,999	0,995	0,991
$q_{e,exp}$ (mg/g)	103,9	115,2	69,5

De acordo com a Tabela 2, verifica-se que mais de um modelo é capaz de prever o comportamento do processo adsorptivo em função do tempo ($R^2 > 0,99$). Entretanto, comparando o valor predito pelo modelo cinético ao valor calculado o $q_{e,exp}$ através dos parâmetros do modelo isotérmico de Liu, se verificou que para os compósitos com 10%Bio e 30%Bio o modelo de pseudo-primeira ordem se aproximou mais das $q_{e,exp}$. Para 50%Bio, o modelo de Elovich se destacou, pois os demais modelos cinéticos subestimaram a capacidade de adsorção. As diferentes concentrações de ramnolipídeos avaliadas ocasionaram em uma redução nas constantes cinéticas de adsorção, que podem ser observadas pelos parâmetros k_1 e k_2 . Isso sugere uma mudança de comportamento no processo adsorptivo com o aumento da

concentração de biossurfactantes presentes nos compósitos desenvolvidos, o que pode ser devido a maior exposição dos ramnolípídeos na parte mais externa da partícula. Resultados similares foram observados por outros estudos verificados na literatura que também utilizaram biossurfactantes para auxiliarem na adsorção de fármacos (Natarajan et al., 2022; Kheradmand et al., 2021; Kumar et al., 2021).

3.3 Termodinâmica de adsorção

A Figura 3 apresenta o efeito da temperatura sobre as isotermas de adsorção do compósito Si/Chi com 30%Bio. Verifica-se que a temperatura afetou tanto a afinidade de adsorção, representada pela parte inicial da curva de equilíbrio, quanto a máxima capacidade de adsorção, representada pelo platô da curva de equilíbrio. Em 25 °C foi obtida a maior capacidade de adsorção através do modelo isotérmico de Liu (Tabela 3).

Figura 3: Efeito da temperatura na capacidade de adsorção do diclofenaco sódico pelo compósito Si/Chi com 30%Bio (100 rpm).

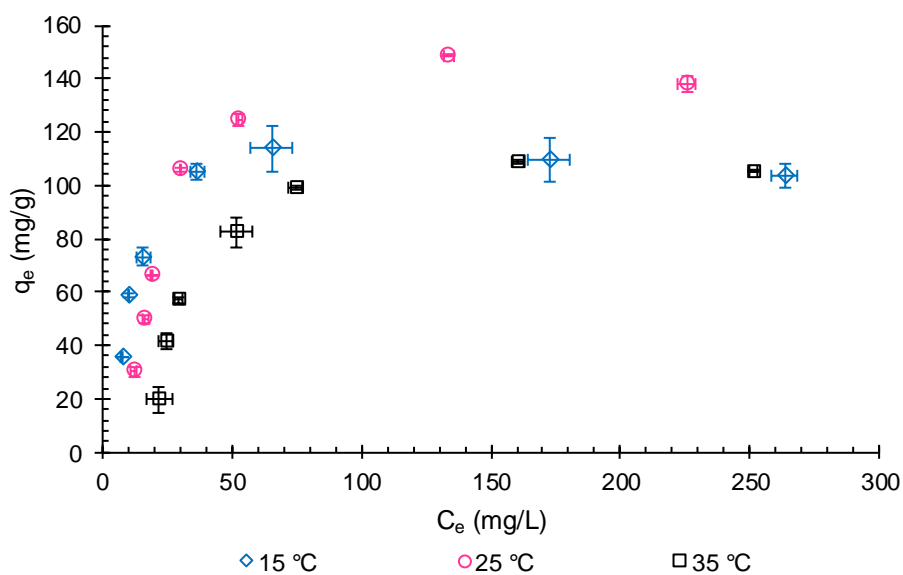


Tabela 3: Parâmetros dos modelos isotérmicos sobre o efeito da temperatura no compósito Si/Chi com 30%Bio na adsorção do diclofenaco sódico (100 rpm).

Modelo	15 °C	25 °C	35 °C
Modelo de Langmuir			
K_L (L/mg)	0,094	0,034	0,017
q_m (mg/g)	119,8	171,6	147,9
R^2	0,872	0,895	0,821
R^2 ajustado	0,862	0,886	0,806
Modelo de Freundlich			
$K_F ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	40,402	26,003	12,746
nF (-)	5,024	2,990	2,437
R^2	0,628	0,755	0,712
R^2 ajustado	0,597	0,734	0,688
Modelo de Liu			
K_G (L/mg)	0,097	0,048	0,031
q_m (mg/g)	110,0	143,6	107,2
nL (-)	1,900	2,369	2,690
R^2	0,951	0,986	0,921
R^2 ajustado	0,942	0,983	0,907

Desta forma, com os dados isotérmicos em diferentes temperaturas (15, 25 e 35 °C) foram realizados cálculos termodinâmicos a partir da constante de equilíbrio (K_G). Para isso, foi calculado a constante de equilíbrio termodinâmica (K_e^0 , Equação 2), energia livre de Gibbs (ΔG° , Equação 3), entalpia de adsorção (ΔH°) e entropia de adsorção (ΔS°) através da Equação 4 de Van't Hoff (LIMA et al., 2019). A Figura 4 apresenta o ajuste da equação de

Van't Hoff aos dados das constantes de equilíbrio de adsorção do diclofenaco pelo compósito Si/Chi com 30%Bio. A regressão dos dados apresentou coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99, apresentando correlação satisfatória. Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 4.

$$K_e^0 = \frac{(1000 K_G \text{ peso molecular do adsorvente}) [\text{adsorvente}]^\circ}{\gamma} \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln(K_e^0) \quad (3)$$

$$\ln(K_e^0) = -\frac{\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

sendo, K_e^0 é a constante de equilíbrio termodinâmico padrão (adimensional), K_G é a constante de equilíbrio do modelo de Liu (L/mg, melhor modelo isotérmico obtido), $[\text{adsorvente}]^\circ$ é a concentração padrão do adsorvente (1 mol/L), γ é o coeficiente de atividade (adimensional), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e T é a temperatura (K).

Figura 4: Gráfico obtido através da equação de Van't Hoff para prever os parâmetros termodinâmicos.

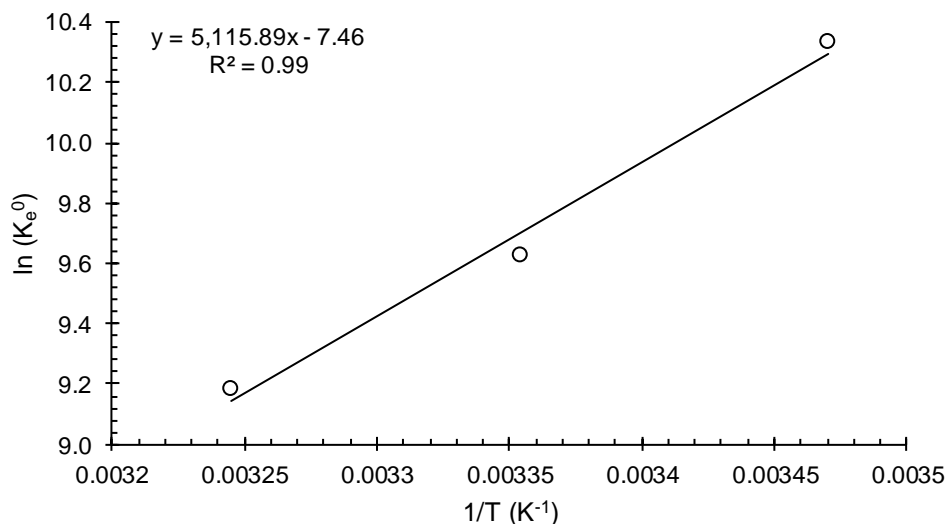


Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos de adsorção do diclofenaco sódico pelo compósito Si/Chi com 30%Bio.

