



PREPARAÇÃO DE ESFERAS DE QUITOSANA À BASE DE NANOCELULOSE E ÁCIDO TÂNICO HIDROFOBIZADO: APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA

NATÁLIA G. CAMPAROTTO^{1*}, TAUANY F. NEVES¹, PATRÍCIA PREDIGER¹

¹Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Faculdade de Tecnologia

*e-mail: n175075@dac.unicamp.br

RESUMO – Contaminantes emergentes presentes nas águas residuais causam toxicidade significativa, riscos bióticos e poluição ao meio ambiente. A remoção desses compostos em águas residuais é um grande problema enfrentado atualmente. Neste estudo, novas esferas à base de quitosana e nanocelulose-ácido tânico hidrofobizado (QUI-NCC-ATH) foram preparadas e aplicadas na remoção de contaminantes emergentes. Até agora, as propriedades estruturais das esferas QUI-NCC-ATH foram investigadas por potencial zeta, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Testes preliminares indicaram que as esferas QUI-NCC-ATH removem várias classes de contaminantes emergentes, como corantes, surfactantes e fármacos. As esferas de QUI-NCC-ATH na proporção de 1:1 QUI:NCC-ATH apresentaram maior afinidade para os contaminantes corante azul básico 7, surfactante cloreto cetilpiridínio e fármaco citrato de sildenafila, com capacidades de remoção de 352, 388 e 84 mg.g⁻¹, respectivamente, e altas taxas de remoção (73 a 90%). A abordagem deste estudo é nova e permite a fácil produção de material adsorvente altamente eficaz e promissor para a remoção de contaminantes emergentes de soluções aquosas.

INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes (CE) são uma classe de compostos orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos, que estão presentes no meio ambiente e que trazem graves consequências à saúde humana e ao ecossistema, mesmo sendo encontrados em baixas concentrações, geralmente variando entre ng.L⁻¹ a µg.L⁻¹ (Cunha *et al.*, 2016; Rajasulochana and Preethy, 2016). Estes poluentes servem como indicadores de contaminação antrópica, pois, a grande maioria atinge os corpos hídricos através de efluentes industriais, agrícolas, residenciais, fábricas de produtos farmacêuticos, dejetos animais, entre outros (Anirudhan and Deepa, 2017; Putro *et al.*, 2017).

Dentre os CEs, pode-se destacar os corantes, os fármacos e os surfactantes. Os corantes, são substâncias naturais ou sintéticas

que quando em contato com outros substratos lhe conferem ou intensificam a cor. Comumente empregados nas indústrias têxteis, farmacêuticas e cosméticas, essa classe de compostos são altamente tóxicos, perigosos, recalcitrantes e podem bioacumular em sedimentos e solo (Chen *et al.*, 2017; Vikrant *et al.*, 2018).

Assim como os corantes, os fármacos têm chamado a atenção da comunidade científica pela sua presença em águas (Basheer, 2018). Durante as últimas décadas, um grande aumento na ocorrência destes produtos em efluentes urbanos (Liu *et al.*, 2018) e hospitalares (Santos *et al.*, 2013) foi observado, causando uma preocupação quanto ao grau de toxicidade dos compostos aos ecossistemas aquático e do solo e à saúde humana (Lin *et al.*, 2010).

Outros CEs que têm se destacado são os surfactantes, chamados também de tensoativos. Eles pertencem a uma classe de compostos

orgânicos capazes de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido (Awad *et al.*, 2019), sendo que os principais exemplos são os detergentes, emulsificantes, lubrificantes, espumantes, umectantes, solubilizantes e dispersantes (Polarz *et al.*, 2018). A presença de surfactantes em águas de abastecimento e efluentes é um problema ambiental, pois pode comprometer o metabolismo de microrganismos, plantas e peixes (Bhattacharya *et al.*, 2021). Além do mais, quando presentes em estações de tratamento de efluentes, podem diminuir a eficiência da etapa biológica por meio da formação de espumas (Awad *et al.*, 2019).

Conforme exposto, diversos estudos já detectaram CEs em amostras ambientais, e comprovaram que sua presença pode afetar a fauna e flora aquática devido à sua toxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade (Karatay *et al.*, 2015; Afreen *et al.*, 2017). Associado a isso, há uma deficiência nos tratamentos convencionais de água existentes, tal como coagulação, floculação, decantação, desinfecção e biodegradação que não são eficazes na remoção desses contaminantes (Cotoruelo *et al.*, 2009; Garfí *et al.*, 2016). A dificuldade de remoção desses contaminantes em meios aquosos podem estar atrelada a complexidade de suas estruturas (Figura 1). Além do mais, estes tratamentos muitas vezes requerem investimentos e alta demanda de energia, reduzindo assim a sua viabilidade (Miklos *et al.*, 2018).

