



Casca de arroz modificada quimicamente e funcionalizada com β -ciclodextrina como um bioissorvente para remoção do hormônio 17 α -metiltestosterona de solução aquosa

Andressa C. Mendonça (PG)^{1*}, Adriene S. Pires (PG)¹, Fabiana M. Carvalho (PG)¹, Marcos V. Silva (PG)¹, Anna B. S. Campos (PG)¹, Guilherme M. D. Ferreira (PQ)¹, Luciana M. A. Pinto (PQ)¹

¹ Universidade Federal de Lavras, Departamento de química/ ICN, Lavras, MG, Brasil, 37200-900.

*email: andressa.mendonca2@estudante.ufla.br

RESUMO

Contaminantes emergentes como a metiltestosterona (MT) têm despertado preocupação ambiental por sua persistência e difícil remoção. Neste estudo, investigou-se o uso da casca de arroz como bioissorvente, *in natura* (IN) e após modificações com HCl, NaOH e β -ciclodextrina (β -CD) reticulada com ácido cítrico (AC), epícloridrina (EPI) ou glutaraldeído (GLU). Os materiais foram caracterizados por FTIR, TGA, MEV, EDS, pH_{pcz} e adsorção de CPC (catiônico) e SDBS (aniônico). As análises sugeriram formação de ésteres em AC/ β -CD. O pH_{pcz} variou de 6,27 (IN) a ~7,00 (básicos), enquanto os materiais ácidos apresentaram carga positiva em toda a faixa de pH. A adsorção revelou seletividade por CPC, com remoção quase total (~100%) em NaOH, EPI/ β -CD e GLU/ β -CD e elevada nos ácidos (87,70 % AC/ β -CD; 66,03 % HCl). Todos mostraram baixa afinidade por SDBS (<12 %). Para MT, HCl e AC/ β -CD exibiram os maiores percentuais de remoção: 55,02 % e 52,35 %, respectivamente, destacando o papel de interações fracas.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; metiltestosterona; bioissorção; β -ciclodextrina; casca de arroz.

Introdução

Contaminantes emergentes como hormônios esteroidais são detectados em corpos hídricos na ordem de ng L⁻¹ a µg L⁻¹ e representam riscos ambientais, especialmente ao ecossistema aquático, mesmo em concentrações vestigiais (1,2). Dada a persistência ambiental e à baixa eficiência dos tratamentos convencionais (3), o uso de bioissorventes de baixo custo obtidos a partir de resíduos agroindustriais, tem ganhado destaque (4-7). A casca de arroz, abundante e subutilizada, mostra potencial para remoção de contaminantes orgânicos complexos (8-10). Este trabalho avalia o uso da casca de arroz como bioissorvente natural, modificado com HCl e NaOH, e funcionalizado com β -ciclodextrina usando diferentes agentes reticulantes para remoção do hormônio metiltestosterona (MT).

Experimental

As cascas de arroz foram sanitizadas (HCl/Na 1%), secas (70 °C/12 h), trituradas e peneiradas (60 mesh), sendo parte armazenada como bioissorvente *in natura* (IN). O material foi modificado com HCl 1 mol L⁻¹ e NaOH 7%, originando HCl e NaOH, respectivamente. A funcionalização com β -ciclodextrina (β -CD) ocorreu por três rotas distintas, utilizando ácido cítrico, glutaraldeído e epícloridrina, gerando os bioissorventes AC/ β -CD, GLU/ β -CD e EPI/ β -CD. Os materiais foram caracterizados por

MEV, EDS, FTIR, TGA, pH_{pcz} e adsorção de CPC e SDBS. A remoção de MT foi avaliada e estudos de adsorção complementares serão realizados.

Resultados e Discussão

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica indicou que o material IN é fibroso e heterogêneo. O HCl causou fragmentação e exposição da sílica e NaOH aumentou a rugosidade com redução de sílica e da cristalinidade da celulose. A funcionalização AC/ β -CD recobriu parcialmente a superfície, enquanto EPI/ β -CD e GLU/ β -CD mantiveram morfologia uniforme, sem evidências visuais da funcionalização.

Análise de infravermelho (FTIR)

A análise por FTIR sugeriu a formação de ésteres pela intensificação da banda C=O (1734 cm⁻¹) após funcionalização com β -CD/ácido cítrico, desaparecendo após tratamento alcalino por hidrólise, com surgimento de bandas de carboxilatos (1610–1550 e 1420–1300 cm⁻¹). Nos materiais com EPI/ β -CD e GLU/ β -CD, não houve alterações visíveis em relação ao do NaOH.

Análise termogravimétrica (TGA)

A TGA revelou estágios de degradação de perda de umidade, remoção de água ligada e degradação dos constituintes lignocelulósicos.



cos. O AC/ β -CD apresentou ombro no DTG entre 200–300 °C, indicando presença de ésteres que podem ser associados ao ácido cítrico reticulado e/ou β -CD reticulada. Materiais tratados com HCl exibiram maior teor de cinzas (até 25,47%) devido à retenção de sílica, enquanto os modificados em meio alcalino apresentaram menores teores, atribuídos à hidrólise alcalina.