Temperatura (K)	K_e^0 (-)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
288,15	$3,07 \times 10^4$	-24,67		
298,15	$1,52 \times 10^4$	-24,05	-42,53	-0,06
308,15	$9,73 \times 10^3$	-23,43		

De acordo com a Tabela 4, verifica-se a influência da temperatura na afinidade de adsorção através da redução dos valores de K_e^0 com o aumento da temperatura. Os valores de ΔG° negativos ($\Delta G^\circ < 0$) demonstram que a adsorção do fármaco ocorreu através de um processo espontâneo e favorável do ponto de vista energético em baixas temperaturas (Liu, 2009). A diminuição de ΔG° com a redução da temperatura indica que a adsorção foi vantajosa em baixas temperaturas. O valor de ΔH° , igual a -42,53 kJ/mol, evidencia um processo exotérmico, ocorrendo maior liberação de energia para o meio do que absorção. A magnitude deste valor sugere interações eletrostáticas (0,05 a 40 kJ/mol), ligações de hidrogênio (10 a 40 kJ/mol) e íon-dipolo (40 a 600 kJ/mol) de acordo com Silberberg (2010). O valor de ΔS° indica uma baixa desordem no sistema sólido-líquido (Neeraj et al., 2016), assim nenhuma mudança notável na entropia foi verificada durante o processo de adsorção do diclofenaco. Os resultados obtidos neste estudo são corroborados por outros compósitos a base de biossurfactantes para a adsorção de fármacos (Natarajan et al. 2022; Kheradmand et al., 2021).

4. Conclusão

Neste estudo foi verificada a eficiente remoção do diclofenaco sódico a partir de um compósito a base de sílica, quitosana e diferentes concentrações de ramnolipídeos. Nos ensaios isotérmicos, o adsorvente Si/Chi com 30%Bio apresentou a maior capacidade de adsorção (143,6 mg/g) através do modelo isotérmico de Liu. Nos ensaios cinéticos, os materiais apresentaram comportamentos preditos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e Elovich. Isso indica mudanças nos mecanismos de adsorção com o aumento da concentração de ramnolipídeos nos compósitos sintetizados. O processo adsorptivo foi favorecido com a redução da temperatura, verificado através da entalpia de adsorção igual a -42,53 kJ/mol, sugerindo interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio como os principais mecanismos

de adsorção. Demonstrou-se pela primeira vez o desenvolvimento de um compósito com essa constituição através do processo sol-gel, para eficiente remoção de fármaco. Torna-se necessário ainda o conhecimento das interações com soluções mistas de contaminantes emergentes presentes em efluentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Código de Financiamento 001), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ - Códigos dos Projetos 405311/2016-8 e 140541/2021-7), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Universidade de Passo Fundo (UPF). Os autores agradecem as farmacêuticas Camila Rech Alfonso Alhadas e Tatieli Zanandrea pela colaboração na obtenção do composto fármaco.

Referências

ACERO, J. L.; BENITEZ, F. J.; REAL, F. J.; TEVA, F. Removal of emerging contaminants from secondary effluents by micellar-enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 123-131, 2017.

ACUÑA, V.; GINEBRED, A.; MOR, J. R.; PETROVIC, M.; SABATER, S.; SUMPTER, J.; BARCELÓ, D. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327-333, 2015.

ALOTHMAN, Z. A.; BADJAH, A. Y.; ALHARBI, O. M. L.; ALI, I. Synthesis of chitosan composite iron nanoparticles for removal of diclofenac sodium drug residue in water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 199, p. 870-876, 2020.

AVRAMI, M (1939) Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.

BARCZAK, M.; WIERZBICKA, M.; BOROWSKI, P. Sorption of diclofenac onto functionalized mesoporous silicas: Experimental and theoretical investigations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 264, p. 254-264, 2018.

BHOSALE, S. S.; ROHIWAI, S. S.; CHAUDHARY, L. S.; PAWAR, K. D.; PATIL, P. S.; TIWARI, A. P. Photocatalytic decolorization of methyl violet dye using rhamnolipid biosurfactant modified iron oxide nanoparticles for wastewater treatment. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 4590-4598, 2019.

CAROLIN F. C.; KUMAR, P. S. I.; NGUEAGNI, P. T. A review on new aspects of lipopeptide biosurfactant: Types, production, properties and its application in the bioremediation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 407, 2021.

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, T.; WOO, S. H. A new type of chitosan hydrogel sorbent generated by anionic surfactant gelation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3853-3858, 2010.

CHEN, Q.; LI, Y.; LIU, M.; ZHU, B.; MU, J.; CHEN, Z. Removal of Pb and Hg from marine intertidal sediment by using rhamnolipid biosurfactant produced by a *Pseudomonas aeruginosa* strain. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101456, 2021.

DECESARO, A.; MACHADO, T. S.; CAPPELLARO, A. C.; REMPEL, A.; MARGARITES, A. C.; REINEHR, C. O.; EBERLIN, M. N.; ZAMPIERI, D.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Biosurfactants production using permeate from whey ultrafiltration and bioproduct recovery by membrane separation process. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 23, p. 539-551, 2020.

DECESARO, A.; REMPEL, A.; MACHADO, T. S.; CAPPELLARO, A. C.; MACHADO, B. S.; CECHIN, I.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Bacterial biosurfactant increases ex situ biodiesel bioremediation in clayey soil. **Biodegradation**, v. 32, p. 389-401, 2021.

DRAKONTIS, C. E.; AMIN, S. Biosurfactants: Formulations, properties, and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 48, p. 77-90, 2020.

ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR**, v. 2, p. 209-216, 1962.

FENG, Z.; ODELIUS, K.; HAKKARAINEN, M. Tunable chitosan hydrogels for adsorption: Property control by biobased modifiers. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 135-145, 2018.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

HO, Y.S, MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 786, p. 3973, 1960.

GUO, Q.; YAN, J.; WEN, J.; HU, Y.; CHEN, Y.; WU, W. Rhamnolipid-enhanced aerobic biodegradation of triclosan (TCS) by indigenous microorganisms in water-sediment systems. **Science of the Total Environment**, v. 571, p. 1304-1311, 2016.

JIANG, F.; ZHANG, D.; OUYANG, X-K.; YANG, L-Y. Fabrication of porous polyethyleneimine-functionalized chitosan/Span 80 microspheres for adsorption of diclofenac

sodium from aqueous solutions. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100418, 2021.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457-463, 2003.

KHERADMAND, A.; GHIASINEJAD, H.; JAVANSHIR, S.; KHADIR, A.; JAMSHIDI, E. Efficient removal of Ibuprofen via novel core – shell magnetic bio-surfactant rhamnolipid – layered double hydroxide nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106158, 2021.

KUMAR, P. S. M.; GANESAN, S.; AL-MUHTASEB, A. H.; AL-HA, L., ELANCHEZIYAN, M.; SHOBANA, S.; KUMAR, G. Tropical fruit waste-derived mesoporous rock-like Fe₂O₃/C composite fabricated with amphiphilic surfactant-templating approach showing massive potential for high-tech applications. **International Journal of Energy Research**, v. 45, p. 17417–17430, 2021.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LI, Y.; BI, H-Y.; LI, H.; JIN, Y-S. Adsorption of Cu (II) on rhamnolipid-layered double hydroxide nanocomposite. **Clays and Clay Minerals**, v. 64, p. 560-570, 2016.

LIANG, X. X.; OMER, A. M.; HU, Z-H.; WANG, Y-G.; YU, D.; OUYANG, X-K. Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan. **Chemosphere**, v. 217, p. 270-278, 2019.

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. *In*: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. Cham: Springer, 2015, p. 33-69.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of the equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of the thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, C-X.; XU, Q-M.; YU, S-C.; CHENG, J-S.; YUAN, Y-J. Bio-removal of tetracycline antibiotics under the consortium with probiotics *Bacillus clausii* T and *Bacillus amyloliquefaciens* producing biosurfactants. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136329, 2020.

LIU, Y.; XU, H.; YANG, S. F.; TAY, J. H. A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules. **Journal of Biotechnology**, v. 102, n. 3, p. 233–239, 2003.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1981-1985, 2009.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MACHADO, T. S.; CRESTANI, L.; MARCHEZI, G.; MELARA, F.; MELLO, J. R.; DOTTO, G. L.; PICCIN, J. S. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118868, 2022.

MACHADO, T. S.; DECESARO, A.; CAPPELLARO, A. C.; MACHADO, B. S.; REGINATO, K. V. S.; REINEHR, C. O.; THOMÉ, A.; COLLA, L. M. Effects of homemade biosurfactant from *Bacillus methylotrophicus* on bioremediation efficiency of a clay soil contaminated with diesel oil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 201, p. 110798, 2020.