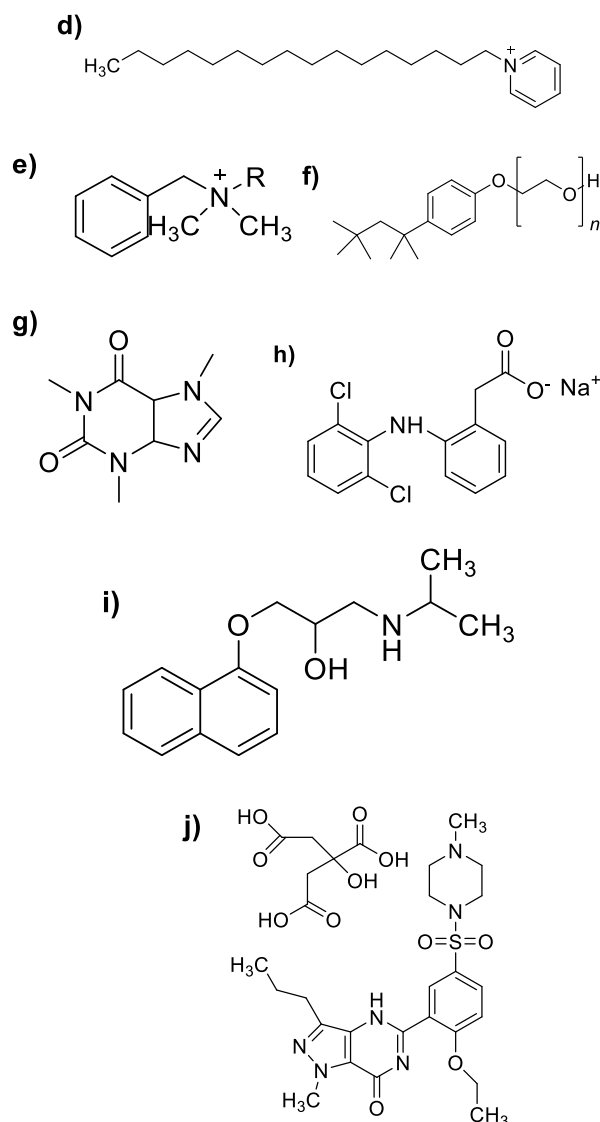
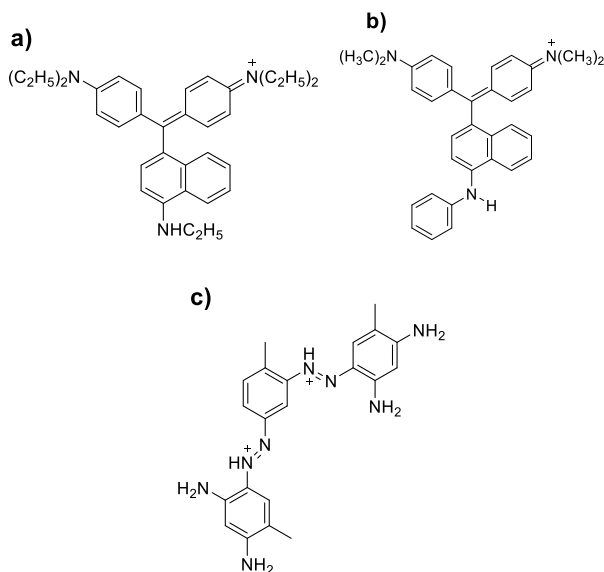


Figura 1: Estrutura dos contaminantes utilizados: a) azul básico 7, b) azul básico 26, c) marrom básico 4, d) cloreto cetilpiridina, e) cloreto benzalcônio, f) TX-100, g) cafeína, h) diclofenaco de sódio, i) propranolol, j) citrato de sildenafila.

Nesse contexto, a adaptação de novas tecnologias com aplicação no tratamento de águas contaminadas é de comum preocupação. Buscam-se tecnologias eficientes, de baixo custo, renováveis e com matéria-prima abundante. A adsorção é amplamente utilizada devido aos seus benefícios, como, baixo custo, eficácia, fácil manipulação e acesso aos materiais adsorventes (Avila *et al.*, 2016; Anirudhan and Deepa, 2017).

Os biopolímeros são amplamente utilizados como adsorventes devido à sua ampla disponibilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, alta produção, baixa toxicidade e viabilidade econômica (Moradi

and Sharma, 2021). A quitosana (QUI) e a nanocelulose (NC) são comumente utilizadas como materiais adsorventes para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água (Crini and Badot, 2008; Wan Ngah *et al.*, 2011).

A NCC (Figura 2) mostrou-se bastante eficiente na adsorção de contaminantes como metais potencialmente tóxicos (Li *et al.*, 2018) e fármacos (Selkälä *et al.*, 2018), devido às suas propriedades como alta área superficial, excelente possibilidade de funcionalização da superfície, alta resistência mecânica e disponibilidade em larga escala (Mohammed *et al.*, 2018). Além de servir como uma solução bio-renovável, ecológica e barata para atender à demanda industrial do tratamento de água (Köse *et al.*, 2020).

