

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E AMBIENTAIS  
ENGENHARIA AMBIENTAL**

**BRUNA ATAÍDE BARROS FONSECA**

**ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM CARVÃO  
ATIVADO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**MEDIANEIRA**

**2017**

**BRUNA ATAÍDE BARROS FONSECA**

**ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM CARVÃO  
ATIVADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental, do Departamento Acadêmico De Ciências Biológicas E Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees

**MEDIANEIRA**

**2017**



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

**ADSORÇÃO DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL EM CARVÃO ATIVADO**  
por

**BRUNA ATAÍDE BARROS FONSECA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 30 de novembro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Ismael Laurindo Costa Junior  
Prof. Orientador

---

Juliana Bortoli Rodrigues Mees  
Prof<sup>a</sup>. Co-orientadora

---

Alice Jacobus de Moraes  
Membro titular

---

Poliana Paula Quitaiski  
Membro titular

Dedico este trabalho aos meus pais por  
todo esforço e amor que dispensaram à  
minha trajetória.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais por todo amor, carinho e toda paciência que dedicaram a mim, por não medirem esforços para que eu pudesse concluir meus estudos.

Aos meus amigos, por confiarem em mim e me apoiarem, mesmo à distância, em todos os momentos da vida.

Ao meu orientador professor Dr. Ismael Laurindo Costa Junior, pelas oportunidades dadas a mim ao longo da graduação e, principalmente, pela orientação, paciência, pelo esforço e pela sabedoria dedicados a este trabalho.

À professora Dra. Juliana Bortoli Rodrigues Mees pela co-orientação, pelos ensinamentos e pelo apoio para realização desse trabalho.

A todos os professores que compartilharam seus conhecimentos ao longo do curso.

À Juliana Fonseca por dispor a colaborar na execução desse trabalho.

Aos amigos da graduação, por toda trajetória que trilhamos juntos, em especial a Jady Rani pela sua amizade e pelo companheirismo e pelo apoio para que alcançássemos o fim dessa jornada.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Quem ama preserva.  
Preservar o meio ambiente,  
é preservar a VIDA.  
(Andrea Taiyoo)

## RESUMO

FONSECA, Bruna A. B. **Adsorção do antibiótico sulfametoxazol em carvão ativado**. 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2017.

A contaminação por diversos poluentes, dentre eles os poluentes emergente, tem motivado o desenvolvimento de tecnologias avançadas no tratamento de esgoto (ETE) e no tratamento para abastecimento de água. Esses poluentes causam a contaminação do meio ambiente e, por não terem seus efeitos ecotoxicológicos comprovados, não são regulamentadas por lei; sendo assim, acabam por não serem monitoradas. Um exemplo de grupo enquadrado nesta categoria são os fármacos, muito utilizados para consumo humano e veterinário. Dentre esses fármacos, o sulfametoxazol é um antibiótico pertencente à família da sulfonamidas, comumente prescrito para fins de tratamento de infecções urinárias, pneumonia, bronquite crônica, meningite meningocócica e toxoplasmose. Dessa forma, esse trabalho teve por objetivo a análise do potencial adsorptivo do carvão ativado na remoção do fármaco sulfametoxazol em solução aquosa. Para isso, otimizaram-se as variáveis pH e a massa de carvão ativado através de delineamento experimental fatorial completo  $2^2$  com pontos centrais para uma sondagem inicial, posteriormente foi ajustado e aplicou-se o delineamento experimental composto central rotacional  $2^2$  (DCCR) com pontos centrais e axiais, então, avaliou-se o seu efeito no processo adsorptivo. A avaliação estatística foi baseada na análise de variância (ANOVA) e o estudo da falta de ajuste. Posteriormente realizou os ensaios de adsorção, avaliando a cinética, isotermas e termodinâmica do processo. A otimização pela função *desirability* indicou que as condições ideais para realização do processo foram de massa igual a 0,023 g de carvão ativado e pH igual a 5,6, prevendo um percentual de remoção de 73,8%. O tempo de contato para que atinja o equilíbrio do processo é de 360 minutos, atingindo uma eficiência de 92,17% removendo  $4,53 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Para as isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados experimentais, indicando eficiências de remoção entre 96 e 98%, atingindo capacidades máximas de adsorção, que foram de 39,67, 54,23 e  $51,91 \text{ mg.g}^{-1}$  para as temperaturas de 25, 35 e  $45^\circ\text{C}$ . Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo de biossorção é espontâneo, favorável e endotérmico. Dessa forma, o carvão ativado demonstrou um desempenho favorável à remoção do sulfametoxazol.

**Palavras-chave:** Poluente emergente. Fármaco. Adsorção.

## ABSTRACT

FONSECA, Bruna A. B. **Adsorption of the antibiotic sulfamethoxazole on activated charcoal**. 2017. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) - Federal Technology University - Paraná. Medianeira, 2017.

Contamination by several pollutants, including emerging pollutants, has led to the development of advanced technologies for sewage treatment and treatment for water supply. These pollutants cause environmental contamination and, as they do not have proven ecotoxicological effects, are not regulated by law; and thus, they are not monitored. An example of a group included in this category are drugs, widely used for human and veterinary use. Among these drugs, sulfamethoxazole is an antibiotic belonging to the sulfonamide family, commonly prescribed for the treatment of urinary infections, pneumonia, chronic bronchitis, meningococcal meningitis and toxoplasmosis. Thus, this work had the objective of analyzing the adsorptive potential of the activated carbon in the removal of the sulfamethoxazole drug in aqueous solution. For this purpose, the pH variables and the activated carbon mass were optimized through a complete  $2^2$  factorial experimental design with central points for an initial survey, later adjusted and the experimental design was applied central rotational compound  $2^2$  with central points and axial, its effect on the adsorptive process was evaluated. The statistical evaluation was based on analysis of variance and the study of the lack of adjustment. Subsequently, the adsorption tests were carried out, evaluating the kinetics, isotherms and thermodynamics of the process. Optimization by the desirability function indicated that the ideal conditions for the process were mass equal to 0.023 g of activated carbon and pH equal to 5.6, with a removal percentage of 73.8%. The contact time to reach the equilibrium of the process is 360 minutes, reaching an efficiency of 92.17% removing  $4.53 \text{ mg.g}^{-1}$ . The experimental data were adapted to the kinetic model of pseudo-first order. For the adsorption isotherms, the Langmuir model best described the experimental data, indicating removal efficiencies between 96 and 98%, reaching maximum adsorption capacities were 39.67, 54.23 and  $51.91 \text{ mg.g}^{-1}$  for temperatures of 25, 35 and  $45^\circ\text{C}$ . The thermodynamic parameters indicated that the biosorption process is spontaneous, favorable and endothermic. Thus, activated carbon showed a favorable performance for sulfamethoxazole removal.

**Keywords:** Emerging pollutant. Drug. Adsorption.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis Rotas de Fármacos no Meio Ambiente .....	14
Figura 2 – Estrutura Química do Sulfametoxazol ( $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ ; MM = 253,279 g.mol <sup>-1</sup> ).....	16
Figura 3 – Equilíbrios Ácido-Base de Sulfas em Solução Aquosa. $SH_2^+$ = forma catiônica, protonada; SH = forma neutra; e $S^-$ = forma aniônica, desprotonada. Valores de $pK_{a,1} = 1,6$ e $pK_{a,2} = 5,7$ .....	16
Figura 4 – Etapas da Cinética de Adsorção .....	21
Figura 5 – Tipos de Isotermas de Adsorção.....	23
Figura 6 – Espectro de Absorção UV-VIS em Solução Aquosa na Concentração de 5 mg.L <sup>-1</sup> de Sulfametoxazol.....	34
Figura 7 – Absorbâncias do Analito em Solução Aquosa no Comprimento de Onda Máximo de 266 nm em Diferentes pH (2, 7 e 12).....	35
Figura 8 – Ponto de Carga Zero para o Carvão Ativado .....	36
Figura 9 – Distribuição dos Resíduos em Torno da Reta Normal de Acordo com o Modelo Quadrático do DCCR 2 <sup>2</sup> Sobre a Remoção de Sulfametoxazol em Carvão Ativado .....	37
Figura 10 – Gráfico de Pareto para os Efeitos das Variáveis pH e Massa sobre a Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado .....	38
Figura 11 – (a) Superfície de Respostas (b) Gráfico de Contornos para os Efeitos das Variáveis pH e Massa de Carvão Ativado de Acordo como Modelo Quadrático do DCCR 2 <sup>2</sup> sobre a Remoção de Sulfametoxazol .....	39
Figura 12 – Superfície de Respostas para Otimização das Variáveis pH e Massa de Carvão Ativado Sobre a Adsorção de Sulfametoxazol.....	40
Figura 13 – Condição Otimizada de pH e Massa de Carvão Ativado para a Adsorção de Sulfametoxazol Preditas pela Função <i>Desirability</i> .....	41
Figura 14 – Dados Cinéticos de Adsorção do Fármaco Sulfametoxazol pelo Adsorvente Carvão Ativado (m = 0,46 g; V = 0,5 L; C <sub>0</sub> = 5 mg.L <sup>-1</sup> ; T = 30°C; pH 5,6; 300 rpm; 600 min) .....	42
Figura 15 – Cinética de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (a) e Pseudo-Segunda Ordem (b) do Sulfametoxazol em Carvão Ativado .....	43
Figura 16 – Dados Experimentais de Equilíbrio do Sulfametoxazol em Carvão Ativado (m = 0,023 g; V = 50 mL; C <sub>0</sub> = 15-55 mg L <sup>-1</sup> ; pH 5,6, 300 rpm; 12 h).....	45
Figura 17 – Ajuste dos Dados Experimentais de Equilíbrio nas Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado nas Temperaturas de 25°C (a), 35°C (b) e 45°C (c) .....	47
Figura 18 – Gráfico de Van't Hoff do Sulfametoxazol em Carvão Ativado .....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações Médias Detectadas em Estudos .....	17
Tabela 2 – Principais Diferenças Entre a Fisissorção e a Quimissorção .....	18
Tabela 3 – Classificação dos Poros de Matérias Adsorventes.....	19
Tabela 4 – Ensaio Empregando Delineamento DCCR 2 <sup>2</sup> .....	30
Tabela 5 – Equações dos Ajustes Lineares de Absorbância ( $A_{\lambda}$ ) em Função da Concentração de Sulfametoxazol (SMX) em Diferentes Valores de pH, para um Comprimento de Onda de 266 nm .....	35
Tabela 6 – Análise de Variância do Ajuste dos Dados Experimentais e Equações Preditas pelo Modelo Quadrático para o Estudo do Efeito do pH e Massa de Carvão Ativado Sobre a Adsorção do Sulfametoxazol .....	37
Tabela 7 – Parâmetros Cinéticos de Adsorção do Sulfametoxazol Usando Carvão Ativado como Adsorvente para Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem .....	43
Tabela 8 – Quantidade Máxima de Sulfametoxazol Adsorvido Experimentalmente pelo Carvão ativado nas Temperaturas de 25, 35 e 45°C nas Diferentes Concentrações Iniciais .....	46
Tabela 9 – Parâmetros dos Modelos Matemáticos das Isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para a Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado.....	48
Tabela 10 – Parâmetros Termodinâmicos da Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado nas Diferentes Temperaturas.....	50

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 OBJETIVOS .....	12
1.1.1 Objetivo Geral .....	12
1.1.2 Objetivos Específicos .....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
2.1 FÁRMACOS COMO POLUENTES EMERGENTES .....	13
2.1.1 Antibióticos .....	14
2.1.1.1 Sulfametoxazol .....	15
2.2 ADSORÇÃO .....	17
2.2.1 Carvão Ativado .....	19
2.3 PONTO DE CARGA ZERO .....	20
2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	21
2.4.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem .....	22
2.4.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem .....	22
2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	23
2.5.1 Isoterma de Langmuir .....	24
2.5.2 Isoterma de Freundlich .....	25
2.5.3 Isoterma de Temkin .....	26
2.5.4 Isoterma de Redlich-Peterson .....	26
2.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	27
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>29</b>
3.1 METODOLOGIA ANALÍTICA .....	29
3.2 ENSAIOS PRELIMINARES .....	29
3.2.1 Determinação do Ponto De Carga Zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	29
3.2.2 Efeito do pH da Solução e Sulfametoxazol e da Massa de Carvão Ativado no Processo Adsorativo .....	30
3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	31
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	32
3.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....	33
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
4.1 AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA .....	34
4.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO .....	36
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	36
4.3.1 Efeito do pH da Solução de Sulfametoxazol e da Massa de Carvão Ativado no Processo Adsorativo .....	36
4.3.2 Cinética de Adsorção .....	42
4.3.3 Isoterma de Adsorção .....	44
4.3.4 Termodinâmica de Adsorção .....	49
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, é perceptível o avanço de tecnologias relacionadas ao tratamento de águas residuárias com a finalidade de atendimento à legislação quanto aos poluentes convencionais. Entretanto, com o aumento da contaminação dos corpos hídricos por diversos compostos de amplo uso nos mais variados segmentos da sociedade e da indústria, mediante a incorporação de substâncias de natureza exógena, torna-se necessário o complemento dos sistemas atuais com processos capazes de remover efetivamente tais compostos.

Dentre esses poluentes, destacam-se os poluentes emergentes que são substâncias sintéticas ou naturais, que contaminam o meio ambiente e não são regulamentadas; sendo assim, acabam por não serem monitoradas. Alguns exemplos de materiais poluentes emergentes são os fármacos, hormônios, nanomateriais, produtos de higiene pessoal, entre outros (CANELA, 2014).

Esses poluentes entram em contato com o meio ambiente através dos processos industriais, agropecuária, dejetos domésticos, descartes direto em rede de esgoto ou até mesmo diretamente nos corpos d'água, podendo ser excretados na sua forma metabolizada ou não metabolizada; com isso, podem ser encontrados nas matrizes ambientais (efluentes industriais, solos, água, sedimentos, emissões gasosas, alimentos e amostras biológicas) (IDE et al., 2013).

