

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
FACULDADE DE FARMÁCIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INOVAÇÃO FARMACÊUTICA
(PPGIF)

**BIOSSORÇÃO DE MICROPOLUENTES EM FIBRA DE
SABUGO DE MILHO E DETECÇÃO ANALÍTICA USANDO
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, ESPECTROSCOPIA RAMAN
E ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA**

JHÉSSICA CAVALCANTE DE SOUZA GOLVEIA

GOIÂNIA
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
FACULDADE DE FARMÁCIA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Jhêssica Cavalcante de Souza Golveia

3. Título do trabalho

Biossorção de Micropoluentes em Fibra de Sabugo de Milho e Detecção Analítica Usando Fluorescência de Raio X, Espectroscopia Raman e Análise Quimiométrica

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **JHÊSSICA CAVALCANTE DE SOUZA GOLVEIA**, Usuário Externo, em 20/05/2021, às 08:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

Documento assinado eletronicamente por **Mariângela Fontes Santiago**, Professor do Magistério



Superior, em 25/05/2021, às 16:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2081099** e o código CRC **F16C6339**.

JHÉSSICA CAVALCANTE DE SOUZA GOLVEIA

**BIOSSORÇÃO DE MICROPOLUENTES EM FIBRA DE
SABUGO DE MILHO E DETECÇÃO ANALÍTICA USANDO
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, ESPECTROSCOPIA RAMAN
E ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Inovação Farmacêutica da Universidade Federal de Goiás para obtenção do título de doutora em Inovação Farmacêutica.
Área de concentração: Fármacos e Medicamentos

Orientadora: Dra. Mariângela Fontes Santiago
Coorientador: Dr. Fernando Schimidt

GOIÂNIA
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

GOLVEIA, JHESSICA CAVALCANTE DE SOUZA
BIOSSORÇÃO DE MICROPOLUENTES EM FIBRA DE SABUGO DE MILHO E DETECÇÃO ANALÍTICA USANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, ESPECTRÓSCOPIA RAMAN E ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA [manuscrito] / JHESSICA CAVALCANTE DE SOUZA GOLVEIA. - 2021.

LXXXV, 85 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. MARIÂNGELA FONTES SANTIAGO; co orientador Dr. FERNANDO SCHIMIDT.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Faculdade Farmácia (FF), Programa de Pós-Graduação em Inovação Farmacêutica, Goiânia, 2021.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, símbolos, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Biomassa. 2. Resíduo agroindustrial. 3. Adsorção. 4. Poluentes. I. SANTIAGO, MARIÂNGELA FONTES, orient. II. Título.

CDU 615.1



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

FACULDADE DE FARMÁCIA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata N° 23 da sessão de Defesa de Tese de Jhéssica Cavalcante de Souza Golveia que confere o título de Doutora em Inovação Farmacêutica, na área de concentração em Fármacos e Medicamentos.

Aos sete dias do mês de abril de dois mil e vinte e um, a partir das **15:00 horas, no formato Online**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada "**Biossorção de Micropoluentes em Fibra de Sabugo de Milho e Detecção Analítica Usando Fluorescência de Raio X, Espectroscopia Raman e Análise Quimiométrica**". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Profa. Dra. Mariângela Fontes Santiago (FF/UFG) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Prof. Dr. Fernando Schimidt - IFG - Coorientador (IFG), Profa. Dra. Warde Antonieta da Fonseca Zang (IFG), membro titular externo; Prof. Dr. Renato Sanches Freire (IQ/USP), membro titular externo, Prof. Dr. José Augusto da Col (DQ/UDESC), membro titular externo; Profa. Dra. Mariana Cristina de Moraes (FESGO), membro titular externo. Também esteve presente o membro suplente, Prof. Dr. José Realino de Paula (FF/UFG), membro suplente interno e coordenador do programa. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese tendo sido a candidata **aprovada** por unanimidade. Proclamados os resultados pela Profa. Dra. Mariângela Fontes Santiago, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata, assinada pelos membros da banca, aos sete dias do mês de abril de dois mil e vinte e um.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **José Augusto da Col, Usuário Externo**, em 15/04/2021, às 17:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Warde Antonieta da Fonseca Zang, Usuário Externo**, em 15/04/2021, às 20:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariângela Fontes Santiago, Professor do Magistério Superior**, em 15/04/2021, às 20:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **MARIANA CRISTINA DE MORAIS, Usuário Externo**, em 15/04/2021, às 22:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).

25/05/2021

SEI/UFG - 1981663 - Ata de Defesa de Tese



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Schmidt, Usuário Externo**, em 16/04/2021, às 15:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Realino De Paula, Coordenador de Curso**, em 11/05/2021, às 10:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1981663** e o código CRC **9A37C1BE**.

Referência: Processo nº 23070.013929/2021-11

SEI nº 1981663

Dedico este trabalho à minha família, que tanto me inspira e encoraja.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que é a fonte de toda a minha força e inspiração.

Aos meus pais, Israel e Ana Raquel, pelo suporte e constantes orações, bem como aos meus irmãos Pricylla, Camylla e Jhessé por acreditarem e me encorajarem.

Aos meus orientadores, professora Mariângela Fontes Santiago e Fernando Schimidt por todo o suporte necessário à realização deste trabalho, pela orientação e ensinamentos de grande valia.

Aos meus colegas Marcela Hirose Miyabara e Leandro de Brito Silva pela colaboração na execução desta pesquisa.

À Faculdade de Farmácia e Universidade Federal de Goiás pelo suporte físico e disponibilidade dos laboratórios necessários ao desenvolvimento desta pesquisa.

Muito obrigada

RESUMO

A presença de micropoluentes nas águas tem gerado crescente preocupação devido ao impacto na saúde humana. Entre as moléculas mais importantes estão o Bisfenol-A (BPA), pesticidas, hormônios e corantes. Por outro lado, processos de remoção de micropoluentes que aproveitam resíduos agroindustriais têm despertado o interesse de pesquisadores. A detecção desses poluentes requer o uso de técnicas sensíveis e fáceis de manusear. Nesse contexto, destacam-se os métodos espectroscópicos de Fluorescência de Raios X (FRX) e Raman. O objetivo deste trabalho foi utilizar o resíduo agroindustrial do sabugo de milho como adsorvente na remoção de micropoluentes de matriz aquosa e detectá-los por FRX e Espectroscopia Raman. A capacidade de adsorção foi testada utilizando as moléculas BPA, diuron, acetato de ciproterona, cafeína, vermelho de eritrosina e amarelo de tartrazina. Os dados foram tratados usando o software Chemoface e o modelo de calibração PLS (*Partial Least Square*). Modelos de isoterma de adsorção e de cinética de adsorção foram avaliados utilizando BPA. Os resultados mostraram que o sabugo de milho é um adsorvente potente, tendo alcançado cerca de 90% de remoção para o BPA. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem e a isoterma se adequou melhor ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de 51,25 mg por grama de fibra adsorvente, após 20 minutos de contato. A análise quimiométrica dos dados de detecção por FRX e Raman mostrou que o modelo PLS permitiu realizar curvas de calibração capazes de atingir altos valores de R^2 e baixos valores de erro. Por fim, os melhores resultados de eficiência de remoção do BPA em relação ao carvão ativado corroboram a alta capacidade de bioadsorção do sabugo de milho.

Palavras-chave: Biomassa, Resíduo agroindustrial, Adsorção, Poluentes

ABSTRACT

The presence of micro-pollutants in the waters has led to growing concern due to the impact on human health. Among the most important molecules is Bisphenol-A (BPA), pesticides, hormones and dyes. On the other hand, micro-pollutant removal processes that make use of agro-industrial waste have aroused the interest of researchers. This is because the accumulation of lignocellulosic materials is also an environmental problem. The adsorption capacity was tested using the molecules BPA, diuron, cyproterone acetate, caffeine, erythrosine red and tartrazine yellow. The detection of these pollutants requires the use of sensitive and easy-to-handle techniques. In this context, the X-ray Fluorescence (FRX) and Raman spectroscopic methods are highlighted. The objective of this work is to use corncob agroindustrial residue (CC) as an adsorbent in the removal of micropollutants of aqueous matrix and detect them using FRX and Raman Spectroscopy. The values were treated using Chemoface Software and PLS (Partial Least Square) Model of calibration. The adsorption studies were carried out in reaction media containing the ground vegetable fiber and different concentrations of molecules, as well as at different pHs. Isotherms models and kinetic models were evaluated. The results showed that CC is a potent adsorbent in aqueous solution, leading to about 90% of removal for BPA. The adsorption kinetics followed the pseudo-second order model and isotherm that best suited the Langmuir model, and the maximum adsorption capacity was 51.25 mg per gram of adsorbent fiber, after 20 minutes of contact. The chemometric analysis showed that PLS model allows to determine a calibration model capable to reach high values of R^2 and low values of error. The thermogravimetric analysis allowed to conclude that it is a material resistant to high temperatures, due to the presence of considerable amount of lignin. Finally, the best results of BPA removal efficiency by CC compared to activated carbon corroborate its high biosorption capacity.

Keywords: Biomass, Agro-waste, Adsorption, Pollutants

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Aspecto do material vegetal referente a sabugo de milho antes A) e após moagem e padronização da granulometria B).	39
Figura 2- Soluções dos corantes Amarelo de Tartrazina, Vermelho Eritrosina, Vermelho Ponceaux, Azul Brilhante e Azul de Indigotina, na concentração de 10 mg.L ⁻¹	40
Figura 3- Mistura dos corantes antes (A) e após (B) o tratamento com fibra de SM.	41
Figura 4- Erlenmeyers contendo solução de Azul Brilhante nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L ⁻¹ , após adição de 0,5 gramas do resíduo de SM pulverizado. O controle corresponde à solução de corante sem adição de SM.	41
Figura 5- Fibra vegetal de SM após exposição a diferentes concentrações de Azul Brilhante, filtração a vácuo e secagem em estufa a 40°C, por 24 horas. O controle corresponde ao SM sem adição de corante.	42
Figura 6- Resíduo de SM pulverizado A) sem adição de corante (controle negativo) e B) imediatamente após contato com solução de corante Azul Brilhante a 10 mg.L ⁻¹	42
Figura 7- Curva de calibração de BPA utilizando espectrofotometria UV-Vis em 230 nm.	43
Figura 8- Curva de calibração de BPA utilizando espectrofotometria UV-Vis em 277 nm.	44
Figura 9- Gráfico de TGA e DTG em função da temperatura.	45
Figura 10- Gráfico de DSC e TGA em função da temperatura.	46
Figura 11- Espectro de Infravermelho da fibra de SM não-tratada com ácido [linha preta]; fibra de SM tratada com ácido [linha vermelha] e fibra de SM tratada com ácido contendo BPA adsorvido [linha azul]	47
Figura 12- Regiões de maior variabilidade observadas no espectro de varredura por FTIR para a fibra de Sabugo de milho não-tratada com ácido, fibra de sabugo de milho tratada com ácido e fibra de sabugo de milho tratada com ácido contendo BPA adsorvido.....	47
Figura 13- Representação estrutural do Bisfenol- A, evidenciando os grupamentos hidroxila.	48
Figura 14- Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV da fibra vegetal de sabugo de milho in natura (A) e após tratamento com ácido (B).	48
Figura 15- Efeito do tempo de contato e concentração inicial de BPA na adsorção em SM. O símbolo # representa diferença estatística significativa quando se comparou a eficiência de remoção nas concentrações de 10 e 25 mg.L ⁻¹ no tempo T20 (p<0,01 no teste de Tukey).	49
Figura 16- Efeito do pH na adsorção de BPA. Letras diferentes significam diferença estatística significativa quando se comparou a eficiência de remoção nos diferentes pHs (p<0,01 no teste de Tukey).	50
Figura 17- Linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de BPA em resíduo de SM.	52
Figura 18- Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de BPA em resíduo de SM.	52
Figura 19- Isoterma de adsorção do BPA em resíduo de SM.	53
Figura 20- Ajuste linear da adsorção de BPA em resíduo de SM segundo o modelo de Langmuir.	54
Figura 21- Ajuste linear da adsorção de BPA em resíduo de SM segundo o modelo de Freundlich.	54

Figura 22- Eficiência de remoção do BPA em SM e em Carvão Ativado em função do tempo de contato.....	57
Figura 23- Aspecto do SM pulverizado após compressão para obtenção de pastilhas.	57
Figura 24- Espectro WDFRX obtido para as concentrações de 2,5 (m776); 5,0 (m777); 10,0 (m778); 15,0 (m779); 25,0 (m780) e 50 mg.L-1(m781) de BPA adsorvido em fibra de SM. .	59
Figura 25- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a seis concentrações de BPA em fibra de SM e dados centrados na média obtidos da região de espalhamento.....	60
Figura 26- Espectros brutos obtidos por espectroscopia Raman (laser 785 nm) para as concentrações de 2,5 (linha rosa); 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 e 50 mg.L-1 de BPA (linha azul) adsorvido em fibra de SM.	66
Figura 27- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a seis concentrações de BPA em fibra de SM e dados centrados na média com segunda derivada. Dados obtidos por espectroscopia Raman, laser 785 nm.	67
Figura 28- Espectros brutos obtidos por espectroscopia Raman (laser 785 nm) para quinze concentrações de amarelo tartrazina em misturas com vermelho eritrosina adsorvidos em fibra de SM.	67
Figura 29- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a quinze concentrações de amarelo tartrazina com vermelho eritrosina e dados centrados na média com segunda derivada. Dados obtidos por espectroscopia Raman, laser 785 nm.....	68
Figura 30- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a quinze concentrações de vermelho eritrosina com amarelo tartrazina e dados centrados na média com segunda derivada. Dados obtidos por espectroscopia Raman, laser 785 nm.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Parâmetros das análises de TGA/DSC realizadas no material vegetal adsorvente.	32
Tabela 2- Parâmetros das análises de WDXRF e Raman realizadas nas fibras vegetais com compostos poluentes adsorvidos.	36
Tabela 3- Compostos e respectivas concentrações utilizadas para adsorção em fibra de sabugo de milho e posterior análise por FRX (grupos A, B e C) e Raman (grupos B e C).....	36
Tabela 4- Parâmetros cinéticos para a adsorção de BPA em RSM	52
Tabela 5- Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir.	55
Tabela 6- . Valores máximos de adsorção de BPA obtidos em diferentes estudos...56	
Tabela 7- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de seis concentrações de BPA e 3 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média.	59
Tabela 8- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de quinze misturas de vermelho de eritrosina e amarelo de tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média.	61
Tabela 9- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de quinze misturas de vermelho de eritrosina e amarelo de tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média com 1 ^a derivada.	61
Tabela 10- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de quinze misturas de vermelho de eritrosina e amarelo de tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média com 2 ^a derivada.....	61
Tabela 11- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de quinze misturas de vermelho de eritrosina e amarelo de tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média com 2 ^a derivada.	62
Tabela 12- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de cafeína e 10 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média.	62
Tabela 13- Variância acumulada, RM _{Sec} e R ² obtido de diuron e 10 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média.	63

Tabela 14- Variância acumulada, RMSec e R2 obtido de acetato de ciproterona e 10 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média.	64
Tabela 15- Resumo dos dados obtidos da análise de Fluorescência de raio-X	64
Tabela 16- Variância acumulada, RMSec e R2 obtido de BPA e 2 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo, valores centrados na média e segunda derivada.....	66
Tabela 17- Variância acumulada, RMSec e R2 obtido para quinze concentrações de amarelo de tartrazina em misturas com vermelho de eritrosina com 5 LVs, dados correspondentes ao conjunto total de dados, valores centrados na média e segunda derivada.....	68
Tabela 18- Dados de RMSec, RMSEp, R2 de calibração e R2 de predição para o corante amarelo de tartrazina com 5 LVs, dados centrados na média e 2ª derivada. Amostras de validação: 5, 7, 8 e 10.	69
Tabela 19- Variância acumulada, RMSec e R2 obtido para quinze concentrações de vermelho de eritrosina em misturas com amarelo de tartrazina com 5 LVs, dados correspondentes ao conjunto total de dados, valores centrados na média e segunda derivada.....	69
Tabela 20- Dados de RMSec, RMSEp, R2 de calibração e R2 de predição para o corante vermelho de eritrosina com 5 LVs, dados centrados na média e 2ª derivada. Amostras de validação: 5, 7, 8 e 10.	70

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Equação linear de Langmuir.....	25
Equação 2- Equação do Fator de Separação (RL).....	25
Equação 3- Equação linear de Freundlich.....	25
Equação 4- Fórmula para cinética de pseudo-primeira ordem.....	26
Equação 5- Fórmula para cinética de pseudo-segunda ordem.....	27

LISTA DE ABREVIATURAS

BPA	Bisfenol A
CA	Carvão Ativado
DTG	Termogravimetria Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PLS	Regressão por mínimos quadrados parciais
RSM	Resíduo de Sabugo de Milho
SMNT	Sabugo de Milho Não-Tratado
SMT	Sabugo de Milho Tratado
SMT-BPA	Sabugo de Milho Tratado com BPA adsorvido
TGA	Análise Termogravimétrica
WDFRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda

LISTA DE SÍMBOLOS

k_1	Constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
t	Tempo
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})
q_t	Quantidade adsorvida no tempo t (mg.g^{-1})
k_2	Constante de taxa de reação de pseudo-segunda ordem (g (mg.min)^{-1})
C_t	Concentração do adsorvato no tempo t (mg.L^{-1})
C_0	Concentração inicial (mg.L^{-1})
K_t	Constante da taxa de reação de ordem n [$(\text{min}^{-1})(\text{g.mg}^{-1})^{1-n}$]
m	Massa
V	Volume
$Q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})
K_L	Constante de interação de Langmuir (L.mg^{-1})
keV	Quilo elétron volt
R_L	Fator de separação de Langmuir
C_e	Concentração no equilíbrio (mg.L^{-1})
K_F	Constante de Freundlich [$(\text{mg.g}^{-1})/(\text{mg.L}^{-1})^n$]
n	Constante que representa a intensidade de adsorção

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Micropoluentes emergentes	18
2.1.1 Bisfenol A	19
2.2 Métodos de remoção de BPA em matriz aquosa	21
2.2.1 Adsorção	21
2.3 Resíduos agroindustriais como adsorventes de micropoluentes	23
2.3.1 Sabugo de milho como resíduo agroindustrial	24
2.4 Isotermas de adsorção	24
2.5 Cinética de adsorção	26
2.6 Fluorescência de Raio X e Espectroscopia Raman	27
2.7 Análise quimiométrica	29
3 OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo geral	31
3.2 Objetivos específicos	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Preparo e tratamento da fibra vegetal	32
4.2 Caracterização térmica da fibra vegetal: TGA e DSC	32
4.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho- FTIR e Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV	33
4.4 Avaliação inicial do potencial de adsorção da fibra vegetal utilizando corantes alimentícios	33
4.5 Solução de BPA	33
4.6 Estudo da capacidade de adsorção de BPA na fibra vegetal de Sabugo de Milho (SM)	34
4.7 Determinação da influência do pH na adsorção de BPA em SM	34
4.8 Cinética de adsorção do BPA em SM	34
4.9 Isotermas de adsorção do BPA em SM	35
4.10 Comparação da adsorção de BPA em SM e em Carvão Ativado	35
4.11 Análise quimiométrica por WDFRX e Espectroscopia Raman	35
4.12 Análise estatística e quimiométrica	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Avaliação inicial do potencial de adsorção da fibra vegetal utilizando corantes alimentícios	40

5.2 Curva de calibração para detecção de Bisfenol A por Espectrofotometria UV-Vis	43
5.3 Caracterização térmica da fibra vegetal: TGA/DTG e DSC	44
5.4 Espectroscopia de Infravermelho-FTIR e Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV	46
5.5 Efeito do tempo de contato e concentração inicial de BPA	49
5.6 Influência do pH na adsorção	50
5.7 Cinética de adsorção	51
5.8 Isotermas de adsorção	53
5.9 Comparação da adsorção de BPA em SM e em carvão ativado	56
5.10 Calibração multivariada por PLS dos resultados obtidos por WDFRX	57
5.10.1 Calibração multivariada usando modelo PLS com BPA em SM	58
5.10.2 Calibração multivariada usando modelo PLS de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina em SM	60
5.10.3 Calibração multivariada usando modelo PLS com cafeína em SM	62
5.10.4 Calibração multivariada usando modelo PLS com diuron em SM	63
5.10.5 Calibração multivariada usando Modelo PLS com acetato de ciproterona em SM	63
5.11 Calibração multivariada por PLS dos resultados obtidos por Espectroscopia Raman	65
5.11.1 Calibração usando Modelo PLS com BPA em SM	66
5.11.2 Calibração usando Modelo PLS com vermelho eritrosina e amarelo tartrazina em SM	67
6 CONCLUSÃO	72

1 INTRODUÇÃO

A presença de poluentes no meio ambiente aumentou em todo o mundo, e seus efeitos nocivos despertam grande preocupação, devido à sua abundância e ampla distribuição causando impacto na saúde de humanos e animais. Entre eles, o Bisfenol A (BPA) é um dos compostos químicos mais presentes no mundo, assim como os pesticidas, hormônios e corantes, que estão entre os poluentes que despertam preocupação devido à comum ocorrência e potencial de provocar danos importantes à saúde e ao meio ambiente (WRIGHT e KELLY, 2017).

É necessário o desenvolvimento de métodos eficientes e de baixo custo e de tecnologias eco-amigáveis para reduzir o teor desses micropoluentes em águas residuais, uma vez que os métodos utilizados atualmente são de alto custo, formam produtos perigosos e requerem alto gasto de energia. Entre as tecnologias de tratamento, a adsorção está ganhando proeminência. É um método eficiente para a remoção de diferentes compostos de efluentes aquosos (LIMA *et al.*, 2009; CALVETE *et al.*, 2010).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais eficientes, mas apresenta algumas desvantagens, por ser inflamável e de difícil regeneração, o que limita sua aplicação no tratamento de efluentes. Portanto, é importante buscar novos adsorventes com taxa de adsorção rápida, reatividade superficial específica e alta capacidade de adsorção. Nesse contexto, materiais de baixo custo estão sendo estudados como alternativa no processo de adsorção de micropoluentes, como os resíduos agrícolas e subprodutos industriais (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005).