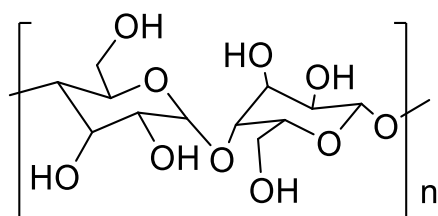


Figura 2: Estrutura química da NC.

Dependendo do método de isolamento da NC pode-se criar vários tipos de materiais como a NC nanofibrilada (NCF), nanocristalina (NCC) e bacteriana (NBC) (Tshikovhi *et al.*, 2020). Uma técnica de ampliação da capacidade de adsorção de poluentes pela NC é sua modificação química pela inserção de grupos funcionais coordenantes, como amino (Bezerra *et al.*, 2017), polianilina (Jin *et al.*, 2015), carboxilas (Qiao *et al.*, 2015).

A QUI (Figura 3) é um polissacarídeo de origem natural que apresenta excelentes características, incluindo biodegradabilidade, biocompatibilidade, resistência mecânica e química. Devido a essas características, tem sido amplamente utilizada na remediação ambiental (Laus *et al.*, 2010). Além disso, a presença de grupos NH_2 que podem ser facilmente ionizáveis gerando grupos NH_3^+ faz com a QUI seja um dos únicos biopolímeros catiônicos, o que possibilita interações eletrostáticas com poluentes ricos eletronicamente.

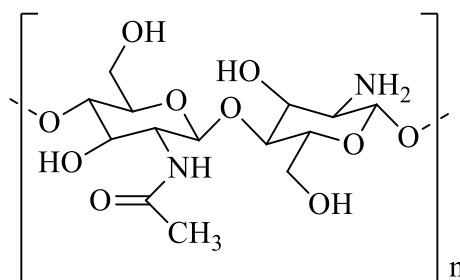


Figura 3: Estrutura química da QUI.

O ácido tânico (TA – Figura 4) é um biopolímero natural da classe dos taninos, é solúvel em água e pode ser facilmente encontrado e extraído de plantas (Bigham *et al.*, 2022). Os adsorventes à base de tanino têm se mostrado muito eficientes na remoção de poluentes no tratamento de efluentes, especialmente para poluentes orgânicos aromáticos (Kavitha and Kandasubramanian, 2020). Sendo solúvel em água, o TA não pode ser usado diretamente como adsorvente porque é facilmente lixiviado. Portanto, é necessário modificar quimicamente o TA ou incorporá-lo em outros materiais que sirvam como carreadores. Assim, no presente estudo, as esferas QUI-NCC-ATH foram preparadas e aplicadas para remoção de contaminantes emergentes. O uso de QUI, NCC e TA têm sido amplamente divulgado na literatura, por ser um polímero natural, biocompatível, biodegradável, atóxico e abundante.

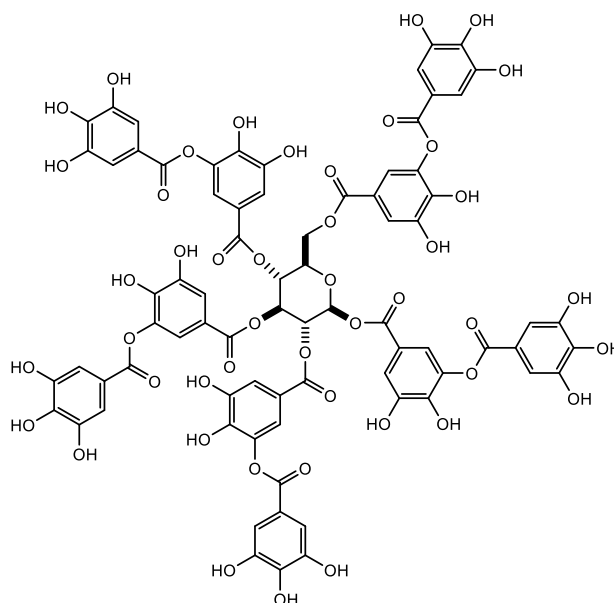


Figura 4: Estrutura química da TA.

O objetivo de inserir ATH no NCC é torná-lo mais hidrofóbico e assim facilitar as

interações entre QUI-NCC-ATH e os contaminantes. Essa inserção facilitará as interações entre o sistema aromático de poluentes orgânicos e o empilhamento π - π , uma vez que o ATH possui um grande número de anéis fenólicos.