As técnicas convencionais aplicadas tanto para tratamento de esgoto (ETE) quanto para abastecimento de água (ETA), não são tão eficientes para remoção desses tipos de poluentes, pois atuam na remoção de apenas uma quantia, fazendo com que uma carga considerável seja descartada no corpo receptor. Sendo assim, reitera-se a necessidade de desenvolvimento de técnicas complementares aos tratamentos existentes.

Em recentes estudos, estão sendo propostas técnicas utilizando processos de adsorção por meio de adsorventes conhecidos como o carvão ativado (CASAS et al., 2006). Segundo Ternes et al., 2002, o carvão ativado, na sua forma granular ou em pó, é uma técnica que, aliada aos tratamentos convencionais, apresenta uma boa prospecção para a eficiência na remoção de fármacos.

Dessa forma, esse estudo propõe a aplicação de adsorção utilizando carvão ativado, mediante a otimização da remoção do fármaco sulfametoxazol em água.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado na remoção do microcontaminante emergente sulfametoxazol em água.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Otimizar as variáveis pH e massa de carvão ativado empregando delineamento experimental composto central rotacional  $2^2$  (DCCR);
- Estudar a cinética de adsorção no carvão ativado mediante ao ajuste dos dados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Realizar o estudo de equilíbrio e termodinâmica para compreensão dos mecanismos de adsorção envolvidos ajustando os dados experimentais aos modelos de isothermas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 FÁRMACOS COMO POLUENTES EMERGENTES

Atualmente, inúmeros compostos orgânicos sintéticos têm sido detectados em matrizes ambientais, como resultado das atividades humanas. Essas substâncias, denominadas poluentes emergentes, são compostos químicos oriundos de uma variedade de produtos comerciais, que podem ser encontrados em matrizes ambientais e biológicas, sendo um risco em potencial à saúde dos ecossistemas. Eles podem ser definidos como contaminantes de preocupação emergente ou que antes não eram considerados no monitoramento ambiental. Fazem parte desse grupo os compostos perfluorado, pesticidas, fármacos, hormônios, desreguladores endócrinos e produtos de higiene pessoal (BERNABEU et al., 2012).

A principal característica deste grupo é que não necessitam persistir nos compartimentos ambientais por longos períodos para causar efeitos negativos. Suas baixas taxas de remoção e transformação nos tratamentos convencionais são compensadas pelas suas contínuas introduções nas matrizes ambientais (pseudo-persistentes), podendo levar a maiores exposições em longo prazo (BARCELÓ, 2003).

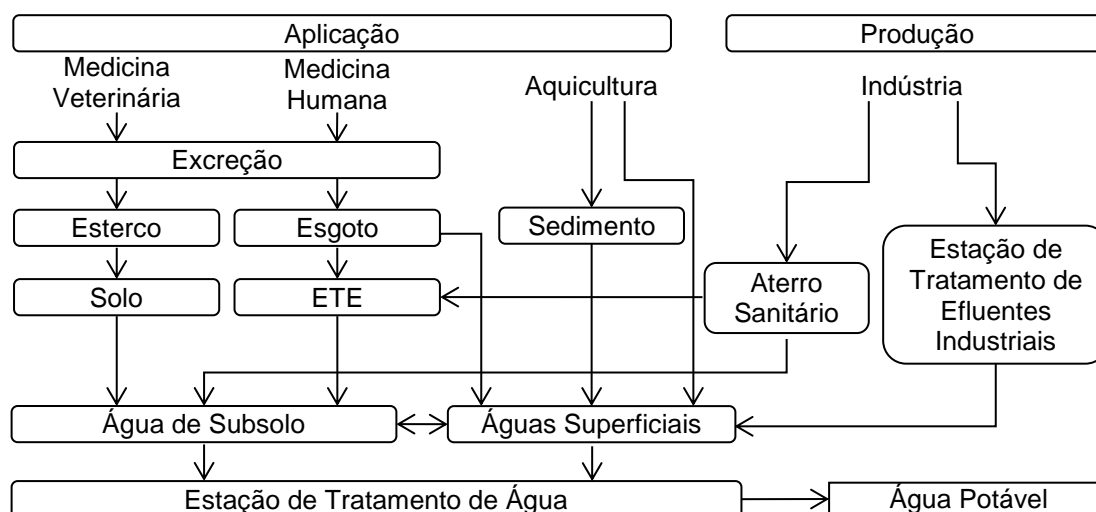
Segundo Lima et al. (2014), os microcontaminantes, ao serem descartados, principalmente nos corpos d'água, "provocam efeitos de genotoxicidade, de perturbação endócrina e de aumento da resistência de bactérias patogênicas". Essas características os enquadram como microcontaminantes emergentes.

Dentre os microcontaminantes emergentes, poluentes encontrados em concentrações na unidade de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$ , os produtos farmacêuticos, nos últimos anos, têm se destacado pela sua constante ocorrência no meio ambiente. Os fármacos são substâncias orgânicas muito utilizadas para consumo humano e uso veterinário e industrial (KÜMMERER, 2009).

Após a administração do fármaco, uma parte dos princípios ativos é absorvida no organismo e a outra parte, não metabolizada, é excretada através de urinas, fezes ou esterco animal que, por fim, são lançadas em estações de tratamento de esgoto, podendo ter como destino final o corpo hídrico (TERNES et al., 2004; BILA; DEZOTTI, 2003). Muitos fármacos são persistentes aos tratamentos convencionais

de água. Cerca de 50% a 90% da dosagem administrada é excretada e permanece inalterada no meio ambiente (MULROY, 2001 apud BILA; DEZOTTI, 2003).

A Figura 1 ilustra as possíveis rotas de contaminação do fármaco no meio ambiente:



**Figura 1 – Possíveis Rotas de Fármacos no Meio Ambiente**  
**Fonte: Bila; Dezotti (2003).**

Independentemente da origem, a presença de fármacos como os antibióticos (sulfametoxazol, trimetoprima, etc.), analgésicos e anti-inflamatórios (diclofenaco, etc.) e hormônios vem sendo constantemente percebida em esgotos e em águas para abastecimento (HERNANDO et al., 2006).

### 2.1.1 Antibióticos

Antibiótico pode ser definido como um agente quimioterápico que inibe o crescimento de microrganismos, tais como bactérias, fungos, protozoários ou até alguns tipos de vírus. Atualmente, os termos quimioterápicos e antibióticos não são sinônimos, pois a expressão “quimioterápico” refere-se a substâncias químicas utilizadas no tratamento de células cancerígenas (KÜMMERER, 2009).

Com o passar dos anos, essa definição foi expandida para incluir produtos sintéticos e semissintéticos. Portanto, o termo “antibiótico” refere-se às substâncias

antibacteriana, antifúngicas, ou antiparasitárias, independentemente de ser origem natural ou sintética (KÜMMERER, 2009).

Recentemente, os antibióticos são substâncias obtidas por síntese química, tais como as sulfonamidas, ou por modificação química de composto de origem natural. Assim, o termo antibiótico pode ser definido como composto produzido por um microrganismo que inibe o crescimento de outro microrganismo (PAIVA, 2013).

Os antibióticos são usados extensivamente na medicina humana e veterinária, bem como na aquicultura com finalidade de prevenir ou tratar infecções microbianas. Segundo Halling-Sørensen (1998), os antibióticos são utilizados no tratamento terapêutico na bovinocultura, promotores de crescimento em avícola, e aditivo de alimentos na criação de suínos.

De acordo com Berger; Petersen; Buening-Pfaue (1986), existem três fatores que podem contribuir para o desenvolvimento e disseminação de microrganismos resistentes: a mutação em genes comuns que estendem o seu espectro de resistência à transferência de genes de resistência entre diversos microrganismos e os processos de seleção natural.

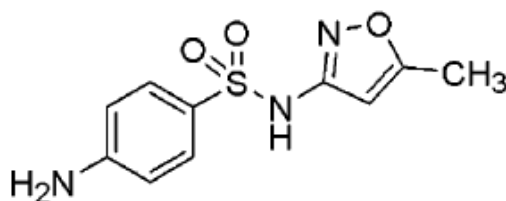
Segundo Sahoo et al. (2010), as bactérias, quando expostas à baixa dose de antibiótico, vão gradualmente se tornando tolerantes a ele. Esse quadro é agravado à medida que os fármacos não são completamente removidos durante os processos convencionais de tratamento (BILA; DEZOTTI, 2003; ALMEIDA; WEBER, 2009).

#### 2.1.1.1 Sulfametoxazol

O uso de antibióticos é difundido mundialmente, sendo utilizado em grandes quantidades. Seu consumo em todo o mundo é estimado em torno de 100.000 a 200.000 toneladas (WISE, 2002).

O sulfametoxazol (4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil)-benzenossulfonamida) (Figura 2) é um antibiótico sintético pertencente à família da sulfonamidas, comumente prescrito para fins de tratamento de infecções urinárias, pneumonia, bronquite crônica, meningite meningocócica e toxoplasmose (PEREIRA et al., 2015). Segundo a ANVISA, o sulfametoxazol é “praticamente insolúvel em água, facilmente solúvel em acetona, ligeiramente solúvel em etanol, pouco solúvel em éter etílico. Dissolve em soluções diluídas de hidróxido de sódio”.



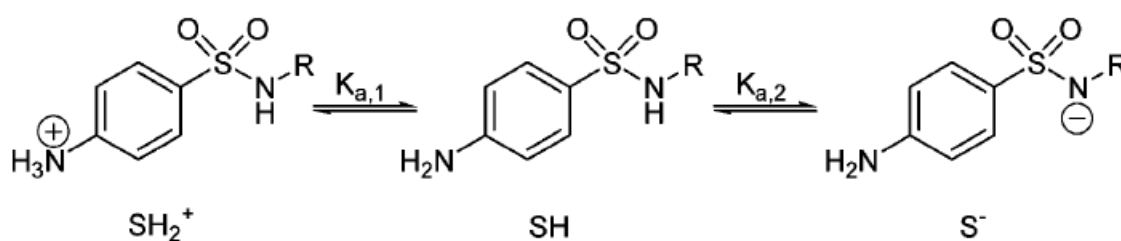


**Figura 2 – Estrutura Química do Sulfametoxazol**  
( $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ ;  $MM = 253,279 \text{ g.mol}^{-1}$ )  
Fonte: Boreen; Arnold; McNeill (2004).

O sulfametoxazol é considerado um microcontaminante emergente, pois na saúde humana e no ecossistema pode causar efeito adverso (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009). Segundo Richard et al. (2014), a exposição contínua ao sulfametoxazol, pela ingestão de águas contaminadas, influencia no aumento da resistência bacteriana e no desenvolvimento de câncer.

O sulfametoxazol, como os outros fármacos, considerados microcontaminantes emergentes, não é totalmente metabolizado no organismo e parte é excretada em fezes e urinas, podendo ser na sua forma original ou na forma de metabólitos primários e secundários (SILVA, 2012). IQUEGO (2009) afirma que são eliminados na urina cerca de 10 a 30% da concentração inicial de sulfametoxazol.

As formas mais estáveis são o ânion sulfametoxazol em meio básico e a forma protonada em meio ácido. Suas respectivas estruturas são apresentadas na Figura 3 (BOREEN; ARNOLD; McNEILL, 2004).



**Figura 3 – Equilíbrios Ácido-Base de Sulfas em Solução Aquosa.  $SH_2^+$  = forma catiônica, protonada;  $SH$  = forma neutra; e  $S^-$  = forma aniônica, desprotonada. Valores de  $pK_{a,1} = 1,6$  e  $pK_{a,2} = 5,7$**   
Fonte: Boreen; Arnold; McNeill (2004).

Alguns estudos pelo mundo vêm comprovando a presença de sulfametoxazol em meio aquático. A Tabela 1 traz concentrações médias detectadas em alguns países:

**Tabela 1 – Concentrações Médias Detectadas em Estudos**

Concentração ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Matriz
0,080	Efluente de ETE/França
0,090	Efluente de ETE/Grécia
0,010	Efluente de ETE/Itália
0,020	Efluente de ETE/Suécia
0,049	Efluente de ETE/Canadá
0,25	Efluente de ETE/Espanha
0,40	Efluente de ETE/Alemanha
0,41	Água subterrânea /Alemanha
0,05	Água superficial/EUA

Fonte: Melo et al. (2009).

Outro estudo realizado em Israel detectou uma concentração de sulfametoxazol em lençol freático de  $37 \text{ ng.L}^{-1}$ , analisando dois poços de monitoramento com 28 m de profundidade, e  $20 \text{ ng.L}^{-1}$  em um poço de bombeamento com 109 m de profundidade (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009).

No Rio Atibaia, no estado de São Paulo, foi realizado um estudo de determinação da concentração de alguns antibióticos, dentre eles o sulfametoxazol. Em alguns pontos, selecionados, dentro da região de Campinas, foram encontradas concentrações que variaram entre  $1,1$  a  $106 \text{ ng.L}^{-1}$  (LOCATELLI et al., 2011).

## 2.2 ADSORÇÃO

No Brasil, o tratamento convencional de água de abastecimento envolve etapas de clarificação (coagulação, floculação e decantação), filtração e desinfecção (LIMA, 2014). Esse sistema funciona para atingir os padrões instituídos pela Portaria 2914 do Ministério da Saúde de 12 de dezembro de 2011 que “dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”.

A aplicação do tratamento convencional não garante uma eficiência relevante

na remoção de microcontaminantes emergentes. Com isso, torna-se necessária a aplicação de técnicas complementares avançadas para o tratamento da água, sendo sugerido, em alguns estudos, o uso da adsorção utilizando o carvão ativado para remoção de fármacos (TAMBOSI, 2008).

A adsorção é um processo físico que ocorre através da transferência de moléculas de um gás ou líquido para uma superfície sólida, que fica retida devido às interações com os constituintes do sólido (FOUST et al., 2012). Dá-se o nome de adsorvato às substâncias que se aderem ao sólido; ao material sólido denomina-se adsorvente, e, ao meio onde estão inseridos o adsorvato e o adsorvente, solução. As interações entre o adsorvato e adsorvente podem ocorrer de forma física (fisissorção) ou química (quimissorção) (SOUSA, 2015).