Com relação aos adsorventes naturais obtidos a partir de resíduos agrícolas, existe a possibilidade de uso da biomassa residual de frutas, plantas e cereais, constituindo assim uma forma de aproveitamento de resíduos agroindustriais. No Brasil, a produção de milho é das maiores do mundo, o que leva à geração de grandes quantidades de resíduos oriundos dessa espécie vegetal. O aproveitamento desse material é vantajoso, em função do seu baixo custo de obtenção e devido ao fato de o seu acúmulo ser um inconveniente para os locais onde são gerados, uma vez que materiais lignocelulósicos são de difícil degradação (BRITO *et al.*, 2018).

Além da busca por métodos de remoção de poluentes do meio ambiente, existe também o interesse por metodologias adequadas para sua detecção e quantificação. Tais metodologias devem ser capazes de oferecer dados precisos e com elevada acurácia, visando o monitoramento de compostos poluentes. Nesse contexto, os

métodos espectroscópicos despertam interesse da comunidade científica, uma vez que podem proporcionar análises com pouco ou quase nenhum preparo de amostra, sem uso de solventes orgânicos ou gases raros, além de constituir métodos rápidos e de menor custo (KIM *et al.*, 2015).

Este trabalho traz alternativas para a remoção e detecção analítica de poluentes que são comumente encontrados nas águas ao redor do mundo. O foco principal deste estudo é a adsorção de Bisfenol A em fibra vegetal oriunda de resíduo de milho descartada tanto em feiras livres como na agroindústria, bem como a sua detecção analítica usando técnicas Fluorescência de Raio X e Raman. No entanto, outros compostos foram estudados de forma a complementar os dados de detecção, como corantes alimentícios, a cafeína (indicador de ação antrópica), o pesticida diuron e o hormônio acetato de ciproterona.

Quando um novo método de detecção é estudado, a sua capacidade de resposta deve ser avaliada em parâmetros como linearidade e erro das medidas realizadas. A quimiometria oferece modelos matemáticos capazes de avaliar tais parâmetros. A ferramenta quimiométrica de calibração multivariada denominada PLS (*Partial Least Square*) dá informações que embasam o uso de determinada metodologia analítica com informações sobre a linearidade e o baixo erro sistemático requeridos em análises laboratoriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Micropoluentes emergentes

Com o aumento do uso de produtos químicos na sociedade, a situação das águas é ameaçada por um número crescente de contaminantes, chamados de micropoluentes (TROGER *et al.*, 2018). Essas substâncias químicas sintéticas ou naturais não são comumente monitoradas no ambiente e têm a capacidade de se inserirem no solo e ambientes aquáticos, causando efeitos adversos em humanos, animais e meio ambiente. São os chamados “poluentes emergentes” (CAREGHINI *et al.*, 2015).

Nas últimas décadas, estudos relataram que a contaminação do ambiente aquático por esses poluentes orgânicos antropogênicos adversos em humanos e animais e ao meio ambiente está amplamente difundida. Vários trabalhos descrevem os desafios e as tendências futuras (FARRÉ *et al.*, 2008; MOMPÉLAT *et al.*, 2009; LAPWORTH *et al.*, 2012; DEO, 2014; LUO *et al.*, 2014; SUI *et al.*, 2015; PETRIE *et al.* 2015; EVGENIDOU *et al.*, 2015; PICO e BARCELO, 2015; POSTIGO e BARCELO, 2015).

Dentre os principais compostos micropoluentes estão os microplásticos, fármacos, pesticidas e corantes, que são lançados no ambiente aquático por várias vias, incluindo efluentes de estações de tratamento de águas residuais municipais e industriais, lançamentos de esgoto e descarte inadequado de substâncias. Como consequência, essas substâncias orgânicas antropogênicas podem ser detectadas em águas superficiais, subterrâneas e mesmo em água potável (YU *et al.*, 2012). Para certos micropoluentes, efeitos nocivos na biota e no homem são conhecidos (LIENERT *et al.*, 2007; FARRÉ *et al.*, 2008; BRUCE *et al.*, 2010; OSORIO *et al.*, 2016).

Segundo Carlsson *et al.* (2006) os produtos farmacêuticos, seus metabólitos e conjugados, são excretados principalmente na urina ou fezes entrando nos sistemas de tratamento de esgotos, onde podem ser degradados, adsorvidos pelo lodo de esgoto, ou eventualmente diluído em águas superficiais. Para Vulliet e Cren-Olivé (2011) a principal rota de entrada desses compostos no meio ambiente é através de efluentes de estações de tratamento de esgoto, sendo que estes não removem satisfatoriamente a maioria dos compostos, que são despejados nos corpos hídricos.

A maioria desses compostos está presente em níveis de ng L^{-1} e muitos estudos que utilizaram métodos com limites de detecção maiores não detectaram tais substâncias em matrizes como água superficial e água subterrânea. Estudos

utilizando métodos e equipamentos adequados foram realizados na Dinamarca (MATAMOROS *et al.*, 2016), Estados Unidos (WANG; GARDINALI, 2012), Turquia (AYDIN e TALINLI, 2013), Itália (AUKIDY *et al.*, 2012), Polônia (BARANOWSKA e WOJCIECHOWSKA, 2012), China (ZHAO *et al.*, 2013), Espanha (VAZQUEZ-ROIG *et al.*, 2012), Holanda (OOSTERHUIS, SACHER e TER LAAK, 2013) e Canadá (SHAABAN e GORECKI, 2012).

2.1.1 Bisfenol A

O BPA, cuja nomenclatura oficial é 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propano ou 4,4'-isopropilidenedifenol, CAS 80-05-7 (IUPAC, 1997) é um derivado do difenilmetano usado na fabricação de diferentes produtos como garrafas plásticas, retardantes, policarbonatos, revestimentos protetores, adesivos, lentes automotivas, tintas, materiais de construção, vidros de proteção, lentes ópticas, discos compactos, revestimentos de papel, como revelador, em componentes eletrônicos, compósitos, resinas epóxi e selante dental, etc (BATRA *et al.*, 2019). O BPA é solúvel em solventes orgânicos e possui baixa solubilidade em água (300 mg.L⁻¹). Assim, a sua lipofilicidade e potencial de bioconcentração influenciam na sua distribuição no meio ambiente (LINTELMANN *et al.*, 2003).

A quantidade global anual de plásticos descartados no meio ambiente excedeu 320 milhões de toneladas (WRIGHT e KELLY, 2017), 10% das quais atingem e persistem no ambiente aquático. Há evidências de que desde 2013 o consumo total de BPA obteve crescimento médio anual de 2,5%. Há uma previsão de que o consumo global deste composto aumente a uma taxa média anual de 3,6% ao ano até 2023, sendo que a previsão de produção de BPA nesse ano é de 7.348 mil toneladas (IHS MARKIT, 2018).

Trata-se de um intermediário químico (um monômero) que foi desenvolvido pela primeira vez como um estrogênio sintético em 1890 e relatado como uma molécula capaz de estimular o sistema reprodutivo feminino em ratos nos anos 1930 (ROCHESTER, 2013), atuando como um desregulador endócrino. É um contaminante de baixa biodegradabilidade e alta resistência à degradação química (ACOSTA *et al.*, 2018 a).

Processos de degradação, fragilização e fragmentação podem ocorrer quando os resíduos de plástico são expostos à mudança de temperatura, radiação solar,

movimento das ondas e ação biológica. Como o tamanho dos fragmentos de plástico é menor que 5 mm de diâmetro, eles são denominados microplásticos. Atualmente, os microplásticos se tornaram uma preocupação global emergente, não apenas por causa de seus riscos físicos, mas também por causa de suas interações com outros poluentes (GALLOWAY e LEWIS, 2016). Microplásticos em conjunto com contaminantes adsorvidos podem ser facilmente ingeridos por animais marinhos e acumulados em seus corpos, causando efeitos propagados no ecossistema ambiental (LAW e THOMPSON, 2014).

Os efeitos causados pelo BPA vêm sendo estudados em organismos vivos, como o estudo realizado por Molina *et al.* (2013), em que grupos de *zebrafish* foram expostos a diferentes concentrações de BPA por um período de 14 dias, com o objetivo de avaliar o potencial estrogênico deste poluente sobre esses organismos. Foram observadas alterações no desenvolvimento folicular dos peixes, sendo que a atresia folicular se intensificou com o aumento da concentração de BPA a que os organismos foram expostos. Em outro estudo realizado utilizando *zebrafish*, Chen *et al.* (2017), verificaram que a exposição dos organismos a BPA durante o período de desenvolvimento embrionário, larval e na fase adulta provocou uma redução da função espermática e da capacidade reprodutiva nos peixes adultos, com falhas no desenvolvimento das gônadas.

O BPA pode facilmente infiltrar-se nos alimentos e na água potável e ser absorvido pelo organismo (MOUNEIMNE *et al.*, 2017). Estudos mostraram que o BPA está intimamente associado ao desenvolvimento de uma série de doenças. Foi descoberto que pode promover o crescimento das células cancerosas da mama, do pâncreas e do colo-retal (BHAN *et al.*, 2014). Entre os adultos com mais de 40 anos, aqueles com níveis urinários de BPA mais altos do que o normal, têm maior probabilidade de desenvolver esteatose hepática, hipertensão, diabetes e doenças cardíacas, em comparação com indivíduos de outras faixas etárias (WANG *et al.*, 2012). Estudos também demonstraram que o BPA pode perturbar o sistema reprodutor feminino, levando a danos cromossômicos, aborto espontâneo e defeitos congênitos (HUNT *et al.*, 2012).

Além de causar danos sobre o homem e os animais, as plantas podem ser afetadas pela exposição ao BPA durante sua vida útil, devido ao descarte em solos e águas superficiais no mundo todo. De acordo com avaliações de toxicidade anteriores, o BPA pode ser rapidamente absorvido por diversas espécies de plantas e o acúmulo

provou ser acompanhado pela distorção do crescimento e desenvolvimento da planta de uma maneira dependente da dose (XIAO *et al.*, 2020). Além disso, a exposição ubíqua ao BPA aumentou a peroxidação lipídica da membrana e levou ao acúmulo excessivo de espécies reativas de oxigênio (ROS) nas plantas, de acordo com pesquisas anteriores (CIRCU e AW, 2010). A geração excessiva de ROS acarreta o comprometimento dos componentes de defesa antioxidante celular, causando danos oxidativos às células e biomoléculas. Além disso, o BPA altera a atividade das enzimas antioxidantes. Portanto, a presença de BPA no meio ambiente também provoca efeitos tóxicos importantes nas plantas (BAHMANI *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2020).

2.2 Métodos de remoção de BPA em matriz aquosa

Tem havido um crescente interesse sobre a remoção de micropoluentes da água poluída, e as tecnologias estudadas incluem oxidação (AHMED *et al.*, 2012), biodegradação (HUANG *et al.*, 2012), mineralização elétrica (LIN *et al.*, 2013), redução química (ISLAM *et al.*, 2017), adsorção (KIM *et al.*, 2011; XU *et al.*, 2012; HYDER *et al.*, 2015) e outros processos. Embora os tratamentos químicos, especialmente os métodos avançados de oxidação, possam quebrar compostos em componentes simples, esses métodos são muito caros e difíceis de operar para a remoção eficiente de compostos recalcitrantes. Dentre as técnicas disponíveis, a adsorção é uma técnica eficiente para a remoção de contaminantes da água, devido às suas diversas vantagens, como baixo custo, operação simples e alto desempenho (KYZAS *et al.*, 2013).

2.2.1 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido às suas múltiplas aplicações nas indústrias. Ela envolve o contato de uma fase líquida com uma fase sólida e permanente que tem a propriedade de reter seletivamente uma ou mais espécies contidas na fase líquida. A adsorção de compostos (adsorvatos) em uma superfície sólida (adsorvente) pode ser de ordem física ou química (SALVADOR, 2009).

No processo de adsorção podem ocorrer dois tipos de interação: a fisiossorção ou adsorção física e a quimiossorção ou adsorção química. No primeiro caso as interações entre o adsorvente e o adsorvato são do tipo Van der Waals, que são ligações fracas, levando a um processo reversível. Já na quimiossorção as interações

entre adsorvente e adsorvato são ligações químicas, tratando-se assim de ligações mais fortes. A formação de ligações químicas durante o processo de adsorção faz com que este seja mais seletivo, dependendo da natureza das substâncias envolvidas. No entanto, como os dois tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente, muitas vezes torna-se difícil diferenciá-los, podendo ocorrer situações intermediárias (ATKINS; PAULA, 2008).

Para a obtenção de métodos eficientes no tratamento de águas residuais, é possível a aplicação de adsorventes altamente eficazes. Materiais carbonáceos como o óxido de grafeno (GAO *et al.*, 2012), nanotubos de carbono (KUO, 2009), carbono poroso (ASADA *et al.*, 2004) e carvão ativado (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005) sempre chamaram a atenção devido à sua estabilidade, bem como a viabilidade da produção em massa.

Diversos estudos têm avaliado formas de se remover BPA de matriz aquosa empregando materiais porosos. Xu e colaboradores (2012) realizaram estudos de adsorção de BPA usando grafeno em solução aquosa. O BPA interagiu com o grafeno por ligação π - π /ligação de hidrogênio. Eles descobriram que o pH alcalino e a alta temperatura eram condições desfavoráveis para a remoção do BPA. Koduru *et al.* (2016) usaram óxido de ferro de goethita contendo carvão ativado para adsorver o BPA da água natural. Nesse caso específico verificou-se que o pH da solução e a força iônica não afetaram a adsorção de BPA. Uma comparação entre três tipos de adsorventes (dois comerciais e um laboratório feito com casca de amêndoa) foi feita por Toledo *et al.* (2005). Em seu trabalho, foi observado que o pH da solução e a natureza do carvão ativado afetaram significativamente a adsorção de BPA, e também a presença de minerais no carvão ativado reduziu a capacidade de adsorção dos materiais.

Um tipo de carvão ativado que foi preparado a partir do cacho de frutos da palmeira foi usado para tratar águas residuais contendo BPA por Wirasnita *et al.* (2014). Samadi *et al.* (2016) removeram efetivamente o BPA usando nanotubos de carbono com paredes múltiplas incorporadas em nanopartículas de antimônio. Sudhakar *et al.* (2015) usaram casca de arroz e carvão ativado granular para tratar o BPA. Constatou-se que a adsorção era endotérmica usando ambos os adsorventes, sendo que o carvão ativado granular teve melhor eficiência de remoção do que o carvão ativado da casca de arroz. Zhang *et al.* (2014) utilizaram a propriedade paramagnética das nanopartículas de óxido de grafeno para separar o BPA de sua

solução aquosa. Tal propriedade facilitou a separação do adsorvente da solução aquosa no processo de reuso do material.

Dehghani *et al.* (2016) estudaram a remoção do BPA usando duas quitosanas (uma preparada com casca de frutos do mar e outra quitosana comercial). Observou-se que a quitosana sintetizada possui uma capacidade de adsorção consideravelmente maior que a quitosana comercial. Zielinska *et al.* (2016) realizaram experimentos para remover o BPA aplicando microfiltração e nanofiltração. A microfiltração exigia menos energia e era mais econômica em comparação à nanofiltração. Repousi *et al.* (2017) estudaram a degradação fotocatalítica do BPA usando TiO₂ combinado com diferentes metais (Pt, Ru, Pd e Rh) sob irradiação solar. Nikfar *et al.* (2016) realizaram estudos usando ondas ultrassônicas para a adsorção de BPA em diferentes frequências assistidas com H₂O₂, o que de fato melhorou a eficiência da remoção. Batra *et al.* (2019) verificaram a capacidade da resina de amberlite em remover BPA, obtendo-se elevada capacidade de regeneração.

Os diversos estudos citados mostraram promissora capacidade de adsorção de materiais, porém na maioria dos casos tratam-se de materiais sintéticos e/ou materiais naturais que foram submetidos a processos térmicos a fim de se obter diferentes tipos de carvão ativado. A necessidade de se recorrer a processos térmicos ou à síntese de materiais pode inviabilizar o método empregado, uma vez que tais procedimentos requerem elevado gasto de energia e/ou impacto ambiental.

2.3 Resíduos agroindustriais como adsorventes de micropoluentes

O uso de materiais ecológicos de baixo custo tem sido investigado como alternativa no processo de adsorção de micropoluentes, como os resíduos agrícolas e subprodutos industriais. Recentemente, a pesquisa está focada no uso de adsorventes naturais e adsorventes carbonosos, preparados a partir dos naturais. Em relação aos adsorventes naturais obtidos a partir de resíduos agrícolas, diversos estudos mostram a possibilidade de uso da biomassa residual de frutas, plantas e cereais (CONTRERAS *et al.*, 2012; SEPÚLVEDA *et al.*, 2015; ELIZALDE-GONZÁLEZ *et al.*, 2007; ELIZALDE-GONZÁLEZ *et al.*, 2008; FRANCA *et al.*, 2009; HAMEED *et al.*, 2008; PATIL *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2011; CHERIFI, FATIHA e SALAH, 2013; PEZOTI *et al.*, 2014; CARA *et al.*, 2015; PALMA *et al.*, 2016; TAHIR *et al.*, 2016; BELTRAME *et al.*, 2018; BRITO *et al.*, 2018).

2.3.1 Sabugo de milho como resíduo agroindustrial

Goiás é o terceiro estado com maior produção de grãos do Brasil, tendo produzido mais de 25 mil toneladas na safra 2018/2019 e quase 28 mil toneladas na safra 2019/2020, gerando um acréscimo de 8,9% em um ano. Com relação ao milho (*Zea mays* L. Poaceae), ocorreu importante incremento no plantio na região Centro-Oeste, com a área cultivada apresentando elevação de 3,6% em relação ao plantio anterior. A produção atingiu a marca de 2.918,5 mil toneladas, 10,6% de incremento em relação à do ano passado (CONAB, 2020).

Com o aumento expressivo da produção agrícola são produzidas grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos, o que pode causar vários problemas ambientais, na ausência de um descarte adequado. Muitos dos resíduos agroindustriais apresentam baixo custo e alta disponibilidade (NKAYEM *et al.*, 2016). O milho está entre as espécies mais cultivadas e de maior interesse econômico na indústria alimentar, cosméticos e de combustível, por exemplo.

Resíduos sólidos da produção de milho, como sabugo de milho, apresentam grande potencial para uso como matéria-prima na produção de adsorventes (BAGHERI e ABEDI, 2011). Na superfície da fibra dos resíduos agroindustriais há grupos funcionais que podem se ligar a diversas classes de moléculas, podendo atuar como adsorventes na remoção de poluentes como corantes (PREETHI *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2011; CHERIFI, FATIHA e SALAH, 2013; PEZOTI *et al.*, 2014; PALMA *et al.*, 2016; TAHIR *et al.*, 2016; BRITO *et al.*, 2018; BERBER-VILLAMAR, 2018), metais pesados (HOMAGAI, GHIMIRE e INOUE, 2010; SHIM *et al.*, 2014), agrotóxico (CARA *et al.*, 2015) e outros poluentes (CHERIFI, HANINI e BENTAHAR, 2009; LI *et al.*, 2016; VU *et al.*, 2017; BELTRAME *et al.*, 2018; VU *et al.*, 2018).

2.4 Isotermas de adsorção

As isotermas fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, ao mostrar a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes. Elas dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. O valor da capacidade máxima de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho das partículas de adsorvente em altas concentrações do adsorvato. Em um experimento de adsorção é possível obter a concentração do

adsorvato em solução no equilíbrio (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente (Q em mg g^{-1}) (SALVADOR, 2009).

Diversas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de Q versus C_e . Dentre essas, pode-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich. Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich, expressas pelas Equações 1 e 3, respectivamente. Onde $k_L(\text{L.mg}^{-1})$ e $q_L (\text{mg.g}^{-1})$ são as constantes de Langmuir relacionadas à energia de adsorção e à capacidade máxima de adsorção, respectivamente. Já os valores de $k_F (\text{mg.g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^n$ e n são as constantes de Freundlich relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente (WEBER e MORRIS, 1963).

Equação 1- Equação linear de Langmuir (LANGMUIR, 1916)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{(c_e q_m k_L)} + \frac{1}{q_L}$$

As características da adsorção podem ser melhor estudadas usando o parâmetro de equilíbrio ou o fator de separação R_L , definido na Equação 2, onde k_L é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial de BPA.

Equação 2- Equação do Fator de Separação (R_L)

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$$

Equação 3- Equação linear de Freundlich (FREUNDLICH, 1907)

$$\log(q_e) = \log(k_F) + \frac{1}{n} \log(c_e)$$

A equação do modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para representação de processos de adsorção, apresentando os seguintes pressupostos: Existe um número definido de sítios; Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; A adsorção ocorre em uma monocamada; Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. Em geral, adsorventes eficientes apresentam altos valores de capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) e de constante de Langmuir (K_L). A constante K_L está relacionada com a

energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido com a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo considera o sólido como sendo heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009). Este modelo empírico é aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

2.5 Cinética de adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção permite avaliar detalhes do mecanismo que controla o processo, sendo possível aplicar diferentes modelos cinéticos para interpretação dos dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção. Além disso, a cinética também permite determinar a quantidade de soluto que é removida de uma solução com relação ao tempo, o que é fundamental quando se deseja obter um sistema de tratamento de efluentes utilizando o processo de adsorção. Os dados de cinética da adsorção dependem das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e das características do sistema experimental (ALVES, 2007).

A cinética de adsorção pode ser avaliada utilizando modelos simples, como aqueles que consideram que o processo é controlado principalmente pela difusão externa. Nesse contexto, Lagergren (1898) propôs os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Quando o processo de adsorção não pode ser descrito por estes mecanismos, os modelos de difusão intrapartícula podem ser empregados, como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) e o modelo cinético de Boyd (BOYD; SCHUBERT; ADAMSON, 1947).

A forma linear do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), é definida de acordo com a Equação 4.

Equação 4- Fórmula para cinética de pseudo-primeira ordem.

$$\log (q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t$$

No modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume-se que o processo de adsorção é controlado por adsorção química. Para tal, utiliza-se a Equação 5:

Equação 5- Fórmula para cinética de pseudo-segunda ordem.

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Onde qt e q_e (mg.g^{-1}) são a quantidade de adsorvente adsorvida em cada grama de adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente. k_1 e k_2 são as constantes de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

2.6 Fluorescência de Raio X e Espectroscopia Raman

A maior parte dos métodos para detecção de contaminantes na água são baseados em análises laboratoriais e requerem pessoas capacitadas para sua operação. Além disso, são onerosos e requerem o transporte da amostra para o laboratório. Esses fatores resultam em um atraso na resposta a eventos de contaminação que são prejudiciais para a qualidade da água e saúde pública. Assim, existe a crescente e urgente necessidade de se obter métodos robustos, de baixo custo, contínuos, rápidos e precisos para detecção de poluentes (KIM *et al.*, 2015). A Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) e a Espectroscopia Raman são técnicas promissoras no que tange à análise de poluentes, com caráter não-destrutivo e aplicáveis em análises ambientais.