METODOLOGIA

Materiais

NCC foi adquirida da CelluForce (Windsor, Qc, Canadá); QUI de baixo peso molecular, TPP (grau técnico, 85%), ácido tânico (reagente ACS), cloreto de tionil (grau reagente, 97%), solução de glutaraldeído (Grau II, 25% v/v) e ácido esteárico (Grau I, 98,5%) foram adquiridos da Sigma Aldrich (Milwaukee, WI, EUA); piridina (alta pureza, 99%) e ácido acético glacial (alta pureza, 99,7%) foram adquiridos da LabSynth (Diadema, SP, Brasil); CCP, BZC e TX-100 foram adquiridos da Dinâmica (Indaiatuba, SP, Brasil); Os corantes BB26, BB7 e BB4 foram adquiridos da Danny Color Comércio de Corantes Ltda (São Paulo, SP, Brasil); CF, PRO, SIL e DS foram adquiridos da Fármacia de Manipulação Modherma (Valinhos, SP, Brasil).

Síntese do ATH

Inicialmente, foi realizada a esterificação do ácido tânico com cloreto de acila, derivado do ácido esteárico, conforme mostrado na Figura 5.

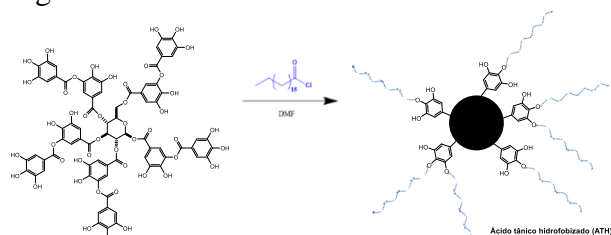


Figura 5: Síntese de preparação do ATH

Síntese do compósito NCC-ATH

A funcionalização de NCC e ATH foi realizada de acordo com a metodologia de Jeon *et al.* (2019), utilizando glutaraldeído como agente de reticulação, conforme mostrado na Figura 6.

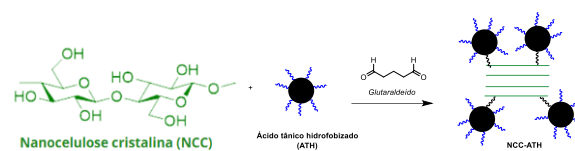


Figura 6: Acoplamento entre NCC e ATH

Preparação das esferas QUI-NCC-ATH

As esferas QUI-NCC-ATH foram preparadas em diferentes proporções de QUI:NCC-ATH (2:1, 1:1, 1:2), com base na metodologia de Laus *et al.* (2010). QUI (3% p/v) e NCC-ATH foram dissolvidos em solução de ácido acético (3%, v/v). A mistura foi gotejada em solução de TPP (5%, p/v) com o auxílio de uma seringa. Em seguida, as esferas formadas foram lavadas com água ultrapura e posteriormente submetidas ao processo de liofilização.

Caracterização dos materiais

Potencial zeta: Os potenciais zeta (mV) do TA e ATH foram analisados para a faixa de pH de 4 a 8 por equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): Os grupos funcionais e a análise de ligações químicas foram realizados por FTIR. O equipamento utilizado foi um FTIR Agilent – Cart 630, através do método de pellet de KBr, em uma varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): A análise da morfologia da superfície das esferas de QUI pura e QUI-NCC-ATH foi realizada no equipamento Tescan (Vega 3 SEM), com alta resolução operado a 20 kV e espaçamento de varredura de 180 nm. Uma pequena quantidade de amostra foi fixada em uma superfície com adesivo de carbono dupla-face.

Aplicação das esferas QUI-NCC-ATH na adsorção de poluentes

Testes de adsorção em lote preliminares foram conduzidos com uma concentração de contaminante 100 mg.L^{-1} para corantes e

surfactantes, e 50 mg.L^{-1} para os fármacos. Os contaminantes testados foram: os corantes BB7, BB26 e BB4; os fármacos CF, DS, PRO e SIL; os surfactantes CCP, BZC e TX-100. O sistema foi agitado por 60 min e as amostras coletadas foram diluídas e analisadas por UV-VIS, a partir da curva padrão previamente determinada. Todos os testes foram realizados em triplicata.

A capacidade de adsorção (Equação 1) e a porcentagem de remoção (Equação 2) foram calculados a partir das equações:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \cdot V_t}{M_m} \quad (1)$$

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_i - C_f) \cdot 100}{C_i} \quad (2)$$

Onde: q_e (mg.g^{-1}) são os valores de capacidade de adsorção; C_i (mg.L^{-1}) são as concentrações iniciais antes da adsorção, C_f (mg.L^{-1}) são as concentrações finais após a adsorção, V_t (L) é o volume total da solução e M_m (g) é a massa de material adsorvente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações

Os potenciais zeta da solução aquosa de ácido tânico e suspensão de ácido tânico hidrofobizado em água em diferentes valores de pH são mostrados na Figura 7.