A fisissorção ocorre pela retenção do adsorvato na superfície do adsorvente através de interações relativamente fracas do tipo forças de Van der Waalls, quando as forças intermoleculares de atração das moléculas do adsorvato e adsorvente são maiores que as forças do próprio adsorvato. As ligações químicas do adsorvato não sofrem alterações, fazendo com que o processo seja reversível através da dessorção (NASCIMENTO et al., 2014).

A quimissorção ocorre através do compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvente e da superfície do adsorvato, resultando numa ligação química forte e fazendo com que o processo seja irreversível (NASCIMENTO et al., 2014). Na Tabela 2 são listadas as principais diferenças entre a adsorção por fisissorção e por quimissorção.

**Tabela 2 – Principais Diferenças Entre a Fisissorção e a Quimissorção**

<b>Fisissorção</b>	<b>Quimissorção</b>
Forças de Van der Waals.	Forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Pode haver transferência de elétrons.
Energia de adsorção de 2 - 6 kcal.mol <sup>-1</sup> .	Calor de adsorção de 10 - 200 kcal.mol <sup>-1</sup> .
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e temperatura acima a da adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas (precisa de ionização para liberação de calor).
Lenta ou rápida.	Lenta.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

**Fonte: Teixeira; Coutinho; Gomes (2001).**

O processo de adsorção pode ser influenciado pela área superficial, as propriedades do adsorvente (tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material) e do adsorvato (polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade), a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.2.1 Carvão Ativado

Para a adsorção são utilizados materiais com característica porosa como adsorvente. Alguns dos adsorventes mais utilizados são a sílica gel, o carvão ativado, a alumina, as zeólitas sintéticas e diversas argilas, destacando-se o carvão ativado pelas suas características que favorecem a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos (PEREIRA, 2010; OLIVEIRA, 2002).

O carvão ativado, caracterizado pela sua estrutura em poros, é composto por materiais carbonosos que apresentam uma forma microcristalina, diferente da grafítica, que sofreu processamento para aumentar a porosidade interna e conseqüentemente sua área de contato. Quando o carvão é ativado, ele apresenta uma porosidade similar a uma rede de túneis que se dividem em canais menores. Assim sua porosidade pode ser caracterizada como micro, meso e macroporosidade, sabendo que todos os carvões ativados possuem os três tipos de poros, variando a proporção de acordo com o precursor e o processo de fabricação (CLAUDINO, 2003).

Segundo a IUPAC (1985), os poros dos materiais adsorventes são classificados de acordo com seus diâmetros, conforme descrito na Tabela 3:

**Tabela 3 – Classificação dos Poros de Matérias Adsorventes**

<b>Diâmetro</b>	<b>Classificação</b>
> 50 nm (500 Å)	macro poros
2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å)	meso esporos
< 2 nm (20 Å)	micro poros

**Fonte: IUPAC (1985).**

O carvão ativado pode ser fabricado de duas formas: em pó (CAP) ou granulado (CAG). A principal diferença entre elas é o tamanho. O CAG possui grânulos que variam entre 0,6 a 0,4 mm, sendo resistente à abrasão e relativamente denso, aplicados a colunas de leito fixo ou em filtros. Em contrapartida, o CAP possui grânulos na faixa de 0,044 mm, permitindo uma velocidade mais rápida na adsorção, pois possui uma maior superfície de contato, porém necessita de uma unidade de remoção pós-tratamento (BANSAL; GOYAL, 2005; DELGADO et al., 2012 apud TONUCCI, 2014).

### 2.3 PONTO DE CARGA ZERO

O pH da solução influencia na remoção do adsorvato pelo processo de adsorção, pois determina o grau de distribuição das espécies químicas, influenciando nas interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. O tipo de adsorvente é o que determina a intensidade do efeito, pois sua carga varia de acordo com a sua composição, podendo ter a presença de grupos ácidos ou básicos (NASCIMENTO et al., 2014).

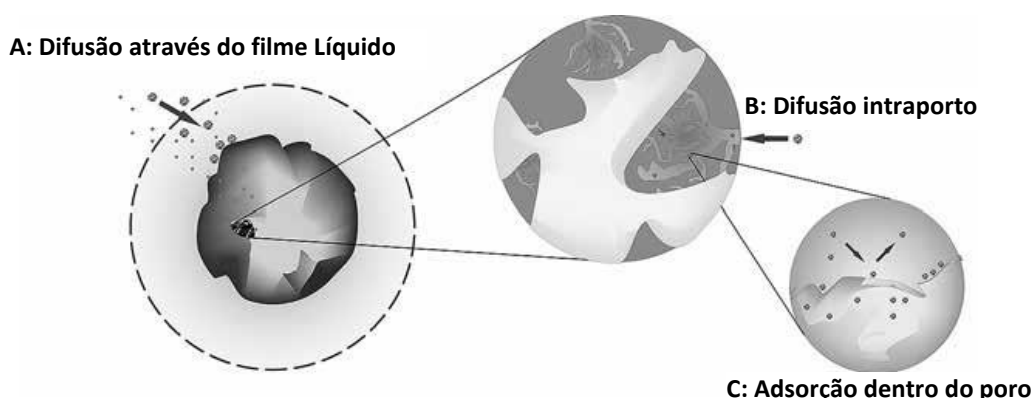
O Ponto de Carga Zero ( $pH_{PCZ}$ ) é um índice para determinar se o pH da superfície do adsorvente é positivo ou negativo em relação à adsorção, sendo determinado quando a superfície apresenta o número de cargas positivas igual ao número de cargas negativas, ou seja, é o valor no qual a carga superficial do adsorvente é zero (DEOLIN et al., 2013; TONUCCI, 2014). Quando o pH da solução se encontra em valores menores que o do  $pH_{PCZ}$ , pode-se determinar que a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto que, em valores maiores, as cargas são negativas, favorecendo a adsorção de cátions (NASCIMENTO et al., 2014).

Esta variável é importante na adsorção por carvão ativado para determinar as cargas do adsorvato e adsorvente. Quando as cargas entre adsorvente e adsorvato apresentam-se opostas, ocorrerá uma interação forte entre elas, favorecendo a reação. Caso as cargas estejam iguais, o processo é desfavorecido, ocorrendo uma repulsão eletrostática (SILVA, 2012).

## 2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção consiste na taxa de remoção do adsorvato do soluto em função do tempo, que varia de acordo com parâmetros físicos e químicos do adsorvente (natureza e estrutura dos poros), do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade e etc.) e da solução (pH, temperatura e concentração) (OLIVEIRA, 2013).

O princípio da cinética de adsorção pode ser conduzido por processos distintos como: transferência de massa externa, em que ocorre a transferência de moléculas da solução para a superfície externa do adsorvente; difusão no poro, em que ocorre a difusão de moléculas da solução para o interior dos poros; e difusão na superfície, em que ocorre a difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro. A Figura 4 demonstra as etapas que ocorrem na cinética de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).



**Figura 4 – Etapas da Cinética de Adsorção**  
Fonte: Nascimento et al. (2014).

O estudo cinético é importante para determinar o tipo de mecanismo a ser utilizado no processo de adsorção, além de auxiliar na definição das condições ótimas para aplicações (ANDIA, 2009).

Existem vários modelos cinéticos que descrevem, através de equações matemáticas, o perfil de adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Os modelos cinéticos mais utilizados são o de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem (YENER et al., 2006).

#### 2.4.1 Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A equação cinética de pseudo-primeira ordem, proposta por Lagergren, utilizada em processo de adsorção, descreve sistemas líquido-sólido, baseado na capacidade adsorptiva do sólido. A sua forma linear é representada pela Equação 1 (HO, 2006).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} \cdot t \quad (1)$$

Na equação anterior,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo  $t$ ,  $t$  (min) é o tempo de equilíbrio e  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem.

#### 2.4.2 Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

A equação cinética de pseudo-segunda ordem, baseada na adsorção de equilíbrio da fase sólida, determina o desempenho do processo adsorptivo em toda a faixa de tempo de contato. A sua forma linear é representada pela Equação 2 (HO; McKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2)$$

Na equação anterior,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato removido no instante  $t$  e  $K_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem.

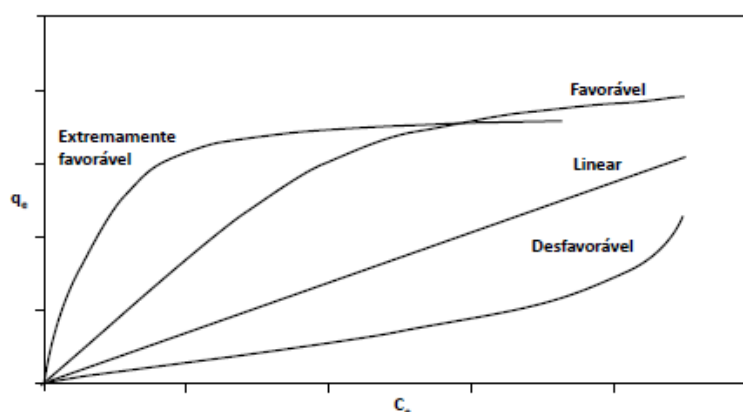
## 2.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A quantidade de substância que é acumulada ou retirada da superfície de um adsorvente no processo de adsorção é uma propriedade importante (SILVA, 2012).

Define-se isoterma de adsorção o estado de equilíbrio alcançado, no processo de adsorção, entre o adsorvente e o adsorvato. Esse estado é atingido quando as moléculas ou íons do adsorvato são transferidos para o adsorvente até que se atinja o limite de adsorção, determinado pela concentração constante do adsorvato. A isoterma de adsorção é utilizada para determinar a capacidade de adsorção do adsorvente, além da natureza do adsorvente (sítios ativos e distribuição de poros) e natureza do adsorvato (dipolos, forma e tamanho molecular) (MASEL, 1996 apud ANDIA, 2009; NASCIMENTO et al., 2014).

As relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida ( $q_e$ ) em equilíbrio com o adsorvente que restou na solução ( $C_e$ ) em temperatura constante (ANDIA, 2009).

Para fins de avaliação da dinâmica da adsorção, as isotermas de adsorção podem ser classificadas como extremamente favoráveis, irreversíveis, favoráveis, lineares ou desfavoráveis, conforme a Figura 5 (McCABE et al., 2005).



**Figura 5 – Tipos de Isotermas de Adsorção**  
Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2005).

Quando a isoterma se apresenta na forma linear, isso indica que a quantidade de massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à



concentração do adsorvato no estado de equilíbrio. A isoterma favorável indica que a quantidade de massa adsorvida por unidade de adsorvente é elevada para uma baixa concentração de adsorvato no estado de equilíbrio. A isoterma irreversível e a desfavorável indica que a quantidade de massa adsorvida por unidade de adsorvente não é influenciada pela concentração de adsorvato no estado de equilíbrio e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma concentração de adsorvato no estado de equilíbrio (MOREIRA, 2008; McCABE et al., 2005).

Um método simples para se determinar uma isoterma de adsorção consiste na adição de uma massa de adsorvente a uma quantidade de volume de diferentes concentrações iniciais conhecidas até que atinjam o equilíbrio. Após o equilíbrio determina-se a concentração final e a capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

Para descrever os dados obtidos da condição de equilíbrio da adsorção, foram propostos vários modelos, dentre eles o de Langmuir, Freundlich, Sips, Emmett e Brunauer, sendo os dois primeiros os mais empregados, pois determinam a máxima capacidade de adsorção do material (modelo de Langmuir) e a capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

### 2.5.1 Isoterma de Langmuir

A equação de Langmuir é a mais simples e mais utilizada para representar os estudos de adsorção. Baseia-se no conceito de que a adsorção acontece em monocamadas, ou seja, a ligação dos finitos sítios ativos ocorre homogeneamente na superfície do adsorvente, sendo que todas as espécies interagem com apenas um tipo de sítio, não alternando os sítios e não interagindo entre si (OLIVEIRA, 2013).

A representação matemática deste modelo é dada pela Equação 3 (LANGMUIR, 1916 apud NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Na equação anterior,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente,  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a constante da isoterma de Langmuir,  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução em equilíbrio e  $q_{max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a constante que representa a monocamada depositada por g de adsorvente.

Outro parâmetro do modelo de Langmuir a ser considerado é o fator de separação ou fator de equilíbrio ( $R_L$ ). Esse parâmetro determina o comportamento da isoterma de adsorção sendo desfavorável ( $R_L > 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ). O fator  $R_L$  pode ser calculado a partir da Equação 4 (EL-SADAAWY; ABDELWAHAB, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

Na equação anterior,  $C_0$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração inicial de maior valor e  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a constante de adsorção de Langmuir.

### 2.5.2 Isoterma de Freundlich

Freundlich foi um dos primeiros a criar uma equação que se relaciona a quantidade de material adsorvido no adsorvente com a concentração de adsorvato de forma empírica (CIOLA, 1981; McKAY, 1996).

A isoterma de Freundlich baseia-se no conceito de adsorção em multicamadas e se aplica em sistemas heterogêneos, devido ao decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato, com distribuição exponencial, caracterizando os vários tipos de sítios ativos (FEBRIANTO, 2009).

O modelo matemático da isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 5 (MÓDENES et al., 2011).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Na equação anterior,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente,  $K_F$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a constante relacionada à capacidade de

adsorção,  $n$  é a constante relacionada à intensidade de adsorção e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do soluto na solução em equilíbrio.

A isoterma de Freundlich não tem a capacidade de prever a saturação dos sítios, o que a limita a ser utilizada apenas nas concentrações em que seus parâmetros foram ajustados (OLIVEIRA, 2013).

### 2.5.3 Isoterma de Temkin

A equação para a isoterma de Temkin leva em consideração dois parâmetros; as interações entre adsorvente, em que as concentrações extremamente altas ou extremamente elevadas são desconsideradas, assumindo que o calor de adsorção das moléculas que cobrem o adsorvente decresce linearmente à medida que aumenta a cobertura da sua superfície; e a caracterização da adsorção pela distribuição uniforme de energias de ligação. O modelo matemático da isoterma de Temkin é descrito pela Equação 6 (EL-SADAAWY; ABDELWAHAB, 2014).

$$q_e = B \cdot \ln(K_T C_e) \quad (6)$$

Na equação anterior,  $B$  ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) é a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios e  $K_T$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de ligação.