A análise por FRX pode ter fins qualitativos ou quantitativos e baseia-se na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios X (MELO, 2007).

No processo de medição, as amostras sólidas ou líquidas após serem submetidas ao devido preparo, são expostas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material da amostra, deslocando um elétron das camadas mais internas do átomo. Um outro elétron, de uma das camadas mais externas, substitui o elétron perdido, fazendo liberar energia na forma de raios X fluorescentes, emitidos em comprimentos

de onda que são característicos de cada elemento, de intensidade proporcional à concentração do analito (BLEICHER e SASAKI, 2000).

A FRX divide-se em duas variantes analíticas distintas: a baseada na dispersão por comprimento de onda (WDFRX) e a dispersão por energia (EDFRX). A WDFRX foi desenvolvida em meados da década de 60, enquanto a EDFRX foi descoberta dez anos após, com o surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio. Na técnica por dispersão de comprimento de onda (WDFRX) são utilizados cristais que difratam os raios X, dependendo do comprimento de onda, em ângulos que estão sujeitos à sua energia (Lei de Bragg). Com um arranjo mecânico adequado, a radiação da amostra chega ao detector de forma monocromática (ZHONG *et al.*, 2013)

Diversos trabalhos têm sido realizados, aplicando-se a WDFRX. Um dos primeiros, datado de 1958, é a determinação de metais em cinzas de tecido vegetal, utilizando um tubo de raios X como fonte de excitação, um cristal de fluoreto de lítio na difração e um cristal cintilador sólido para a detecção e medição dos raios X difratados. Com o procedimento, foi possível determinar a concentração de Mn, Co, Zn e Mo em material vegetal seco (LAZAR e BEESON, 1958). Outros trabalhos, com aplicação em diferentes áreas, foram desenvolvidos (FERREIRA *et al.*, 2004; YAMINI *et al.*, 2009; INUI *et al.*, 2011; SANTOS, 2012). No entanto, grande parte dos trabalhos que foram publicados dizem respeito à análise de compostos inorgânicos, principalmente metais.

Em certos espectros de FRX, linhas características dos elementos químicos e picos característicos dos espalhamentos geralmente podem ser observados, o que prova a existência de certos elementos na amostra, assim como a presença de elementos leves que geram intenso espalhamento da radiação. O espalhamento da radiação X ocorre quando um fóton de raios X interage com os elétrons dos elementos químicos, sem que haja os fenômenos quantizados de absorção/emissão de energia pelo átomo (BORTOLETO *et al.*, 2007). Assim, tais efeitos acontecem concomitantemente ao efeito fotoelétrico, porém o espalhamento é mais acentuado para os elementos que apresentam baixa absorção para raios X.

Nas últimas décadas, os sistemas de detecção de alta velocidade para monitoramento da qualidade da água atraíram muito interesse da indústria e da academia, e muitos sistemas avançados de detecção de poluentes em água são comercialmente disponíveis para medir vários indicadores de qualidade. Entre eles, a

espectroscopia vibracional tem sido extensivamente estudada por causa de sua amostragem não-invasiva e sem contato, preparação mínima da amostra e detecção rápida de contaminantes químicos e microbianos, que são os contaminantes mais comuns na água (GOWEN *et al.*, 2012; HASAN *et al.*, 2005; HARZ, RÖSCH e POPP, 2009).

A espectroscopia vibracional refere-se à medição dos níveis de energia vibracional em uma molécula que está associada às suas ligações químicas. O espectro vibracional é rico em informações de composição química da amostra, por isso foi aplicado para análises químicas, como qualidade da água. A espectroscopia de infravermelho (IR) e Raman (RAMAN e KRISHNAN, 1928) são as duas técnicas de espectroscopia de vibração mais comumente usadas para análises químicas e biológicas (LIN e LI, 2009).

O uso de espectroscopia Raman é especialmente interessante dada a facilidade na preparação da amostra, constituindo um método de análise rápida e não-destrutiva. O uso dessa metodologia para a detecção de compostos moleculares é atrativo pois, mesmo utilizando componentes óticos mais simples, fontes de excitação e detectores na faixa visível da radiação eletromagnética, é possível obter informações espectroscópicas vibracionais normalmente ativas na faixa do infravermelho próximo. Os componentes óticos utilizados na espectroscopia Raman para operação na faixa visível do espectro eletromagnético são mais simples e têm um custo mais acessível, quando comparados à técnica de Infravermelho (GÓES, 2018).

2.7 Análise quimiométrica

Os procedimentos analíticos geram como resultado uma medida em um espaço unidimensional, onde um sinal medido se relaciona a uma concentração. No entanto, os procedimentos laboratoriais estão sujeitos à inclusão de incertezas, erros sistemáticos e redundâncias tanto maiores quanto mais elaborado for o método utilizado (BORRÀS *et al.*, 2015). Os instrumentos analíticos modernos têm a capacidade de produzir respostas multivariadas para cada amostra, levando assim à necessidade de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados e a máxima extração de informações relevantes para o objetivo proposto. Foi nesse contexto que surgiu a quimiometria, que é considerada uma área da química

destinada à análise de dados de natureza multivariada (FERREIRA *et al.*, 1999; HOPKE, 2003).

Existem hoje diversos *softwares* comerciais disponíveis para o processamento dos mais diversos métodos quimiométricos. Os métodos mais utilizados são o de Calibração Multivariada por Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS- *Partial Least Square*) e Regressão por Componente Principal (PCR), bem como a análise exploratória por PCA (Análise de Componentes Principais). (GELADI, 2003; HOPKE, 2003).

O modelo PLS foi proposto por Wold, Sjöström e Eriksson (2001) e consiste em um método multivariado de análise fatorial que requer uma etapa de calibração, desenvolvendo-se um modelo matemático que possibilita a aplicação na previsão de dados de amostras desconhecidas. Trata-se de uma regressão onde a matriz X de dados independentes (espectros de amostras), é relacionada com a matriz Y (concentração dos diferentes analitos) (BARTHUS, 2005). As duas matrizes são decompostas em uma soma de n variáveis latentes (LV), que sofreram rotação durante a decomposição. O número de variáveis latentes utilizadas no processo de calibração é normalmente obtido usando um procedimento chamado validação cruzada (*cross validation*), que é uma metodologia baseada na magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração (GELADI e KOWALSKI, 1986; FERREIRA *et al.*, 1999).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de resíduo agroindustrial no processo de adsorção de compostos poluentes em meio aquoso, bem como a possibilidade de detecção por análise direta utilizando métodos espectroscópicos e ferramentas de quimiometria.

3.2 Objetivos específicos

- Proceder à caracterização do resíduo de sabugo de milho, utilizando análise termogravimétrica;
- Testar em caráter preliminar a fibra vegetal na adsorção de corantes alimentícios;
- Estudar os processos físico-químicos envolvidos na adsorção de BPA em fibra de sabugo de milho, como cinética e isothermas de adsorção;
- Avaliar possíveis mudanças estruturais ocorridas na fibra vegetal após tratamento químico e adsorção com BPA utilizando FTIR e MEV;
- Comparar a fibra de sabugo de milho como o carvão ativado comercial na adsorção de BPA;
- Proceder à análise direta por Fluorescência de raio X e espectroscopia Raman de poluentes adsorvidos em fibra de sabugo de milho, sendo eles: BPA, amarelo de tartrazina, vermelho de eritrosina, diuron, cafeína e acetato de ciproterona;
- Utilizar o modelo quimiométrico de calibração multivariada PLS para análise dos resultados de Fluorescência de raio X e Raman, visando avaliar a possível aplicação na detecção e quantificação de poluentes orgânicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo e tratamento da fibra vegetal

O material vegetal de sabugo de milho obtido em feiras livres de Goiânia-GO foi seco em estufa (AJX-950, AJ Micronal) com circulação de ar forçado a 40°C, de acordo com metodologia do Laboratório de Produtos Naturais da Faculdade de Farmácia (LPPN/FF/UFG). Para a obtenção de partículas uniformes, o material seco foi triturado em moinho de facas (Modelo DMP-Júnior, Marca Nogueira, com rotação de 3.500 rpm) e separado em tamises até a obtenção de partículas de 60 mesh ($\leq 0,250$ mm). A seguir, o material pulverizado foi lavado repetidas vezes com água destilada, filtrado e seco em estufa (DeLeo Equipamentos Laboratoriais), a 60 °C, durante 24 horas.

Procedeu-se a um tratamento químico da fibra vegetal, com o objetivo de aumentar a sua capacidade de adsorção. Para tal, o material vegetal foi exposto a HCl 0,1 mol.L⁻¹, em agitação em *shaker* a 150 rpm por 24 horas. Em seguida, a fibra foi exaustivamente lavada com água destilada, até que o pH da água de lavagem estivesse próximo da neutralidade (6-7). O sabugo de milho em pó tratado com HCl foi novamente seco em estufa a 60°C por 24 horas e armazenado em dessecador até o uso.

4.2 Caracterização térmica da fibra vegetal: TGA e DSC

A análise termogravimétrica (TGA- *Thermogravimetric Analysis*), bem como a calorimetria exploratória diferencial (DSC- *Differential Scanning Calorimetry*), foram realizadas na Central Analítica Multiusuários do Instituto de Química- Universidade Federal de Goiás, seguindo os parâmetros expostos na Tabela 1:

Tabela 1-Parâmetros das análises de TGA/DSC realizadas no material vegetal adsorvente.

TGA	DSC
Equipment: DTG 60/60H (Shimadzu®)	Equipment: DSC-60A (Shimadzu®)
Detector: DTG-60H	Detector: DSC-60
Atmosphere: Nitrogen	Atmosphere: Nitrogen
Flow Rate: 50 mL/min	Flow Rate: 50 mL/min
Cell: Platinum	Cell: Alumina
Sample weight: 2,127 g	Sample weight: 1,603 g
Sampling time: 1 s	Sampling time: 1 s
Temperature rate: 10 °C/min	Temperature rate: 10 °C/min
Hold temperature: 650°C	Hold temperature: 600°C

4.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho- FTIR e Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

Para a metodologia de FTIR as análises foram realizadas em amostras de sabugo de milho (SM) em pó *in natura*, não-tratada com ácido (SMNT); fibra de sabugo de milho tratada com HCl (SMT) e em fibra de sabugo de milho tratada com ácido contendo BPA adsorvido (SMT-BPA).

Utilizou-se o equipamento nas dependências do Instituto de Criminalística Leonardo Rodrigues/ Secretaria de Segurança Pública de Goiás (PerkinElmer Frontier FTIR- ATR Sampling). Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR) na faixa do infravermelho médio compreendida entre 650 e 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 acumulações.

Já a MEV (Leica S440i- Furnas, Empresa Eletrobrás, Aparecida de Goiânia-GO) foi realizada em amostras de sabugo de milho (SM) em pó *in natura* não-tratada com ácido (SMNT) e fibra de sabugo de milho tratada com HCl (SMT).

4.4 Avaliação inicial do potencial de adsorção da fibra vegetal utilizando corantes alimentícios

Foi utilizada uma mistura dos seguintes corantes em solução aquosa, na concentração de 10 mg.L^{-1} : amarelo de tartrazina, vermelho *ponceaux*, vermelho eritrosina, azul indigotina e azul brilhante. Quantidades de 0,5 gramas de SM foram pesadas e transferidas para frascos erlenmeyers de 150 mL contendo 20 mL da mistura de corantes na concentração de 10 mg.L^{-1} . Os frascos foram submetidos à agitação em *shaker* a 150 rpm. As amostras foram retiradas após 20 minutos e foram submetidas à filtração à vácuo. O material vegetal impregnado com os corantes foi seco em estufa por 24 horas a 40°C. Semelhantemente, o corante Azul Brilhante foi colocado separadamente em contato com a fibra vegetal nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L^{-1} . O procedimento seguiu o descrito no parágrafo anterior.

4.5 Solução de BPA

Para avaliar a capacidade da fibra de sabugo de milho em adsorver o BPA (*Sigma- Aldrich* $\geq 99\%$), foram utilizadas soluções deste composto em água destilada. As soluções foram submetidas a tratamento em banho de ultrassom por 2 horas a

40°C, para completa dissolução. Para quantificação da eficiência de remoção, foi construída uma curva de calibração. A absorbância foi aferida em 230 e 277 nm, em espectrofotômetro (SP-2000 UV Meter, Spectrum, Shanghai, China).

4.6 Estudo da capacidade de adsorção de BPA na fibra vegetal de Sabugo de Milho- (SM)

Neste estudo os parâmetros avaliados foram: tempo de contato adsorvente-adsorvato, concentração inicial de adsorvato (BPA) e o efeito do pH na adsorção.

Quantidades de 0,2 gramas de SM foram pesadas e transferidas para frascos erlenmeyer de 150 mL contendo 10 mL de BPA nas concentrações de 50, 25 e 10 mg.L⁻¹. Os frascos foram submetidos à agitação de 150 rpm. Amostras retiradas a cada 10 minutos foram submetidas à filtração à vácuo e a absorbância dos sobrenadantes foi aferida a 230 nm. Controles negativos contendo apenas SM e água destilada foram feitos com o objetivo de remover a interferência de compostos possivelmente presentes no sobrenadante com absorção no mesmo comprimento de onda de absorção máxima que o BPA.

4.7 Determinação da influência do pH na adsorção de BPA em SM

Para a avaliação da influência do pH na adsorção, 0,2 gramas de SM foram adicionados a frascos de 150 mL contendo 10 mL de BPA na concentração de 10 mg.L⁻¹ em diferentes pHs (3, 5, 7 e 9). Para o ajuste de pH, foram usadas soluções de HCl 1M e NaOH 1M. Os frascos foram submetidos à agitação de 150 rpm, por 5 minutos. As amostras foram então filtradas e a absorbância dos sobrenadantes foi aferida a 230 nm.

4.8 Cinética de adsorção do BPA em SM

Os parâmetros de cinética de adsorção foram obtidos para concentrações iniciais de 5, 10, 25, 50 e 75 mg.L⁻¹ de BPA, utilizando frascos erlenmeyer de 125 mL, cada um contendo 10 mL de cada solução de BPA e 0,2 g de resíduo de sabugo de milho. Os frascos foram colocados sob agitação em *shaker* a 150 rpm. Após os tempos pré-determinados, entre 5 e 70 minutos, as amostras foram filtradas à vácuo e a leitura da concentração remanescente de BPA realizada em espectrofotômetro UV/Vis, a 230 nm.

Os dados do estudo cinético de adsorção de BPA foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme as equações 4 e 5 da seção 2.5. O valor de k_1 foi obtido plotando-se $\log(q_e - q_t)$ versus t . Já o valor de k_2 foi obtido plotando $\frac{t}{q_t}$ versus t .

4.9 Isotermas de adsorção do BPA em SM

Os estudos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos sob agitação de 150 rpm, em que aproximadamente 0,2 g de adsorvente foram colocados em frascos erlenmeyer de 150 mL, contendo 10 mL de solução de BPA nas concentrações de 5, 10, 25, 50 e 75 mg L⁻¹. Após 20 minutos, as amostras foram filtradas a vácuo e o sobrenadante foi submetido à leitura em espectrofotômetro a 230 nm. Os dados do estudo das isotermas de adsorção de BPA foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme as equações 1 e 3 da seção 2.4.

A construção do gráfico $1/q$ versus $1/C_e$ produz uma linha reta com inclinação $1/(K_L Q_{max})$ e interceptação $1/Q_{max}$, que são os parâmetros para a isoterma segundo o modelo de Langmuir. Já para o modelo de Freundlich os valores dos parâmetros K_F e $1/n$ foram determinados a partir da regressão linear em um gráfico de $\log Q$ versus $\log C_e$, sendo que a inclinação corresponde a $1/n$ e o intercepto corresponde a $\log K_F$.

4.10 Comparação da adsorção de BPA em SM e em Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) foi considerado controle positivo no processo de adsorção, com o objetivo de avaliar a eficiência do SM como adsorvente em comparação ao padrão-ouro. O experimento foi realizado com 0,2 g de cada adsorvente adicionados a frascos de 150 mL contendo 10 mL de BPA a 10 mg.L⁻¹. O tempo de reação foi de 20 minutos em meio reacional de pH próximo à neutralidade. As alíquotas foram submetidas à filtração à vácuo e a absorbância dos sobrenadantes foi aferida a 230 nm.

4.11 Análise quimiométrica por WDFRX e Espectroscopia Raman

A fibra vegetal foi adsorvida com diferentes micropoluentes, seguindo o que foi descrito no item 4.6, porém utilizando maior quantidade de fibra (0,5 g). Após o processo de adsorção a fibra foi seca em estufa a 40°C por 24h. Posteriormente, o material pulverizado passou por processo de compressão para formação de pastilhas

de 36 mm de diâmetro e 4 mm de espessura. Este material foi então analisado por WDFRX e Raman com as seguintes especificações (Tabela 2):

Tabela 2- Parâmetros das análises de WDXRF e Raman realizadas nas fibras vegetais com compostos poluentes adsorvidos.

WDFRX (Furnas Eletrobrás- Aparecida de Goiânia-GO)	Raman (Central Analítica-IQ-Unicamp)
WDXRF Thermo® ARLPerform X	RamanStation™ 400 PerkinElmer®
Cristal LiF	Software Spectrum™ versão 6.3.5
Detector FPC de 90-140°C	Laser de 780 nm, potência 250 mW
Detector SC de 10-90°C	Detector CCD resfriado a -50°C
Resolução 0,10°	Potência do laser: 50%
Medição de 300 e 48 segundos	Tempo de exposição: 2 s
40 kv e 30 mA	Número de exposições: 4
Varredura de K, Ca, Sn-Cs, sem filtro	Modo de aquisição: super macro point
Varredura de Ti a U, sem filtro Rh	Faixa: 200 - 3278 cm ⁻¹

Para o experimento com WDFRX, optou-se por testar três diferentes grupos de micropoluentes (A, B e C). O grupo A foi constituído por 50 misturas de cafeína (indicador de ação antrópica), acetato de ciproterona (hormônio) e diuron (pesticida). O grupo B foi de 15 misturas dos corantes amarelo de tartrazina e vermelho de eritrosina. Já o grupo C foi constituído de fibras de sabugo de milho adsorvidas apenas com BPA em seis diferentes concentrações. As proporções dos analitos de cada grupo estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3- Compostos e respectivas concentrações utilizadas para adsorção em fibra de sabugo de milho e posterior análise por FRX (grupos A, B e C) e Raman (grupos B e C).

	Cafeína ^A (µg.L ⁻¹)	Acetato de ciproterona ^A (µg.L ⁻¹)	Diuron ^A (µg.L ⁻¹)	Amarelo de tartrazina ^B (mg.L ⁻¹)	Vermelho eritrosina ^B (mg.L ⁻¹)	Bisfenol A ^C (mg.L ⁻¹)
1	10	150	9000	0,1	5,9	2,5
2	20	140	7500	0,3	5,7	5,0
3	30	130	5000	0,5	5,5	10,0
4	40	120	4000	0,7	5,3	15,0
5	50	110	3000	1,0	5,0	25,0
6	60	100	2000	1,5	4,5	50,0

7	70	90	1000	2,0	4,0	
8	80	80	900	2,5	3,5	
9	90	70	800	3,0	3,0	
10	100	60	700	3,5	2,5	
11	110	50	600	4,0	2,0	
12	120	40	500	4,5	1,5	
13	130	30	450	5,0	1,0	
14	140	20	400	5,5	0,5	
15	150	10	385	5,9	0,1	
16	160	9000	370			
17	170	7500	355			
18	180	5000	340			
19	190	4000	325			
20	200	3000	310			
21	210	2000	300			
22	220	1000	290			
23	230	900	280			
24	240	800	270			
25	250	700	260			
26	260	600	250			
27	270	500	240			
28	280	450	230			
29	290	400	220			
30	300	385	210			
31	310	370	200			
32	325	355	190			
33	340	340	180			
34	355	325	170			
35	370	310	160			
36	385	300	150			
37	400	290	140			
38	450	280	130			
39	500	270	120			
40	600	260	110			
41	700	250	100			
42	800	240	90			
43	900	230	80			
44	1000	220	70			
45	2000	210	60			
46	3000	200	50			
47	4000	190	40			
48	5000	180	30			
49	7500	170	20			
50	9000	160	10			

Já as análises de Raman foram realizadas apenas com os grupos B e C, constituídos de 15 misturas de corantes e 6 concentrações de BPA. Ou seja, não

foram realizadas leituras em Raman das 50 misturas de cafeína, acetato de ciproterona e diuron.

4.12 Análise estatística e quimiométrica

Todas as condições analisadas foram realizadas em triplicata. Para análise de variância na comparação dos grupos foi aplicado o teste de ANOVA e Tukey, no programa Bioestat versão 5.0, ao nível de significância de 95%. Os espectros resultantes das análises de WDFRX e Espectroscopia Raman foram tratados utilizando o *software* Chemoface versão 1.61, aplicando-se o modelo de calibração multivariada PLS. Os parâmetros analisados neste caso foram os erros RMSEc/RMSEp (*Root-Mean-Square error of cross-validation*) e o R^2_{cal} e R^2_{pred} (coeficiente de correlação linear de calibração e de predição).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O aspecto do material vegetal coletado em diferentes feiras livres de Goiânia, bem como o pó obtido após moagem e padronização da granulometria apresenta-se nas Figuras 1A e 1B, respectivamente.

Figura 1- Aspecto do material vegetal referente a sabugo de milho antes A) e após moagem e padronização da granulometria B).



Os experimentos iniciais foram realizados utilizando corantes alimentícios, com o objetivo de avaliar de forma preliminar a possibilidade de o resíduo de sabugo de milho atuar como adsorvente, uma vez que tais compostos possibilitam a visualização imediata do processo. Posteriormente, realizou-se uma análise físico-química minuciosa do processo de adsorção do BPA, sendo que tal poluente constitui o foco principal deste trabalho.

