



II-027 - ADSORÇÃO DO MICROCONTAMINANTE SULFAMETOXAZOL EM CARVÃO ATIVADO

Ismael L. Costa Jr. ⁽¹⁾

Tecnólogo Ambiental (UTFPR). Licenciado em Química (UEL). Mestre em Engenharia Química (Unioeste). Doutor em Química (Unicentro). Professor Pesquisador Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Medianeira-PR.

Juliana B. R. Mees ⁽²⁾

Tecnóloga Ambiental (UTFPR). Mestre e Doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Professora Pesquisadora Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Medianeira-PR.

Bruna A. B. da Fonseca ⁽³⁾

Engenheira Ambiental (UTFPR).

Kevin A. Ferreira ⁽⁴⁾

Acadêmico de Licenciatura em Química (UTFPR). Bolsista Voluntário Iniciação Científica (UTFPR).

Cesar A. Kappes ⁽⁵⁾

Acadêmico de Licenciatura em Química (UTFPR). Bolsista Voluntário Iniciação Científica (UTFPR).

Endereço⁽¹⁾: Avenida Brasil, 4232 CEP 85884-000 - Caixa Postal 271 - Medianeira - PR - Brasil - e-mail: ismael@utfpr.edu.br

RESUMO

A contaminação por diversos poluentes, dentre eles os poluentes emergentes, 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. 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 2² com pontos centrais para uma sondagem inicial, posteriormente aplicou-se o delineamento experimental composto central rotacional 2² (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 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 o equilíbrio no processo foi de 360 min, atingindo uma eficiência de 92,17% removendo 4,53 mg.g⁻¹. Os dados experimentais se adequaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, o carvão ativado demonstrou um desempenho favorável à remoção do sulfametoxazol.

PALAVRAS-CHAVE: Poluente emergente, Fármaco, Adsorção.

INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos relacionados ao tratamento de águas residuárias, com a finalidade de atendimento à legislação quanto aos poluentes convencionais, têm se destacados nos últimos anos. 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 [4].

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) [9].

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 quantidade, 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 [5]. 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 [12].

O objetivo desse trabalho foi a análise do potencial adsorptivo do carvão ativado na remoção do fármaco sulfametoxazol em solução aquosa.

MATERIAIS E MÉTODOS

O fármaco sulfametoxazol (SMX), na forma padrão analítico (Sigma-Aldrich) com pureza de 98%, foi utilizado para obtenção de soluções sintéticas reconstituídas. A partir dele foi preparada a solução estoque em concentração de 1000 mg.L^{-1} , avolumado em metanol (CH_3OH).

Para ajuste de pH foram utilizadas soluções de Ácido Clorídrico (HCl, Vetec) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para os valores na faixa ácida, e Hidróxido de Sódio (NaOH, Biotec) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para valores de pH básico. A curva de calibração foi construída através das leituras de absorbância de soluções com concentrações conhecidas ($0,5$ a 24 mg.L^{-1}), com os valores de absorbância obtidos foi plotado o gráfico de concentração em função da absorbância e com a equação da reta foi possível quantificar a concentração final das soluções após a adsorção.

DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (pH_{PCZ})

O valor de pH utilizado foi determinado por meio da análise do Ponto de Carga Zero (pH_{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 mL de solução $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec), sob diferentes condições de pH (2, 4, 6, 8, 10, 12), levado 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 $0,22 \mu\text{m}$. 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 [6].

EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO E SULFAMETOXAZOL E DA MASSA DE CARVÃO ATIVADO NO PROCESSO ADSORTIVO

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 SMX e massa de carvão ativado e os níveis estudados pelo DCCR estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Ensaios Empregando Delineamento DCCR 2².

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

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

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 . [7, 2 e 3].

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 [15].

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para determinar a taxa de remoção do SMX em função do tempo foi realizada a cinética, em duplicata, utilizando soluções de SMX, com concentração de 5 mg.L⁻¹, nas condições ótimas de massa de carvão ativado e pH obtidas nos testes do pH_{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°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 µm 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 SMX adsorvido (equação 1) e a porcentagem de remoção (equação 2).

$$Q_{eq} = (C_0 - C_e) V \text{ m}^{-1} \quad \text{equação 1}$$

$$\% \text{ rem} = (C_0 - C_e) 100 \cdot C_0^{-1}$$

equação 2

Ainda, para o ajuste dos dados da cinética, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 3) e pseudo-segunda ordem (equação 4).

