

CASCA DE ARROZ MODIFICADA QUÍMICAMENTE E FUNCIONALIZADA COM β -CICLODEXTRINA COMO UM BIOSSORVENTE PARA REMOÇÃO DO HORMÔNIO 17- α -METILTESTOTERONA DE SOLUÇÃO AQUOSA

Andressa C. Mendonça; Adriene S. Pires; Guilherme M. D. Ferreira; Luciana M. A. Pinto

*Universidade Federal de Lavras, Departamento de química/ ICN, Lavras, MG, Brasil, 37200-900.
andressa.mendonca2@estudante.ufla.br*

Palavras-Chave: contaminantes emergentes, biomassa, adsorção.

Introdução

Contaminantes emergentes como hormônios esteroidais são detectados em corpos hídricos na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ e representam riscos ambientais, especialmente ao ecossistema aquático, mesmo quando presentes em concentrações vestigiais (JIANG et. al., 2024; OBI et al., 2024). Dada à baixa eficiência dos tratamentos convencionais na remoção desses contaminantes e à sua elevada persistência ambiental (PANDEY et al., 2024), o uso de bioassorventes de baixo custo obtidos a partir de resíduos agroindustriais, têm ganhado destaque no desenvolvimento de técnicas de remoção de hormônios esteroidais de meios aquosos (ANDI GREFA et al., 2023; DELLA; HENINI; LAIDANI, 2023; MENDONÇA et al., 2024). A casca de arroz, abundante e subutilizada, apresenta potencial para remoção de contaminantes orgânicos (ALHARES et al., 2023; BALARAK et al., 2019; HONORIO et al., 2020). Além disso, a β -ciclodextrina (β -CD), devido a sua estrutura molecular, possui a capacidade de interagir tanto com moléculas apolares quanto com o meio aquoso, podendo ser suportada em diversos materiais. Essa característica a torna promissora para o desenvolvimento de materiais otimizados como compósitos multifuncionais, biomateriais avançados e adsorventes híbridos (MUSUC, 2024; UTZERI; MURTINHO; VALENTE, 2023). Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um bioassorvente a partir da casca de arroz, utilizando diferentes estratégias de modificação, incluindo tratamento com HCl ou NaOH, e funcionalização com β -CD usando diferentes agentes reticulantes para remoção do hormônio 17- α -metiltestosterona (MT) de meio aquoso.

Materiais e Métodos

As cascas de arroz foram inicialmente sanitizadas com NaClO 1%, secas a 70 °C por 12 h, trituradas e peneiradas em malha de 60 mesh. Uma fração foi armazenada como bioassorvente *in natura* (IN). Outra parte do material foi modificado com HCl 1 mol L^{-1} ou NaOH 7%, originando os materiais denominados BHCl e BNaOH, respectivamente. A funcionalização com β -ciclodextrina (β -CD) foi conduzida por três rotas distintas, utilizando ácido cítrico, glutaraldeído e epicloridrina como agentes reticulantes. Foram obtidos respectivamente os bioassorventes AC/ β -CD, a partir do material BHCl, e GLU/ β -CD e EPI/ β -CD, obtidos a partir do material IN.

Os materiais adsorventes produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), determinação do ponto de carga zero (pHpcz) e ensaio de adsorção por moléculas sonda, utilizando os surfactantes cloreto de cetilpiridínio (CPC) e dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS).

A remoção de MT foi avaliada a 25 °C, empregando 10 mg de cada bioassorvente em 10 mL de solução de MT (10 mg L^{-1}), mantida sob agitação por 24 h. Estudos complementares de adsorção serão realizados em etapas posteriores.

Resultados e Discussão

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV):

A análise morfológica indicou que o material IN é fibroso e heterogêneo, com protuberâncias características da casca de arroz. O tratamento ácido com HCl causou fragmentação e exposição da sílica presente em IN e a modificação básica com NaOH aumentou a rugosidade com redução do conteúdo de sílica. A funcionalização AC/β-CD resultou no recobrimento parcial das ondulações da superfície, sugerindo incorporação da β-CD, enquanto EPI/β-CD e GLU/β-CD mantiveram morfologia uniforme e organização estrutural parecida com o material original, sem evidências visuais da funcionalização.

Análise de infravermelho (FTIR):

A análise por FTIR revelou bandas características da casca de arroz em todos os materiais e sugeriu a formação de ésteres pela intensificação da banda de C=O (1734 cm^{-1}) após funcionalização com β-CD e ácido cítrico. O tratamento alcalino promoveu o desaparecimento desta banda devido à hidrólise alcalina dos ésteres e ácidos carboxílicos presentes no material lignocelulósico (MAFA et al., 2020), resultando no surgimento de bandas de carboxilatos ($1610\text{--}1550$ e $1420\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$) (COATES, 2000; MD SALIM; ASIK; SARJADI, 2021; SUTTON; FRANKS; DA SILVA, 2015). Nos materiais com EPI/β-CD e GLU/β-CD, não houve alterações visíveis no espectro de FTIR em relação ao material modificado com NaOH.