Uma vez que se pretende estender a aplicação dos dados de detecção analítica propostos nesta pesquisa a diversos compostos orgânicos, optou-se por testar diferentes tipos de moléculas com o objetivo de assegurar a aplicabilidade do método na detecção de diferentes compostos poluentes. Assim, além de BPA, procedeu-se à detecção de cafeína, amarelo de tartrazina, vermelho de eritrosina, diuron e acetato de ciproterona por WDFRX e amarelo de tartrazina, vermelho de eritrosina e BPA por Espectroscopia Raman. Tal análise deu-se de forma direta na fibra vegetal contendo os analitos adsorvidos.

5.1 Avaliação inicial do potencial de adsorção da fibra vegetal utilizando corantes alimentícios

Foi utilizada uma mistura dos corantes mostrados na Figura 2. Após a mistura, obteve-se solução de coloração marrom, sendo que após a exposição à fibra vegetal, tal solução restou transparente (Figura 3). Com essa observação foi possível inferir que o resíduo de sabugo de milho possui elevada capacidade de adsorver compostos orgânicos.

Silva e colaboradores (2011) já haviam observado a possibilidade de se utilizar a fibra vegetal de bagaço de cana de açúcar na remoção de corante têxtil. Da mesma forma Cherifi, Fatiha e Salah (2013) estudaram modelos de adsorção de corante em fibra de bucha vegetal obtendo-se resultados promissores. Porém, há que se ressaltar que nesses trabalhos houve modificação intensa das fibras com o objetivo de aumentar a adsorção, como adição de metais e carbonização.

Também foi realizado experimento com um único corante, em diferentes concentrações, com o objetivo de visualizar a saturação do material vegetal quando se adicionam diferentes concentrações da solução. A Figura 4 mostra os frascos erlenmeyer contendo o corante Azul Brilhante nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L^{-1} , em contato com 0,5 gramas de SM pulverizado. Após o tempo de exposição de 20 minutos houve filtração e de modo semelhante ao que ocorreu na mistura de corantes, o sobrenadante restou transparente. A Figura 5 evidencia o aspecto da fibra vegetal após contato com o corante, filtração e secagem em estufa.

Figura 2- Soluções dos corantes Amarelo de Tartrazina, Vermelho Eritrosina, Vermelho Ponceaux, Azul Brilhante e Azul de Indigotina, na concentração de 10 mg.L^{-1}



Figura 3- Mistura dos corantes antes (A) e após (B) o tratamento com fibra de SM.

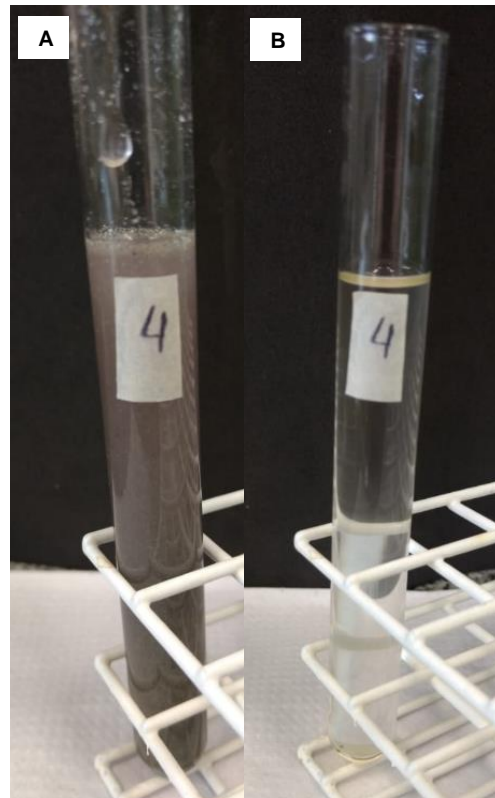


Figura 4- Erlenmeyers contendo solução de Azul Brilhante nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg.L⁻¹, após adição de 0,5 gramas do resíduo de SM pulverizado. O controle corresponde à solução de corante sem adição de SM.

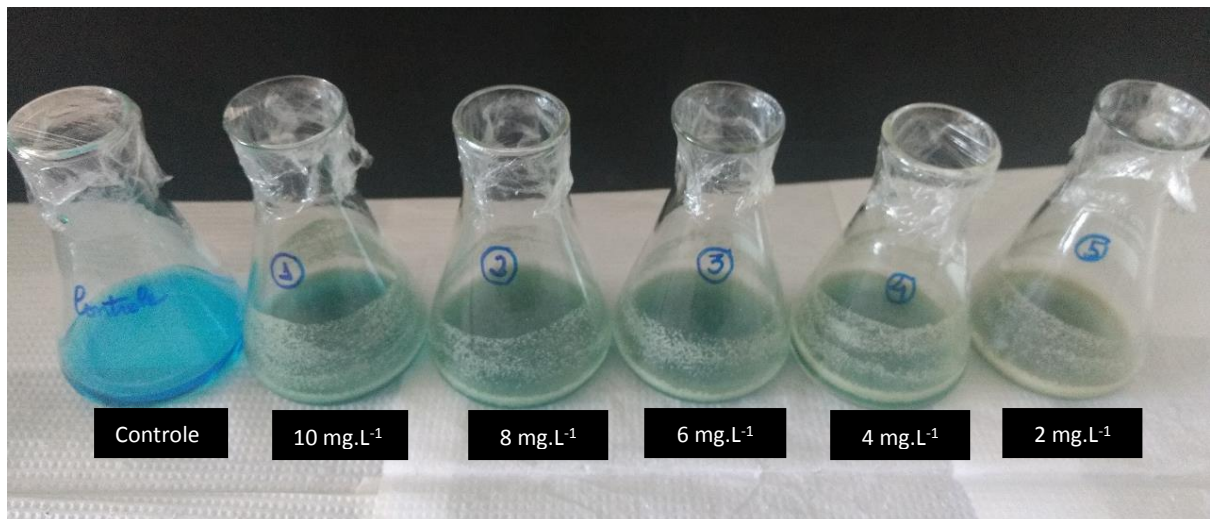
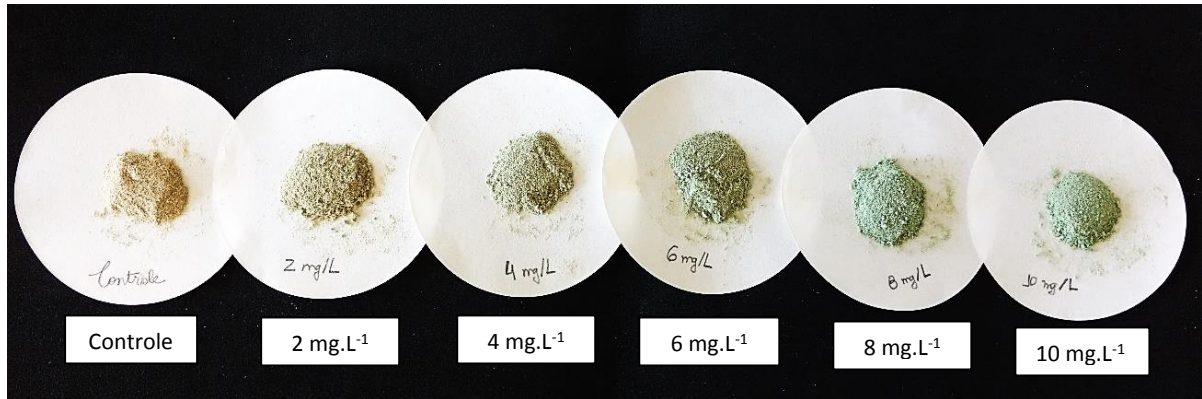


Figura 5- Fibra vegetal de SM após exposição a diferentes concentrações de Azul Brilhante, filtração a vácuo e secagem em estufa a 40°C, por 24 horas. O controle corresponde ao SM sem adição de corante.



Observou-se que houve adsorção do corante na fibra vegetal em todas as concentrações testadas, mudando a cor do sobrenadante de azul para transparente. A Figura 6 traz imagem da fibra vegetal antes e imediatamente após o contato com o corante, evidenciando a diferença na coloração, indicando alta capacidade de adsorção. É importante ressaltar que não houve quantificação do corante que ficou adsorvido à fibra, pois este experimento visava apenas realizar uma constatação inicial do potencial adsorptivo do SM, sem se lançar mão de metodologia analítica.

Figura 6- Resíduo de SM pulverizado A) sem adição de corante (controle negativo) e B) imediatamente após contato com solução de corante Azul Brilhante a 10 mg.L⁻¹



5.2 Curva de calibração para detecção de Bisfenol A por Espectrofotometria UV-Vis

Foi possível constatar através do experimento anterior que a fibra vegetal objeto deste estudo possui elevada capacidade de adsorver compostos orgânicos. Assim, devido ao elevado impacto ambiental do BPA e à necessidade de se desenvolver metodologias para sua remoção de matrizes aquosas, procedeu-se a um estudo físico-químico a fim de se avaliar de forma detalhada a adsorção desse composto na fibra vegetal escolhida.

Para tal, inicialmente foi realizada metodologia para quantificação de BPA por espectrofotometria UV-Vis. Após varredura de uma solução do composto, observou-se que os comprimentos de onda de adsorção máxima foram 230 e 277 nm. Assim, foram construídas duas curvas de calibração, uma em cada comprimento de onda, para posteriormente se avaliar em qual deles haveria um menor limite de quantificação experimental (Figuras 7 e 8). Os resultados mostraram que no comprimento de onda de 230 nm a sensibilidade para detecção do BPA pela metodologia utilizada era maior do que em 277 nm (0,5 e 2,5 mg.L⁻¹, respectivamente). Logo, optou-se por proceder à aferição da concentração de BPA no meio reacional em 230 nm.

Além da constatação experimental do melhor comprimento de onda de absorção do BPA, levou-se em consideração que em outros trabalhos o mesmo comprimento de onda foi escolhido para a quantificação de BPA por espectrofotometria (AURAND, 2012; CAU, ZHUANG e LIU, 2014; ARISTIAWAN *et al.*, 2015).

Figura 7- Curva de calibração de BPA utilizando espectrofotometria UV-Vis em 230 nm.

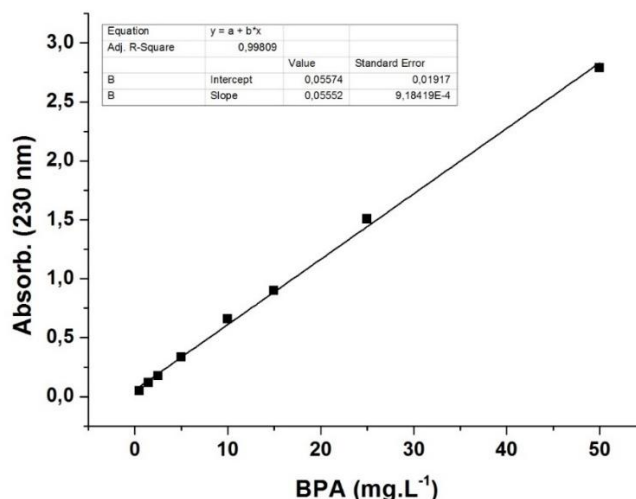
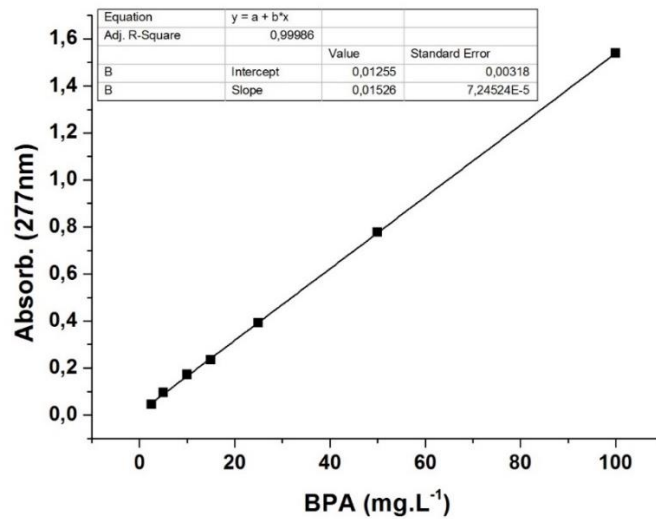


Figura 8- Curva de calibração de BPA utilizando espectrofotometria UV-Vis em 277 nm.



5.3 Caracterização térmica da fibra vegetal: TGA/DTG e DSC

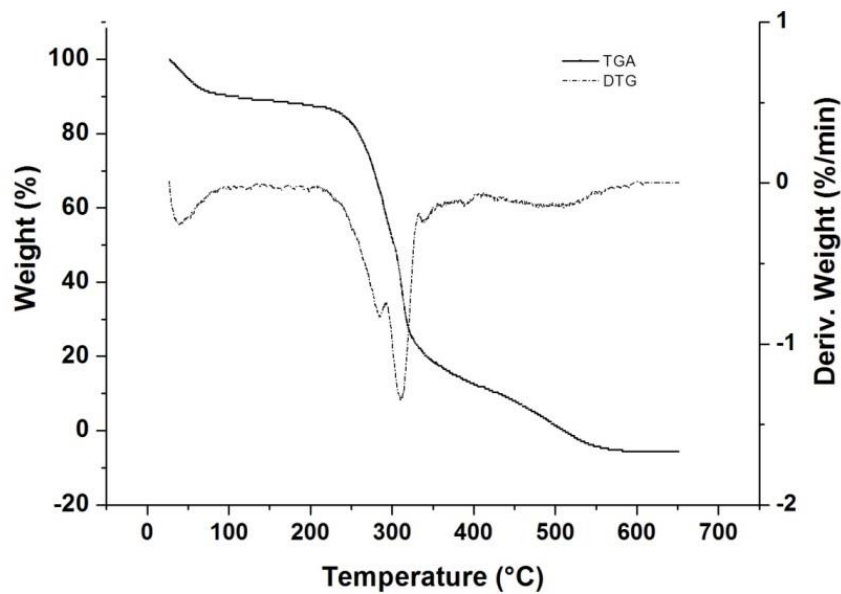
A termogravimetria (TG) é a técnica mais comumente utilizada para avaliar a decomposição térmica de materiais, inclusive biomassas. O princípio básico consiste na medida da perda de massa em função do tempo ou da temperatura, em atmosfera controlada. A TG fornece dados da redução de massa causada pela liberação de moléculas como a água, compostos voláteis e gases, enquanto que a termogravimetria derivada (DTG) fornece a máxima taxa de decomposição da amostra (JAIN, MEHRA e RANADE, 2016). Os dados de TGA não são suficientes para interpretar a perda de massa de determinado material. A DTG é utilizada de forma complementar, pois com a aplicação das operações de derivação aos termogramas brutos, as informações contidas são geralmente acentuadas com bandas mais estreitas e melhora na resolução do termograma, com informações adicionais.

Os resultados da TGA forneceram informações sobre a composição do SM. Como evidenciado na Figura 9, houve leve perda de massa abaixo dos 100°C, devido à eliminação de água do material vegetal. Observa-se que a taxa máxima de perda de massa ocorre em uma temperatura igual a 300°C. A grande estabilidade térmica da fibra de sabugo de milho deve-se provavelmente à presença de lignina, que possui uma estrutura bastante condensada, com a presença de hidroxilas nos compostos guaiacólicos, siringílicos e hidroxifenólicos (MARTIN *et al.*, 2010).

Quanto à curva de DTG, também evidenciada na Figura 9, dois estágios de decomposição podem ser claramente observados, apresentando perda máxima de massa a 275 e 300°C. O primeiro pico é característico da decomposição de

hemicelulose em açúcares monoméricos como os furanos e furfurais, aldeídos e ácido acético. Já o segundo, por volta de 300°C, é característico da degradação de celulose, que possui maior resistência térmica devido ao maior número de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (PENG *et al.*, 2012).

Figura 9- Gráfico de TGA e DTG em função da temperatura.

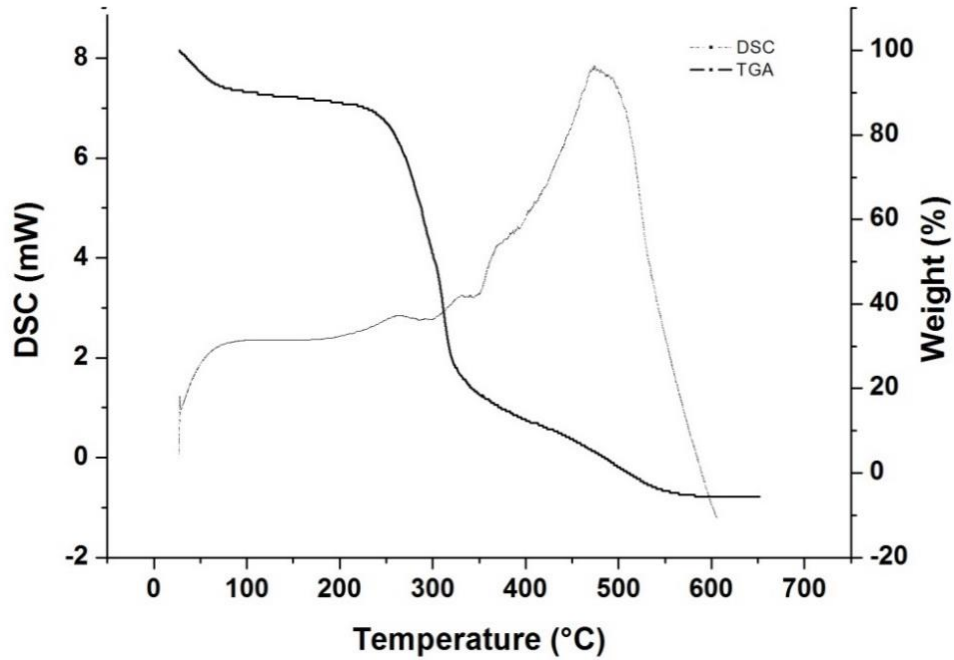


A Figura 10 traz informações de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), mostrando um pico exotérmico que começa em 350°C e tem o seu máximo em 450°C. Em 1994, Badhuri e colaboradores constataram que um pico exotérmico com máximo em 400°C se deveu à degradação de lignina em amostra de juta. Martin e Mattoso (2000) realizaram a mesma técnica de DSC em fibras de sisal e verificaram que o pico exotérmico com máximo em 400°C foi relativo à lignina, pois uma amostra deste biopolímero purificado foi analisada para comparação e confirmação dos resultados.

Com os dados obtidos de TGA/DTG e DSC infere-se que os eventos térmicos observados confirmam a natureza do material adsorvente utilizado neste trabalho. Os resultados da análise termogravimétrica falam sobre transformações térmicas correspondentes à degradação de hemicelulose e celulose, enquanto os dados de DSC confirmam a presença de lignina, com bandas compatíveis com as de materiais lignocelulósicos. Embora se trate de um material de origem vegetal, pode-se considerar a sua termoestabilidade, o que lhe confere vantagem devido à resistência

e possibilidade de aplicação em diferentes meios reacionais, inclusive os de temperatura elevada.

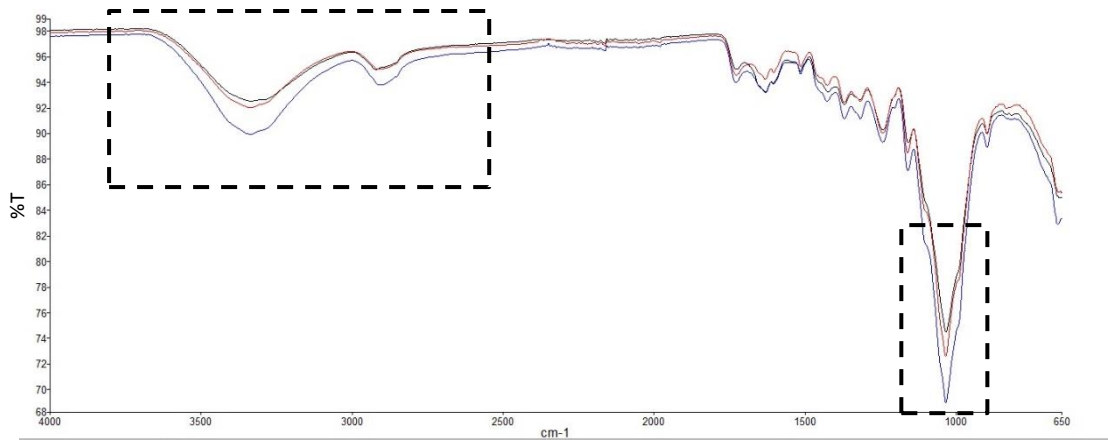
Figura 10- Gráfico de DSC e TGA em função da temperatura.



5.4 Espectroscopia de Infravermelho-FTIR e Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

A análise espectrométrica vibracional foi realizada com o objetivo de averiguar se a adsorção de BPA na fibra de sabugo de milho levou a alterações estruturais detectáveis no espectro de infravermelho. A Figura 11 mostra o espectro de varredura para a fibra *in natura* (traço preto), fibra tratada com ácido (traço vermelho) e para a fibra após adsorção de BPA (traço azul). Nota-se que houve variabilidade em duas regiões do espectro: 2700 a 3700 cm^{-1} e 900 a 1100 cm^{-1} , evidenciadas em tracejado.

Figura 11- Espectro de Infravermelho da fibra de SM não-tratada com ácido [linha preta]; fibra de SM tratada com ácido [linha vermelha] e fibra de SM tratada com ácido contendo BPA adsorvido [linha azul].



A Figura 12 evidencia as duas regiões citadas, com aproximação para melhor visualização das variações observadas. Com isso notam-se as variações da linha em azul correspondente à fibra com BPA adsorvido em relação ao controle (linha vermelha correspondente à fibra tratada com ácido, mas sem BPA adsorvido). Tal variação no espectro pode sugerir mudança estrutural. A molécula de BPA contém dois grupos hidroxila- OH, bem como dois anéis aromáticos e duas metilas (Figura 13). Assim, espera-se que as variações observadas no espectro em comparação ao controle sejam nas regiões de assinatura dos grupos funcionais presentes na molécula da BPA.

Figura 12- Regiões de maior variabilidade observadas no espectro de varredura por FTIR para a fibra de Sabugo de milho não-tratada com ácido, fibra de sabugo de milho tratada com ácido e fibra de sabugo de milho tratada com ácido contendo BPA adsorvido.