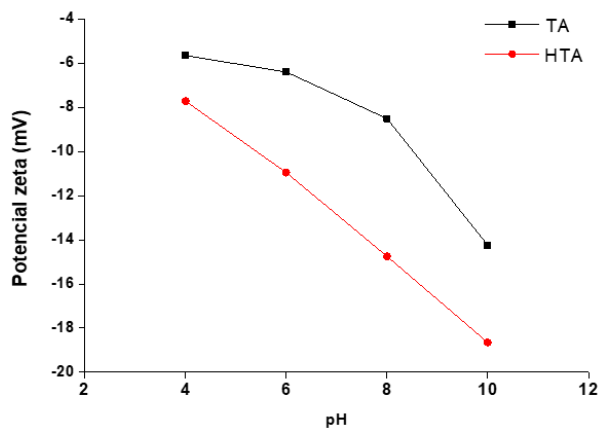


Figura 7: Potenciais zeta de suspensões de TA e ATH vs pH.

Os potenciais zeta do ácido tânico foram menos eletronegativos do que os do ácido tânico hidrofobizado, sugerindo se tratar de um material diferente, indicando o sucesso da

modificação. Os potenciais zeta do ácido tânico hidrofobizado variaram de $-7,7$ a $-18,6$ mV conforme o pH mudou de 4 para 10, indicando a instabilidade da suspensão, uma vez que suspensões com potenciais zeta entre -30 mV são consideradas estáveis (Barba *et al.* 2019). A diminuição do potencial zeta com o aumento do pH era esperada, uma vez que em pH ácido o potencial zeta tende a se tornar mais positivo devido à protonação de hidroxila e carboxila do ácido tânico (Silva *et al.*, 2020). Em pH básico, o potencial zeta tende a se tornar mais negativo devido à desprotonação dos grupos hidroxila pelo OH presente em solução

Análises de FTIR das esferas QUI pura e QUI-NCC-ATH (2:1, 1:1, 1:2 QUI:NCC-ATH) foram realizadas e os resultados são apresentados na Figura 8. Da análise verifica-se que há uma diminuição nas intensidades dos picos característicos do composto NCC-ATH conforme incremento da QUI. A técnica de FTIR é empregada para a análise de elementos da superfície dos materiais (Skoog *et al.*, 2017). Assim, esse resultado era esperado, pois no processo de preparação das esferas ocorre a reticulação do composto quitosana e NCC-ATH por tripolifosfato de sódio, o que reduz a presença de NCC-ATH na superfície do material.

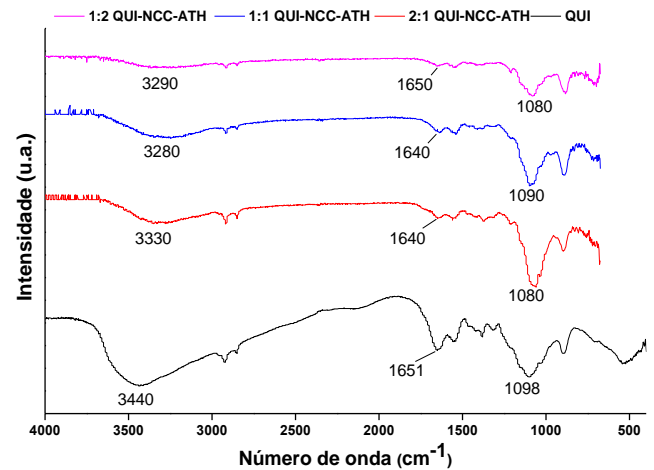


Figura 8: Espectro de FTIR

A partir da análise de MEV, foi possível analisar que a esfera de QUI pura (Figura 9a) não apresenta poros. A esfera de QUI-NCC-ATH 2:1 (Figura 9b), que possui maior teor de QUI, apresenta uma superfície rugosa, com muitas nervuras e ausência de poros na superfície. Já a esfera QUI-NCC-ATH 1:1

(Figura 9c), que possui igual teor de NCC-ATH e QUI, apresenta superfície repleta de poros profundos (Figura 9d). As esferas de QUI-NCC-ATH 1:2, que possuem maior teor de NCC-ATH, possuem superfície recoberta por poros rasos.

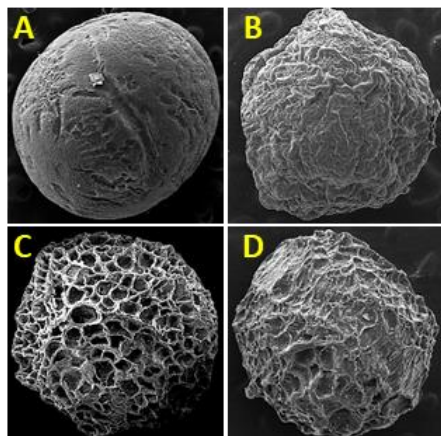


Figura 9: Análise de MEV da esfera de (a) QUI pura, (b) QUI-NCC-ATH 2:1, (c) QUI-NCC-ATH 1:1 e (d) QUI-NCC-ATH 1:2

Testes preliminares de adsorção em batelada

As esferas de QUI pura e as esferas de QUI-NCC-ATH 1:1 já foram empregadas em ensaios preliminares de adsorção (Figura 10). Os testes foram iniciados com essas esferas para se compreender o efeito que a presença do compósito afere no processo de adsorção dos contaminantes pelo material. Ainda, pretende-se prosseguir com os ensaios de adsorção preliminares das esferas com maior teor de QUI e NCC-ATH.