Análise termogravimétrica (TGA):

A TGA revelou estágios de degradação de perda de umidade, remoção de água ligada e degradação dos constituintes lignocelulósicos em todos os bioassorventes. O material AC/β-CD apresentou um ombro na curva de DTG entre 200 e 300 °C, indicando presença de ésteres que podem ser associados ao ácido cítrico reticulado e/ou β-CD reticulada (ABDUL et al., 2023; CHEN et al., 2025; HALPERN et al., 2014). Os materiais BHCl e AC/β-CD exibiram maior teor de cinzas, 25,47% e 20,43% respectivamente, devido à retenção de sílica, enquanto os modificados em meio alcalino (BNaOH, EPI/β-CD e GLU/β-CD) apresentaram menores teores (máximo de 15,73%), atribuídos à hidrólise alcalina, corroborando os dados obtidos por FTIR.

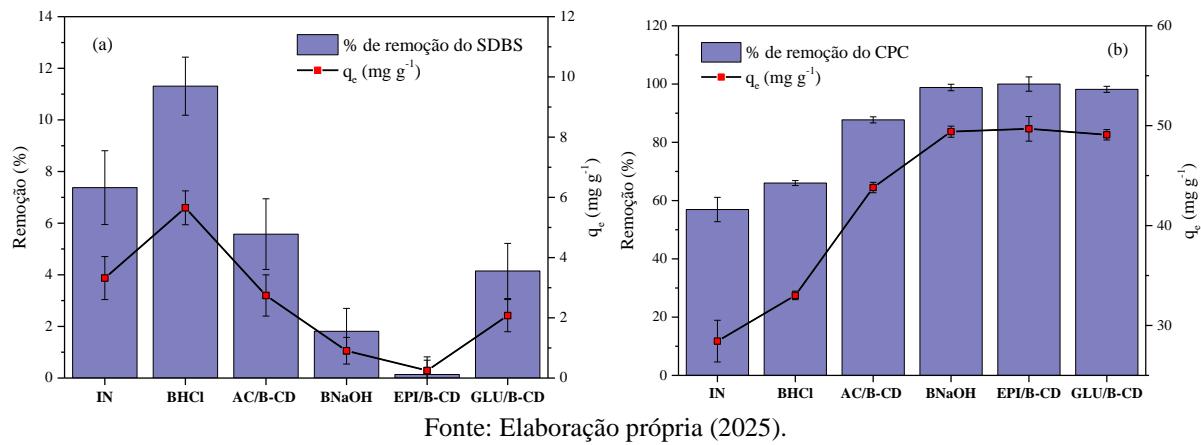
Avaliação do pH_{pcz} dos bioassorventes:

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 uma diminuição da acidez superficial. No material BHCl e AC/β-CD, não foi possível determinar o pH_{pcz} , mantendo ΔpH negativo em toda a faixa, sugerindo superfícies constantemente positivas.

Estudo da superfície por moléculas sonda carregadas:

Os materiais modificados em meio básico apresentaram alta eficiência de adsorção (~100%) para o surfactante catiônico (CPC) (Figura 1-b). Os materiais AC/β-CD e BHCl removeram 87,70% e 66,03% do surfactante catiônico CPC, respectivamente. Em contraste, todos os adsorventes mostraram baixa remoção do surfactante aniónico SDBS (<12%) (Figura 1-a) indicando que a atração eletrostática é um mecanismo importante de adsorção para as moléculas de surfactante, entretanto menos intenso para os materiais AC/β-CD e BHCl. Sugere-se a predominância de outras interações, como interações hidrofóbicas entre a cadeia carbônica do CPC e as regiões apolares da superfície dos adsorventes.

Figura 1. Remoção (%) e quantidade adsorvida dos surfactantes no equilíbrio (q_e). a) SDBS e b) CPC.

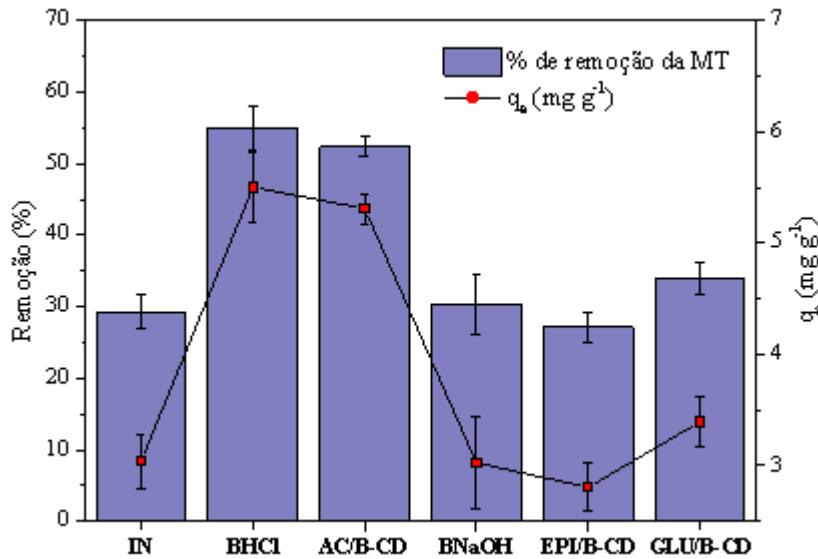


Fonte: Elaboração própria (2025).