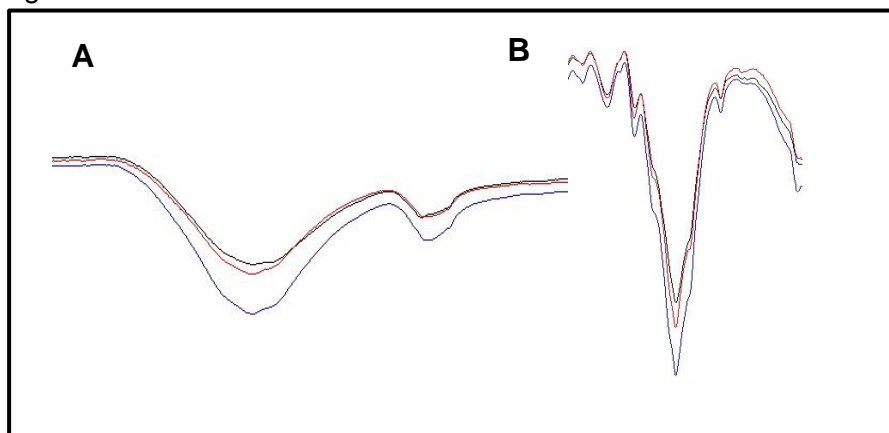
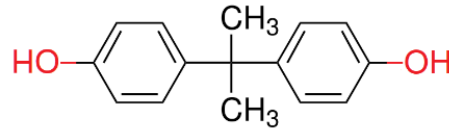


Figura 13- Representação estrutural do Bisfenol- A, evidenciando os grupamentos hidroxila.

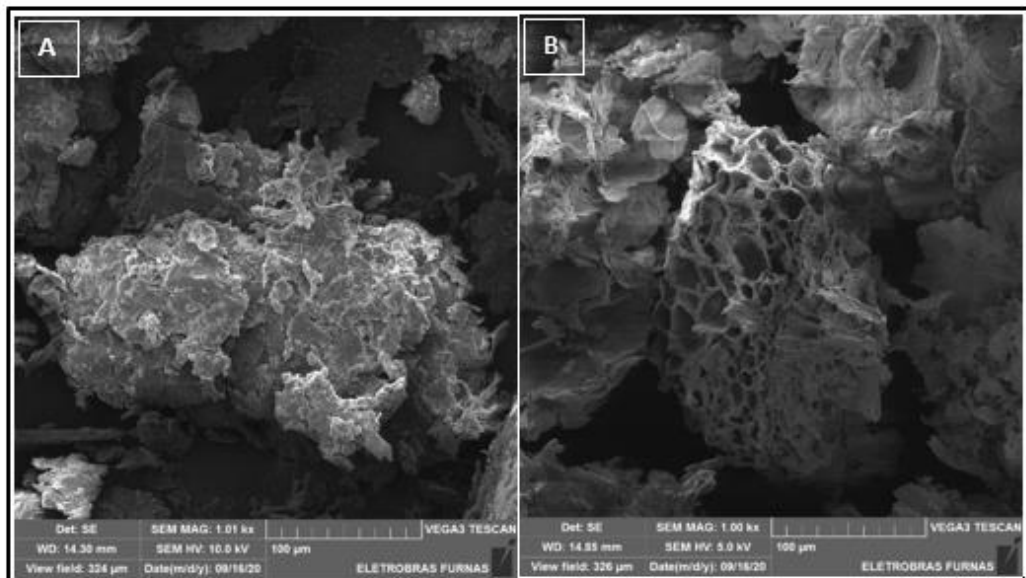


Fonte: ALVES, 2018

É possível identificar uma banda larga na região $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ (Figuras 11 e 12-A), que normalmente atribui-se a um estiramento O-H característico de fibras naturais. Com a adsorção de BPA na fibra, observou-se uma intensificação dessa banda, provavelmente devido à presença de maior quantidade de grupos hidroxila provenientes do adsorvato. A região que vai de $1100-850\text{ cm}^{-1}$ (Figuras 11 e 12-B) corresponde a uma banda característica de ligações C-O-C para fora do plano, que podem ser as ligações β -(1-4)-glucosídicas, presentes na celulose. A intensificação dessa banda na amostra com BPA adsorvido pode ser devido à ligação do adsorvente com o adsorvato (BAVARESCO, 2017).

A análise da morfologia das superfícies por MEV demonstrou um aumento da porosidade quando se procedeu ao tratamento ácido da fibra vegetal. É possível verificar as diferenças entre a fibra sem tratamento e a fibra com tratamento na Figura 14.

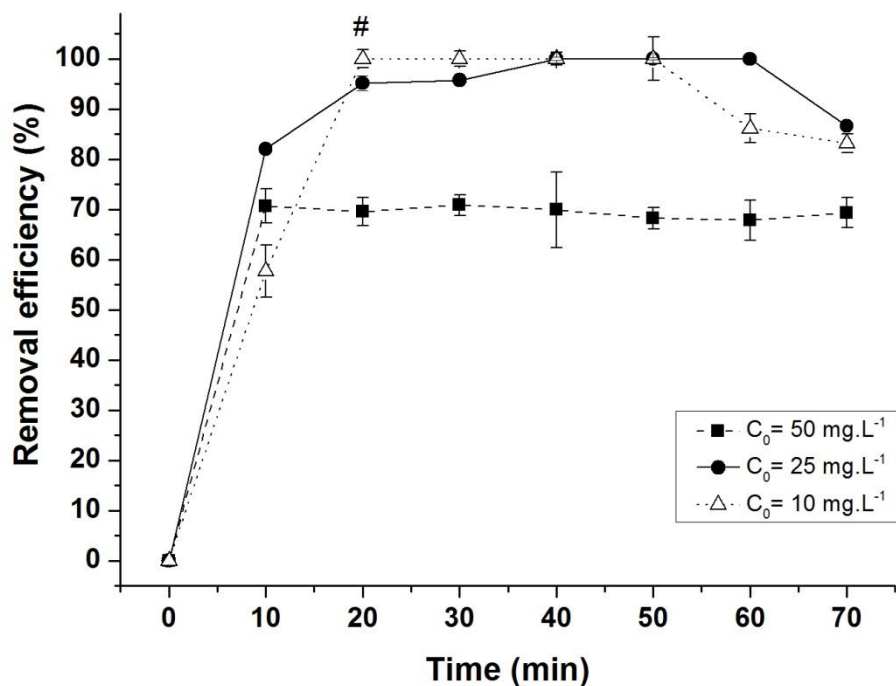
Figura 14- Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV da fibra vegetal de sabugo de milho *in natura* (A) e após tratamento com ácido (B).



5.5 Efeito do tempo de contato e concentração inicial de BPA

O efeito do tempo de contato na eficiência de remoção do BPA em solução aquosa foi investigado de 10 em 10 minutos, até o tempo final de 70 minutos em pH neutro nas concentrações de 10, 25 e 50 mg.L⁻¹. A Figura 15 mostra o aumento da eficiência de remoção até 20 minutos, sendo que após esse período houve uma tendência ao equilíbrio. A melhor eficiência de remoção no início do processo é devido à disponibilidade de uma elevada quantidade de sítios disponíveis para adsorção. Com o passar do tempo, os sítios disponíveis diminuem, até o equilíbrio.

Figura 15- Efeito do tempo de contato e concentração inicial de BPA na adsorção em SM. O símbolo # representa diferença estatística significativa quando se comparou a eficiência de remoção nas concentrações de 10 e 25 mg.L⁻¹ no tempo T₂₀ (p<0,01 no teste de Tukey)



Com relação à concentração inicial de BPA, observou-se que a eficiência de remoção é menor, quanto maior a quantidade inicial de adsorvato. Logo, tem-se que a eficiência de remoção depende da concentração de BPA no início do processo.

No tempo T₂₀ observou-se que a concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ levou a uma maior eficiência de remoção do composto fenólico BPA. Ao realizar a comparação estatística entre as concentrações iniciais no tempo T₂₀, obteve-se diferença significativa entre as três condições, com valor de p<0,01 no teste Tukey. Logo, nos

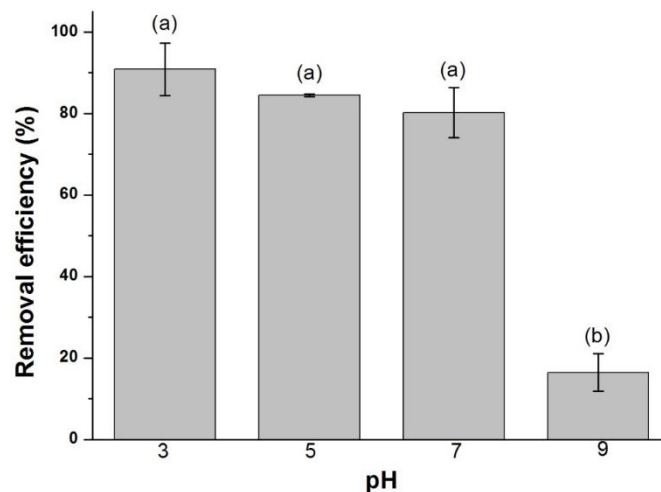
experimentos seguintes considerou-se como melhor concentração inicial a de 10 mg.L⁻¹.

O tempo de equilíbrio alcançado após 20 minutos é inferior ao tempo de equilíbrio relatado em outros trabalhos que utilizaram material alternativo na adsorção de micropoluentes. Dehghani e colaboradores (2016) utilizaram quitosana na adsorção de BPA. Os autores verificaram que a eficiência de remoção foi máxima após 75 minutos. Em estudo realizado por Silva e colaboradores (2011), a remoção do corante Azul Brilhante 2BE de matriz aquosa por bagaço de cana de açúcar levou 12 horas até o equilíbrio de adsorção. Palma e colaboradores (2016) também tiveram como objetivo a remoção de corante, e chegaram à máxima adsorção em 65 minutos ao utilizar resíduo de abacate como material adsorvente.

5.6 Influência do pH na adsorção

O efeito do pH na adsorção de BPA foi avaliado na fibra de sabugo de milho, na quantidade de 0,2 g de fibra vegetal para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ e a eficiência de remoção foi avaliada após 5 minutos. A Figura 16 traz os resultados da remoção nos pHs 3, 5, 7 e 9. Observa-se que a eficiência de remoção é maior em meio ácido. No entanto, não existiu diferença estatisticamente significativa entre as remoções obtidas em pH 3, 5 e 7. Já em pH 9, a eficiência do processo de adsorção é significativamente inferior.

Figura 16- Efeito do pH na adsorção de BPA. Letras diferentes significam diferença estatística significativa quando se comparou a eficiência de remoção nos diferentes pHs ($p < 0,01$ no teste de Tukey).



A melhor eficiência de remoção em pH ácido a neutro é pelo fato de a estrutura química do BPA ser aniônica. A carga superficial do BPA é negativa em pH superior a 5. Assim, em meio básico o número de cargas negativas aumenta enquanto a força de atração eletrostática entre o adsorvente e o contaminante diminui. Os íons OH⁻ competem com as moléculas fenólicas de BPA para obter os sítios de adsorção, o que explica a baixa eficiência em pH 9. Este resultado está de acordo com o obtido por Dehghani *et al.* (2016), Xiao *et al.* (2012) e Hamdaoui e Naffrechoux (2007).

5.7 Cinética de adsorção

Como modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são frequentemente aplicados para análise cinética de compostos orgânicos (BELE *et al.*, 2016; DEGHANI *et al.*, 2016; BALARAK, 2016; CAO *et al.*, 2020), esses modelos foram selecionados no presente estudo para explicar a cinética de adsorção da fibra de sabugo de milho. Os ajustes foram feitos a partir dos dados experimentais qt e qe obtidos nos ensaios.

Os resultados indicam que a adsorção de BPA em SM segue preferencialmente uma cinética de pseudo-segunda ordem, devido ao maior coeficiente de correlação quando se compara à cinética de pseudo-primeira ordem (0,9636 em relação a 0,8677) (Figuras 17 e 18). Os parâmetros calculados encontram-se na Tabela 4. Estudos de adsorção de BPA realizados por Koduru *et al.* (2016), Arampatzidou *et al.* (2017), Zbair *et al.* (2017) e Alves (2018) também apresentaram melhores ajustes cinéticos de BPA em diferentes adsorventes aplicando o modelo de pseudo-segunda ordem.

De acordo com Ruthven (1984), a cinética de pseudo-segunda ordem diz respeito ao processo de adsorção química e é altamente específico, envolvendo a troca de elétrons entre adsorvato e adsorvente. Sendo assim, as moléculas de BPA são atraídas para os centros ativos com a formação de monocamada de adsorvato. Por se tratar de uma adsorção química de elevada especificidade, o processo de dissociação adsorvente-adsorvato é pouco provável. Assim, nesse caso não é viável que se proceda a ensaios de reuso do material adsorvente. Por essa razão não se realizou experimento de recuperação e avaliação de ciclos de reuso, normalmente aplicados em processos de adsorção.

Figura 17- Linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de BPA em resíduo de SM.

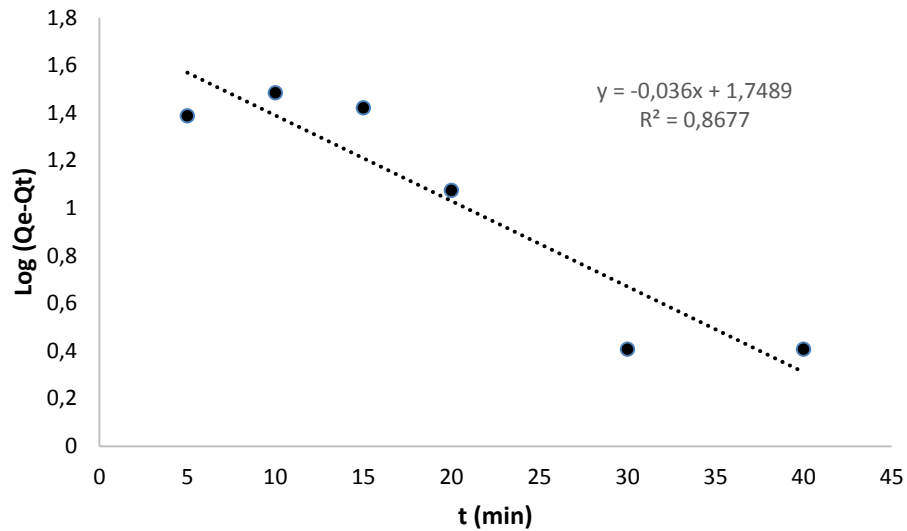


Figura 18- Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de BPA em resíduo de SM.

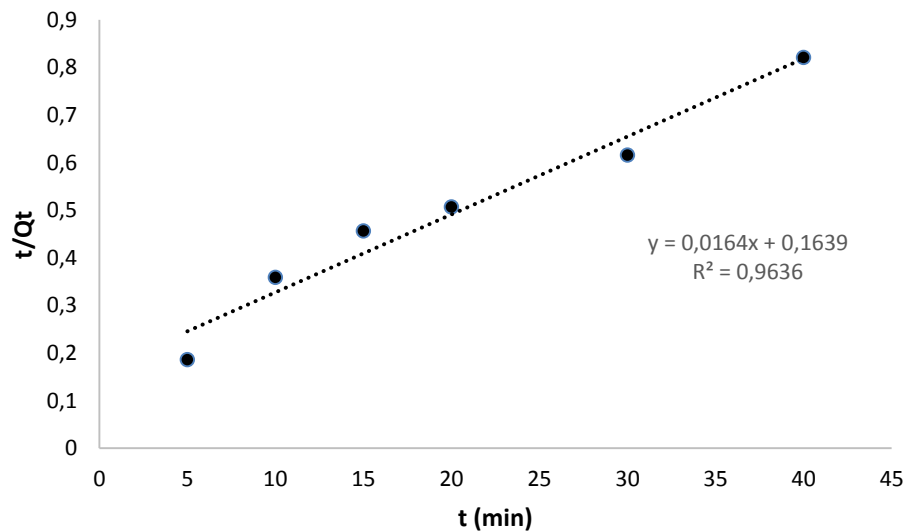


Tabela 4- Parâmetros cinéticos para a adsorção de BPA em RSM

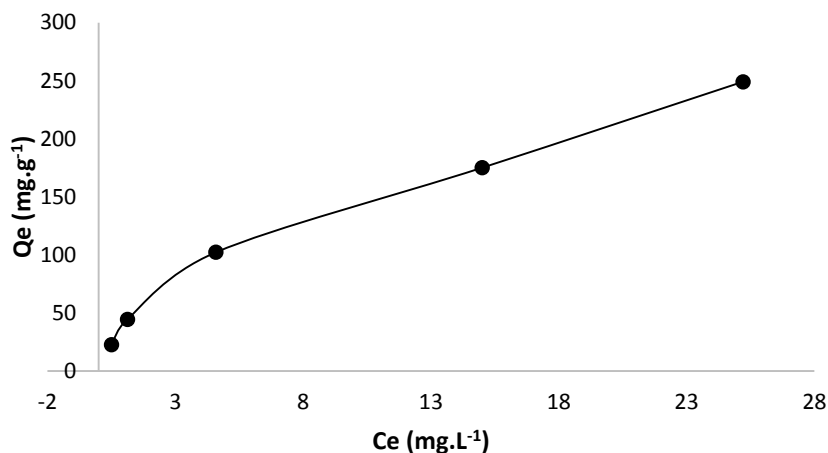
	pseudo- primeira ordem	pseudo- segunda ordem
$q_e, \text{exp} (\text{mg.g}^{-1})$	51,25	51,25
k	0,036(min^{-1})	0,0164 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)
R^2	0,8677	0,9636

5.8 Isotermas de adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Ela pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como constante de adsorção (K_L) e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na superfície (Q_L) (ADAMSON; CAST, 1997).

Conforme mostra a Figura 19, observou-se que a isoterma de adsorção do BPA sobre o resíduo de SM apresentou comportamento linear nas faixas de concentrações mais altas, o que sugere que o número de sítios disponíveis para adsorção permaneceu constante, mesmo com o aumento da quantidade de moléculas de adsorvato (GILES *et al.*, 1960).

Figura 19- Isoterma de adsorção do BPA em resíduo de SM.



O comportamento da adsorção de BPA na fibra de SM foi analisado usando os modelos de isoterma de Langmuir (Figura 20) e Freundlich (Figura 21). Os parâmetros calculados estão listados na Tabela 5, que mostra os valores de coeficiente de correlação de 0,9978 e 0,9911 para os modelos de Langmuir e Freundlich, respectivamente. O maior valor obtido para a isoterma de Langmuir implica que os experimentos se adequaram melhor a esse modelo. Neste aspecto, conforme a descrição do modelo, ocorre uma adsorção em monocamada, de forma localizada e sem interações entre as moléculas adsorvidas. Além disso, o adsorvente possui uma superfície energeticamente homogênea.

Figura 20- Ajuste linear da adsorção de BPA em resíduo de SM segundo o modelo de Langmuir.

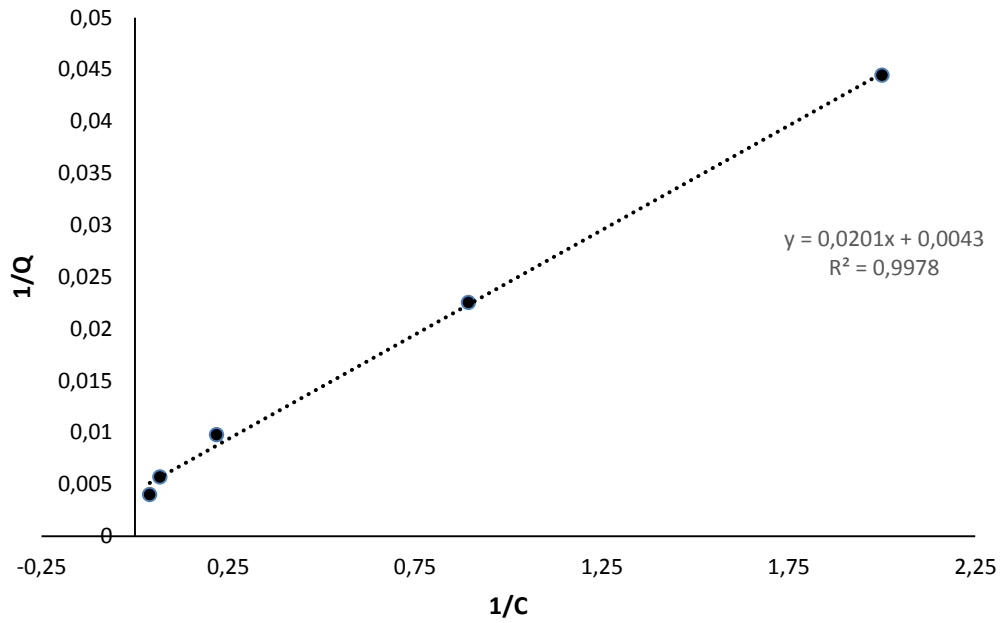


Figura 21- Ajuste linear da adsorção de BPA em resíduo de SM segundo o modelo de Freundlich.

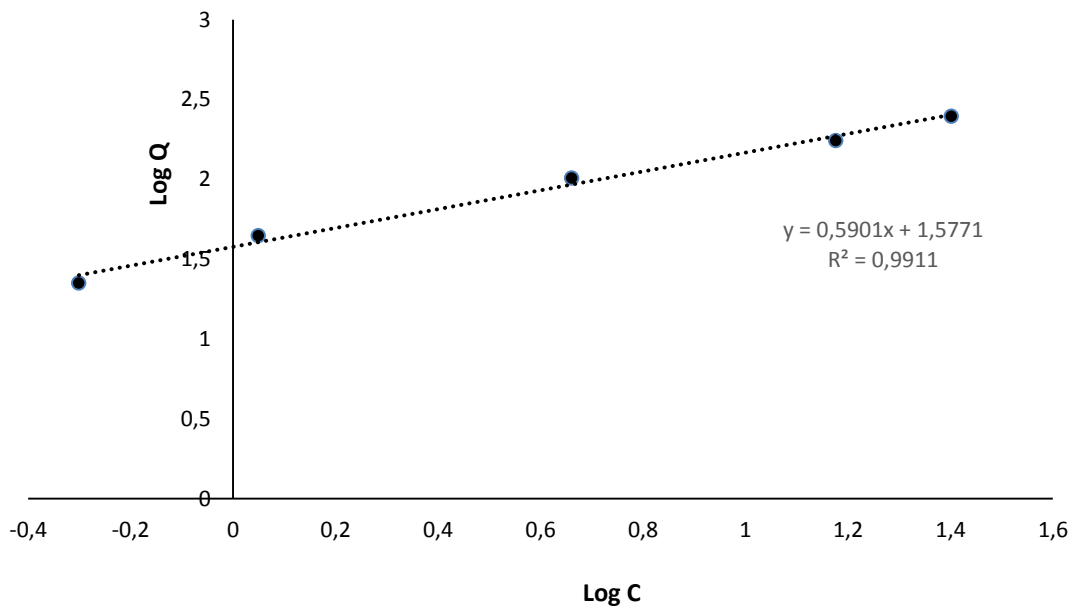


Tabela 5- Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir.