### 2.5.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson pode ser usada para processos de adsorção em ampla faixa de concentrações, tanto para sistemas homogêneos quanto heterogêneos (NASCIMENTO et al., 2014). Características dos modelos de Langmuir e Freundlich são reunidas nessa isoterma. Quando  $\beta$  tende a 1, em baixas concentrações, aproxima-se da isoterma de Langmuir e quando em altas concentrações se aproxima com  $\beta$  tendendo a 0, aproxima-se a de Freundlich (FOO; HAMEED, 2010). O modelo matemático da isoterma de Redlich-Peterson é descrito pela Equação 7 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^\beta} \quad (7)$$

Na equação anterior,  $K_R$  (L.mg<sup>-1</sup>) e  $a_R$  (L.mg<sup>-1</sup>) são constantes de Redlich-Peterson e  $\beta$  é o expoente do modelo de Redlich-Peterson.

## 2.6 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

O estudo dos parâmetros termodinâmicos, de forma estimada, auxilia na caracterização do processo de adsorção, permitindo determinar se o processo é espontâneo, se é conduzido por contribuições entálpica ou entrópica e a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de fornecer informações quanto à heterogeneidade da superfície do adsorvente. Os parâmetros termodinâmicos mais utilizados são: variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ). A variação da energia livre de Gibbs, que engloba os outros parâmetros, para processo de adsorção é obtida pela Equação 8 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (8)$$

Na equação anterior,  $K_d$  é a constante de equilíbrio do processo de adsorção em temperaturas determinadas,  $R$  (8,314 x 10<sup>-3</sup> kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) é a constante universal dos gases e  $T$  (K) é a temperatura da solução.

Para calcular a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ), é utilizada a equação de Van't Hoff, representada pela Equação 9, a partir da determinação da inclinação e do coeficiente linear, respectivamente, da reta da relação  $\ln K_d$  versus  $1/T$  (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (9)$$

Quando  $\Delta H^\circ$  apresentar valor positivo, sugere-se que o processo é endotérmico, ou seja, com absorção de energia. Já quando  $\Delta H^\circ$  apresentar valor

negativo, sugere-se um processo exotérmico, ou seja, com liberação de energia. Quando apresentar valor negativo para  $\Delta G^\circ$  combinado de valor positivo para  $\Delta S^\circ$ , sugere-se que o processo de adsorção ocorre de forma espontânea, termodinamicamente favorável e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos de  $\Delta S^\circ$  sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 METODOLOGIA ANALÍTICA

Os ensaios foram realizados com soluções sintéticas reconstituídas a partir do fármaco sulfametoxazol, na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich) com pureza de 98%. A solução estoque utilizada foi preparada em concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , obtida pela dissolução de sulfametoxazol em metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Com a solução estoque foram preparadas as demais soluções com diferentes concentrações.

A curva de calibração foi construída através das leituras de absorvância de soluções com concentrações conhecidas ( $0,5$  a  $24 \text{ mg.L}^{-1}$ ), utilizando o Espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS de varredura com feixe duplo, marca *PerkinElmer*, modelo Lambda 45. Com os valores de absorvância obtidos foi plotado o gráfico de concentração em função da absorvância e com a equação da reta foi possível quantificar a concentração final das soluções após a adsorção.

#### 3.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Os testes preliminares foram realizados a fim de determinar as condições ótimas para realização das análises, consistindo na determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do carvão ativado granular (Dinâmica) e no efeito do pH da solução e da massa de carvão na sorção do sulfametoxazol. Os demais parâmetros utilizados nos experimentos, como temperatura, velocidade, tempo de contato e a granulometria foram selecionados com base em estudos existentes.

##### 3.2.1 Determinação do Ponto De Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O valor de pH utilizado foi determinado por meio da análise do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do carvão ativado, a fim de definir a faixa de pH mais favorável para o processo de adsorção. Para isso adicionou-se  $0,012 \text{ g}$  do carvão ativado em  $25 \text{ mL}$  de solução  $\text{NaCl}$   $0,1\text{M}$  (Vetec), sob diferentes condições de pH ( $2, 4, 6, 8, 10,$

12), ajustando-os com solução de Ácido Clorídrico (HCl, Vetec) a 0,1M, para os valores na faixa ácida, e Hidróxido de Sódio (NaOH, Biotec) a 0,1M para valores de pH básico, utilizado o pHmetro Hanna modelo pH 21.

Para que houvesse o equilíbrio, as soluções foram levadas à agitação por 24 h em incubadora *shaker* modelo LAC – 2000 da marca Lactea, a 30°C e 300 rpm. Depois disso, as amostras foram filtradas em membranas de Nylon 0,22 µm. A leitura do pH final foi realizada e os valores de pH finais foram plotados em função dos valores de pH inicial. A intersecção da curva com a reta  $y = x$  indicará o ponto de carga zero (ČEROVIČET et al., 2007).

### 3.2.2 Efeito do pH da Solução e Sulfametoxazol e da Massa de Carvão Ativado no Processo Adsorativo

Com objetivo de determinar os parâmetros de massa do carvão ativado e o pH da solução em que a adsorção fosse eficiente, foi realizado um delineamento experimental fatorial completo  $2^2$  com pontos centrais como planejamento inicial. Uma segunda otimização foi ajustada a fim de determinar uma melhor condição das variáveis em que atinja uma maior resposta do sistema. Para isso, aplicou-se o delineamento experimental composto central rotacional  $2^2$  (DCCR), com pontos centrais e axiais. As condições de pH da solução de sulfametoxazol e massa de carvão ativado e os níveis estudados pelo DCCR estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Ensaios Empregando Delineamento DCCR  $2^2$

ENSAIOS	NÍVEIS		FATORES	
	pH	Massa de adsorvente	pH	Massa de adsorvente (g)
1	-1	-1	4,5	0,005
2	-1	1	4,5	0,02
3	1	-1	8,5	0,005
4	1	1	8,5	0,02
5	-1,41	0	3,7	0,012
6	+1,41	0	9,3	0,012
7	0	-1,41	6,5	0,0021
8	0	+1,41	6,5	0,023
9	0	0	6,5	0,012
10	0	0	6,5	0,012
11	0	0	6,5	0,012

Fonte: Autoria Própria (2017).

Para isso, foram utilizados 25 mL de uma alíquota, a partir de uma solução estoque de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , preparada em concentração de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , obtida pela dissolução de sulfametoxazol em água ultrapura, adicionada a massa de carvão ativado, os valores pH utilizados foram determinados em função dos valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , conforme Tabela 4. A solução foi submetida à agitação em 300 rpm por 2 horas em uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Após a condução dos testes, as amostras foram filtradas em membranas de Nylon  $0,22 \mu\text{m}$  e realizadas as leituras de absorbância a fim de determinar as concentrações finais de sulfametoxazol.

O programa computacional *Statistica 10.0* foi utilizado para ajuste dos dados experimentais aos modelos linear e quadrático, assim como a obtenção de curvas de níveis e a otimização. A avaliação estatística foi baseada na ANOVA de regressão e no estudo da falta de ajuste. A ferramenta utilizada pelo programa para otimizar as variáveis de resposta – nesse caso, a recuperação dos analitos – foi a função *desirability*. Esta consiste em converter primeiro cada resposta  $y_i$  em uma função individual *desirability*  $d_i$ , que varia de 0,0 a 1,0. Nessa função, quanto mais próximo de 1,0, melhor o ajuste. Assim, as variáveis independentes são escolhidas de modo a maximizar a *desirability* global, definida como a média geométrica de todas as funções individuais  $d_i$ . (DERRINGER; SUICH, 1980; CALADO; MONTGOMERY, 2003; CANDIOTI et al., 2014).

A função *desirability* é classificada como um método multicritério que permite analisar um grupo de respostas, de forma simultânea, o que possibilita encontrar o conjunto de condições mais próximo ideal para os requisitos do estudo em questão. Valores de  $0,8 \leq d_i < 1,0$  indicam uma resposta estatisticamente favorável (VAN GISEGHEM et al., 2004).

### 3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No estudo da cinética de adsorção, realizado em duplicata, foram utilizadas soluções de sulfametoxazol, com concentração de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , nas condições ótimas de massa de carvão ativado e pH obtidas nos testes do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  e no delineamento experimental. Para a condução dos ensaios foram adicionados 0,46 g de carvão ativado em 500 mL da solução. As amostras foram submetidas à agitação orbital constante por 10 h a 300 rpm em uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$ .



Alíquotas da amostra foram coletadas em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540 e 600 min. As soluções foram filtradas em membranas de Nylon 0,22  $\mu\text{m}$  e as leituras realizadas em espectrofotômetro. Por fim, a curva cinética foi construída para a determinação do tempo de equilíbrio.

A partir dos valores obtidos para a concentração no equilíbrio, calculou-se a quantidade de sulfametoxazol adsorvido através da Equação 10 e a porcentagem de remoção pela Equação 11.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (10)$$

$$\% \text{rem} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (11)$$

Na equação anterior,  $Q_{eq}$  é a quantidade de sulfametoxazol adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente (g),  $C_0$  é a concentração inicial do sulfametoxazol na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  é concentração de sulfametoxazol na solução em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $V$  é o volume da solução (L).

Ainda, para o ajuste dos dados da cinética, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem já descritos nos itens 2.4.1 e 2.4.2.

### 3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A determinação das isotermas de adsorção foi realizada em batelada com testes em triplicata, nas condições ótimas de pH e massa de carvão obtidas. Para a condução dos ensaios, foram adicionadas quantidades de carvão em 25 mL de solução de sulfametoxazol com diferentes concentrações iniciais, sendo elas: 0,5; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0  $\text{mg.L}^{-1}$ .

As amostras foram mantidas sob agitação constante a 300 rpm e nas temperaturas de 25, 40 e 55°C, por um período de 12 horas. Posteriormente, as soluções foram filtradas em membranas de Nylon 0,22  $\mu\text{m}$  e as leituras feitas em espectrofotômetro. Os dados de equilíbrio obtidos foram ajustados aos modelos

matemáticos das isotermas de Langmuir e Freundlich, empregando o método de ajuste não linear pelo programa *Microcal Origin 8.0*.

### 3.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

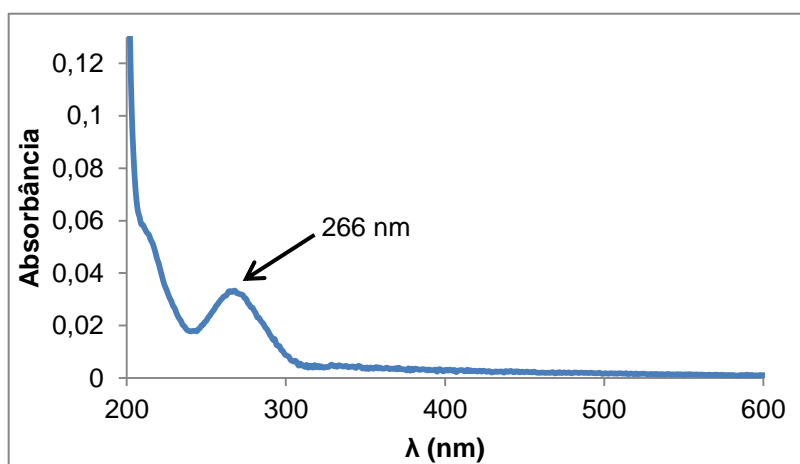
Para fins de verificação do efeito da temperatura no processo de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado, os parâmetros termodinâmicos: variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção para diferentes temperaturas (25, 35 e 45°C), utilizando as Equações 8 e 9.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

Através da análise do espectro de absorção molecular pela faixa de 200 a 800 nm, foi possível identificar o comprimento de onda máxima para o fármaco sulfametoxazol.

O espectro de absorção UV-VIS em solução aquosa de sulfametoxazol na concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> mostra que a principal banda se encontra na faixa de 266 nm (Figura 6).



**Figura 6 – Espectro de Absorção UV-VIS em Solução Aquosa na Concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> de Sulfametoxazol**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

A interação do analito com a radiação UV também foi avaliada pelo cálculo do coeficiente de absorção molar (Tabela 5) pela Lei de Beer-Lambert (Equação 12), utilizando curvas com variação de pH (2, 7 e 12) e concentração (mol.L<sup>-1</sup>) (Figura 7).

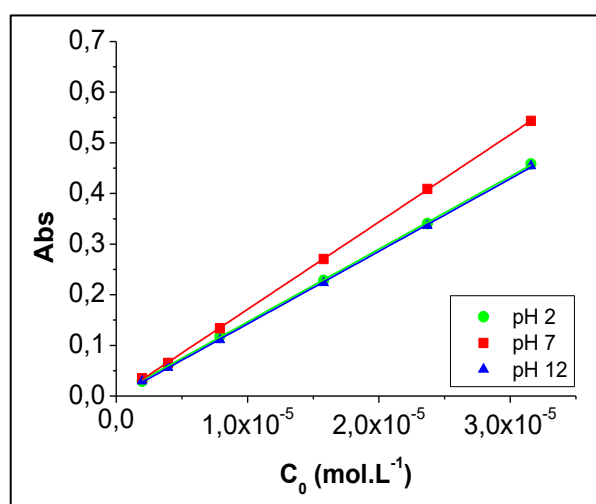
$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad (12)$$

Na equação anterior,  $A_\lambda$  corresponde à absorvância em um comprimento de onda  $\lambda$ ,  $\epsilon_\lambda$  é a absorvância molar ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $b$  é o caminho óptico (cm) e  $c$  a concentração ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**Tabela 5 – Equações dos Ajustes Lineares de Absorvância ( $A_\lambda$ ) em Função da Concentração de Sulfametoxazol (SMX) em Diferentes Valores de pH, para um Comprimento de Onda de 266 nm**

pH	Equação	$R^2$
2	$A = 14361 [\text{SMX}] + 0,0027$	0,9999
7	$A = 17252 [\text{SMX}] + 0,0014$	0,9999
12	$A = 14333 [\text{SMX}] + 0,0010$	0,9998

Fonte: Autoria Própria (2017).