Adsorção da MT:

Para a remoção da MT os materiais AC/β-CD (52,35% de remoção) e BHCl (55,02% de remoção) se destacaram (Figura 2). 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. Os bio-sorventes modificados em meio alcalino (BNaOH, EPI/β-CD e GLU/β-CD) apresentaram desempenhos semelhantes ao do material IN, com remoções variando entre 27,18% e 33,95%. A modificação em meio básico tende a promover a ionização de grupos funcionais da superfície, conferindo maior caráter negativo ao adsorvente, o que reduz a afinidade por moléculas neutras e apolares, como a MT.

Figura 2. Remoção (%) e capacidade de adsorção (q_e) da MT pelos diferentes bio-sorventes.



Fonte: Elaboração própria (2025).

Conclusões

Os resultados obtidos evidenciam que as diferentes estratégias de modificação e funcionalização químicas impactam de forma significativa as propriedades do bio-sorvente e a eficiência adsorptiva, a depender da natureza físico-química da molécula alvo. A modificação da casca de arroz, especialmente com HCl promoveu alterações estruturais e químicas mais favoráveis para remoção da MT, destacando o potencial promissor da casca de arroz no tratamento de contaminantes emergentes.

Agradecimentos

CNPq (141505/2023-0), Capes (001).

Referências

ABDUL MANAS, N. H. et al. Adsorption of fatty acid on beta-cyclodextrin functionalized cellulose nanofiber. **Sustainability**, 15, n. 2, p. 1559, 2023.

ALHARES, H. S. et al. Rice husk coated with copper oxide nanoparticles for 17 α -ethinylestradiol removal from an aqueous solution: adsorption mechanisms and kinetics. **Environmental monitoring and assessment**, 195, n. 9, p. 1078, 2023.

ANDI GREFA, D. D. et al. Rice husk ash as sorbent for solid phase extraction of diclofenac, ibuprofen and carboplatin residues from waters. **Microchemical Journal**, 195, p. 109361, 2023/12/01/ 2023.

BALARAK, D. et. al. Adsorption of bisphenol A using dried rice husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Chemistry for Engineering**, 30, n. 3, p. 316-323, 2019.

CHEN, J. et al. Mechanistic Study on Citric Acid– Based Esterification: A Versatile Reaction for Preparation of Hydrophilic Polymers. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2025.

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of analytical chemistry**, 12, p. 10815-10837, 2000.

DELLA, K. D.; HENINI, G.; LAIDANI, Y. A biosorbent material from brahea edulis palm leaves—Application to amoxicillin adsorption. **Cellul. Chem. Technol.**, 57, p. 903-910, 2023.

HALPERN, J. M. et al. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 102, n. 5, p. 1467-1477, 2014.

HONORIO, J. F. et al. Adsorption of naturals hormones estrone, 17 β -estradiol, and estriol by rice husk: monocomponent and multicomponent kinetics and equilibrium. **Environmental technology**, 2020.

JIANG, T. et al. Occurrence and distribution of emerging contaminants in wastewater treatment plants: A globally review over the past two decades. **Science of The Total Environment**, p. 175664, 2024.

MAFA, M. S. et al. The effects of alkaline pretreatment on agricultural biomasses (corn cob and sweet sorghum bagasse) and their hydrolysis by a termite-derived enzyme cocktail. **Agronomy**, 10, n. 8, p. 1211, 2020.

MD SALIM, R.; ASIK, J.; SARJADI, M. S. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native Leucaena leucocephala bark. **Wood Science and Technology**, 55, n. 2, p. 295-313, 2021.

MENDONÇA, A. C. et. al. Red-fleshed pitaya peels (*Hylocereus polyrhizus*) as a biosorbent for removal of hormone 17 α methyltestosterone in aqueous medium. **Journal of Porous Materials**, 31, n. 3, p. 809-830, 2024.

MUSUC, A. M. Cyclodextrins: Advances in Chemistry, Toxicology, and Multifaceted Applications. **Molecules**, 29, n. 22, p. 5319, 2024.

OBI, L. U. et al. Physical and biological removal of the mass load of emergent pollutants from waste treatment facilities. In: **Emergent Pollutants in Freshwater Plankton Communities**: CRC Press, 2024. p. 121-147.

PANDEY, A. et al. Non-target liquid chromatography high-resolution mass spectrometry screening to prioritize unregulated micropollutants that persist through domestic wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, 947, p. 174486, 2024.

SUTTON, C. C. R.; FRANKS, G. V.; DA SILVA, G. Modeling the antisymmetric and symmetric stretching vibrational modes of aqueous carboxylate anions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 134, p. 535-542, 2015.

UTZERI, G.; MURTINHO, D.; VALENTE, A. J. M. Dextrinas a Nanoesponjas: um Caminho de Êxito Trilhado pelas Ciclodextrinas. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, 47, n. 170, p. 172-178, 2023.