MACHADO, T. S.; MELLO, J. R.; PICCIN, J. S. Método de produção de compósitos adsorventes à base de sílica e quitosana com glutaraldeído e aplicação do mesmo. Depositor: Fundação Universidade de Passo Fundo. BR n. 102021003136-0. Depósito: 19 fev. 2021.

MALKAPURAM, S. T.; SHARMA, V.; GUMFEKAR, S. P.; SONAWANE, S.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G.; SEEPANA, M. M. A review on recent advances in the application of biosurfactants in wastewater treatment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 48, p. 101576, 2021.

MAGTHALIN, C. J.; VARADHARAJAN, A.; SWARNALATHA, S.; SEKARAN, G. Utilization of Chicken Tallow for the Production of Cationic Biosurfactant and Thereof for Decontamination of Cr(III) Containing Soil. **Procedia Environmental Sciences**, v. 35, p. 895-913, 2016.

MAHMOUDIAN, M. H.; FAZLZADEH, M.; NIARI, M. H.; AZARI, A.; LIMA, E. C. A novel silica supported chitosan/glutaraldehyde as an efficient sorbent in solid phase extraction coupling with HPLC for the determination of Penicillin G from water and wastewater samples. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 7147-7159, 2020.

MALKAPURAM, S. T.; SHARMA, V.; GUMFEKAR, S. P.; SONAWANE, S.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G.; SEEPANA, M. M. A review on recent advances in the application of biosurfactants in wastewater treatment. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 48, p. 101576, 2021.

MELARA, F.; MACHADO, T. S.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; PICCIN, J. S. Synergistic effect of the activated carbon addition from leather wastes in chitosan/alginate-based composites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 48666-48680, 2021.

MISHRA, S.; LINZ, Z.; PANG, S.; ZHANG, Y.; BHATT, P.; CHEN, S. Biosurfactant is a powerful tool for the bioremediation of heavy metals from contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126253, 2021.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 23, p. 470-477, 2015.

NATARAJAN, R.; KUMAR, M. A.; VAIDYANATHAN, V. K. Synthesis and characterization of rhamnolipid based chitosan magnetic nanosorbents for the removal of acetaminophen from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 288, p. 132532, 2022.

NEERAJ, G.; KRISHNAN, S.; KUMAR, P. S.; SHRIAISHVARYA, K. R.; KUMAR, V. V. Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 335-346, 2016.

NGUYEN, T. T.; SABATINI, D. A. Characterization and emulsification properties of rhamnolipid and sophorolipid biosurfactants and their applications. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 1232-1244, 2011.

ONAIZI, S. A. Dynamic surface tension and adsorption mechanism of surfactin biosurfactant at the air–water interface. **European Biophysics Journal**, v. 47, p. 631-640, 2018.

PAL, P.; PAL, A. Treatment of real wastewater: Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 1092-1100, 2019.

PICCIN, J.S.; CADAVAL Jr, T.R.S.; PINTO, L.A.A.; DOTTO, G.L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: BONILLA- PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**. Springer, p. 19-48, 2017.

PUBCHEM. Diclofenaco. **Pubchem**, 2019. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/diclofenac>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2022.

RIGUETO, C. V. T.; ROSSETO, M. NAZARI, M. T.; OSTWALD, B. E. P.; ALESSANDRETTI, I.; MANERA, C.; PICCIN, J. S.; DETTMER, A. Adsorption of diclofenac sodium by composite beads prepared from tannery wastes-derived gelatin and carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 105030, 2021.

SANTOS, J. M. N.; PEREIRA, C. R.; FOLETTO E. L.; DOTTO, G. L. Alternative synthesis for ZnFe₂O₄/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 131, p. 301-308, 2019.

SARUBBO, L. A.; SILVA, M. G. C.; DURVAL, I. J. B.; BEZERRA K. G. O.; RIBEIRO, B. G.; SILVA, I. A.; TWIGG, M. S.; BANAT, I. M. Biosurfactants: production, properties, applications, trends and general perspectives. **Biochemical Engineering Journal**, v. 181, p. 108377, 2022.

SCHMIDT, V. K. O.; CARVALHO, J. S.; OLIVEIRA, D.; ANDRADE, C. J. Biosurfactant inducers for enhanced production of surfactin and rhamnolipids: an overview. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 37, p. 1-15, 2021.

SHAMI, R. B.; SHOJAEI, V.; KHOSHDAST, H. Efficient cadmium removal from aqueous solutions using a sample coal waste activated by rhamnolipid biosurfactant. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 1182-1192, 2019.

SHARMA, R. K.; WANG, S-C.; MAITY, J. P.; BANERJEE, P.; DEY, G.; HUANG, Y-H.; BUNDSCHUH, J.; HSIAO, P-G.; CHEN, T-H., CHEN, C-Y. A novel BMSN (biologically synthesized mesoporous silica nanoparticles) material: synthesis using a bacteria-mediated biosurfactant and characterization. **RSC Advances**, v. 11, p. 32906-32916, 2021.

SILBERBERG, M. S. **Principles of General Chemistry**. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2010.

SOARES, S. F.; FERNANDES, T.; SACRAMENTO, M.; TRINDADE, T.; DANIEL-DA-SILVA A. L. Magnetic quaternary chitosan hybrid nanoparticles for the efficient uptake of diclofenac from water. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p. 35-44, 2019.

SONOWAL, S., JOSHI, S. J., BORAH, S. N., ISLAM, N. F., PANDIT, S., PRASAD, R., SARMA, H. Biosurfactant-assisted phytoremediation of potentially toxic elements in soil: Green technology for meeting the United Nations Sustainable Development Goals. **Pedosphere**, v. 32, n. 1, p. 198-210, 2022.

TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: Advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. **Talanta**, v. 45, p. 713-719, 1998.

USMAN, M. M.; DADRASNIA, A.; LIM, K. T.; MAHMUD, A. F.; ISMAIL, S. Application of biosurfactants in environmental biotechnology; remediation of oil and heavy metal. **Bioengineering**, v. 3, p. 289-304, 2016.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113 p. 115-130, 2014.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 749-753, 2007.

ZHANG, Y.; GEIBEN, S-U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, p. 1151-1161, 2008.

ZHOU, X.; DONG, C.; YANG, Z.; TIAN, Z.; LU, L.; YANG, W.; WANG, Y.; ZHANG, L.; LI, A.; CHEN, J. Enhanced adsorption of pharmaceuticals onto core-brush shaped aromatic rings-functionalized chitosan magnetic composite particles: Effects of structural

characteristics of both pharmaceuticals and brushes. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 1025-1034, 2018.

ZHU, Z.; ZHANG, B.; CAI, Q.; CAO, Y.; LING, J.; LEE, K.; CHEN, B. A critical review on the environmental application of lipopeptide micelles. **Bioresource Technology**, v. 339, p. 125602, 2021.

7 CAPÍTULO VII: Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica*

Resumo

A quitosana é um biopolímero com inúmeras aplicações nas áreas de alimentos, médica, farmacêutica e ambiental, e pode ser obtida a partir da desacetilação da quitina presente na biomassa fúngica. Este estudo avaliou o processo de desacetilação de biomassa fúngica com variações nas concentrações da solução de hidróxido de sódio, proporções de biomassa, tempo de processo e tipo de equipamento. A biomassa fúngica foi produzida pelo fungo *Aspergillus niger* DAOM em meio *potato dextrose broth* via bioprocessos submersos. A desacetilação da biomassa foi conduzida utilizando solução de NaOH em concentrações de 4% (1:40 m v⁻¹) em autoclave e 45% (1:20 m v⁻¹) em reator agitado. O grau de desacetilação para as duas técnicas foram similares (>60%). Entretanto, o processo em autoclave apresentou maior rendimento (14,29%). Além disso, os grupos funcionais apresentaram semelhanças entre as amostras do biopolímero, se evidenciando grupos de hidroxilas, aminas primárias e secundárias. Portanto, o processo com o uso de NaOH 4% em autoclave contribuiu na minimização dos aspectos ambientais negativos da produção da quitosana.