**Figura 7 – Absorvâncias do Analito em Solução Aquosa no Comprimento de Onda Máximo de 266 nm em Diferentes pH (2, 7 e 12)**

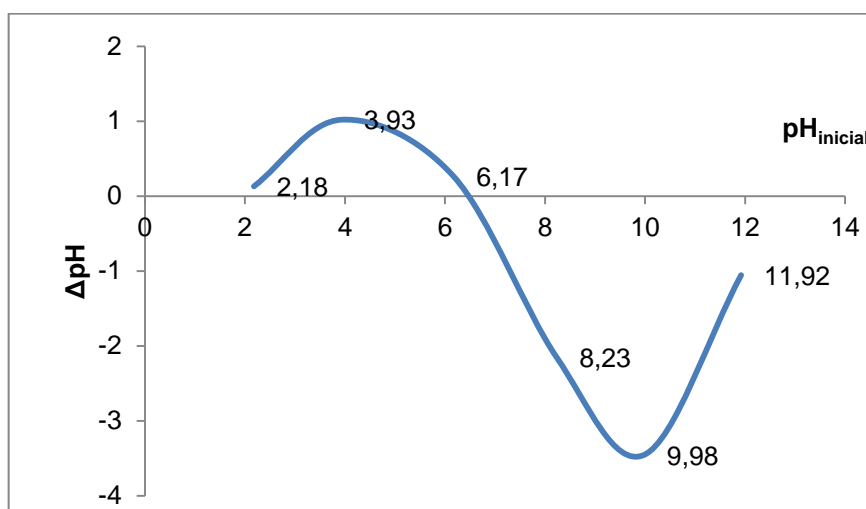
Fonte: Autoria Própria (2017).

Todas as equações de ajustes lineares, indicadas pela Tabela 5, apresentaram ajustes satisfatórios, ou seja,  $R^2$  próximo a 1.

A inclinação da reta corresponde ao coeficiente de absorção molar, sendo que quanto maior a inclinação maior a absorvância molar do sulfametoxazol. Sendo assim, de acordo com o apresentado na Figura 7, o pH 7, ou seja a forma neutra do sulfametoxazol, apresentou uma maior absorvância molar quando comparada às suas formas catiônicas (pH 12) e aniônicas (pH 2).

## 4.2 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

A Figura 8 apresenta os dados para determinação do ponto de carga zero para o carvão ativado, tendo apresentado um valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  igual a 6,17. Sendo assim, para valores de pH abaixo de 6,17 o carvão ativado favorece a adsorção de sulfametoxazol na forma aniônica, e para valores acima, favorece a forma catiônica.



**Figura 8 – Ponto de Carga Zero para o Carvão Ativado**  
Fonte: Autoria Própria (2017).

## 4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

### 4.3.1 Efeito do pH da Solução de Sulfametoxazol e da Massa de Carvão Ativado no Processo Adsorativo

A análise estatística dos dados experimentais do efeito do pH da solução de sulfametoxazol e da massa de carvão no processo adsorativo é apresentado na Tabela 6.

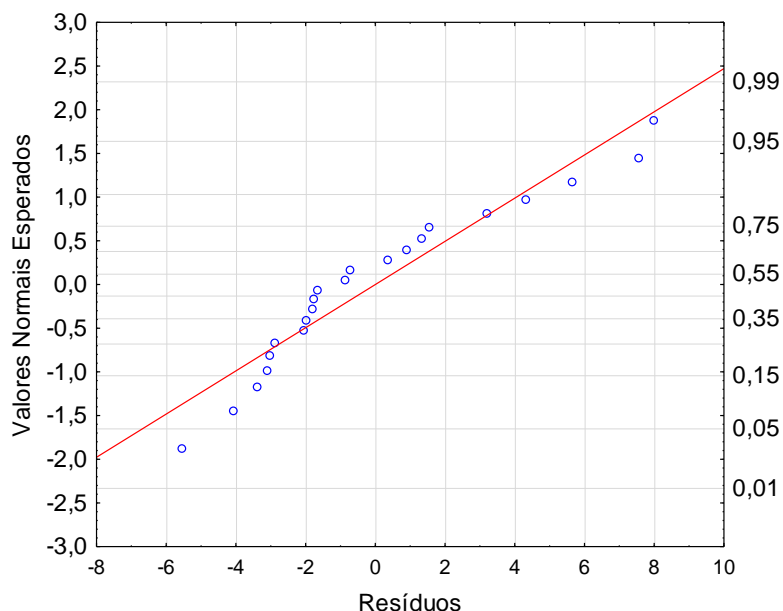
**Tabela 6 – Análise de Variância do Ajuste dos Dados Experimentais e Equações Preditas pelo Modelo Quadrático para o Estudo do Efeito do pH e Massa de Carvão Ativado Sobre a Adsorção do Sulfametoxazol**

Fontes de Variação	SQ	GL	MQ	$F_{cál.}$	Modelo	$R^2$
Regressão	6116,7	5	1223,3	67,2	(%)R = $-63,6(\pm 16,5) +$	
Resíduos	290,9	16	18,2		$18,2(\pm 4,4) * pH - 1,0(\pm 0,3) *$	
Falta de ajuste	48,8	3	6,3	0,3	$pH^2 + 5990,6(\pm 898,6) * Massa -$	95,5
Erro puro	242,1	13	18,6		$59010,02(\pm 23990,8) * Massa^2 -$	
Total	6406,8	21			$306,5(\pm 101,6) * pH * Massa$	

SQ = Soma quadrática; GL = Graus de liberdade; MQ = Média Quadrática.

Fonte: Autoria Própria (2017).

Para a análise da regressão ao modelo quadrático, o  $F_{calculado}$  (67,2) foi comparado com o  $F_{crítico}$  (0,05; 5,16) = 2,85. Como o  $F_{crítico} < F_{calculado}$  o ajuste foi considerado satisfatório. O estudo da falta de ajuste também confirmou que o modelo quadrático e a interação se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais, pois o valor de  $F_{crítico}$  (0,05; 3,16) = 3,4 foi maior do que o  $F_{calculado} = 0,3$ . Tanto a regressão quanto a falta de ajuste foram avaliados no nível de significância de 95%.

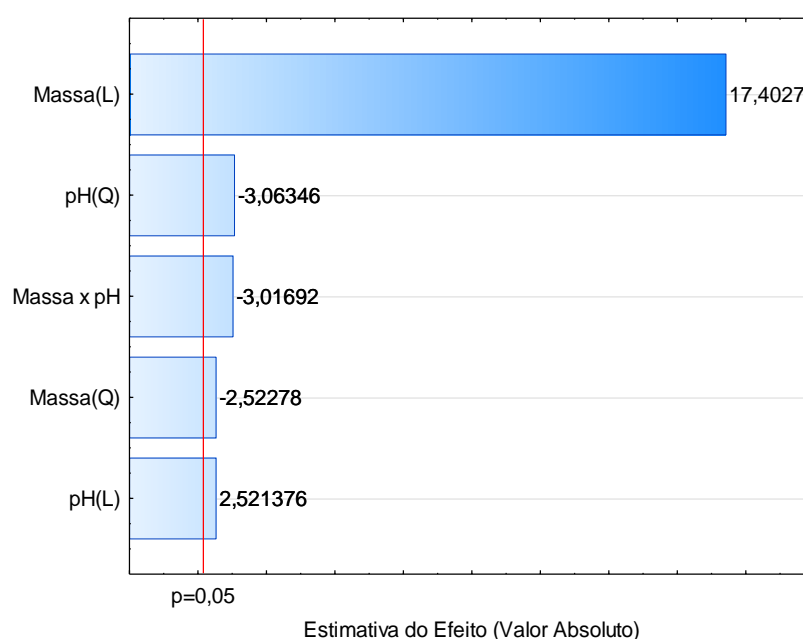


**Figura 9 – Distribuição dos Resíduos em Torno da Reta Normal de Acordo com o Modelo Quadrático do DCCR 2<sup>2</sup> Sobre a Remoção de Sulfametoxazol em Carvão Ativado**

Fonte: Autoria Própria (2017).

A Figura 9 reforça que os dados foram ajustados satisfatoriamente ao modelo quadrático, pois a distribuição dos resíduos em torno da reta indica normalidade, uma vez que não foram observados pontos muito distantes.

A análise dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis estudadas, bem como as suas interações sobre a remoção do analito, foram apresentadas por meio do gráfico de Pareto (Figura 10). A inspeção da figura permite verificar a ocorrência de vários efeitos negativos.



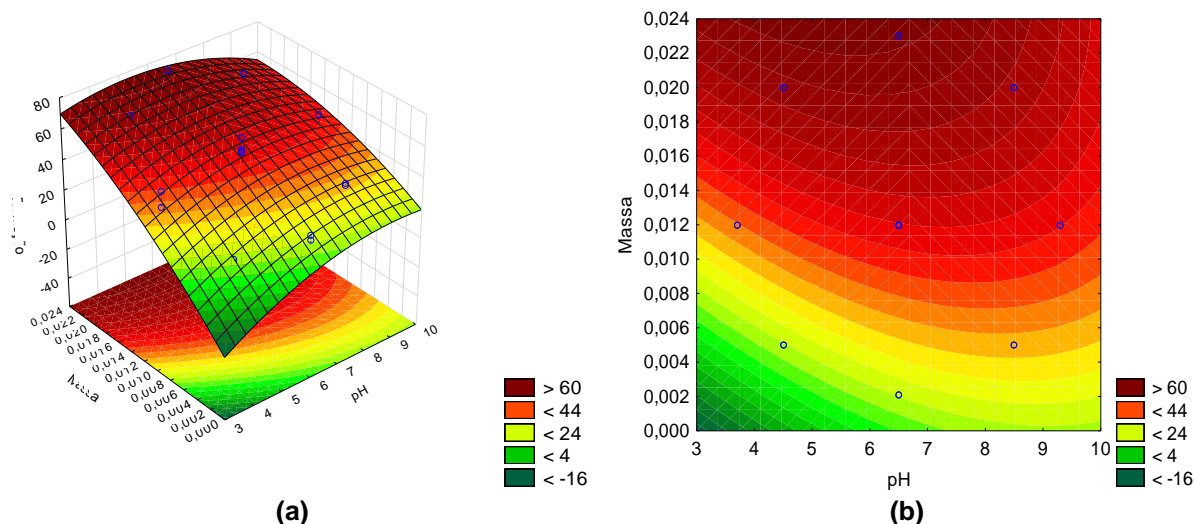
**Figura 10 – Gráfico de Pareto para os Efeitos das Variáveis pH e Massa sobre a Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado**

**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Foram significativos todos os efeitos individuais e a interação binária pH massa de carvão. Dentre estes efeitos, apenas a massa linear e o pH linear foram sinérgicos para o aumento do percentual de adsorção do sulfametoxazol, ou seja, seu aumento conduz a melhores resultados. Os demais efeitos apresentaram comportamento antagônico apontando melhores respostas quando reduzidos.

Ao analisar a superfície de respostas (Figura 11), observou-se um comportamento quadrático pouco acentuado quanto à curvatura para as duas

variáveis estudadas, em que foi verificada a tendência de que os extremos reduzem o rendimento e que os termos lineares são expressivos.



**Figura 11 – (a) Superfície de Respostas (b) Gráfico de Contornos para os Efeitos das Variáveis pH e Massa de Carvão Ativado de acordo como Modelo Quadrático do DCCR 2<sup>2</sup> sobre a Remoção de Sulfametoxazol**

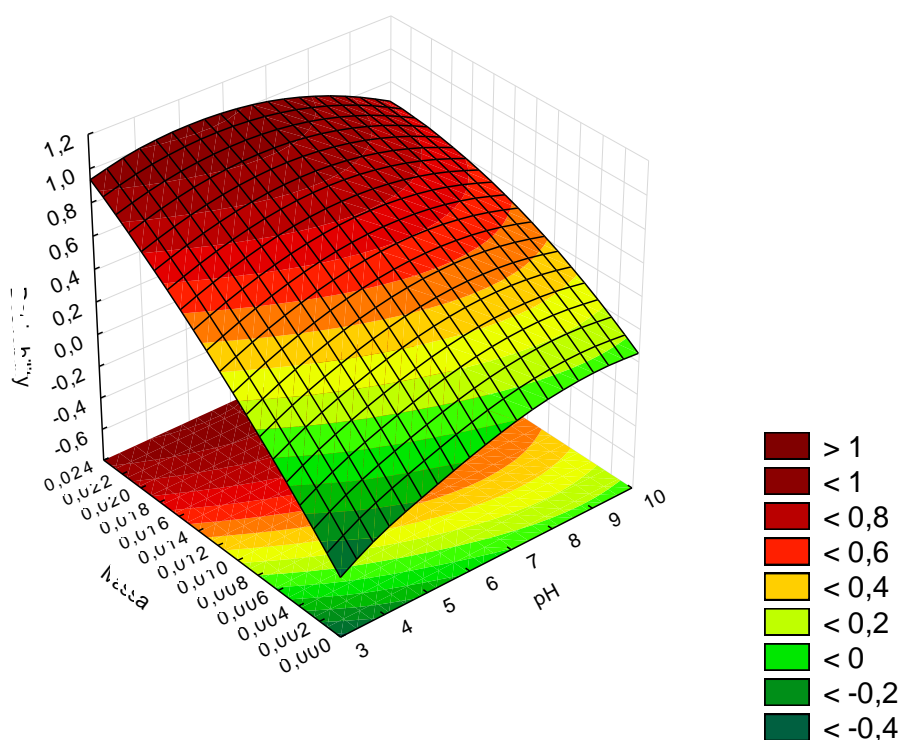
Fonte: Autoria Própria (2017).

O efeito mais significativo para a adsorção do sulfametoxazol foi a massa de carvão, visto que apresentou coeficiente positivo para o termo linear indicando sinergismo. No entanto, o termo quadrático para este fator apresentou efeito antagônico sugerindo que a adsorção possui dependência linear com este efeito.

Apesar de possuir valor positivo, o termo linear para o pH apresentou baixa relevância quando comparado ao efeito de massa. Segundo Schneider (2008), quanto maior a massa do carvão ativado, maior a quantidade de sulfametoxazol adsorvido, pois há o aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente.