Freundlich	n	1,695
	1/n	0,5901
	$K_F(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^n$	37,77
	R^2	0,9911
Langmuir	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	4,46
	$Q_L(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	49,75
	R_L	0,0022
	R^2	0,9978

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. O valor de n mostrado na Tabela 5 foi maior do que 1, indicando que a adsorção é favorável. Esse dado coincide com o valor de R_L , sendo que na maioria das situações de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável quando $0 < R_L < 1$. Com relação ao valor de Q_L calculado (capacidade máxima de adsorção), que foi de $49,75 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, observou-se que tal valor foi próximo ao obtido experimentalmente, de $51,25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. A proximidade dos valores obtidos teoricamente e experimentalmente corrobora o melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

O valor de capacidade máxima de adsorção obtido neste trabalho é relevante, quando comparado aos obtidos em outras pesquisas que utilizaram material adsorvente para remoção de BPA. A Tabela 6 traz os valores máximos de adsorção de BPA obtidos com diferentes materiais adsorventes, para trabalhos que utilizaram materiais vegetais e também materiais sintéticos. Chang e colaboradores (2012) chegaram a $181,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, porém o material vegetal passou por processo térmico para formação de carvão ativado. Em um outro estudo realizado por Binhand e Nguyen (2020), utilizou-se o resíduo de sabugo de milho na adsorção do pesticida 2,4-D, tendo-se obtido capacidade máxima de adsorção de $31,87 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, mesmo que o material tenha sido submetido ao processo térmico de carbonização.

O uso de material vegetal *in natura* como adsorvente é vantajoso, uma vez que dispensa o processo de carbonização, sendo este dispendioso do ponto de vista ambiental. É importante ressaltar que neste trabalho o resíduo agroindustrial de sabugo de milho passou apenas por tratamento químico a fim de potencializar sua capacidade de adsorver compostos orgânicos.

Tabela 6 - Valores máximos de adsorção de BPA obtidos em diferentes estudos.

Adsorvente	Q _{máx} (mg.g ⁻¹)	Referência
Carvão ativado de bambu	41,8	Asada et al., 2004
Carvão ativado de palha de arroz	181,8	Chang et al., 2012
Turfa	15,97	Zhou et a., 2012
Argila	151,52	Zheng et al., 2013
Quitosana comercial	27,02	Dehghani et al., 2016
Casca de cevada	15,51	Balarak, 2016
Cinza de palha de arroz	8,72	Sudhakaret al., 2016
Grafeno	94,06	Bele et al., 2016
Carvão ativado de borra de café	123,22	Alves, 2018
β-ciclodextrina-funcionalizada	52,7	Lee and Kwak, 2019
γ-Fe ₂ O ₃ /bentonite modificado	77,36	Cao et al., 2020
Carvão ativado de sabugo de milho	31,87	Binhand e Nguyen, 2020
Resíduo de sabugo de milho	51,25	Presente estudo

5.9 Comparação da adsorção de BPA em SM e em carvão ativado

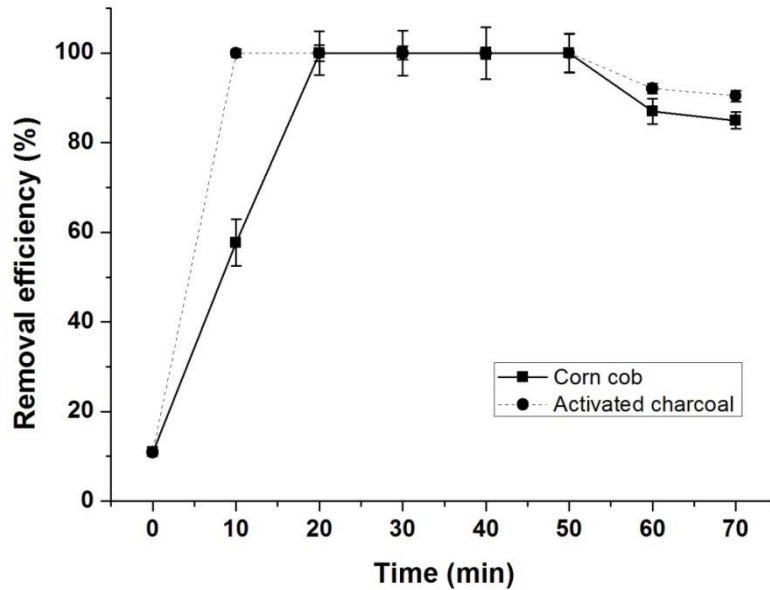
Conforme mostra a Figura 22, o SM mostrou ser um adsorvente tão potente quanto o carvão ativado comercial, após 20 minutos de contato. Observou-se que nos primeiros 10 minutos o carvão ativado teve melhor capacidade de adsorver o BPA, porém após 20 minutos de contato, não houve diferença estatística significativa entre as eficiências de remoção dos dois materiais.

É importante ressaltar que há relatos na literatura do uso de resíduos vegetais na obtenção de carvão ativado e posterior aplicação na remoção de poluentes. O carvão ativado obtido dessa forma é uma alternativa ao carvão obtido comercialmente. No entanto, há que se levar em consideração o fato de que o processo térmico utilizado torna a metodologia desvantajosa. Alves (2018) utilizou borra de café para obter carvão ativado e aplicou esse material na adsorção de BPA. Os resultados foram promissores, chegando à capacidade máxima de adsorção de 123 mg.g⁻¹ de carvão. No entanto, quando se utilizou o material *in natura*, a adsorção foi 86% abaixo do máximo obtido quando se aplicou a carbonização.

Outros estudos utilizaram sabugo de milho para produção de carvão ativado e aplicação na remoção de poluentes tanto em água como em solo e ar (SHEN *et al.*, 2019; BINHAND e NGUYEN, 2020; JI *et al.*, 2020; LUO *et al.*, 2020). Porém, até o momento não há relatos na literatura de estudos com aplicação de sabugo de milho

in natura no processo de adsorção do microplástico BPA. Assim, ressalta-se a importância dos resultados obtidos neste trabalho, devido ao baixo custo e à facilidade da obtenção bem como do manejo do material vegetal para aplicação na remoção de poluentes em matriz aquosa.

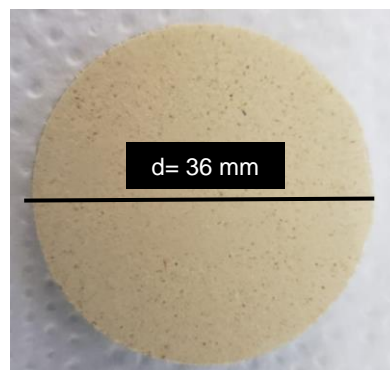
Figura 22- Eficiência de remoção do BPA em SM e em Carvão Ativado em função do tempo de contato.



5.10 Calibração multivariada por PLS dos resultados obtidos por WDFRX

A detecção dos diferentes micropoluentes adsorvidos na fibra de SM deu-se pelas metodologias de WDFRX e espectroscopia Raman. As pastilhas obtidas por compressão tinham aspecto homogêneo não-friável, características essas que são de elevada importância para a viabilidade da análise (Figura 23). Ressalta-se que foram utilizadas as mesmas pastilhas em ambas as metodologias de detecção, visando obter resultados reprodutíveis e passíveis de comparação.

Figura 23- Aspecto do SM pulverizado após compressão para obtenção de pastilhas.



A interação de um material sólido leve com radiação X é o espalhamento. A região no espectro correspondente ao fenômeno de espalhamento tem bastante utilidade, uma vez que possibilita a geração de dados com caráter específico para cada molécula. Nesse contexto, a aplicação da metodologia de WDFRX em compostos orgânicos pode dar resultados referentes à identidade e/ou quantidade de um composto, apesar de esta técnica ser comumente aplicada a compostos inorgânicos. Neste contexto, o uso das ferramentas de quimiometria torna-se fundamental para interpretação dos dados gerados.

O processo de interpretação dos dados algumas vezes requer o uso de ferramentas de pré-tratamento para melhor compreensão das informações. Os dados experimentais originais podem não ter uma distribuição adequada para a análise, o que dificulta a extração e interpretação das informações. Pode ocorrer, por exemplo, resultados em que as medidas têm diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias. Nestes casos, um pré-processamento dos dados originais é de grande valia. Os métodos mais utilizados consistem em centrar os dados na média e/ou aplicar 1ª e 2ª derivada. No caso de calibração de dados espectroscópicos, recomenda-se centrar os dados na média (BEEBE, PELL e SEASHOLTZ, 1998).

Após o pré-processamento dos dados, realiza-se uma primeira estimativa para um modelo e em seguida realiza-se a validação do modelo proposto. Assim, é necessária a divisão de um conjunto entre amostras de calibração e validação, de maneira que as amostras de validação sejam bem representadas pelas amostras de calibração (PAULO, 2013)

5.10.1 Calibração multivariada usando modelo PLS com BPA em SM

A Figura 24 traz o espectro obtido pelo método WDFRX de seis concentrações de BPA adsorvido em fibra de sabugo de milho. Os dados obtidos da região de espalhamento foram tratados com valores centrados na média. Obteve-se um erro de calibração $0,3624 \text{ mg.L}^{-1}$ e coeficiente de correlação R^2 de 0,9995, indicando boa correlação (Figura 25) e linearidade entre as variáveis estudadas (Tabela 7).

Figura 24- Espectro WDFRX obtido para as concentrações de 2,5 (m776); 5,0 (m777); 10,0 (m778); 15,0 (m779); 25,0 (m780) e 50 mg.L⁻¹(m781) de BPA adsorvido em fibra de SM.

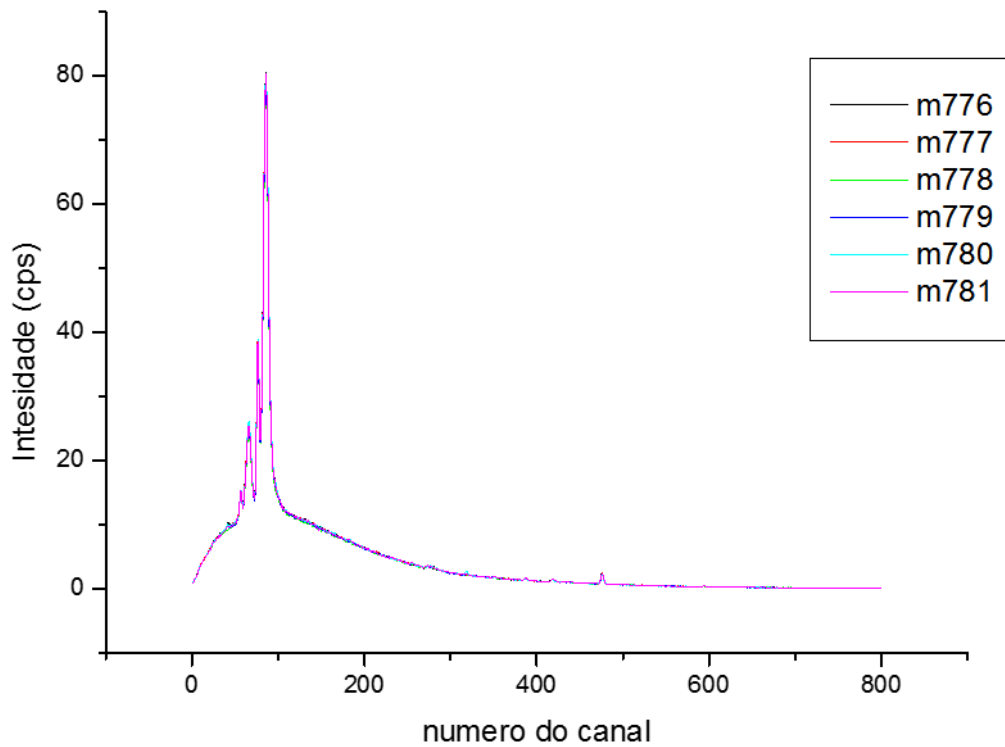
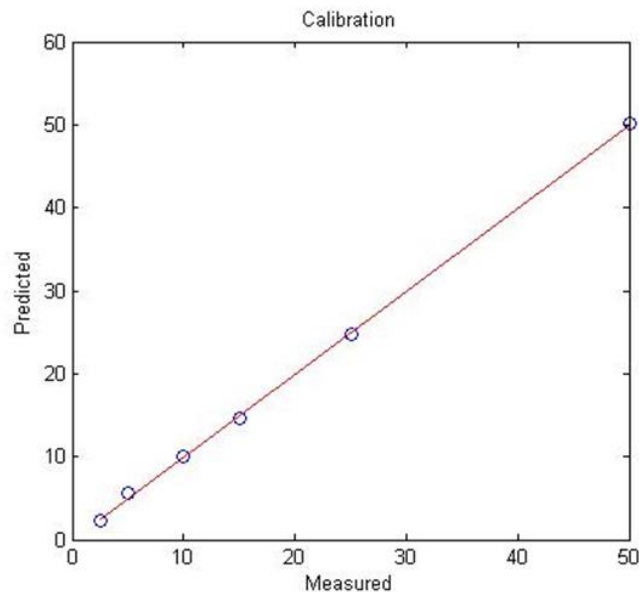


Tabela 7- Variância acumulada, RMSEc e R² obtido de seis concentrações de BPA e 3 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	36,9406	65,3884
2	81,0992	98,0481
3	86,8963	99,9493
Tipo de tratamento: dados centrados na média	RMSEc	0,3624 mg.L⁻¹
	R ²	0,9995

Figura 25- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a seis concentrações de BPA em fibra de SM e dados centrados na média obtidos da região de espalhamento.



É importante ressaltar que a técnica de WDRFX geralmente é utilizada na análise de compostos inorgânicos. Assim, há escassos dados na literatura para comparação dos dados obtidos na análise de compostos orgânicos. Um trabalho realizado por Melquiades e colaboradores (2012) traz resultados da análise de bagaço de cana de açúcar por Fluorescência de raio-X, sendo que um dos analitos de interesse era a sucrose. Ao proceder à calibração multivariada no modelo PLS, os autores verificaram R^2 entre 0,92 e 0,99, o que está de acordo com os resultados obtidos para o BPA e para os outros compostos orgânicos estudados no presente trabalho e descritos nos tópicos a seguir.

5.10.2 Calibração multivariada usando modelo PLS de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina em SM

Optou-se por analisar quinze misturas de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina, pois entre os corantes alimentícios disponíveis, estes são os que possuem estrutura molecular com maior possibilidade de detecção pelos métodos aqui estudados. A Tabela 8 traz os resultados obtidos no modelo PLS, tendo sido o erro RMSEc de 0,0785 mg.L⁻¹ e o R^2 de 0,9983, quando se levou em consideração os valores da região de espalhamento, com os dados centrados na média. Duas amostras de teste foram escolhidas pela seleção do método Kennard-Stone disponível no software (amostra 8 e amostra 15). Porém o erro de predição *Root Mean Square Error of Prediction* (RMSEp) para ambas amostras de teste resultou em valor alto.

Tabela 8- Variância acumulada, RMSEc e R² obtido de quinze misturas de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	55,5077	21,9498
2	63,3787	82,9943
3	67,6331	98,8448
4	72,3547	99,8327
Tipo de tratamento: dados centrados na média	RMSEc	*0,0785 mg.L⁻¹
	R ² cal	*0,9983
	RMSEp	2,6915 mg.L⁻¹

*O mesmo valor foi obtido para os dois corantes

Além do tratamento com dados centrados na média, realizou-se, adicionalmente, a 1^a e 2^a derivada dos valores do espectro referentes à região do espalhamento. Os resultados apresentados nas Tabela 9 e 10 trazem os valores de RMSEc e R². Observou-se então um maior erro e menor valor de correlação linear quando se aplicou a 1^a e 2^a derivadas em comparação com o tratamento de dados apenas centrados na média.

Tabela 9- Variância acumulada, RMSEc e R² obtido de quinze misturas de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média com 1^a derivada.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	54,5258	25,5482
2	68,5037	66,5328
3	74,6877	94,2727
4	81,0260	98,0577
Tipo de tratamento: dados centrados na média e 1 ^a derivada	RMSEc	*0,2674 mg.L⁻¹
	R ²	*0,9806

Tabela 10- Variância acumulada, RMSEc e R² obtido de quinze misturas de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes à região de espalhamento da lâmpada de Rh e valores centrados na média com 2^a derivada.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	69,2064	12,5386
2	75,3281	62,6607
3	83,4134	80,2691
4	85,0614	96,2384
Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2 ^a derivada	RMSEc	*0,3722 mg.L⁻¹
	R ²	*0,9624

*O mesmo valor foi obtido para os dois corantes

Quando se utilizou os dados do espectro completo (região do espalhamento e região de assinatura do cloro), obteve-se dados que indicaram boa correlação (R² =

0,9962). Os resultados das análises com dados centrados na média e 2ª derivada encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11- Variância acumulada, RMSEc e R² obtido de quinze misturas de vermelho eritrosina e amarelo tartrazina e 4 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média com 2ª derivada.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	42,7379	28,4096
2	54,5511	82,9279
3	64,5307	95,3806
4	68,7957	99,6247
Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2ª derivada	RMSEc	*0,1175 mg.L⁻¹
	R ²	*0,9962

*O mesmo valor foi obtido para os dois corantes

5.10.3 Calibração multivariada usando modelo PLS com cafeína em SM

Observou-se ótima correlação ($R^2_{cal} = 0,9999$) e baixo erro de calibração ($10,73 \mu\text{g.L}^{-1}$) nos resultados referentes à cafeína. A molécula de cafeína tem baixa massa molecular. Ainda assim, foi possível obter bons resultados nos parâmetros de calibração considerando apenas a região de espalhamento. Ou seja, embora a molécula seja “leve”, não havendo efeito fotoelétrico, o resultado da interação com o raio X resultou em espalhamento de energia. Tal fenômeno gerou variabilidade detectável no espectro, contribuindo assim para os dados de calibração. Porém, o R^2_{pred} se distanciou de 1 e o RMSEp foi de um valor mais elevado, comprometendo o resultado de validação da calibração. A Tabela 12 traz tais resultados.

Tabela 12- Variância acumulada, RMSEc, R^2_{cal} , RMSEp e R^2_{pred} obtidos de cafeína e 10 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	62,9596	4,5791
2	66,0520	66,0508
3	67,9478	85,9376
4	69,8291	94,1389
5	71,3816	97,8560
6	72,6528	99,3754
7	73,6183	99,7980
8	74,5392	99,9428
9	75,6574	99,9835
10	76,4746	99,9963
Tipo de tratamento: dados centrados na média	RMSEc	10.73 $\mu\text{g.L}^{-1}$
	R^2_{cal}	0.9999
	RMSEp	86,2273 $\mu\text{g.L}^{-1}$
	R^2_{pred}	0,7345

5.10.4 Calibração multivariada usando modelo PLS com diuron em SM

Os resultados apresentados na Tabela 13 trazem os valores de RMSEc e R^2 para o pesticida diuron. Como a molécula deste pesticida possui átomos de cloro ($C_9H_{10}Cl_2N_2O$), levou-se em consideração o espectro completo, incluindo a região de assinatura do cloro e não apenas a região correspondente ao espalhamento. Assim, observou-se um baixo erro e alto valor de correlação linear quando se aplicou o tratamento de dados apenas centrados na média. O R^2 foi de 0,9999, traduzindo-se em ótima correlação entre as variáveis estudadas.

Tabela 13- Variância acumulada, RMSEc e R^2 obtido de diuron e 10 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo e valores centrados na média.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	63,04145	4,3465
2	66,1239	61,0500
3	67,5820	86,8822
4	69,5119	95,0523
5	71,5038	97,6828
6	72,6568	99,2730
7	73,5890	99,8183
8	74,6578	99,9403
9	75,6067	99,9858
10	76,5750	99,9963
Tipo de tratamento: dados centrados na média	RMSEc	10.75 $\mu\text{g.L}^{-1}$
	R^2	0.9999

5.10.5 Calibração multivariada usando Modelo PLS com acetato de ciproterona em SM

Os resultados apresentados na Tabela 14 trazem os valores de RMSEc, R^2_{cal} , RMSEp e R^2_{pred} para o hormônio acetato de ciproterona. Assim como no caso do pesticida citado no item anterior, a molécula deste hormônio também possui átomo de cloro ($C_{25}H_{32}ClFO_5$). Foi considerado o espectro completo, incluindo a região de assinatura do cloro. Observou-se um baixo erro e alto valor de correlação linear quando se aplicou o tratamento de dados apenas centrados na média. O R^2_{cal} foi de 0,9999, traduzindo-se em ótima correlação entre as variáveis estudadas. Porém os dados de predição (RMSEp e R^2_{pred}) não foram satisfatórios, conforme descrito na referida Tabela.

Com os dados apresentados nesta seção infere-se que a metodologia de WDFRX, apesar de ser normalmente aplicada à análise de compostos inorgânicos, foi capaz de gerar espectros com variabilidade quantificável em diferentes poluentes orgânicos. Foram obtidos dados de calibração multivariada com parâmetros de boa correlação (R^2_{cal}) e baixo erro de calibração ($RMSE_c$) para todos os compostos testados. Porém, para a cafeína e acetato de ciproterona, quando se procedeu à validação o erro $RMSE_p$ foi maior e o coeficiente de correlação (R^2_{pred}) foi menor, traduzindo-se em resultados desfavoráveis de erro e linearidade, embora as curvas de calibração tenham sido satisfatórias.

A principal vantagem da técnica de WDFRX está na sua alta resolução, com poucas sobreposições espectrais e baixas intensidades de ruído. Sua sensibilidade e seus limites de detecção têm maior exatidão, permitindo que amostras de grande complexidade como as amostras de matrizes ambientais, possam ser caracterizadas com maior precisão. Outra vantagem consiste no preparo de amostra que é mínimo quando comparado às outras técnicas analíticas. Por outro lado, a aquisição dos espectros de WDXRF é feita pela contagem ponto a ponto, sendo esta a maior desvantagem do método por consumir bastante tempo. De modo geral, os espectrômetros dispersivos de onda, por serem robustos, são equipamentos de alto valor comercial (CASTANHO, 2017).