Palavras-chave

Aspergillus niger, bioprocessos, desproteínização, desacetilação, quitina.

*Thaís Strieder Machado, Flávia Melara, Jonatan Rafael de Mello, Larissa Crestani, Ingridy Alessandretti, Gabriel Damini, Lucas Kayser da Silva, Luciane Maria Colla, Jeferson Steffanello Piccin.

8 CAPÍTULO VIII (comunicação curta): Síntese de adsorvente com quitosana fúngica e sílica para adsorção de diclofenaco sódico*

Palavras-chave

Compósito, *Aspergillus niger*, TEOS, fármaco, remoção.

1. Introdução

A quitosana de origem fúngica é um produto sem oferta sazonal, que causa uma menor poluição ambiental, que pode ser obtida em um menor tempo, com extração simultânea de quitina e quitosana, com características de biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade quando comparada a quitosana comercial obtida de crustáceos, mas que mantém os seus grupamentos aminas (YUAN et al., 2021; CABRERA-BARJAS et al., 2020; ABDEL-GAWAD et al., 2017; MUÑOZ et al., 2015; VAKILI et al., 2014). Uma das técnicas mais práticas é o processo sol-gel para preparar materiais quimicamente homogêneos. Nesse sentido, compósitos que possam unir as propriedades da quitosana com o processo sol-gel necessitam de aprimoramentos, devido principalmente por ainda não serem encontrados estudos que abordam esse aspecto com a quitosana fúngica. Portanto, objetivou-se sintetizar compósitos adsorventes com quitosana fúngica para verificar a sua capacidade de adsorção de um fármaco modelo, o diclofenaco sódico.

*Thaís Strieder Machado, Bruna Strieder Machado, Larissa Crestani, Giovana Marchezi, Luciane Maria Colla, Jeferson Steffanello Piccin.

2. Materiais e métodos

2.1 Obtenção da quitosana fúngica

A quitosana fúngica foi obtida a partir do fungo *Aspergillus niger* DAOM e utilizando a desacetilação da quitina por meio de autoclave, conforme descrito por Machado et al., 2020 (Capítulo VII desta tese).

2.2 Síntese dos adsorventes

Os compósitos adsorventes foram sintetizados de acordo com Machado et al., 2022 (Capítulo IV desta tese), substituindo a quitosana de crustáceos pela fúngica.

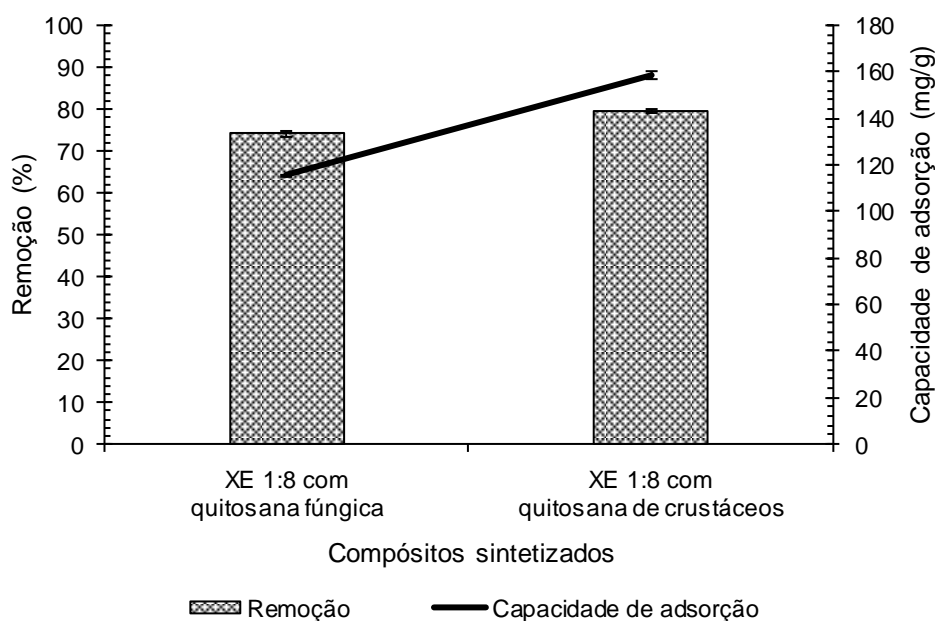
2.3 Adsorção do diclofenaco sódico

Para verificar a capacidade de adsorção dos compósitos desenvolvidos, estes foram avaliados frente a remoção do diclofenaco sódico em solução aquosa conforme descrito por Machado et al., 2022 (Capítulo IV desta tese). Os ensaios foram conduzidos com 50 mL da solução do fármaco na concentração de 200 mg/L, 0,05 g do adsorvente, a 25 °C e 100 rpm (Tecnal, TE-421), por um período de 210 min.

3. Resultados

Na Figura 1 estão apresentados os dados obtidos para os ensaios de adsorção com o XE 1:8 proveniente de quitosana fúngica e contraposto ao XE 1:8 de quitosana de crustáceos. O compósito com quitosana fúngica alcançou capacidade de adsorção igual a 115,5 mg/g. Isso indica que a quitosana presente foi capaz de interagir com o glutaraldeído, resultando em sítios ativos capazes de remover o diclofenaco sódico. Os ensaios com a quitosana fúngica e o XE 1:0 com esta quitosana não apresentaram capacidade de adsorção. Assim como obtido por Machado et al. (2022), em que a quitosana de crustáceos e o XE 1:0 com esta quitosana, também não apresentaram capacidade de remover o fármaco.

Figura 1: Ensaio de adsorção do diclofenaco sódico comparando os adsorventes de quitosana fúngica e de crustáceos.



4. Conclusão

Esse estudo apresentou resultados iniciais para a aplicação da quitosana fúngica em compósitos adsorventes para o tratamento de águas contaminadas com fármacos. Os dados demonstram que a quitosana fúngica, mesmo com grau de desacetilação inferior à obtida de crustáceos, apresentou resultados de mesma grandeza na capacidade de remoção do diclofenaco sódico, sendo a reticulação com glutaraldeído um efeito importante no desenvolvimento deste compósito.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – Código financeiro 001), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ – Proc. 405311/2016-8) e a Universidade de Passo Fundo (UPF).

Referências

ABDEL-GAWAD, K. M.; HIFNEY, A. F.; FAWZY, M. A.; GOMAA, M. Technology optimization of chitosan production from *Aspergillus niger* biomass and its functional activities. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 593-601, 2017.

CABRERA-BARJAS, G.; GALLARDO, F.; NESIC, A.; TABOADA, E.; MARICAN, A.; MIRABAL-GALLARDO, Y.; AVILA-SALAS, F.; DELGADO, N.; ARMAS-RICARD, M.; VALDES, O. Utilization of industrial by-product fungal biomass from *Aspergillus niger* and *Fusarium culmorum* to obtain biosorbents for removal of pesticide and metal ions from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p. 104355, 2020.

MACHADO, T. S.; CRESTANI, L.; MARCHEZI, G.; MELARA, F.; MELLO, J. R.; DOTTO, G. L.; PICCIN, J. S. Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium. **Carbohydrate Polymers**, v. 277, p. 118868, 2022.

MACHADO, T. S.; MELARA, F.; MELLO, J. R.; CRESTANI, L.; ALESSANDRETTI, I.; DAMINI, G.; SILVA, L. K.; COLLA, L. M.; PICCIN, J. S. Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica. **Acta Brasiliensis**, v. 4, p. 168-172, 2020.

MUÑOZ, G.; VALENCIA, C.; VALDERRUTEN, N.; RUIZ-DURÁNTEZ, E.; ZULUAGA, F. Extraction of chitosan from *Aspergillus niger* mycelium and synthesis of hydrogels for controlled release of betahistine. **Reactive & Functional Polymers**, v. 91-92, p. 1-10, 2015.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113 p. 115-130, 2014.

YUAN, Y.; LI, H. LEITE, W.; ZHANG, Q.; BONNESEN, P. V.; LABBÉ, J. L.; WEISS, K. L.; PINGALI, S. V.; HONG, K.; URBAN, V. S.; SALMON, S.; O'NEILL, H. Biosynthesis and characterization of deuterated chitosan in filamentous fungus and yeast. **Carbohydrate Polymers**, v. 257, p. 117637, 2021.