A condição ótima de adsorção do sulfametoxazol quanto ao pH e à massa de carvão ativado foi definida pela análise das superfícies de resposta que relacionam as variáveis em estudo e o comportamento da *desirability* global perante a variação dos fatores, tendo em vista a visualização da região de maior *desirability*. A Figura 12 representa a superfície de resposta para a função *desirability* o processo e variáveis estudadas.

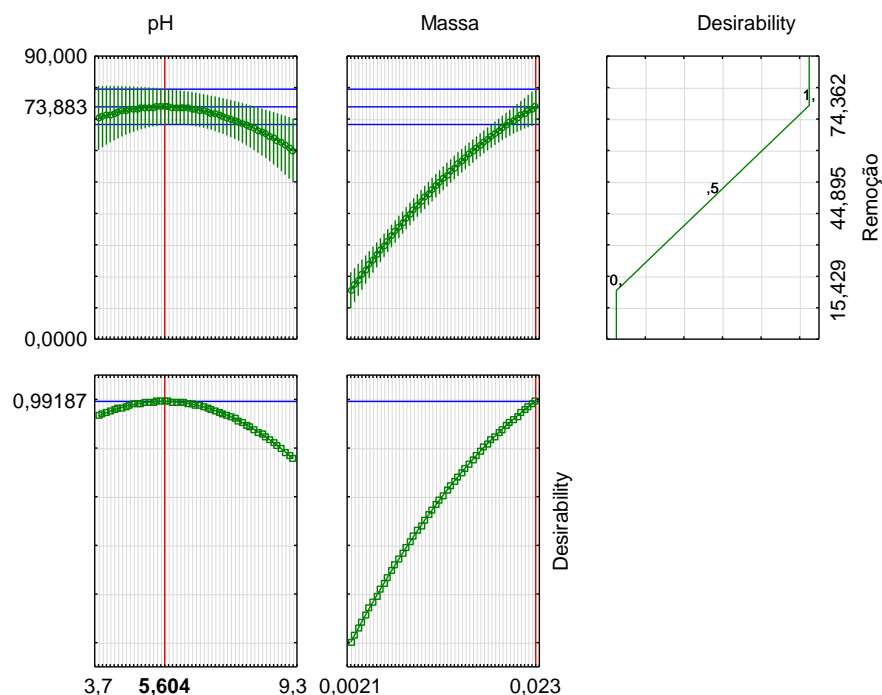




**Figura 12 – Superfície de Respostas para Otimização das Variáveis pH e Massa de Carvão Ativado Sobre a Adsorção de Sulfametoxazol**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Usando *desirability* global, como resposta, verificou-se que há um máximo como ponto crítico. As coordenadas desse ponto são as condições de pH e massa de carvão ativado que geram a maior resposta para o sistema estudado. Isso pode ser observado na Figura 13, onde está representada a superfície de respostas para o efeito das variáveis sobre a função *desirability* para a degradação de sulfametoxazol em solução aquosa.

A otimização para a adsorção (Figura 13) apresentou função *desirability* (*di*) global igual 0,99, valor este considerado satisfatório, uma vez que o valor ideal deve ser próximo de 1,0 (CALADO; MONTGOMERY, 2003).



**Figura 13 – Condição Otimizada de pH e Massa de Carvão Ativado para a Adsorção de Sulfametoxazol Preditas pela Função *Desirability***  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Como resposta mais favorável à adsorção do analito em solução aquosa foi indicada pela ferramenta de otimização a massa de 0,023 g de carvão ativado e pH igual a 5,6. Tal condição foi utilizada nos ensaios subsequentes. O percentual de remoção previsto foi de 73,8%.

Apesar das concentrações de fármacos encontradas no meio ambiente serem muito inferiores a  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , é comum o uso de altas concentrações em estudos investigativos exploratórios e preliminares a fim de serem obtidos direcionamentos para posterior investigação, considerando a dinâmica na matriz natural.

Como o pH aplicado na solução foi de 5,6, a superfície do adsorvente carvão ativado apresentará cargas positivas, de acordo com o observado no estudo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (Figura 8). Entretanto, o analito está na faixa de  $\text{p}K_a$  de transição da forma aniônica para a neutra (Figura 3) sugerindo que o mecanismo de adsorção não depende apenas de interações eletrostáticas, mas também das interações de Van der Waals de menor intensidade (fisissorção). Na tentativa de identificar o processo ocorrido, foi realizado o estudo termodinâmico conforme item 3.5.

### 4.3.2 Cinética de Adsorção

O efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do fármaco sulfametoxazol pelo carvão ativado podem ser analisados na Figura 14.

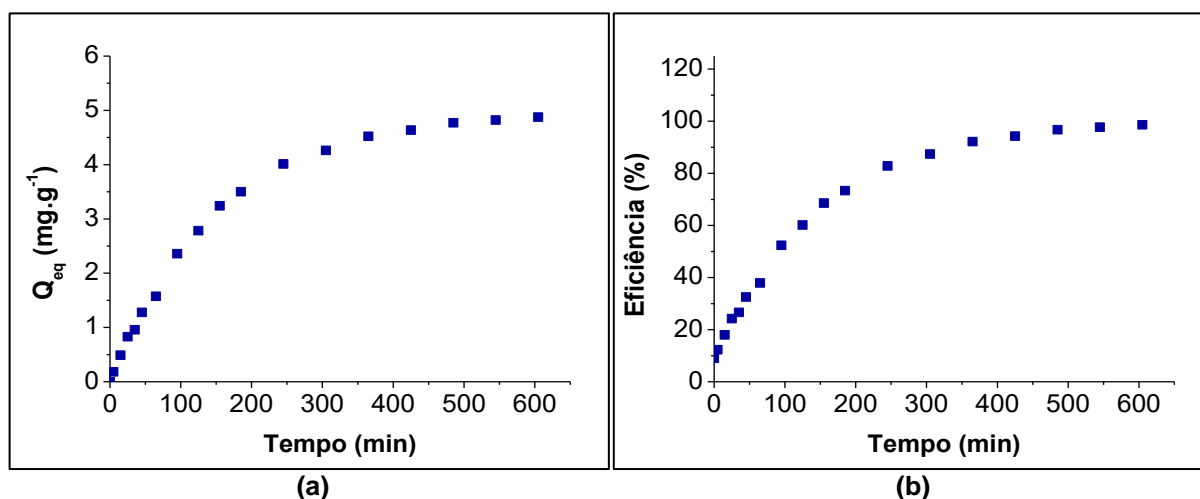


Figura 14 – Dados Cinéticos de Adsorção do Fármaco Sulfametoxazol pelo Adsorvente Carvão Ativado ( $m = 0,46$  g;  $V = 0,5$  L;  $C_0 = 5$  mg.L<sup>-1</sup>;  $T = 30^\circ\text{C}$ ; pH 5,6; 300 rpm; 600 min)  
Fonte: Autoria Própria (2017).

A partir da Figura 14 (a), pode-se inferir sobre o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, ocorrendo quando não há mais aumento de  $Q_e$  em função do tempo, ou seja, o adsorvente atinge seu ponto de saturação, alcançando o valor máximo de adsorção e a Figura 14 (b) infere sobre a eficiência máxima atingida pelo sistema no tempo de equilíbrio. Para o processo de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado, o tempo de equilíbrio foi de 360 min, removendo 4,52 mg.g<sup>-1</sup>, atingindo 92,17% de remoção. Observa-se que há uma maior velocidade de adsorção nos estágios iniciais do processo seguida de uma redução quando próxima ao estado de equilíbrio. Nos primeiros 90 min, a remoção chegou a 50%. Este comportamento se dá pela quantidade de sítios vazios no período inicial, sendo esses preenchidos ao longo do processo.

Tambosi (2008) avaliou a remoção de sulfametoxazol em água utilizando carvão ativado de 1 a 3 g.L<sup>-1</sup> em soluções com diferentes concentrações iniciais (1 a 10 mg.L<sup>-1</sup>) por 6h a 25°C, obtendo uma remoção superior a 90%. Miranda (2014)

avaliou a remoção do sulfametoxazol em vermiculite (material argiloso), utilizando concentrações de 1 a 30 mg.L<sup>-1</sup> em 72 h de contato, obtendo cerca de 70% de remoção

Para investigar os mecanismos da cinética de adsorção, os dados experimentais para determinação do tempo de contato foram ajustados aos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dados obtidos a partir da aplicação desses modelos estão representados na Figura 15.

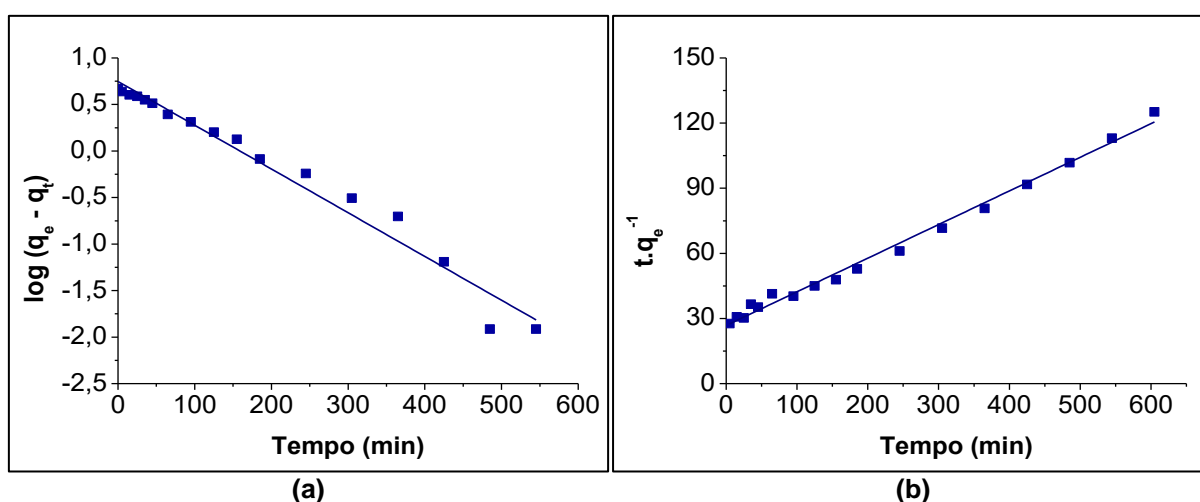


Figura 15 – Cinética de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (a) e Pseudo-Segunda Ordem (b) do Sulfametoxazol em Carvão Ativado

Fonte: Autorial Própria (2017).

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para a adsorção do sulfametoxazol usando carvão ativado.

Tabela 7 – Parâmetros Cinéticos de Adsorção do Sulfametoxazol Usando Carvão Ativado como Adsorvente para Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
$q_e$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	5,9443	$q_e$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	5,7937
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,004	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	0,00103
$R^2$	0,9501	$R^2$	0,9963

$q_e$  = quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio;  $K_1$  = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem;  $K_2$  = constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

Fonte: Autorial Própria (2017).

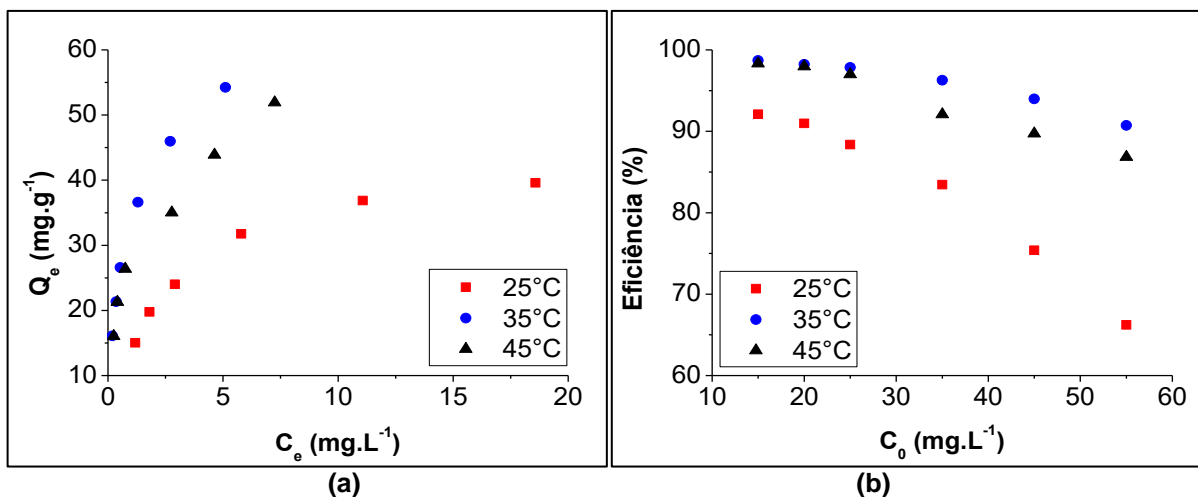
De acordo com os resultados da Tabela 7, o modelo de pseudo-primeira ordem, que sugere uma adsorção física, não representa o melhor ajuste para esses dados experimentais. O modelo pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais da cinética de adsorção do sulfametoxazol em carvão ativado, apresentando um coeficiente de determinação de 0,9963. Os valores de  $q_e$  calculado não possuem ampla variação entre os modelos e se aproximam ao  $q_e$  experimental, porém o pseudo-segunda ordem se aproxima levemente melhor.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem pressupõe que a natureza da adsorção é química (quimissorção), havendo troca de elétrons entre o sulfametoxazol e o carvão ativado (HO, 2006).