Os resultados obtidos até o momento, indicaram que as esferas QUI-NCC-ATH 1:1 apresentaram maior potencial de adsorção quando comparadas com às esferas de QUI pura para os contaminantes BB7 (392 mg.g^{-1}), BB26 (352 mg.g^{-1}), BB4 (235 mg.g^{-1}) e CCP (388 mg.g^{-1}) (Figura 10a). Para o BZC, nota-se uma diferença irrelevante na capacidade de adsorção do contaminante pelas esferas de QUI (299 mg.g^{-1}) e QUI-NCC-ATH 1:1 (306 mg.g^{-1}) (Figura 10a). Já para o TX-100, a capacidade de adsorção obtida para a esfera de QUI foi superior (313 mg.g^{-1}) (Figura 10a). Para os fármacos, as esferas de QUI-NCC-ATH 1:1 apresentaram potenciais de adsorção de 13, 30, 28 e 84 mg.g^{-1} para CF, DS, PRO e SIL, respectivamente (Figura 10b), valores

superiores em comparação com as esferas de QUI. Com isso, a investigação dos potenciais mecanismos de interações adsorvente/adsorbato serão avaliados em trabalhos futuros.

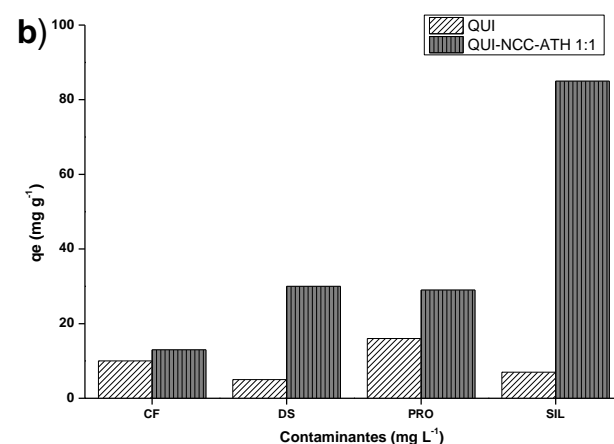
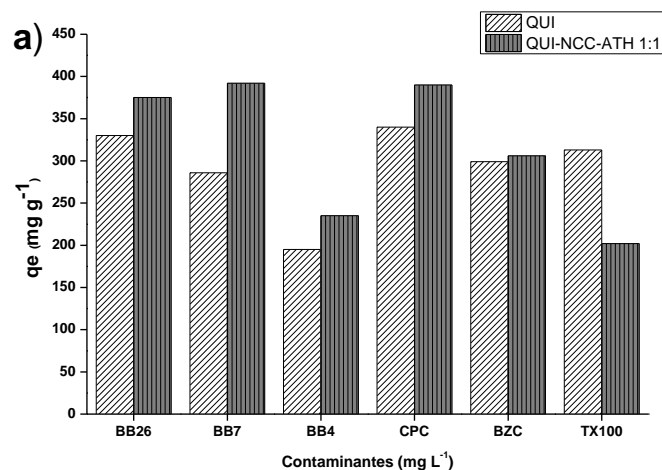


Figura 10. Testes preliminares de adsorção de (a) corantes e surfactantes, (b) fármacos pelas esferas de QUI pura e QUI-NCC-ATH 1:1.

Esses resultados são promissores, uma vez que a presença do compósito NCC-ATH nas esferas aumentou a capacidade de remoção de alguns contaminantes em águas. A remoção desses contaminantes pelas esferas de QUI-NCC-ATH 1:1 sugerem que a presença do compósito NCC-ATH no material facilita interações como π -stacking, eletrostáticas e hidrofóbicas, que desempenham papel importante no processo de adsorção.

A partir do estudo preliminar realizado, serão escolhidos alguns contaminantes para se prosseguir com a otimização do processo de adsorção pelas esferas de QUI-NCC-ATH 1:1 em batelada. A otimização dos sistemas de

adsorção está em andamento em nosso laboratório. A abordagem deste estudo é nova e permite a fácil produção de material adsorvente altamente eficaz e promissor para a remoção de corantes básicos de soluções aquosas.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidos novos adsorventes verdes promissores para a remoção dos corantes azul básico 7, azul básico 26 e marrom básico 4; os surfactantes cloreto cetilpiridínio, cloreto benzalcônio e triton x-100; os fármacos cafeína, diclofenaco de sódio, propranolol e citrato de sildenafil de soluções aquosas. O ácido tânico hidrofobizado (ATH) e o compósito (NCC-ATH) foram sintetizados, e esferas de QUI-NCC-ATH em diferentes proporções de QUI-NCC-ATH foram geradas (2:1, 1:1 e 1:2).