9 CAPÍTULO IX: CONCLUSÕES

Nesta tese foi possível sintetizar inéditos e promissores compósitos adsorventes a partir de diferentes combinações de quitosana, reticulante, sílica e biossurfactante. Esses adsorventes foram capazes de remover diclofenaco sódico e amoxicilina, utilizados como fármacos modelos, e além disso, outros compostos presentes em um efluente sintético.

Quando avaliada a reticulação com glutaraldeído nos xerogéis, observou-se que um aumento na reticulação proporcionou o efeito de autopolimerização e maior exposição dos sítios ativos do adsorvente, sendo a razão estequiométrica ideal de D-glucosamina e glutaraldeído em 1:8. Esse adsorvente alcançou uma capacidade de adsorção de 237,8 mg/g para o diclofenaco sódico e 97,4 mg/g para a amoxicilina, sendo suas isotermas representadas pelos modelos de Liu e Langmuir, respectivamente. As termodinâmicas de adsorção destes dois contaminantes apresentaram comportamentos contraditórios, sendo exotérmica (ΔH° igual a -135,01 kJ/mol) e revelando natureza química de adsorção devido a formação de enaminas com o diclofenaco sódico, e endotérmica (ΔH° igual a 70,82 kJ/mol) devido a ligações de hidrogênio e formação de iminas com a amoxicilina. O compósito suportou até 10 ciclos de adsorção e reuso usando NaOH 0,01 mol/L como eluente, demonstrando um ciclo de vida adequado para o processo adsorvente. Além disso, para verificar a eficiência do adsorvente em situações reais, esse foi aplicado no tratamento de um efluente hospitalar simulado, obtendo-se remoção global de 56,48%, além de remover 61,3% de demanda química de oxigênio, 75,8% de fósforo, 96,5% de turbidez e 70,8% de cor.

Além da modificação química com o glutaraldeído, também foi proposta a adição do biossurfactante do tipo ramnolipídeo nos compósitos adsorventes desenvolvidos. Neste contexto, a adição de 30% de ramnolipídeo em relação a massa de quitosana no compósito sem reticulação favoreceu a adsorção de diclofenaco sódico, aumentando a capacidade de adsorção nula para 143,6 mg/g predito pelo modelo de Liu. O processo foi exotérmico (ΔH° igual a -42,53 kJ/mol), com predomínio de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Foi observada mudanças nos mecanismos de adsorção com o aumento da concentração de ramnolipídeos. Assim, verifica-se que a adição de biossurfactantes em compósitos a base de quitosana pode ser uma técnica promissora no desenvolvimento de adsorventes para remoção de fármacos.

A substituição da quitosana de origem crustácea pela fúngica, na síntese dos compósitos adsorventes com razão estequiométrica de D-glucosamina e glutaraldeído de 1:0 e

1:8, demonstrou que houve interações com o reticulante. Isso proporcionou uma capacidade de adsorção igual a 115,5 mg/g com o XE 1:8 sintetizado com a quitosana obtida por processos biotecnológicos. Isso demonstra uma temática que ainda é pouco compreendida, que necessita de avanços para ampliar, ainda mais, as possibilidades de aplicações ambientais.

Desse modo, esse estudo impacta no alcance dos ODS, especialmente nos ODS 6 e 14, contribuindo para conquistar a sustentabilidade das sociedades e promovendo uma melhor qualidade de vida. Além disso, esses adsorventes sintetizados também podem oferecer eficiente adsorção para outros contaminantes emergentes.

Como estudos futuros na área de desenvolvimento de compósitos, salienta-se que estes não devem se concentrar apenas na aplicação do material, mas também no entendimento dos mecanismos envolvidos entre o adsorvato e o adsorvente. Somado a isso, deve-se avaliar a toxicidade do glutaraldeído como agente reticulante, avaliar os compósitos adsorventes em um efluente hospitalar real com acompanhamento de análises cromatográficas e verificar outros biossurfactantes como auxiliares nos processos de adsorção.

ANEXO A: Aceite do capítulo do livro “*Advanced composites for drug adsorption*”



Advances in Material Research and Technology
Series Ed.: Ikhmayies, Shadia Jamil
ISSN: 2662-4761

ACCEPTANCE LETTER

27 September, 2021

Dear Profs. Drs. Thais Strieder Machado, Brenda Isadora Soares Damim,
Giovana Marchezi, Larissa Crestani, Jeferson Steffanello Piccin

I am glad to inform you that your chapter entitled “**Advanced composites for drug adsorption**” is accepted for publication in the e-book series on materials entitled “**Advances in Material Research and Technology**”

in the Volume: **Advanced Composites**,
edited by: Shadia Jamil Ikhmayies,
which will be published by Springer Publisher

I would like to thank you for your interest in this ebook series.

Yours sincerely,
Shadia Jamil Ikhmayies

ANEXO B: Aceite da proposta do capítulo do livro “*Biosurfactantes e as suas perspectivas de aplicação na adsorção de fármacos*”



ANEXO C: Primeira página do artigo “Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium”

Carbohydrate Polymers 277 (2022) 118868



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Synthesis of glutaraldehyde-modified silica/chitosan composites for the removal of water-soluble diclofenac sodium

Thaís Strieder Machado^{a,*}, Larissa Crestani^b, Giovana Marchezi^b, Flávia Melara^a,
Jonatan Rafael de Mello^c, Guilherme Luiz Dotto^{d,*}, Jeferson Steffanello Piccin^a

^a Postgraduate in Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Architecture, University of Passo Fundo, BR 265, km 171, Passo Fundo, RS, Brazil

^b Chemical Engineering Course, Faculty of Engineering and Architecture, University of Passo Fundo, BR 265, km 171, Passo Fundo, RS, Brazil

^c Postgraduate in Food Science and Technology, Faculty of Agronomy and Veterinary Medicine, University of Passo Fundo, BR 265, km 171, Passo Fundo, RS, Brazil

^d Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria, Roraima Avenue, 1000 Santa Maria, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Emerging contaminant
Pharmaceutical product
Crosslinking
Self-polymerization
Adsorption isotherms
Adsorption kinetics

ABSTRACT

Composite materials are effective adsorbents for the removal of various types of contaminants, such as pharmaceutical products. However, they require improvement to achieve a good adsorption capacity. This study presents the development of a promising adsorbent: silica/chitosan modified with different proportions of glutaraldehyde, which involves the D-glucosamine units from chitosan. The developed materials were evaluated for their ability to remove diclofenac sodium. The adsorption data showed that the diclofenac adsorption efficiency increased with increasing degree of glutaraldehyde crosslinking. The equilibrium and kinetic data were well fit by the Liu and Elovich models, respectively, and the maximum adsorption capacity was 237.6 mg/g. Therefore, it can be assumed that the process is predominantly chemical and exothermic, with a high affinity between the adsorbents and diclofenac sodium. The adsorption mechanisms were investigated to better understand the interactions, and the predominance of covalent bonds with the self-polymerized glutaraldehyde was verified.

1. Introduction

Emerging contaminants are a class of substances that are not completely removed by traditional effluent treatment processes. One of the aggravating factors concerning these substances is their bioaccumulation at lower and higher trophic levels in aquatic food webs, which are consequently transferred to terrestrial food webs (Previsić et al., 2020; Previsić, Vilenica, Vučković, Petrović, & Rožman, 2021). Most of these contaminants do not have limits for their release into water resources in current international legislation (Acuña et al., 2015; Basheer, 2018; Larsson, 2014; Lin, Wang, & Lin, 2010; Luo et al., 2014; Sophia & Lima, 2018), exposing a global problem. Therefore, the presence of these compounds in the ecosystem is a matter of concern because there is no clear evidence regarding their direct toxicity and side effects

on living beings, even at low concentrations, due to their chronic and acute effects on the ecosystem (Patel et al., 2019). Among these compounds, the presence of pharmaceutical products in water resources has been highlighted because of the easy access to medications and common practice of self-medication (administration of medications without prior medical evaluation), which has caused an increase in the consumption of pharmaceutical compounds (Boeckel et al., 2014; Lessa, Nunes, & Fajardo, 2018). In addition, the inappropriate disposal of medications (Politakis et al., 2018), elimination of active compounds through the user's urine or feces (Cunha, Pena, & Fernandes, 2017; Huber et al., 2016), and effluents from pharmaceutical manufacturing (Scott et al., 2018; Yehia, Elbalkiny, Riad, & Elshaharty, 2019) contribute to the presence of pharmaceutical products in water resources.