Alguns estudos cinéticos obtiveram o mesmo modelo de pseudo-segunda ordem. Tambosi (2008) estudou a cinética de alguns fármacos em carvão ativado em pó mineral (Norit<sup>®</sup> 830 GAC), dentre eles o sulfametoxazol, obtendo um  $R^2$  de 0,9992,  $q_e$  de 10,76 mg.g<sup>-1</sup>,  $K_2$  de 0,09 g.mg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a uma temperatura de 25°, em condições experimentais de  $C_0$  10 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando uma massa de 3 mg em um tempo de contato de 360 min e pH natural. Tonucci (2014) estudou a cinética de alguns fármacos em carvão ativado em pó de madeira de pinus, dentre eles o sulfametoxazol, variando a temperatura entre 15 a 45°C. Obteve um  $R^2$  entre 0,973 a 0,998,  $q_e$  de 60,54 a 101,7 mg.g<sup>-1</sup> e  $K_2$  de 0,0011 a 0,0108 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, em condições experimentais de  $C_0$  1 mg.L<sup>-1</sup>,  $m$  de 3 mg, 120 min, 150 rpm e pH 7. Tavares et al. (2017) estudou a cinética do processo de remoção do sulfametoxazol em casca de arroz em 25 mL da solução a 1,0 mg.L<sup>-1</sup>, com 50 mg de adsorvente em 150 rpm, a um temperatura de 25°, tendo como resultado um  $q_e$  de 0,47 mg.g<sup>-1</sup>, um  $K_2$  de 0,75 g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> e um  $R^2$  igual a 1.

#### 4.3.3 Isoterma de Adsorção

Na Figura 16, são apresentados os dados de equilíbrio experimentais e as porcentagens de remoção em função das concentrações iniciais de sulfametoxazol das temperaturas (25°C, 35°C e 45°C) analisadas.



**Figura 16 – Dados Experimentais de Equilíbrio do Sulfametoxazol em Carvão Ativado ( $m = 0,023$  g;  $V = 50$  mL;  $C_0 = 15-55$  mg L<sup>-1</sup>; pH 5,6, 300 rpm; 12 h)**  
**Fonte: Autoria Própria (2017).**

Os dados de equilíbrio apresentados na Figura 16 mostram que o processo de adsorção não apresentou uma grande variação nas temperaturas de 35 e 45°C nas concentrações iniciais de 15 a 35 mg.L<sup>-1</sup>, porém, a 25°C a quantidade de  $Q_e$  e a eficiência do processo se apresentaram menor quando comparados às outras temperaturas, indicando que com aumento da temperatura há um aumento da eficiência do processo. Já em concentrações maiores, foi possível observar uma maior variação entre todas as temperaturas, sendo possível afirmar, que a temperatura exerce influência sobre a eficiência do processo de adsorção, principalmente quando em altas concentrações.

As maiores eficiências de remoção ocorreram a 35°C, principalmente em concentrações iniciais, como 15 a 35 mg.L<sup>-1</sup>, com valores entre 98 e 96%, respectivamente, sugerindo um maior potencial de remoção nessas condições. Na temperatura de 45°C, atingiram-se valores próximos de eficiência (98% e 92%), porém a 35°C apresenta-se vantagem, pois é próxima à temperatura do ambiente.

Os valores de quantidade máxima adsorvida são apresentados na Tabela 8.

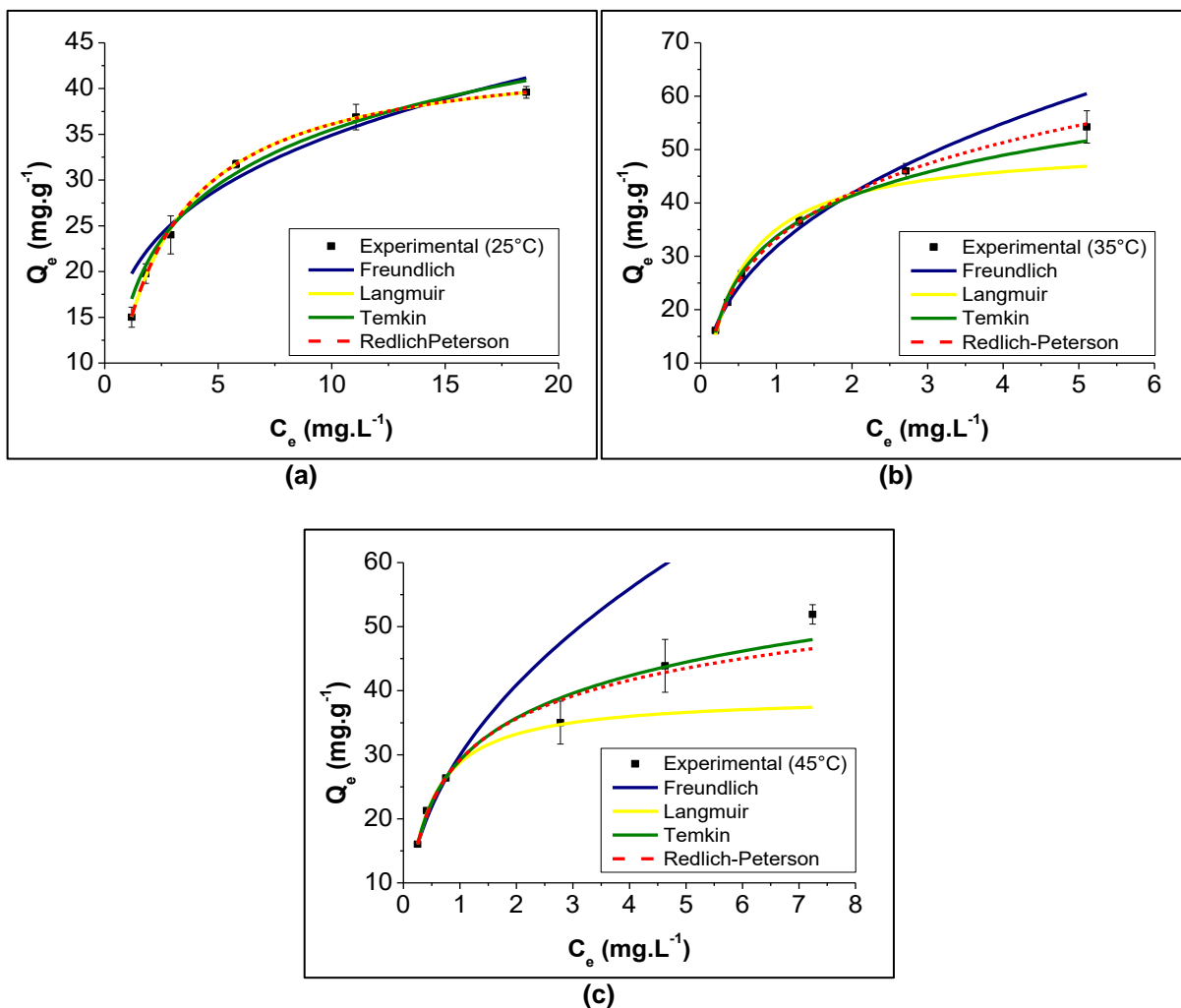
**Tabela 8 – Quantidade Máxima de Sulfametoxazol Adsorvido Experimentalmente pelo Carvão ativado nas Temperaturas de 25, 35 e 45°C nas Diferentes Concentrações Iniciais**

<b>Temperaturas</b>	<b><math>q_{emax}</math> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>
25°C	39,67
35°C	54,23
45°C	51,91

**Fonte: Autoria Própria (2017).**

O processo de adsorção a uma temperatura de 35°C obteve uma maior capacidade adsortiva chegando a 54,23 mg.g<sup>-1</sup>, seguido da temperatura de 45°C, que obteve uma capacidade adsortiva de 51,91 mg.g<sup>-1</sup>. Todos os dados apresentados na Tabela 8 foram obtidos a uma concentração inicial de 55 mg.L<sup>-1</sup>.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os dados de equilíbrio experimentais nas temperaturas de 25, 35 e 45°C, foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson, conforme Figura 17 (a-c).



**Figura 17 – Ajuste dos Dados Experimentais de Equilíbrio nas Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado nas Temperaturas de 25°C (a), 35°C (b) e 45°C (c)**  
 Fonte: A autoria Própria (2017).

A Tabela 9 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson, nas diferentes temperaturas analisadas.



**Tabela 9 – Parâmetros dos Modelos Matemáticos das Isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Redlich-Peterson para a Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado**

Parâmetros	25°C	35°C	45°C
<b>Langmuir</b>			
$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	44,51604	51,07521	39,29473
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,43041	2,18056	2,73458
$R_L$	0,051437	0,008269	0,0066049
$R^2$	0,99951	0,97389	0,99693
<b>Freundlich</b>			
$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	14,5604	31,77549	29,90343
$n$	2,47901	2,53372	2,21506
$R^2$	0,983236	0,98176	0,98968
<b>Temkin</b>			
$B$ (J.mol <sup>-1</sup> )	8,67518	11,0047	9,51339
$K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	5,99163	21,31835	21,40351
$R^2$	0,96739	0,99206	0,99749
<b>Redlich-Peterson</b>			
$K_R$ (L.mg <sup>-1</sup> )	19,42798	192,10452	130,75096
$a_R$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,44315	4,77474	3,48058
$\beta$	0,99505	0,77488	0,86606
$R^2$	0,99938	0,99829	0,9982

$q_m$  = capacidade máxima de adsorção;  $K_L$  = constante de Langmuir relacionada com as forças de interação;  $R_L$  = fator de separação;  $R^2$  = coeficiente de determinação;  $K_F$  = constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção;  $n$  = constante da isoterma de Freundlich relacionada a intensidade de adsorção;  $K_R$  e  $a_R$  = constantes de Redlich-Peterson;  $\beta$  = expoente do modelo de Redlich-Peterson;  $B$  = constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios;  $K_T$  = constante de equilíbrio de ligação.

**Fonte: Aatoria Própria (2017).**

Considerando o  $R^2$  para determinar a isoterma que melhor descreve o processo de adsorção, é possível afirmar que os dados de equilíbrios, de acordo com a Tabela 9, foram mais bem ajustados ao modelo de Langmuir nas temperaturas de 25 e 45°C. Já para a temperatura de 35°C, o modelo de Redlich-Peterson foi o que melhor se ajustou. Conforme descrito no item 2.5.4, o modelo de Redlich-Peterson engloba características dos modelos de Freundlich e Langmuir, sendo o coeficiente  $\beta$  que define qual dos dois é mais bem descrito. De acordo com a Tabela 9, todos os valores de  $\beta$  obtido tendem a 1, demonstrando uma maior relação com o modelo de Langmuir.

O modelo de Langmuir considera que o processo de adsorção ocorre de forma homogênea, em sítios uniformes e com a mesma energia em toda a superfície, ocorrendo em monocamadas de sulfametoxazol adsorvidas, caracterizando as interações ente adsorvato e adsorvente como quimissorção (OLIVEIRA, 2013).

Em relação aos parâmetros do modelo de Langmuir, pode-se dizer que os valores  $K_L$ , que indica a intensidade na interação do adsorvente com o adsorvato, aumentaram com a elevação das temperaturas, indicando um processo de natureza endotérmica. Observa-se que as constantes  $K_T$  apresentam um mesmo comportamento (NASCIMENTO et al., 2014)

O valor de  $q_{max}$ , que indica a quantidade máxima de sulfametoxazol adsorvido por carvão ativado, obteve uma capacidade máxima a 35°C, confirmando que essa temperatura favorece o processo.

Quanto ao fator de separação  $R_L$ , para todas as temperaturas foram maiores que zero e menores que um, indicando que nessas condições o processo de adsorção do sulfametoxazol pelo carvão ativado é favorável, ou seja, o adsorvato prefere adsorver na fase sólida à fase líquida, favorecendo a relação do sulfametoxazol com o carvão ativado.

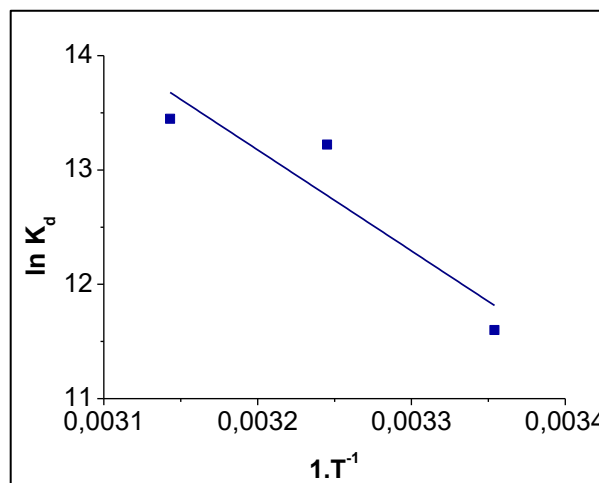
O parâmetro  $n$ , do modelo de Freundlich, apresentou-se com valores maiores que 1, indicando um processo favorável à interação do adsorvente pelo adsorvato, mesmo que esse modelo não se ajustando a nenhuma temperatura.

Tonucci (2014) estudou as isotermas do processo de adsorção do sulfametoxazol em diferentes adsorventes, dentre eles o carvão ativado em pó de pinus com uma solução de 1 mg.L<sup>-1</sup>, variando a concentração do adsorvente entre 0,4 a 20 mg, em temperaturas de 15, 25, 35 e 45°C, com pH 7, foram levados à agitação a 150 rpm por 2 h. Nesse estudo, o modelo que descreveu corretamente os dados experimentais das isotermas de adsorção foi o de Langmuir com  $R^2$  na faixa de 0,865 a 0,987 e capacidade máxima de remoção de 127,58 a 162,56 mg.g<sup>-1</sup> corroborando com o estudo aqui realizado.

#### 4.3.4 Termodinâmica de Adsorção

Para compreender o comportamento termodinâmico do processo de adsorção do sulfametoxazol sobre o carvão ativado, foram determinados os valores de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ). Os valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram estimados a partir do parâmetro ( $K_L$ ) do modelo da isoterma de Langmuir, convertidos de L.mg<sup>-1</sup> em L.mol<sup>-1</sup>. Para o cálculo de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ , utilizou-se a Figura 18 que apresenta um gráfico de  $\ln K_D$  em função de  $1.T^{-1}$  e

a Equação 9 (TONUCCI, 2014). Na Tabela 10 são apresentados os valores desses parâmetros para o processo de adsorção.



**Figura 18 – Gráfico de Van't Hoff do Sulfametoxazol em Carvão Ativado**

Fonte: Autoria Própria (2017).

**Tabela 10 – Parâmetros Termodinâmicos da Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado nas Diferentes Temperaturas**

Temperatura	Parâmetros termodinâmicos		
	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
298,15	-28,753		
308,15	-33,874	0,345	73,479
318,15	-35,572		

Fonte: Autoria Própria (2017).