Testes preliminares indicaram que as esferas QUI-NCC-ATH removem diferentes classes de contaminantes emergentes, como corantes, surfactantes e fármacos. As esferas de QUI-NCC-ATH 1:1, devido as suas características morfológicas estudadas até o momento, apresentaram excelente desempenho na adsorção em testes preliminares do medicamento citrato de sildenafil, corante básico azul 7 e o surfactante cloreto de cetilpiridínio, quando comparadas com a esfera de QUI, atingindo capacidades de adsorção de 352, 388 e 84 mg.g⁻¹, respectivamente.

NOMENCLATURA

QUI – Quitosana
 NCC – Nanocelulose cristalina
 TA – Ácido tânico
 ATH – Ácido tânico hidrofobizado
 BB7 – Azul básico 7
 BB26 – Azul básico 26
 BB4 – Marrom básico 4
 CCP – Cloreto de cetilpiridina
 BZC – Cloreto benzalcônio
 TX-100 – Triton X-100
 CF – Cafeína
 DS – Diclofenaco de sódio
 PRO – Propranolol
 SIL – Citrato de sildenafil

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, Código Financeiro – 001) e à Fundação do Estado de São Paulo (FAPESP) (2019/07822-2 e 2019/25228-0) pelo financiamento Apoio, suporte. Dra. Josiane Vendemiatti pelas análises MEV (FT/UNICAMP). Dra. Rosângela Maria Bezerra por permitir o uso do liofilizador (FCA/UNICAMP), o Laboratório Nacional de Biorrenováveis (LNBR/CNPEM) para a análise do potencial zeta.

REFERÊNCIAS

- Afreen, S., F. Bano, N. Ahmad, and T. Fatma. (2017). Screening and optimization of laccase from cyanobacteria with its potential in decolorization of anthraquinonic dye Remazol Brilliant Blue R. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 10:403–410.
- Anirudhan, T. S., and J. R. Deepa. (2017). Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photo catalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 490:343–356.
- Avila, E. S., C. C. N. Melo, T. P. Sampaio, and F. M. Machado. (2016). Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. *Rev. Bras. Eng. e Sustentabilidade* 3:19–24.
- Awad, A. M., S. M. R. Shaikh, R. Jalab, M. H. Gulied, M. S. Nasser, A. Benamor, and S. Adham. (2019). Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 228:115719.
- Barba, A. A., S. Bochicchio, A. Dalmoro, D. Caccavo, S. Cascone, and G. Lamberti. (2019). Polymeric and lipid-based systems for controlled drug release: an engineering point of view. *Nanomater. Drug Deliv. Ther.* 267–304.
- Basheer, A. A. (2018). New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *J. Mol. Liq.* 261:583–593.

- Bezerra, R. D. S., R. C. Leal, M. S. Da Silva, A. I. S. Morais, T. H. C. Marques, J. A. Osajima, A. B. Meneguim, H. da S. Barud, and E. C. Da Silva Filho. (2017). Direct modification of microcrystalline cellulose with ethylenediamine for use as adsorbent for removal amitriptyline drug from environment. *Molecules* 22
- Bhattacharya, R., A. Chatterjee, S. Chatterjee, and N. C. Saha. (2021). Oxidative stress in benthic oligochaete worm, *Tubifex tubifex* induced by sublethal exposure to a cationic surfactant cetylpyridinium chloride and an anionic surfactant sodium dodecyl sulfate. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 240:108906.
- Bigham, A., V. Rahimkhoei, P. Abasian, M. Delfi, J. Naderi, M. Ghomi, F. Dabbagh Moghaddam, T. Waqar, Y. Nuri Ertas, S. Sharifi, N. Rabiee, S. Ersoy, A. Maleki, E. Nazarzadeh Zare, E. Sharifi, E. Jabbari, P. Makvandi, and A. Akbari. (2022). Advances in tannic acid-incorporated biomaterials: Infection treatment, regenerative medicine, cancer therapy, and biosensing. *Chem. Eng. J.* 432:134146.
- Chen, Y., J. Ru, B. Geng, H. Wang, C. Tong, C. Du, S. Wu, and H. Liu. (2017). Charge-functionalized and mechanically durable composite cryogels from Q-NFC and CS for highly selective removal of anionic dyes. *Carbohydr. Polym.*
- Cotoruelo, L. M., M. D. Marqués, J. Rodríguez-Mirasol, J. J. Rodríguez, and T. Cordero. (2009). Lignin-based activated carbons for adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate: Equilibrium and kinetic studies. *J. Colloid Interface Sci.* 332:39–45.
- Crini, G., and P. M. Badot. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*
- Cunha, D. L. da, S. M. C. da Silva, D. M. Bila, J. L. da M. Oliveira, P. de N. Sarcinelli, and A. L. Larentis. (2016). Regulation of the synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. *Cad. Saude Publica* 32:e00056715.
- Garfí, M., E. Cadena, D. Sanchez-Ramos, and I. Ferrer. (2016). Life cycle assessment of drinking water: Comparing conventional water treatment, reverse osmosis and mineral water in glass and plastic bottles. *J. Clean. Prod.* 137:997–1003.
- Jeon, J. G., H. C. Kim, R. R. Palem, J. Kim, and T. J. Kang. (2019). Cross-linking of cellulose nanofiber films with glutaraldehyde for improved mechanical properties. *Mater. Lett.* 250:99–102.
- Jin, L., Q. Sun, Q. Xu, and Y. Xu. (2015). Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using microgel based on nanocellulose and polyvinylamine. *Bioresour. Technol.* 197:348–355.
- Karatay, S. E., N. K. Kılıç, and G. Dönmez. (2015). Removal of Remazol Blue by azoreductase from newly isolated bacteria. *Ecol. Eng.* 84:301–304.
- Kavitha, V. U., and B. Kandasubramanian. (2020). Tannins for wastewater treatment. *SN Appl. Sci.* 2020 26 2:1–21.
- Köse, K., M. Mavlan, and J. P. Youngblood. 2020. Applications and impact of nanocellulose based adsorbents. *Cellulose* 27:2967–2990.
- Laus, R., T. G. Costa, B. Szpoganicz, and V. T. Fávere. (2010). Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 183:233–241.
- Li, J., K. Zuo, W. Wu, Z. Xu, Y. Yi, Y. Jing, H. Dai, and G. Fang. (2018). Shape memory aerogels from nanocellulose and polyethyleneimine as a novel adsorbent for removal of Cu(II) and Pb(II). *Carbohydr. Polym.* 196:376–384.
- Lin, A. Y. C., C. A. Lin, H. H. Tung, and N. S. Chary. (2010). Potential for biodegradation and sorption of acetaminophen, caffeine, propranolol and acebutolol in lab-scale aqueous environments. *J. Hazard. Mater.* 183:242–250.
- Liu, J., X. Dan, G. Lu, J. Shen, D. Wu, and Z. Yan. (2018). Investigation of pharmaceutically active compounds in an urban receiving water: Occurrence, fate and environmental risk assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 154:214–220.