Among the non-steroidal anti-inflammatory drugs, diclofenac and its

Abbreviations: XE, xerogel; TEOS, tetraethyl orthosilicate; BET, Brunauer-Emmett-Teller; SEM, scanning electron microscopy; FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy; ATR, attenuated total reflectance; pH_{zpc} , zero charge point; R^2 , coefficient of determination; R^2_{adj} , adjusted coefficient of determination; q_e , equilibrium adsorption capacity (mg/g); q_m , maximum adsorption capacity of the monolayer (mg/g); q_t , adsorption capacity at time t (mg/g); ΔG° , standard Gibbs free energy (kJ/mol); ΔH° , standard adsorption enthalpy (kJ/mol); ΔS° , standard adsorption entropy (kJ/mol K); K_c° , standard thermodynamic equilibrium constant (dimensionless).

* Corresponding authors.

E-mail addresses: thaís.strieder@hotmail.com (T.S. Machado), guilherme.dotto@ufsm.br (G.L. Dotto).

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118868>

Received 19 July 2021; Received in revised form 22 October 2021; Accepted 4 November 2021

Available online 8 November 2021

0144-8617/© 2021 Published by Elsevier Ltd.

ANEXO D: Material suplementar do artigo “*Adsorção de amoxicilina por um compósito de quitosana/sol-gel reticulado com glutaraldeído*”

Material suplementar

O modelo isotérmico de Langmuir (1918) é descrito pela Equação a.1:

$$q_e = \frac{K_L \times q_m \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (\text{a. 1})$$

sendo, q_m e q_e são as capacidades de adsorção no equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção de monocamada (mg/g), K_L é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L/mg) e C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L).

O modelo isotérmico de Freundlich (1906) é descrito pela Equação a.2:

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{a. 2})$$

sendo, q_e é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g), K_F é a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ((mg/g)(L/mg)^{1/n}), 1/n é o fator de heterogeneidade e C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L).

O modelo isotérmico de Temkin (1941) é descrito pela Equação a.3:

$$q_e = \frac{R \times T}{b_t} \times \ln (K_t \times C_e) \quad (\text{a. 3})$$

sendo, q_e é a capacidade de adsorção (mg/g), R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol K), T é a temperatura (K), b_t está relacionado com a energia de ligação máxima, K_t é a constante de adsorção de Temkin (L/mg) e C_e é a concentração de equilíbrio na fase líquida (mg/L).

O modelo cinético de Pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) é descrito pela Equação a.4:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (\text{a. 4})$$

sendo, q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), q_1 é o valor teórico da capacidade de adsorção (mg/g), k_1 é a taxa constante do modelo de Pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo (min).

O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 2000; HO; MCKAY, 1999) é descrito pela Equação a.5:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{q_2}\right)} \quad (\text{a. 5})$$

sendo, q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), t é o tempo (min), k_2 é a taxa constante do modelo de Pseudo-segunda ordem (g/mg/min) e q_2 é o valor teórico da capacidade de adsorção (mg/g).

O modelo cinético de ordem fracionária (AVRAMI, 1939) é descrito pela Equação a.6:

$$q_{AV} = q_e \times \{1 - \exp[-(k_{AV} \times t)]^{n_{AV}}\} \quad (\text{a. 6})$$

sendo, q_{AV} é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), k_{AV} é a constante cinética de Avrami (min^{-1}), t é o tempo (min) e n_{AV} é a ordem fracionária da reação relacionada ao mecanismo de adsorção.

O modelo cinético de Elovich (ELOVICH; LARIONOV, 1962) é descrito pela Equação a.7:

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \times \ln(1 + (\alpha \times \beta \times t)) \quad (\text{a. 7})$$

sendo, q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), α a taxa de adsorção inicial (g/mg), β é a constante de dessorção (mg/g/min) e t é o tempo (min).

A qualidade do ajuste dos modelos isotérmicos e cinéticos aos dados experimentais foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado), de acordo com as Equações a.8 e a.9, respectivamente.

$$R^2 = 1 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n (y_{\text{mod}}^i - y_{\text{exp}}^i)^2\right)}{\left(\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}}^i - \overline{y_{\text{exp}}})^2\right)} \quad (\text{a. 8})$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 1 - \frac{\left(\frac{(n-1)}{(n-np)}\right) \times \left(\sum_{i=1}^n (y_{\text{mod}}^i - y_{\text{exp}}^i)^2\right)}{\left(\sum_{i=1}^n (y_{\text{exp}}^i - \overline{y_{\text{exp}}})^2\right)} \quad (\text{a. 9})$$

sendo, y_{mod} é a matriz dos valores previstos pelo modelo, y_{exp} é a matriz de valores experimentais da variável dependente, $\overline{y_{\text{exp}}}$ é a média do valor experimental observado, n é o número de pontos experimentais e np é o número de parâmetros do modelo.

Referências

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939

ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. **Izv Akad Nauk SSSR, Otd Khim Nauk**, v. 2, p. 209-216, 1962.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 1100-1107, 1906.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, p. 735-742, 2000.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

TEMKIN, M. I. Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 15, p. 296-332, 1941.

ANEXO E: Primeira página do artigo “Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica”

Acta Brasiliensis 4(3): 168-172, 2020
<http://revistas.ufcg.edu.br/ActaBra>

Artigo Original
<http://dx.doi.org/10.22571/2526-4338306>

Avaliação de processo alcalino para obtenção de quitosana fúngica

Thais Strieder Machado^a, Flávia Melara^a, Jonatan Rafael de Mello^c, Larissa Crestani^c,
 Ingridy Alessandretti^c, Gabriel Damini^c, Lucas Kayser da Silva^c, Luciane Maria Colla^{a,b},
 Jeferson Steffanello Piccin^{a,b}

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 99052-900, Rio Grande do Sul, Brasil. *jefersonpiccin@upf.br

^b Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, CEP 99052-900, Rio Grande do Sul, Brasil.

^c Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, CEP 99052-900, Rio Grande do Sul, Brasil.

Recebido: 29 outubro 2019 / Aceito: 17 dezembro 2019 / Publicado online: 28 setembro 2020

Resumo

A quitosana é um biopolímero com inúmeras aplicações nas áreas de alimentos, médica, farmacêutica e ambiental, e pode ser obtida a partir da desacetilação da quitina presente na biomassa fúngica. Este estudo avaliou o processo de desacetilação de biomassa fúngica com variações nas concentrações da solução de hidróxido de sódio, proporções de biomassa, tempo de processo e tipo de equipamento. A biomassa fúngica foi produzida pelo fungo *Aspergillus niger* DAOM em meio *potato dextrose broth* via bioprocessos submersos. A desacetilação da biomassa foi conduzida utilizando solução de NaOH em concentrações de 4% (1:40 m v⁻¹) em autoclave e 45% (1:20 m v⁻¹) em reator agitado. O grau de desacetilação para as duas técnicas foram similares (>60%). Entretanto, o processo em autoclave apresentou maior rendimento (14,29%). Além disso, os grupos funcionais apresentaram semelhanças entre as amostras do biopolímero, se evidenciando grupos de hidroxilas, aminas primárias e secundárias. Portanto, o processo com o uso de NaOH 4% em autoclave contribuiu na minimização dos aspectos ambientais negativos da produção da quitosana.

Palavras-chave: *Aspergillus niger*, bioprocessos, desproteinização, desacetilação, quitina.