De acordo com a Tabela 10, os valores de  $\Delta G^\circ$  se apresentaram de forma negativa e os valores de  $\Delta S^\circ$  de forma positiva indicando assim que o processo ocorre espontaneamente em temperaturas mais altas, não havendo necessidade de forças externas, e ainda prova a afinidade entre o sulfametoxazol e o carvão ativado (NASCIMENTO et al., 2014). Outro aspecto é que quanto mais negativos os valores de  $\Delta G^\circ$  maior a força motriz utilizada para realizar o processo de adsorção, ou seja, mais energeticamente favorável é o processo (TONUCCI, 2014). Assim, para esta análise, quanto maior a temperatura, menor o valor de  $\Delta G^\circ$ , indicando uma maior

espontaneidade do processo e uma maior força motriz, sendo assim, um aumento da capacidade de adsorção em temperaturas maiores.

Quanto ao  $\Delta S^\circ$ , seu valor positivo sugere que há um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças em suas estruturas, e o valor positivo de  $\Delta H^\circ$  confirma que o processo de adsorção do sulfametoxazol é de natureza endotérmica. (NASCIMENTO et al., 2014)

Considerando o alto valor em módulo apresentado por  $\Delta G^\circ$ , espera-se que a natureza da adsorção seja química, porém a quimissorção ocorre quando o valor de  $\Delta H^\circ$  atinge a faixa de  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $-400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , sendo esse valores maiores que o esperados para fisissorção (ERBIL, 2006).

É possível que o processo de adsorção entre o carvão ativado e o sulfametoxazol tenha sido por interação eletrostática, devido ao alto valor de  $\Delta G^\circ$ , já que a energia que ocorreu nessa interação, que se compara a de uma troca iônica, foi maior que as que ocorrem em interações físicas clássicas, como a de Van der Waals. Sabe-se que as interações eletrostáticas em compostos orgânicos podem ser muito energéticas ou apresentar valores médios, como os valores obtidos. As moléculas orgânicas apresentam capacidade de estabilizar suas cargas na estrutura química através da eletronegatividade do átomo portador da carga, do efeito de ressonância e pelo efeito indutivo (doando ou retirando elétrons). Com isso pode-se explicar a diminuição energética apresentada nesse estudo (TONUCCI, 2014).

Analisando os valores de  $pK_a$  do sulfametoxazol aliado ao valor de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  obtido pela análise do carvão ativado, é possível perceber que no pH aplicado ao estudo a molécula de sulfametoxazol estará na faixa de  $pK_a$  de transição da cargas negativas e neutra, enquanto o carvão ativado possui cargas positivas, podendo conduzir a uma interação eletrostática (TONUCCI, 2014).

## 5 CONCLUSÃO

A análise do efeito do pH da solução de sulfametoxazol e da massa de carvão ativado mostra que os parâmetros individuais causam efeitos positivos, porém, a massa apresenta influência mais significativa no processo de adsorção. A condição otimizada para a adsorção de sulfametoxazol predita pela função *desirability* foi de massa igual a 0,023 g de carvão ativado e pH igual a 5,6, prevendo um percentual de remoção de 73,8%.

Analisando o efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do fármaco sulfametoxazol pelo carvão ativado, através da cinética de adsorção, obteve-se uma eficiência de 92,17%, removendo 4,53 mg.g<sup>-1</sup> em um tempo de equilíbrio de 360 minutos, sendo esse maior que o percentual previsto otimizado pela função *desirability*.

Através dos parâmetros cinéticos de adsorção avaliados, verificou-se que a adsorção do sulfametoxazol pelo carvão ativado segue o comportamento descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem, o qual pressupõe um processo por quimissorção.

O comportamento das isotermas de adsorção demonstrou que em temperaturas mais altas há um aumento na capacidade de adsorção do sulfametoxazol pelo carvão ativado. Os melhores resultados foram obtidos a 35°C, atingindo valores entre 96 e 98% de remoção.

No estudo dos modelos matemáticos das isotermas, a equação de Langmuir representou melhor os dados de equilíbrio experimentais, indicando novamente uma adsorção de natureza química, que ocorre em monocamada na superfície dos adsorventes. Nas condições deste estudo, as capacidades máximas de adsorção foram de 39,67, 54,23, 51,91 mg.g<sup>-1</sup> para as temperaturas de 25, 35 e 45°C, respectivamente. O parâmetro do modelo de Langmuir  $K_L$ , que indica a intensidade na interação do adsorvente com o adsorvato prevê um processo de natureza endotérmica.

Os parâmetros termodinâmicos demonstraram, por meio dos valores negativos de  $\Delta G^\circ$  associados ao valor positivo de  $\Delta S^\circ$ , que o processo ocorre de forma espontânea em altas temperaturas e que há afinidade entre o sulfametoxazol e o carvão ativado, além do valor de  $\Delta H^\circ$  confirmar que o processo de adsorção do

sulfametoxazol é de natureza endotérmica. Porém, ao analisar os valores de  $pK_a$  do sulfametoxazol aliado ao valor de  $pH_{PCZ}$  obtido pela análise do carvão ativado, no valor de pH aplicado ao estudo, a molécula de sulfametoxazol indica que o processo pode ser conduzido por interação eletrostática.

Os resultados desta pesquisa demonstraram que o carvão ativado granular possui um bom potencial na remoção do microcontaminante emergente sulfametoxazol por meio da técnica de adsorção em solução aquosa, afirmando a aplicabilidade desse método.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Gleby. A. de; WEBER, R. R. Fármacos na represa Billings. **Revista Saúde e Ambiente**, v. 6, n. 2, p. 7-13, 2009.

ANDIA, Javier P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção**. 2009. 138 f. Dissertação (Doutorado) - Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca\\_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=14605@1)>. Acesso em: 09 jun. 2017.

AVISAR, Dror; LESTER, Yall; RONEN, Daniel. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4278-4282, 2009.

BANSAL, Roop C.; GOYAL, Meenakshi. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 2005.

BARCELÓ, Damià. Emerging pollutants in water analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 655-784, 2003.

BERGER, K.; PETERSEN, B.; BUENING-PFAUE, H. Persistence of drugs occurring in liquid manure in the food chain. **Archiv Für Lebensmittelhygiene**, Germany, FR, 1986.

BERNABEU, A. et al. Solar photo-fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v 198-199, p. 65-72, 2012.

BILA, Daniele M.; DEZOTTI, Márcia. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOREEN, Anne L.; ARNOLD, William A.; McNEILL, Kristopher. P Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups. **Environmental Science Technology**, v. 38, p. 3933-3940, 2004.

BRASIL. **Farmacopeia Brasileira**. ANVISA, Agencia Nacional De Vigilância Sanitária, Brasília, DF. 2010. v. 2, 5ª Ed.

BRASIL. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Ministério da Saúde, Brasília, DF, 14 dez. 2011. Seção 1 p. 39.

CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1º ed, editora E-papers. 2003. Rio de Janeiro. 260 p.

CANDIOTI, Luciana V. et al. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123-138, 2014.

CANELA, Maria C. et al. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. **Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas – INCTAA**, 2014.

CASAS, Roberto N. et al. Interactions of xanthenes with activated carbon I. Kinetics of the adsorption process. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 17, p. 6022-6025, 2006.

ČEROVIĆ, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 297, p. 1-6, 2007.

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

CLAUDINO, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/86346/192226.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 30 mai. 2017.

DELGADO, Luis. F. et al. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. **Science of the Total Environment**, v. 435 – 436, p. 509 – 525, 2012.

DEOLIN, Mara H. S. et al. Obtenção do ponto de carga zero de materiais adsorventes. In: EPCC: Encontro Internacional de Produção Científica, 8, 2013, Maringá. **Anais eletrônico UNICESUMAR – Centro Universitário Cesumar**, 2013.



DERRINGER, George; SUICH, Ronald. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, n.4, p. 214-219, 1980.

EL-SADAAWY, Manal; ABDELWAHAB, Ola. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 399-408, jun. 2014.

ERBIL, Husnu. Y. **Surface chemistry of solid and liquid interfaces**. Blackwell Publishing, 2006.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X>>. Acesso em: 16 abr. 2017.

FOO, Keng. Y; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, jan. 2010.

FOUST, Alan S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HALLING-SØRENSEN, Bent et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1998.

HERNANDO, María D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334 – 342, 2006.

HO, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681-689, ago. 2006.

HO, Yuh-Shan; MCKAY, Gordon. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, jul. 1999.

IDE, Alessandra H. et al. **Utilização da Cafeína como indicador de contaminação por esgotos domésticos na Bacia do Alto Iguaçu**. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

IQUEGO - Indústria Química do Estado de Goiás S.A, 2014. Bula de remédio. IQUEGO-SULFAMETOXAZOL+TRIMETOPRIMA.Dr. Daniel Jesus de Paula. Goiás.

IUPAC. Recommendations. **Pure and Applied Chemistry**, Research Triangle Park, n. 57, p. 603-619, 1985.

KÜMMERER, Klauss. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, Friburgo, v. 90, N. 8, p. 2354 –2366, 2009.

LANGMUIR, Irving. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 19 nov. 2017.

LIMA, Diego R. S. et al. Avaliação da remoção de fármacos e de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento por clarificação em escala de bancada. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140126>>. Acesso em: 04 mai. 2017.

LOCATELLI, Marco A. F.; SODRÉ, Fernando F.; JARDIM, Wilson F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385-393, 2011.

MASEL, Richard. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. 2. ed. Nova York: Wiley, 1996.

McCABE, Warren L. et al. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.

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

MELO, Silene A. S.; TROVÓ, Alam G.; BAUTITZ, Ivonete R.; NOGUEIRA, Raquel F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MIRANDA, Susana I. M. **Remoção de Fármacos de Águas Contaminadas. Avaliação de vários Substratos**. 2014. 168 f. Dissertação (Mestrado em Análises Químicas Ambientais) – Universidade de Évora, Évora, 2014. Disponível em: <<https://dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/10925/1/Remo%C3%A7%C3%A3o%20de%20f%C3%A1rmacos%20de%20%C3%A1guas%20contaminadas.%20Avalia%C3%A7%C3%A3o%20de%20v%C3%A1ri.pdf>> Acesso em: 10 nov. 2017.

MÓDENES, Aparecido N. et al. Utilização da macrófita *Egeria densa* na biosorção do corante reativo 5G. **Engevista**, v. 13, n. 3, p. 160-166, 2011.

MOREIRA, Sarah de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <[http://www.teses.ufc.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=1383](http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383)>. Acesso em: 10 mai. 2017.

MULROY, Ashley. Monitoring and Analysis of Water and Wastes. **Water Environmental Technology**, v. 13, p. 32, 2001.

NASCIMENTO, Ronaldo F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: UFC, 2014.

OLIVEIRA Luiz C. A. et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. **Carbon**, v. 40, p. 2177-2173, 2002.

OLIVEIRA, Silva P. D. de. **Remoção do corante azul reativo 5G utilizando o adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**. 2013. 59 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013. Disponível em: <<http://portalpos.unioeste.br/media/File/PRICILA.pdf>>. Acesso em: 30 jun. 2017.

PAIVA, Vinícius A. B. de. **Degradação do antibiótico Cloranfenicol por fotólise e pelo processo foto-fenton: Avaliação química e toxicológica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17394>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

PEREIRA, Elaine I. **Produção de carvão ativado a partir de diferentes percussores utilizando FeCl<sub>3</sub> como agente ativante**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PEREIRA, Polyana F. et al. Determinação rápida e simultânea de sulfametoxazol e trimetoprima utilizando análise por injeção em batelada com detecção amperométrica e eletrodo de diamante dopado com boro. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, p. 663-668, 2015.

RICHARD, Jessica et al. Toxicity of the micropollutants Bisphenol A, Ciprofloxacin, Metoprolol and Sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 217, n. 4, p. 506 - 514, 2014.

SAHOO, K. C. et al. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, v. 10, n. 1, 2010.

SCHNEIDER, Eduardo L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. Disponível em: <[http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/eng\\_quimica/eduardo\\_luiz\\_schneider.pdf](http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/eduardo_luiz_schneider.pdf)>. Acesso em: 20 nov. 2017.

SILVA Fernando L. **Estudo da degradação do Trimetoprim e do Sulfametoxazol utilizando Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eletrogerado por Eletrodos de Difusão Gasosa (EDG)**. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-23042013-112538/pt-br.php>>. Acesso em: 01 abr. 2017.

SOUSA, Priscila A. R. d., 2015. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifolia L.** 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4807>>. Acesso em: 01 mai. 2017.

TAMBOSI, José. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TAVARES, Liliam Q. Estudo cinético da adsorção do antibiótico sulfametoxazol pela casca de arroz *in natura*. **Tecnologias em pesquisa: ciências exatas e biológicas**. 1. ed. Editora Bluncher, p 43-57. 2017.

TEIXEIRA, Viviane G.; COUTINHO, Fernanda M. B.; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.6, p.808-818, 2001.

TERNES, Thomas A. et al. Ninette. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. **Environmental Science Technology**, Friburgo, v. 36, p. 3855 – 3863, 2002.

TERNES, Thomas A; JOSS, Adriano; SIEGRIST, Hansruedi. Scrutinizing pharmaceuticals and personalcare products in wastewater treatment. **Environmental Science Technology**, Friburgo, v. 20, p. 393-399, 2004.

TONUCCI, Marina C. **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos**. 2014. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/4332/1/DISSERTACAO\\_Adsor%C3%A7%C3%A3oDiclofenacoEstradiol.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/4332/1/DISSERTACAO_Adsor%C3%A7%C3%A3oDiclofenacoEstradiol.pdf)>. Acesso em: 22 nov. 2017.

WISE, Richard. Antimicrobial resistance: priorities for action. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, Birmingham, v. 49, p. 585-586, 2002.

YENER, Julide et al. Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 2, p. 255-264, 2006.

VAN GYSEGHEM, E. et al. Selection of Reversed-Phase Liquid Chromatographic Columns with Diverse Selectivity Towards the Potential Separation of Impurities in Drugs, **Journal of Chromatography A**, n 1042, pp. 69-80, 2004.