5.11 Calibração multivariada por PLS dos resultados obtidos por Espectroscopia Raman

De uma maneira geral, as técnicas espectroscópicas fornecem informações detalhadas sobre os níveis de energia das moléculas analisadas. Enquanto os espectros eletrônicos são constituídos por bandas largas geralmente sem estrutura, os espectros vibracionais representam a “impressão digital” da molécula (RIBEIRO, 2009). Assim, a espectroscopia vibracional Raman se aplica na identificação e/ou quantificação inequívoca de determinada molécula.

Os tópicos a seguir trazem os resultados de espectroscopia Raman obtidos para bisfenol A e para os corantes amarelo tartazina e vermelho eritrosina. Assim como nos experimentos de WDFRX, estas análises foram realizadas incidindo o *laser* diretamente na fibra de SM após adsorção dos diferentes compostos.

5.11.1 Calibração usando Modelo PLS com BPA em SM

Os dados brutos foram obtidos de laser a 785 nm. Na Figura 26 é possível visualizar os espectros para seis diferentes concentrações de BPA e na Figura 27 o gráfico de dados preditos/obtidos no modelo PLS. Observa-se pelo gráfico de espectros que diferentes concentrações do analito levaram a uma variabilidade observável visualmente. Tal variabilidade gerou dados numéricos que foram tratados centrando-os na média e aplicando-se 2ª derivada. Os resultados de PLS mostraram que apesar de o número de amostras ser pequeno (apenas seis concentrações), foi possível obter R^2 de 0,9991 e erro de calibração de 0,48 mg.L⁻¹ (Tabela 16). Os outros tipos de tratamento de dados (apenas centrado na média e/ou 1ª derivada) resultaram em baixo valor de R^2 e alto valor de RMSEc, logo não foram considerados neste estudo.

Tabela 16- Variância acumulada, RMSEc e R^2 obtido de BPA e 2 LVs, com dados correspondentes ao espectro completo, valores centrados na média e segunda derivada.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	23,6361	91,1328
2	42,4170	99,9134
Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2ª derivada	RMSEc	0,4822 mg.L⁻¹
	R^2	0,9991

Figura 26- Espectros brutos obtidos por espectroscopia Raman (laser 785 nm) para as concentrações de 2,5 (linha rosa); 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 e 50 mg.L⁻¹ de BPA (linha azul) adsorvido em fibra de SM.

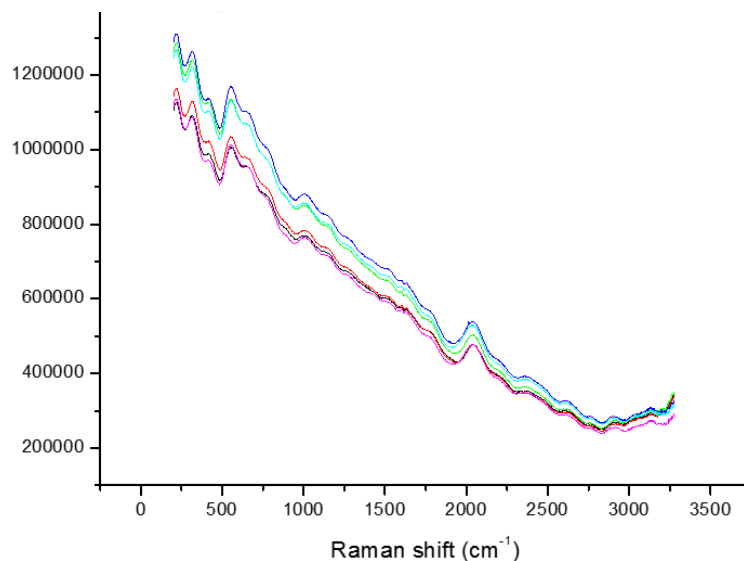
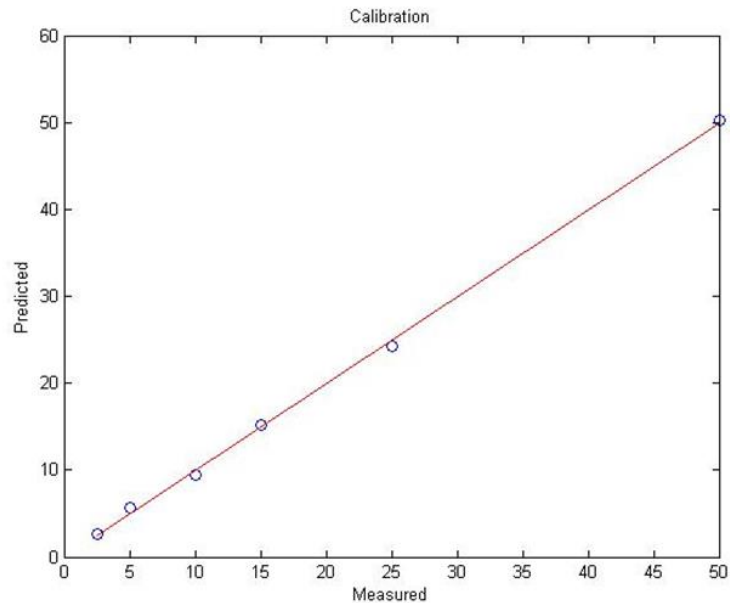


Figura 27- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a seis concentrações de BPA em fibra de SM e dados centrados na média com segunda derivada. Dados obtidos por espectroscopia Raman, laser 785 nm.



5.11.2 Calibração usando Modelo PLS com vermelho eritrosina e amarelo tartrazina em SM

Os dados brutos foram obtidos de laser a 785 nm. A Figura 28 mostra os espectros brutos para quinze diferentes concentrações de amarelo tartrazina em misturas com vermelho eritrosina e a Figura 29 o gráfico de dados preditos/obtidos no modelo PLS. Já a Tabela 17 apresenta os dados de variância acumulada, erro de calibração e coeficiente de correlação.

Figura 28- Espectros brutos obtidos por espectroscopia Raman (laser 785 nm) para quinze concentrações de amarelo tartrazina em misturas com vermelho eritrosina adsorvidos em fibra de SM.

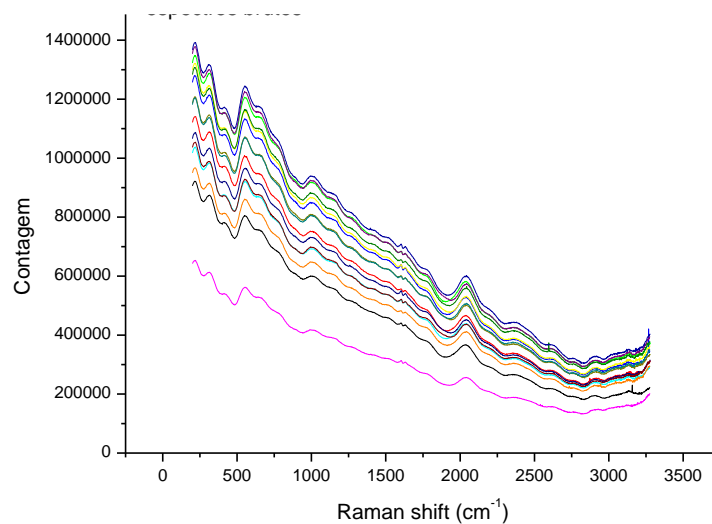
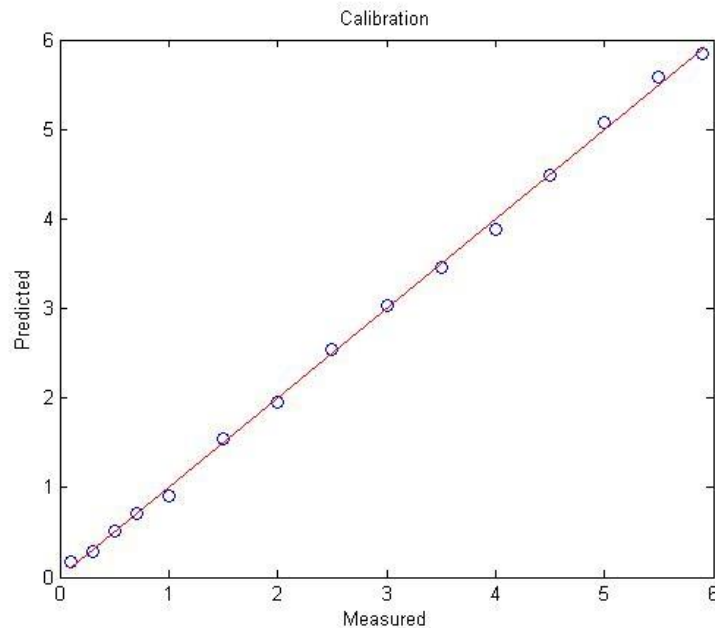


Tabela 17- Variância acumulada, RMSEc e R^2 obtido para quinze concentrações de amarelo tartrazina em misturas com vermelho eritrosina com 5 LVs, dados correspondentes ao conjunto total de dados, valores centrados na média e segunda derivada.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	19,0273	51,3767
2	37,6180	84,6387
3	62,3677	94,9988
4	68,0195	98,8146
5	72,9478	99,9122
Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2 ^a derivada	RMSEc	0,0568 mg.L⁻¹
	R^2	0,9991

Figura 29- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a quinze concentrações de amarelo tartrazina com vermelho eritrosina e dados centrados na média com segunda derivada. Dados obtidos por espectroscopia Raman, laser 785 nm.



Além da obtenção de dados de calibração, optou-se por realizar também a validação de quatro amostras-teste. Assim, das quinze misturas de corantes, onze foram usadas na calibração e quatro na validação. Trata-se de um teste da curva para avaliação dos valores de erro e de correlação. A Tabela 18 traz os resultados dessa análise.

Tabela 18- Dados de RMSEc, RMSEp, R^2 de calibração e R^2 de predição para o corante amarelo de tartrazina com 5 LVs, dados centrados na média e 2ª derivada. Amostras de validação: 5, 7, 8 e 10.

Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2ª derivada	
RMSEc	0,0465 mg.L ⁻¹
R^2 calib	0,9995
RMSEp	0,8916 mg.L ⁻¹
R^2 pred	0,8915

Com os dados da Tabela 18, observou-se que embora se tenha utilizado apenas 11 amostras para calibração, obteve-se baixo erro (0,0465 mg.L⁻¹) e boa correlação linear entre as variáveis estudadas ($R^2= 0,9995$). Porém, a validação das outras 4 amostras não resultou em valor adequado de coeficiente de correlação ($R^2= 0,8915$). Ressalta-se que o baixo valor de R^2 obtido nesse caso pode ser devido ao número de amostras utilizadas na validação. Assim, ao aumentar o número de amostras na calibração pode-se melhorar os dados de validação.

Análise semelhante foi realizada para o corante vermelho eritrosina presente em quinze diferentes misturas com amarelo tartrazina. A Tabela 19 traz os dados da aplicação do modelo de calibração por PLS, com os parâmetros de variância acumulada, RMSEc e R^2 . Observou-se boa correlação linear ($R^2=0,9991$) e baixo erro (RMSEc=0,0568 mg.L⁻¹), como se pode observar na Figura 30. Os dados de validação com quatro amostras-teste encontram-se na Tabela 20. Assim como no corante amarelo, observou-se decréscimo no valor de R^2 (0,8915) e aumento no erro RMSEpred (0,8916 mg.L⁻¹).

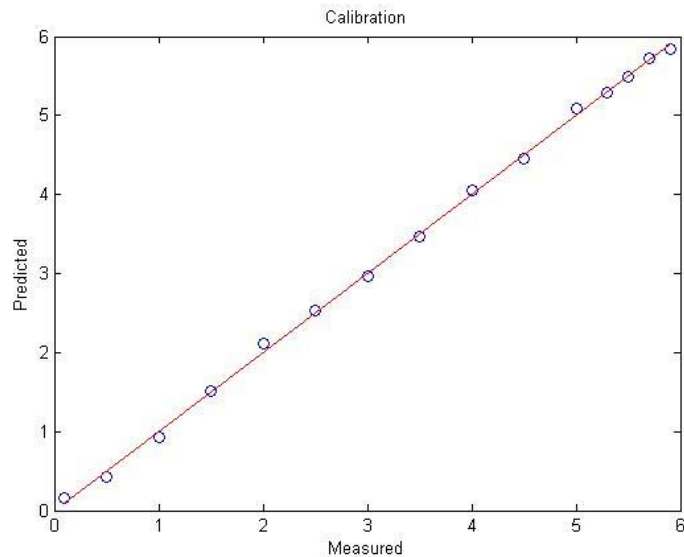
Tabela 19- Variância acumulada, RMSEc e R^2 obtido para quinze concentrações de vermelho eritrosina em misturas com amarelo tartrazina com 5 LVs, dados correspondentes ao conjunto total de dados, valores centrados na média e segunda derivada.

LV	X-cumulative variance	Y-cumulative variance
1	19,0273	51,3767
2	37,6180	84,6387
3	62,3677	94,9988
4	68,0195	98,8146
5	72,9477	99,9122
Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2ª derivada	RMSEc	0,0568 mg.L⁻¹
	R^2	0,9991

Tabela 20- Dados de RMSEc, RMSEp, R^2 de calibração e R^2 de predição para o corante vermelho eritrosina com 5 LVs, dados centrados na média e 2ª derivada. Amostras de validação: 5, 7, 8 e 10.

Tipo de tratamento: dados centrados na média e 2ª derivada	
RMSEc	0,0465 mg.L ⁻¹
R^2 calib	0,9995
RMSEp	0,8916 mg.L ⁻¹
R^2 pred	0,8915

Figura 30- Gráfico de valores preditos e medidos para a calibração PLS referente a quinze concentrações de vermelho eritrosina com amarelo tartrazina e dados centrados na média com segunda derivada. Dados obtidos por espectroscopia Raman, laser 785 nm.



Os valores dos parâmetros de calibração apresentados revelam boa correlação entre as variáveis. No entanto, ao realizar a validação ou testagem dos dados de calibração para as amostras dos corantes amarelo e vermelho, observou-se que os valores obtidos nos parâmetros analisados sofreram importantes alterações. Tais mudanças foram para valores baixos de R^2 . No trabalho de Mequíades *et al.* (2012), o mesmo comportamento foi observado. Ou seja, quando os autores utilizaram apenas dados de calibração no modelo PLS, os parâmetros foram bons (R^2 de 0,92 a 0,99). Já os valores referentes à etapa de validação foram inferiores (R^2 de 0,10 a 0,92). Nesse caso, foram utilizadas 97 amostras para calibração e 24 amostras para validação. Embora o número de amostras tenha sido superior ao do presente trabalho, o mesmo comportamento foi observado.

Considerando que com este trabalho pretende-se aplicar as metodologias de FRX e Raman em análises ambientais, as características dos métodos estudados tornam a técnica interessante devido à possibilidade de análise *in loco*, uma vez que existem equipamentos portáteis disponíveis no mercado. Além da portabilidade, a facilidade no manejo/preparo das amostras e o baixo custo das análises tornam as metodologias aqui propostas ainda mais promissoras.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no domínio deste estudo demonstraram que a adsorção de BPA em SM é rápida e potente, com interação química entre o adsorvente e o adsorvato. Os valores de eficiência de remoção obtidos são superiores ao alcançado em outros trabalhos que utilizaram diversos materiais na adsorção de BPA. O fato de o SM ser resistente a altas temperaturas, bem como a ocorrência da reação de biossorção em ampla faixa de pH (3 a 7), torna este resíduo interessante para aplicações em diversas condições de pH e temperatura. Além disso, o fato de a eficiência de remoção ser comparável ao padrão-ouro faz com que este biomaterial tenha o potencial de ser utilizado como substituto do carvão ativado em processos de adsorção em larga escala. No entanto, estudos adicionais devem ser realizados quanto ao reuso, descarte e manejo do material vegetal contendo poluentes adsorvidos.

Com relação aos métodos de detecção testados (WDFRX e Raman), observou-se através do método de calibração multivariada PLS que os analitos adsorvidos na fibra de SM foram detectados e quantificados em um processo de calibração, levando a valores elevados de correlação (R^2) e baixos erros de calibração. O método não apresentou adequada robustez, uma vez que ao testar as curvas de calibração, não se observou boa correlação entre as variáveis e altos valores de erro RMSEp. A solução provavelmente consiste em analisar uma maior quantidade de amostras para melhor aplicação dos dados de calibração e de predição, bem como utilizar outros modelos matemáticos mais adequados a dados não lineares. Assim, as metodologias testadas são promissoras como alternativa aos métodos analíticos convencionais, porém mais estudos devem ser realizados para validação de método quantitativo utilizando maior número de amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, R.; NABARLATZ, D.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, A.; JAGIELLO, J.; GADONNEIX, P.; CELZARD, A.; FIERRO, V. Adsorption of bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 6,823-833, 2018.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of surfaces**. New York, John Wiley&Sons. 6, 1997.

AHMED, M. M.; BARBATI, S.; DOUMENQ, P.; CHIRON, S. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. **International Journal of Chemical Engineering**. 197, 440-447, 2012.

ALVES, A.C.M. **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação (Mestre) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia de Tecnologia de Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007. 69 p.

ALVES, A.C.F. **Avaliação da remoção de bisfenol-A por adsorção em carvão ativado produzido da borra de café**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Goiás-Goiânia, 2018, 71 p.

ARAMPATZIDOU, A.C.; VOUTSA, D.; DELIYANNI, E.A.; MATIS, K.A. Adsorption of endocrine disruptor bisphenol A by carbonaceous materials: Influence of their porosity and specific surface area. **Desalination and Water Treatment**. 76, 1–9, 2017.

ARISTIAWAN, Y.; ARYANA, N.; PUTRI, D.; STYARINI, D. Analytical method development for bisphenol A in Tuna by using High Performance Liquid Chromatography-UV. **International Symposium on Applied Chemistry**. 16, 202-208, 2012.

ASADA, T.; OIKAWA, K.; KAWATA, K.; ISHIHARA, S.; IYOBE, T.; YAMADA, A. Study of removal effect of bisphenol A and beta-estradiol by porous carbon. **Journal of Health Science**. 50, 588–593, 2004.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2, 230-231, 2008.

AUKIDY, M.A.L; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELÒ D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science of the Total Environment**. 438, 15–25, 2012.

AURAND, C. Comprehensive SPE sample preparation and fast HPLC method for bisphenol A in drinking water. **Supelco Analytical**. Reporter U.S: Rapid determination of packaging contaminants in food and beverages. 30, 2012.

AYDIN, E.; TALINLI, I. Analysis, occurrence and fate of commonly used pharmaceuticals and hormones in the Buyukcekmece Watershed, Turkey. **Chemosphere**. 90, 2004–2012, 2013.

BHADURI, S.K. *et al.* Thermal behaviour of jute fibre and its components. I. DSC Studies. **Cellulose Chemistry and Technology**. 28, 391-399, 1994.

BAGHERI, N.; ABEDI, J. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**. 89, 2038-2043, 2011.

BAHMANI, R.; KIM, D.; MODAREZADEH, M., THOMPSON, A.J., PARK, J.H., YOO, H.H., HWANG, S. The mechanism of root growth inhibition by the endocrine disruptor bisphenol A (BPA). **Environmental Pollution**. 257, 113516, 2020.

BARANOWSKA, I.; WOJCIECHOWSKA, I. Development of SPE/HPLC-DAD to Determine Residues of Selected Disinfectant Agents in Surface Water. **Polish Journal of Environmental Studies**. 21, 269-277, 2012.

BARTHUS, R.C.; MAZO, L. H.; POPPI, R.J. Determinação simultânea de NADH e ácido ascórbico usando voltametria de onda quadrada com eletrodo de carbono vítreo e calibração multivariada. **Eclética Química**. 30, 51-58, 2005.

BATRA, S.; DATTA, D.; SAI BEESABATHUNI, N.; KANJOLIA, N.; SAHA, S., Adsorption of Bisphenol-A from Aqueous Solution Using Amberlite XAD-7 Impregnated with Aliquat 336: Batch, Column, and Design Studies. **Process Safety and Environmental Protection**. 122, 232-246, 2019.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, M.A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNANDEZ, F.J. Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science & Technology**. 39, 6246-6250, 2005.

BAVARESCO, A. **Caracterização e utilização do sabugo de milho carbonizado como adsorvente na purificação do óleo residual de fritura**. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. 2017.136f.

BALARAK, D. Kinetics, isotherm and thermodynamics studies on bisphenol A adsorption using barley husk. **International Journal of Chemistry and Technology Research**. 9, 681, 2016.

BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics: A Practical Guide**. Wiley, New York, 1998.

BELE, S.; SAMANIDOU, V.; DELIYANNI, E. Effect of the reduction degree of graphene oxide on the adsorption of bisphenol A. **Chemical Engineering Research and Design**. 109, 573, 2016.

BELTRAME, K. K. *et al.* Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 147, 64-71, 2018.

BERBER-VILLAMAR, N. K. *et al.* Corn cob as an effective, eco-friendly, and economic biosorbent for removing the azo dye Direct Yellow 27 from aqueous solutions. **PLOS One**. 13, 1-30, 2018.

BHAN, I.; HUSSAIN, K.I.; ANSARI, S.A.; BOBZEAN, L.I.; PERROTTI, S.S. Mandal, Bisphenol- A and diethylstilbestrol exposure induces the expression of breast cancer associated long noncoding RNA HOTAIR in vitro and in vivo. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**. 141, 160–170, 2014.

BINHAND, Q.A.; NGUYEN, H.H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4D) on corn cob biochar. **Bioresource Technology Reports**. 11, 1-7, 2020.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, UFC, 2000.

BORRÁS, E. *et al.* Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment- a review. **Analytica Chimica Acta**. 891, 1-14, 2015.

BORTOLETO, G.G.; BORGES, S.S.O.; BUENO, M.I.M.S. X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: a comparative study using Rh tube and synchrotron radiation. **Analytica Chimica Acta**. 595, 38-42, 2007.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria. **Journal of the American Chemical Society**. 69, 2818-2829, 1947.

BRITO, M. J. P. *et al.* Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**. 339, 334–343, 2018.

BRUCE, G.M.; PLEUS, R.C.; SNYDER, S.A. Toxicological relevance of pharmaceuticals in drinking water. **Environment Science Technololy**. 44, 5619–5626, 2010.

CALVETE, T.; LIMA, E.C.; CARDOSO, N.F.; VAGHETTI, J.C.P.; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**. 91, 1695–1706, 2010.