Alkaline process evaluation for obtaining fungal chitosan

Abstract

Chitosan is a biopolymer with numerous applications in food, medical, pharmaceutical and environmental fields, and it can be obtained from chitin deacetylation present in fungal biomass. This study evaluated the fungal biomass deacetylation process with variations in sodium hydroxide solution concentrations, biomass proportions, process time and equipment. The fungal biomass was produced by *Aspergillus niger* fungi DAOM in potato dextrose broth medium via submerged bioprocesses. Deacetylation of the biomass was conducted using 4% (1:40 m v⁻¹) NaOH solution in autoclave and 45% (1:20 m v⁻¹) in stirred reactor. The degree of deacetylation for both techniques was similar (>60%). However, the autoclave process presented higher yield (14.29%). In addition, the functional groups presented similarities between the biopolymer samples, evidencing groups of hydroxyls, primary and secondary amines. Therefore, the process using 4% NaOH in autoclave contributed to minimize the negative environmental impacts of chitosan production.

Keywords: *Aspergillus niger*, bioprocesses, chitin, deacetylation, deproteinization.

Introdução

A quitosana (poli β-1,4-D-glucosamina) é obtida a partir da quitina, um biopolímero presente em carapaças de crustáceos, exoesqueletos de insetos e na parede celular de microrganismos. A quitosana caracteriza-se com cationicidade, alto conteúdo de grupos amina e de grupos hidroxila, o que confere a esse polímero inúmeras e únicas características fisiológicas e biológicas (Tayel *et al.*, 2010b), com uma variedade de possíveis aplicações, como por exemplo, na indústria de celulose e papel, tecnologia de

membranas, biotecnologia, agricultura, cosméticos, ciência de alimentos, aplicações médicas e no tratamento de efluentes domésticos e industriais (Alsaggaf *et al.*, 2017; Tayel *et al.*, 2016; Naghdi *et al.*, 2014; Kim, 2010).

Comercialmente, a quitosana é produzida por meio da desacetilação da quitina de crustáceos utilizando álcalis fortes. Nesse processo alcalino, os grupos acetila da quitina são hidrolisados e convertidos em grupos de aminas livres (Vakili *et al.*, 2014; Weska *et al.*, 2007), definindo o grau de desacetilação ou as proporções de unidades desacetiladas em

ANEXO F: Pedido de depósito de patente**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT**

Número do Processo: BR 10 2021 003136 0

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 92034321000125

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: RQD BR 285, KM 292,7 - CAMPUS I, PREDIO J-1 - S/N BAIRRO:
SAO JOSE

Cidade: Passo Fundo

Estado: RS

CEP: 99.052900

País: Brasil

Telefone: 5433168283

Fax:

Email: upftec@upf.br

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 19/02/2021 às 16:13, Petição 870210016721

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3**Nome:** THÁIS STRIEDER MACHADO**CPF:** 00352617063**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Outras ocupações não especificadas anteriormente**Endereço:** Rua Estrada do Trigo, nº 1095, apartamento 305, Bairro São José**Cidade:** Passo Fundo**Estado:** RS**CEP:** 99052-160**País:** BRASIL**Telefone:****Fax:****Email:****Inventor 2 de 3****Nome:** JONATAN RAFAEL DE MELLO**CPF:** 01972980017**Nacionalidade:** Brasileira**Qualificação Física:** Outras ocupações não especificadas anteriormente**Endereço:** Rua Orestes Assoni, nº 750, Bairro Centro**Cidade:** Serafina Corrêa**Estado:** RS**CEP:** 99250-000**País:** BRASIL**Telefone:****Fax:****Email:****Inventor 3 de 3**

**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 19/02/2021 às
16:13, Petição 870210016721

Dados do Pedido**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** MÉTODO DE PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS ADSORVENTES BASEADOS EM SÍLICA E QUITOSANA COM GLUTARALDEÍDO E APLICAÇÃO DOS MESMOS**Resumo:** Esta patente refere-se ao campo técnico da síntese de compósitos adsorventes, especificamente compósitos a base de sílica e quitosana. É objeto da presente invenção a produção e aplicação de adsorventes eficazes na remoção de fármacos persistentes em águas, como por exemplo o Diclofenaco Sódico (DS). O efeito técnico é obtido pelo emprego de glutaraldeído como modificador de propriedades adsorptivas durante a etapa de policondensação. O método envolve a pré-hidrólise do TEOS e dissolução da quitosana em ácido acético 1%, seguido da mistura de ambos os componentes e continuação da hidrólise, onde as concentrações das soluções de quitosana e TEOS são definidas de modo que se obtenham relações mássicas na proporção de 2:1 de sílica (SiO₂) para quitosana, respectivamente. É adicionada à mistura TEOS/quitosana, sob agitação mecânica constante, uma solução de glutaraldeído, respeitando uma relação estequiométrica entre 1:2 a 1:8 das unidades de D-glucosamina da quitosana para o glutaraldeído. Após homogeneização, é iniciada a policondensação sob agitação pela adição de uma solução de hidróxido de amônio e etanol, sendo interrompida a agitação após a gelificação da solução.**Figura a publicar:** 1**Dados do Procurador****Procurador:****Nome ou Razão Social:** Milton Lucidio Leao Barcellos**Numero OAB:** 43707RS**Numero API:** 838**CPF/CNPJ:** 88966814034**Endereço:** Av. Plínio Brasil Milano, 757, 13º andar, Bairro Higienópolis**Cidade:** Porto Alegre**Estado:** RS**CEP:** 90520-002**Telefone:** (51) 3228 0624**Fax:** (51) 3224 7896**Email:** milton@leao.adv.br**Escritório:****Nome ou Razão Social:** LEÃO PROPRIEDADE INTELECTUAL**CPF/CNPJ:** 88062427000165**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Petição Eletrônica em 19/02/2021 às 16:13, Petição 870210016721

Nome: JEFERSON STEFFANELLO PICCIN

CPF: 00339280026

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Outras ocupações não especificadas anteriormente

Endereço: Rua Pelotas 138, Bairro Vera Cruz

Cidade: Passo Fundo

Estado: RS

CEP: 99040-260

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email:

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Relatório Descritivo	1_Relatório descritivo.pdf
Reivindicação	2_Reivindicações.pdf
Desenho	3_Desenhos.pdf
Resumo	4_Resumo.pdf
Procuração	5_Procuração.pdf
Documento de Cessão	6_AUTORIZAÇÃO CESSÃO DE INVENTOR.pdf
Comprovante de pagamento de GRU 200	Guia Depósito PI Ref. Compósitos adsorvente...pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.

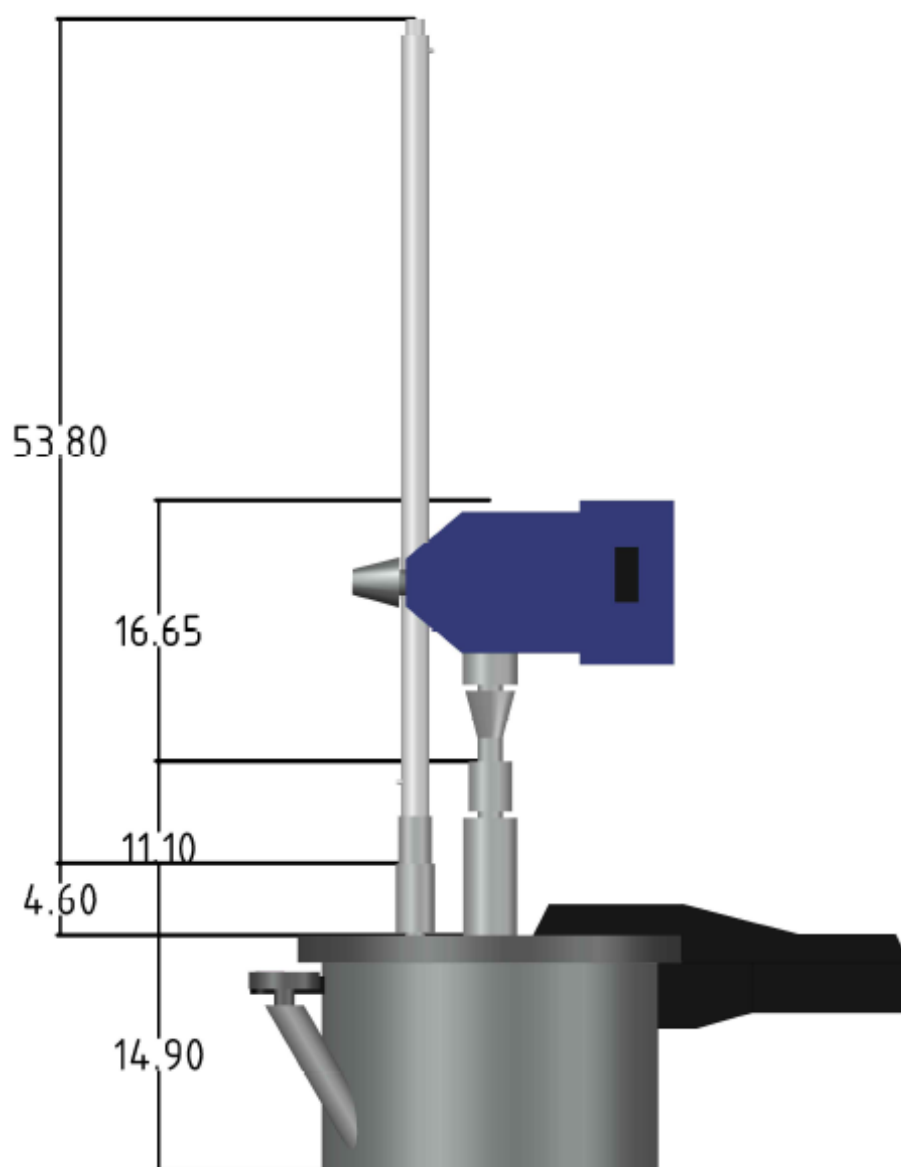
**PETICIONAMENTO
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 19/02/2021 às 16:13, Petição 870210016721