Avaliação do pH_{pcz} dos bioissorventes

O pH_{pcz} do material IN foi 6,27 e aumentou para ~7,00 após tratamento com NaOH, EPI/ β -CD e GLU/ β -CD, indicando menor acidez superficial. No material tratado com HCl e AC/ β -CD, não foi possível determinar o pH_{pcz} , com ΔpH negativo em toda a faixa, sugerindo superfície constantemente positiva.

Estudo da superfície por moléculas sonda carregadas

Os materiais modificados em meio básico apresentaram maior eficiência de adsorção (~100%). Os materiais AC/ β -CD e HCl removeram 87,70% e 66,03% do surfactante catiônico CPC, respectivamente. Em contraste, todos os adsorventes mostraram baixa remoção do surfactante aniônico SDBS (<12%), indicando que a atração eletrostática não foi o principal mecanismo de adsorção, especialmente nos materiais HCl e AC/ β -CD.

Adsorção da MT

Para a remoção da MT os materiais ácidos também se destacaram: AC/ β -CD (52,35%) e HCl (55,02%) (Figura 1). Os resultados sugerem que interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio predominaram no processo, apontando a modificação ácida como a mais eficiente para remoção de compostos neutros e hidrofóbicos.

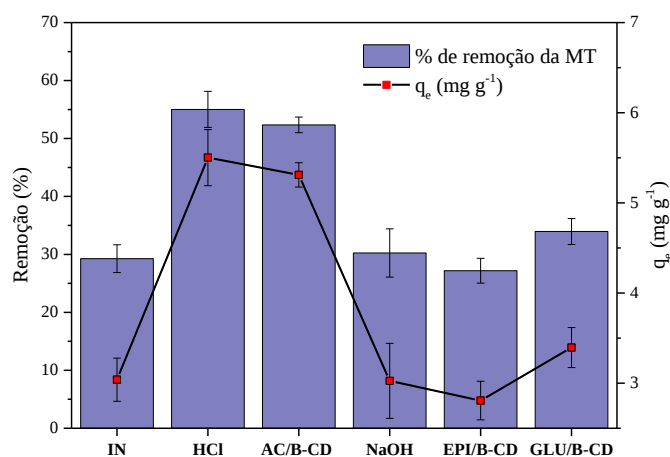


Figura 1. Remoção (%) e capacidade de adsorção (q_e) da MT pelos diferentes bioissorventes.

Conclusões

As modificações da casca de arroz, especialmente com HCl e funcionalização com β -CD utilizando o ácido cítrico como reticulante, promoveram alterações estruturais favoráveis, gerando bioissorventes eficazes na remoção da MT, destacando o potencial promissor da casca de arroz modificada/funcionalizada no tratamento de contaminantes emergentes.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e FINEP

Referências

1. T. Jiang; W. Wu; M. Ma; Y. Hu; R. Li, *Sci. Total Environ.* **2024**, 951, 175664.
2. L. U. Obi; F. N. Olisaka; F. C. Onyia; I. H. Innocent; P. Onyemaechi in *Emergent Pollutants in Freshwater Plankton Communities*, CRC Press: Boca Raton, **2024**, 121–147.
3. A. Pandey; I. Kasuga; H. Furumai; F. Kurisu, *Sci. Total Environ.* **2024**, 947, 174486.
4. D. D. Andi Grefa; J. E. Guevara Sánchez; L. R. Bravo Sánchez; M. S. Pomares Alfonso; M. E. Villanueva Tagle, *Microchem. J.* **2023**, 195, 109361.
5. V. Thakur; E. Sharma; A. Guleria; S. Sangar; K. Singh, *Mater. Today Proc.* **2020**, 32, 608–619.
6. K. D. Della; G. Henini; Y. Laidani, *Cellul. Chem. Technol.* **2023**, 57, 903–910.
7. A. C. Mendonça; A. F. A. Venceslau; G. M. D. Ferreira; L. M. A. Pinto, *J. Porous Mater.* **2024**, 31, 809–830.
8. H. S. Alhares; R. F. Pereira; J. L. S. Filho; A. A. Soares; J. J. D. Santos; M. D. A. Silva; C. A. L. Rodrigues; A. C. M. Oliveira; J. B. S. C. Neto, *Environ. Monit. Assess.* **2023**, 195, 1078.
9. D. Balarak; F. K. Mostafapour; S. M. Lee; C. Jeon, *Appl. Chem. Eng.* **2019**, 30, 316–323.
10. J. F. Honório; M. F. R. Pereira; C. S. Nunes; G. R. Teixeira; R. F. da Silva, *Environ. Technol.* **2020**, 49, 1075–1092.