CAO, Y.; ZHOU, G.; ZHOU, R.; WANG, C.; CHI, B.; WANG, Y.; HUA, C.; QIU, J.; JIN, Y.; WU, S. Green synthesis of reusable multifunctional γ -Fe₂O₃/bentonite modified by doped TiO₂ hollow spherical nanocomposite for removal of BPA. **Science of the total environment**. 708, 134669, 2020.

CARA, I. G. *et al.* Assessment of some straw-derived materials for reducing the leaching potential of Metribuzin residues in the soil. **Applied Surface Science**. 358, 586–594, 2015.

CAREGHINI, A.; MASTORGIO, A. F.; SAPONARO, S.; SEZENNA, E. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments and food: a review. **Environmental Science and Pollution Research**. 22, 5711-5741, 2015.

CARLSSON, P.; CROSSE, J.D.; HALSALL, C.; EVENSET, A.; HEIMSTAD, E.S.; HARJU, M. Perfluoroalkylated substances (PFASs) and legacy persistent organic pollutants (POPs) in halibut and shrimp from coastal areas in the far north of Norway: small survey of important dietary foodstuffs for coastal communities. **Marine Pollution Bulletin**, 105,87, 2016.

CASTANHO, R.S. **Qualidade analítica EDXRF e WDXRF para materiais aluminossilicatados sob avaliação da preparação e menor quantidade da amostra**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharel em Química Industrial. Universidade Federal do Pará. Instituto de ciências exatas e naturais. 2017, 59p.

CAU, G.; ZHUANG, Y.; LIU, B. Simultaneous determination of bisphenol A and bisphenol S in environmental water using ratio-derivative ultraviolet spectrometry. **South African Journal of Chemical**. 67, 99-103, 2014.

CHANG, K. L.; HSIEH, J. F.; OU, B.M.; CHANG, M.H.; HSEIH, W.Y.; LIN, J.H.; HUANG, P.J.; WONG, K.F.; CHEN, S.T. Adsorption studies on the removal of an endocrine-disrupting compound (bisphenol A) using activated carbon from rice straw agricultural waste. **Separation Science and Technology**. 47, 1514, 2012.

CHEN, J.; SAILI, K. S.; LIU, Y.; LI, L.; ZHAO, Y.; JIA, Y.; BAI, C.; TANGUAY, R. L.; DONG, Q.; HUANG, C. Developmental bisphenol A exposure impairs sperm function and reproduction in zebrafish. **Chemosphere**. 169, 262–270, 2017.

CHERIFI, H.; FATIHA, B.; SALAH, H. Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons. **Applied Surface Science**. 282, 52–59, 2013.

CHERIFI, H.; HANINI, S.; BENTAHAR, F. Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent. **Desalination**. 244, 177–187, 2009.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

CIRCU, M.L.; AW, T.Y. Reactive oxygen species, cellular redox systems, and apoptosis. **Free Radical Biology and Medicine**. 48, 749–762, 2010.

CONAB. COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira – grãos: Décimo segundo levantamento, setembro 2020 – safra 2019/2020. Brasília: **Companhia Nacional de Abastecimento**. 2020. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>. Acesso em: 05 out. 2020.

CONTRERAS, E.; SEPULVEDA L.; PALMA C. Valorization of agro-industrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions. **International Journal of Chemical Engineering**, 679352, 2012.

DEHGHANI, M.H.; GHADERMAZI, M.; BHATNAGAR, A.; SADIGHARA, P.; JAHED-KHANIKI, G.; HEIBATI, B.; MCKAY, G. Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan. **Journal Environmental Chemistry Engineering**.4, 2647–2655, 2016.

DEO, R.P. Pharmaceuticals in the surface water of the USA: a review. **Current environmental health reports**.1,113–122, 2014.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P; MATTUSCH, J.; PELÁEZ-CID, A.A.; WENNRICH, R. Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural, activated and carbonized forms. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 78, 185–193, 2007.

ELIZALDE-GONZÁLEZ, M.P.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Fruit seeds as adsorbents and precursors of carbon for the removal of anthraquinone dyes. **International Journal of Chemical Engineering**. 1, 243–253, 2008.

EVGENIDOU, E.N.; KONSTANTINOOU, I.K.; LAMBROPOULOU, D.A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. **Science of the Total Environment**.505, 905–926, 2015.

FARRÉ, M.L.; PÉREZ, S.; KANTIANI, L.; BARCELÓ, D. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**. 27, 991–1007, 2008.

FEBRIANTO, J. *et al.* Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**. 162, 616-645, 2009.

FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. 22, 724-731, 1999.

FERREIRA, E. M. M. *et al.* Determination of Hg from Cu concentrates by X-ray fluorescence through preconcentration on polyurethane foam. **Microchemical Journal**. 78, 1-5, 2004.

FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S., FERREIRA, M.E. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. **Desalination**. 249, 267–272, 2009.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Journal of Physical Chemistry**.1907.

GALLOWAY, T.S.; LEWIS, C.N. Marine microplastics spell big problems for future generations. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. 113, 2331–2333, 2016.

GAO, Y.; LI, Y.; ZHANG, L.; HUANG, H.; HU, J.; SHAH, S. M.; SU, X. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**. 368, 540– 546, 2012.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. **Classical chemometrics. Spectrochimica Acta B**. 58, 767-782, 2003.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**. 185, 1-17, 1986.

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**. 3973- 3993, 1960.

GOES R. E. **Detection of glyphosate in water by pattern in laser ablated silver nanoparticles assisted spectroscopy**. Tese (Doutorado em fotônica e engenharia). Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018. 174 p

GOWEN, A.; TSENKOVA, R.; BRUEN, M.; O'DONNELL, C. Vibrational spectroscopy for analysis of water for human use and in aquatic ecosystems. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. 42, 2546–2573, 2012.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**. 147, 381-394, 2007.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K.; AHMAD, A.L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. **Journal of Hazardous Material**. 158, 65–72, 2008.

HARZ, M.; RÖSCH P.; POPP, J. Vibrational spectroscopy—A powerful tool for the rapid identification of microbial cells at the single-cell level. *Cytom. Part A* 2009, 75, 104–113. US Environmental Protection Agency Drinking Water Contaminants. Available online: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#one> (accessed on 1 July 2014).

HASAN, J.; GOLDBLOOM-HELZNER, D.; ICHIDA, A.; ROUSE T.; GIBSON, M. Technologies and Techniques for Early Warning Systems to Monitor and Evaluate Drinking Water Quality: A State-of-the-Art Review; EPA/600/R-05/156; U.S. **Environmental Protection Agency** :Washington, DC, USA, 2005.

HOMAGAI, P. L.; GHIMIRE, K. N.; INOUE, K. Adsorption behavior of heavy metals onto chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. 101, 2067–2069, 2010.

HOPKE, P.K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**. 500, 365-377, 2003.

HUANG, M.; TIAN, S.; CHEN, D.; ZHANG, W.; WU, J.; CHEN L. Removal of sulfamethazine antibiotics by aerobic sludge and an isolated *Achromobacter sp.* S-3. **Journal of Environmental Science**. 24, 1594-1599, 2012.

HUNT, P.A.; LAWSON, C.; GIESKE, M.; MURDOCH, B.; SMITH, H.; MARRE, A.; HASSOLD, T.; VANDEVOORT, C.A. Bisphenol A alters early oogenesis and follicle formation in the fetal ovary of the rhesus monkey. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. 109, 17525–17530, 2012.

HYDER, A.H.M.G.; BEGUM, S.A.; EGIEBOR, N.O. Adsorption isotherm and kinetic studies of hexavalent chromium removal from aqueous solution onto bone char. **Journal Environmental Chemistry Engineering**. 3, 1329-1336, 2015.

IHS MARKIT. **Chemical Economics Handbook- Bisphenol A**. 2018. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/bisphenol-chemical-economics-handbook.html>. Acesso em 20/10/20, 08:19h.

INUI, T. *et al.* Determination of Cr(III) and Cr(VI) in water by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with an ionexchange resin disk. **X-ray spectrometry**. 40, 301-305, 2011.

ISLAM, M. T.; DOMINGUEZ, N.; AHSAN, M.A.; DOMINGUEZ-CISNEROS, H.; ZUNIGA, P.; ALVAREZ, P.J.; NOVERON, J.C. Sodium rhodizonate induced formation of gold nanoparticles supported on cellulose fibers for catalytic reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. **Journal of Environmental Chemistry Engineering**. 5, 4185-4193, 2017.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. **Blackwell Scientific Publications**, Oxford, 1997.

JAIN, A.A.; MEHRA, A.; RANADE, V.V. Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. **Fuel**. 165, 490–498, 2016.

JI, X.; FENG, J.; LI, C.; HAN, S.; SUN, M.; FENG, J.; SUN, H.; FAN, J.; GUO, W. Corn cob biochar as a coating for trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by online in-tube solid-phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography. **Microchemical Journal**. 159, 1-8, 2020.

KIM, Y.H.; LEE, B.; CHOO, K.H.; CHOI, S.J. Selective adsorption of bisphenol A by organo-inorganic hybrid mesoporous silicas. **Microporous Mesoporous Material**. 138, 184–190, 2011.

KODURU, J.R.; LINGAMDINNE, L.P., SINGH, J., CHOO, K.H. Effective removal of bisphenol A (BPA) from water using a goethite/activated carbon composite. **Process Safety and Environmental Protection**. 103, 87–96, 2016.

KUO, C.Y. Comparison with as-grown and microwave modified carbon nanotubes to removal aqueous bisphenol A. **Desalination**. 249, 976–982, 2009.

KYZAS, G.Z.; KOSTOGLU, M.; LAZARIDIS, N.K.; LAMBROPOULOU, D.A.; BIKIARIS, D.N. Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. **Chemical Engineering Journal**. 222, 248–258, 2013.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**. 24, 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, 2221, 1916.

LAPWORTH, D.J.; BARAN, N.; STUART, M.E.; WARD, R.S. Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental Pollution**. 163, 287–303, 2012.

LAW, K.L.; THOMPSON, R.C. Oceans. Microplastics in the seas. **Science**. 345, 144–145, 2014.

LAZAR, V. A.; BEESON, K. C. The determination of copper and molybdenum in plants by X-ray spectrography. **The Journal of AOAC International**. 41, 417–419, 1958.

LEE, J.H.; KWAK, S.Y. Rapid adsorption of bisphenol A from wastewater by B-cyclodextrin-functionalized mesoporous magnetic clusters. **Applied Surface Science**. 467, 178, 2019.

LI, X. *et al.* Adsorption of Pyrene onto the Agricultural By-Product : Corn cob. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. 96, 113–119, 2016.

LIENERT, J.; GÜDEL, K.; ESCHER, B.I. Screening method for ecotoxicological hazard assessment of 42 pharmaceuticals considering human metabolism and excretory routes. **Environmental Science Technology**. 41, 4471–4478, 2007.

LIMA, T.E.C.; CARDOSO, N.F.; DIAS, S.L.P.; PAVAN, F.A. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine fruit shell for removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution – kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **International Journal of Chemical Engineering**. 155, 627–636, 2009.

LIN, W.; LI, Z. Detection and quantification of trace organic contaminants in water using the FT-IR-attenuated total reflectance technique. **Analytical Chemistry**. 82, 505–515, 2009.

LIN, H.; NIU, J.; XU, J.; LI, Y.; PAN, Y. Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution. **Electrochimica Acta**. 97, 167–174, 2013.

LINTELMANN, J.; KATAYAMA, A.; KURIHARA, N.; SHORE, L.; WENZELI, A. Endocrine disruptors in the environment. **IUPAC Technical Report Pure Applied Chemistry**. 75, 631-681, 2003.

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

LUO, M.; LIN, H.; HE, Y.; ZHANG, Y. The influence of corncob-based biochar on remediation of arsenic and cadmium in yellow soil and cinnamon soil. **Science of The Total Environment**. 717, 1-8, 2020.

MARTIN, R. A.; MATTOSO, L. H. C. Estudo do comportamento térmico de fibras de sisal e seus componentes através de DSC. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos materiais, Anais... São Paulo, 2000.

MARTIN, A.R.; MARTINS, M.A.; SILVA, O.R.R.F.; MATTOSO, L.H.C. Studies on the thermal properties of sisal fiber and its constituents. **Thermochimica Acta**. 506, 14-19, 2010.

MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; ALBAIGÉS, J. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water Research**. 88, 777-785, 2016.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese (Doutorado em Química) - Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MELQUIADES, F.L.; BORTOLETO, G.G.; MARCHIORI, L.F.S.; BUENO, M. Direct determination of sugar cane quality parameters by X-ray spectrometry and multivariate analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 60, 10755-10761, 2012.

MOLINA, A. M.; LORA, A. J.; BLANCO, A.; JOSÉ, G. M.; AYALA, N.; MOYANO, R. Ecotoxicology and Environmental Safety Endocrine-active compound evaluation : Qualitative and quantitative histomorphological assessment of zebrafish gonads after bisphenol-A exposure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 88, 155–162, 2013.

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

MOUNEIMNE, Y.; NASRALLAH, M.; KHOUEIRY-ZGHEIB, N.; NASREDDINE, L.; NAKHOUL, N.; ISMAIL, H.; ABIAD, M.; KOLEILAT, L.; TAMIM, H. Bisphenol A urinary

level, its correlates, and association with cardiometabolic risks in Lebanese urban adults. *Environmental Monitoring Assessment*. 189, 517, 2017.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NIKFAR, E.; DEGHANI, M.H.; MAHVI, A.H.; RASTKARI, N.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; KUMAR GUPTA, V. Removal of Bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Liquids*. 213, 332–338, 2016.

NKAYEM, N.D.E.; MBEY, J.A.; DIFFO, K.B.B.; NJOPWOUO, D. Preliminary study on the use of corn cob as pore forming agent in lightweight clay bricks: Physical and mechanical features. **Journal of Building Engineering**. 5, 254-259, 2016.

OOSTERHUIS, M.; SACHER, F. E TER LAAK, T. L. Prediction of concentration levels of metformin and other high consumption pharmaceuticals in wastewater and regional surface water based on sales data. **Science of the Total Environment**. 442, 380–388, 2013.

OSORIO, V.; LARRANAGA, A.; ACENA, J.; PEREZ, S.; BARCELO, D. Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. **Science of the Total Environment**. 540, 267–277, 2016.

PALMA, C. *et al.* Production of carbonaceous material from avocado peel for its application as alternative adsorbent for dyes removal. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. 24, 521–528, 2016.

PATIL, S.; RENUKDAS, S.; PATEL, N. Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solutions by adsorption using teak tree (*Tectona grandis*) bark powder. **International Journal of Environmental Science**. 1, 711–726, 2011.

PAULO, J.M. **Determinação de parâmetros de qualidade de gasolinas automotivas utilizando espectroscopia de emissão por chama e métodos quimiométricos**. Tese (doutorado). Departamento de química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2013, 152p.

PENG, F.; BIAN, J.; PENG, P.; GUAN, Y.; XU, F.; SUN, R.C. Fractional separation and structural features of hemicelluloses from sweet sorghum leaves. **Bio Resources**. 7, 4744-4759, 2012.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**. 72, 3–27, 2015.

PEZOTI, O. *et al.* Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 20, 4401–4407, 2014.

PICO, Y.; BARCELO, D. Transformation products of emerging contaminants in the environment and high-resolution mass spectrometry: a new horizon. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 407, 6257–6273, 2015.

POSTIGO, C.; BARCELO, D. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. **Science of the Total Environment**. 503–504, 32–47, 2015.

PREETHI, S. *et al.* Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 45, 7627–7632, 2006.

RAMAN, C.V.; KRISHNAN, K.S. A new type of secondary radiation. **Nature**. 121, 501–502, 1928.

REPOUSI, V.; PETALA, A.; FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOU, I.; KONDARIDES, D.I.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic degradation of bisphenol A over Rh/TiO₂ suspensions in different water matrices. **Catalysis Today**. 284, 59–66, 2017.

RIBEIRO, D.B.M. **Desenvolvimento de metodologias analíticas multivariadas empregando espectroscopia Raman de baixa resolução amplificada por superfície**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Goiás. Instituto de Química. 2009, 131p.

ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. **Reproductive Toxicology**. 42, 132–155, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons. 1984.

SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Relatório Estágio Supervisionado (Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009. 40p.

SAMADI, M.; SHOKOHI, R.; SHANEHSAZ, S. Removal of Bisphenol A Using Multi-Walled Carbon Nanotubes From Aqueous Solution. **Journal of Sabzevar University of Medical Sciences**. 23, 406–415, 2016.

SANTOS, E.S. **Determinação de cobre, ferro, níquel e zinco em matrizes etanólicas por espectrometria de fluorescência de raios-x com energia dispersiva após pré-concentração em papel cromatográfico**. Tese (Pós graduação em Química) Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, 2012, 122 p.

SEPÚLVEDA, L.A.; CUEVAS, F.A.; CONTRERAS, E.G. Valorization of agricultural wastes as dye adsorbents: Characterization and adsorption isotherms. **Environmental Technology**. 36, 1913-1923, 2015.

SHAABAN, H. ; GORECKI, T. Fast ultra high performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of 25 emerging contaminants in surface water and wastewater samples using superficially porous sub-3 mm particles as an alternative to fully porous sub-2 mm particles. **Talanta**. 100, 80–89, 2012.

SHEN, Z.; ZHANG, J.; HOU, D.; TSANG, D.C.W.; OK, Y.S., ALESSI, D.S. Synthesis of MgO-coated corncob biochar and its application in lead stabilization in a soil washing residue. **Environment International**. 122, 357-362, 2019.

SHIM, J. *et al.* Simultaneous removal of phenol, Cu and Cd from water with corn cob silica-alginate beads. **Journal of Hazardous Materials**. 272, 129–136, 2014.

SILVA, L. G. *et al.* Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. **Chemical Engineering Journal**. 168, 620–628, 2011.

SUDHAKAR, P.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Adsorptive removal of bisphenol-A by rice husk ash and granular activated carbon—A comparative study. **Desalination and Water Treatment**. 3994, 1–10, 2015.

SUI, Q.; CAO, X.; LU, S.; ZHAO, W.; QIU, Z.; YU, G. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review. **Emerging Contaminant**. 1, 14–24, 2015.

TAHIR, H. *et al.* Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**. 20, 115–121, 2016.

TOLEDO, I.B.; FERRO-GARCIA, M.A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNANDE, F.J.V. Bisphenol A Removal from Water by Activated Carbon. **Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry**. 39, 6246–6250, 2005.

TROGER, R.; KLOKNER, P.; AHRENS, L.; WIBERG, K. Micropollutants in drinking water from source to tap- method development and applications of a multiresidue screening method. **Science of the Total Environment**. 627, 1404-1432, 2018.

VAZQUEZ-ROIG, P.; ANDREU, V.; BLASCO, C.; PICÓ, Y. Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). **Science of the Total Environment**. 440, 24–32, 2012.

VU, T. M. *et al.* Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. **Science of the Total Environment**. 579, 612–619, 2017.

VU, M. T. *et al.* Removal of ammonium from groundwater using NaOH-treated activated carbon derived from corncob wastes: Batch and column experiments. **Journal of Cleaner Production**. 180, 560–570, 2018.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**. 159, 2929–2934, 2011.

WANG, J.; GARDINALI, P. Analysis of selected pharmaceuticals in fish and the fresh water bodies directly affected by reclaimed water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 404, 2711–2720, 2012.

WANG, T.; LI, M.; CHEN, B.; XU, M.; XU, Y.; HUANG, Y.; LU, J.; CHEN, Y.; WANG, W.; LI, X.; LIU, Y.; BI, Y.; LAI, S.; NING, G. Urinary bisphenol A (BPA) concentration associates with obesity and insulin resistance. **Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism**. 97, 223–227, 2012.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division ASCE**. 89, 31-60, 1963. Disponível em: <https://cedb.asce.org/CEDBsearch/record.jsp?dockey=0013042>. Acesso em mar/2020.

WIRASNITA, R.; HADIBARATA, T.; YUSOFF, A.R.M.; YUSOP, Z. Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunch. **Water, Air and Soil Pollution**. 225, 1-11, 2014.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**. 58,109-130, 2001.

WRIGHT, S.L.; KELLY, F.J. Plastic and human health: a micro issue? **Environment Science Technology**. 51, 6634–6647, 2017.

XIAO, X.; LI, F.; HUANG, J.; SHENG, G.D.; QIU, Y. Reduced adsorption of propanil to black carbon: effect of dissolved organic matter loading mode and molecule size. **Environment Toxicology and Chemistry**. 31, 6, 1187–1193, 2012.

XIAO, C.; WANG, L.; ZHOU, Q.; HUANG, X. Hazards of bisphenol A (BPA) exposure: a systematic review of plant toxicology studies. **Journal of Hazardous Materials**. 384, 121488, 2020.

XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. **Langmuir**. 28, 8418–8425, 2012.

YAMINI, Y.; AMIRI, N.; KARIMI, M. Determination of trace elements in natural water using X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration with powdered silica gel. **Journal of X-Ray Spectrometry**. 38, 474-478, 2009.

YU, K.; LI, B.; ZHANG, T. Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass

spectrometry without SPE pre-concentration. **Analytica Chimica Acta**. 738, 59–68, 2012.

ZBAIR, M.; AINASSAARI, K.; DRIF, A.; OJALA, S.; BOTTLINGER, M.; PIRILÄ, M.; KEISKI, R. L.; BENSITEL, M.; BRAHMI, R. Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal. **Environmental Science and Pollution Research**. 25, 1869–1882, 2017.

ZHAO, J.; ZHANG, Q.; CHEN, F.; WANG, L.; YING, G.; LIU, Y.; YANG, B.; ZHOU, L.; LIU, S.; SU, H.; ZHANG, R. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: Implications for controlling of urban domestic sewage discharge. **Water Research**. 4, 395-405, 2013.

ZHENG, S.; SUN, Z.; PARK, Y.; AYOKO, G.A.; FROST, R.L. Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants. **Chemical Engineering Journal**. 234, 416, 2013.

ZHONG, Y., ZHANG, F., LI, W., LI, M., SUN, B., ZHANG, Y., LIU, J. A new application of X-ray scattering using principal component analysis - classification and identification of liquid precursor chemicals. **X-Ray**. 42, 45-51, 2012.

ZHOU, Y.; LU, P.; LU, J. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol A removal from aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**. 88, 502, 2012.

ZIELIŃSKA, M.; BUŁKOWSKA, K.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; BERNAT, K.; WOJNOWSKA-BARYŁA, I. Removal of bisphenol A (BPA) from biologically treated wastewater by microfiltration and nanofiltration. **International Journal of Environmental Science and Technology**. 13, 2239–2248, 2016.