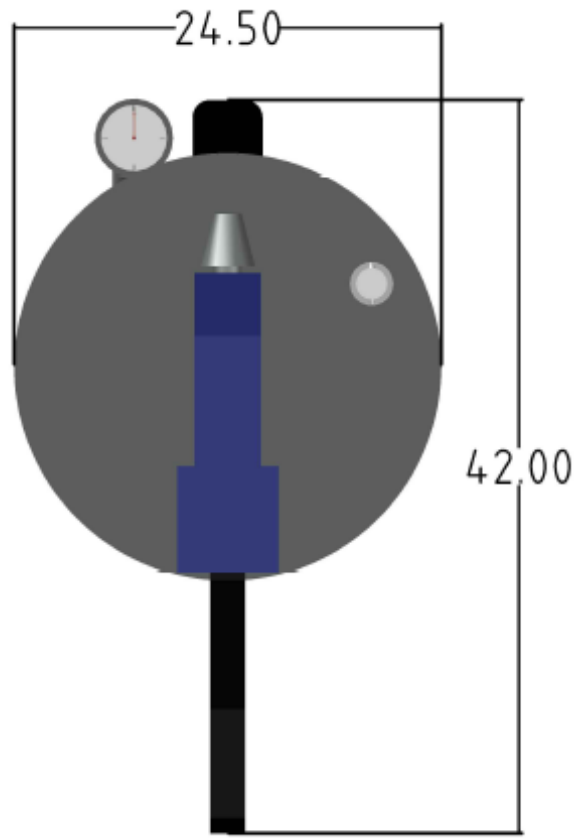
APÊNDICE A: Vistas do reator com refluxo total aberto utilizado para a desacetilação termoquímica da quitina

Figura 1: Reator em aço inoxidável confeccionado para a desacetilação da quitina com capacidade útil de 6 L, sendo: a) Vista lateral do reator, b) Vista superior do reator e c) Vista lateral da tampa (escala 2:1 em cm).

a)



b)



c)



APÊNDICE B: Outros resultados relevantes

Figura 1: Isoterma de adsorção do diclofenaco sódico com o compósito XE 1:8 adicionado de 30% de ramnolipídeo (25 °C e 100 rpm).

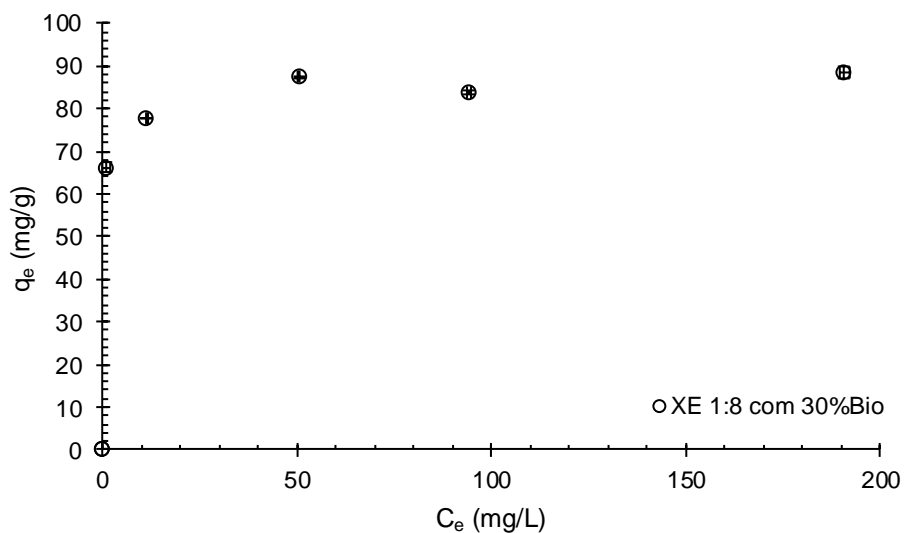
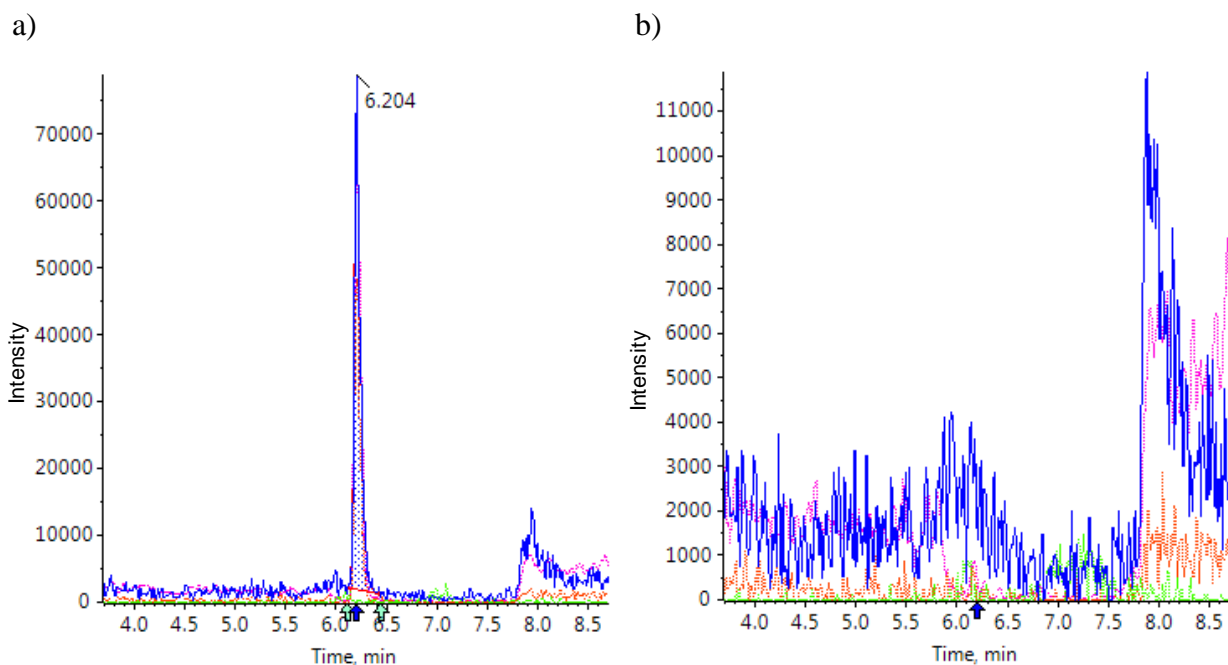


Figura 2: Ensaios cromatográficos para a remoção da amoxicilina no efluente hospitalar simulado, sendo: a) Efluente bruto e b) Efluente tratado.





UPF

UNIVERSIDADE
DE PASSO FUNDO

UPF Campus I - BR 285, São José
Passo Fundo - RS - CEP: 99052-900
(54) 3316 7000 - www.upf.br