- Miklos, D. B., C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* 139:118–131.
- Mohammed, N., N. Grishkewich, and K. C. Tam. (2018). Cellulose nanomaterials: Promising sustainable nanomaterials for application in water/wastewater treatment processes. *Environ. Sci. Nano* 5:623–658.
- Moradi, O., and G. Sharma. (2021). Emerging novel polymeric adsorbents for removing dyes from wastewater: A comprehensive review and comparison with other adsorbents. *Environ. Res.* 201:111534.
- Polarz, S., M. Kunkel, A. Donner, and M. Schlötter. (2018). Added-Value Surfactants. *Chem. – A Eur. J.* 24:18842–18856.
- Putro, J. N., A. Kurniawan, S. Ismadji, and Y. H. Ju. (2017). Nanocellulose based biosorbents for wastewater treatment: Study of isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 8:134–149.
- Qiao, H., Y. Zhou, F. Yu, E. Wang, Y. Min, Q. Huang, L. Pang, and T. Ma. (2015). Effective removal of cationic dyes using carboxylate-functionalized cellulose nanocrystals. *Chemosphere* 141:297–303.
- Rajasulochana, P., and V. Preethy. (2016). Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water – A comprehensive review. *Resour. Technol.* 2:175–184.
- Santos, L. H. M. L. M., M. Gros, S. Rodriguez-Mozaz, C. Delerue-Matos, A. Pena, D. Barceló, and M. C. B. S. M. Montenegro. (2013). Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci. Total Environ.* 461–462:302–316.
- Selkälä, T., T. Suopajarvi, J. A. Sirviö, T. Luukkonen, G. S. Lorite, S. Kalliola, M. Sillanpää, and H. Liimatainen. (2018). Rapid uptake of pharmaceutical salbutamol from aqueous solutions with anionic cellulose nanofibrils: The importance of pH and colloidal stability in the interaction with ionizable pollutants. *Chem. Eng. J.* 350:378–385.
- Silva, P. M., N. G. Camparotto, T. F. Neves, K. T. G. Lira, V. R. Mastelaro, C. S. F. Picone, and P. Prediger. (2020). Effective removal of basic dye onto sustainable chitosan beads: Batch and fixed-bed column adsorption, beads stability and mechanism. *Sustain. Chem. Pharm.* 18:100348.
- Skoog, D., F. Holler, and S. Crouch. 2017. Principles of instrumental analysis.
- Tshikovhi, A., S. B. Mishra, and A. K. Mishra. (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *Int. J. Biol. Macromol.* 152:616–632.
- Vikrant, K., B. S. Giri, N. Raza, and K. Roy. 2018. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. *Bioresour. Technol.*
- Wan Ngah, W. S., L. C. Teong, and M. A. K. M. Hanafiah. (2011). Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.*