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

equação 3

$$t q_t^{-1} = 1 K_2^{-1} q_e^{-2} + t q_e^{-1}$$

equação 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AVALIAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

Através da análise do espectro de absorção molecular UV-VIS pela faixa de 200 a 800 nm, em solução aquosa de SMX na concentração de 5 mg.L⁻¹, foi possível identificar que o comprimento de onda máxima para o fármaco SMX se encontra na faixa de 266 nm.

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

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda b c$$

(equação 1)

Tabela 2. Equações dos Ajustes Lineares de Absorbância (A_λ) 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 [SMX] + 0,0027	0,9999
7	A = 17252 [SMX] + 0,0014	0,9999
12	A = 14333 [SMX] + 0,0010	0,9998

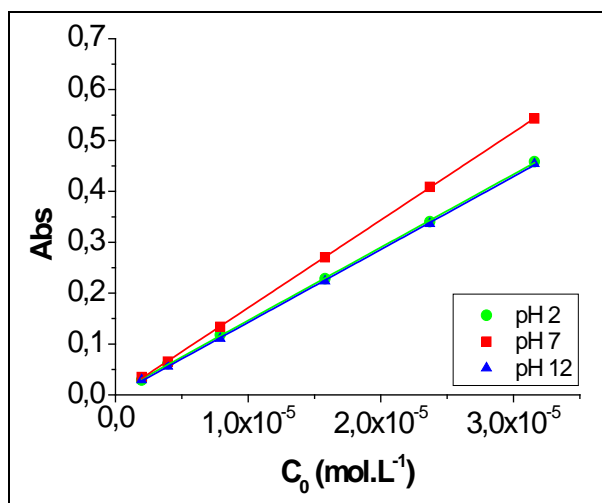


Figura 1. Absorbâncias do Analito em Solução Aquosa no Comprimento de Onda Máximo de 266 nm em Diferentes pH (2, 7 e 12).

As equações de ajustes lineares para todos os pHs, indicadas pela Tabela 2, apresentaram ajustes satisfatórios, ou seja, R² próximo a 1. A inclinação da reta corresponde ao coeficiente de absorção molar, sendo que quanto maior a inclinação maior a absorvidade molar do SMX.

Sendo assim, de acordo com o apresentado na Figura 1, o pH 7, ou seja a forma neutra do SMX, apresentou uma maior absorvidade molar quando comparada às suas formas catiônicas (pH 12) e aniônicas (pH 2).

DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

A Figura 2 apresenta os dados para determinação do ponto de carga zero para o carvão ativado, tendo apresentado um valor de pH_{PCZ} igual a 6,17. Sendo assim, para valores de pH abaixo de 6,17 o carvão ativado favorece a adsorção de SMX na forma aniônica, e para valores acima, favorece a forma catiônica

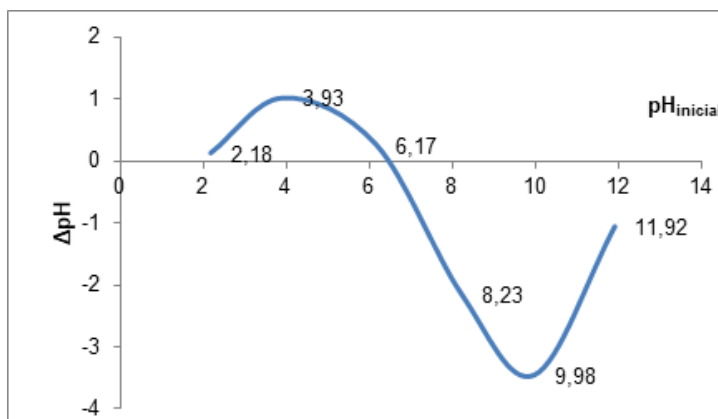


Figura 2. Ponto de Carga Zero para o Carvão Ativado.

EFEITO DO PH DA SOLUÇÃO DE SULFAMETOXAZOL E DA MASSA DE CARVÃO ATIVADO NO PROCESSO ADSORTIVO

A análise estatística dos dados experimentais do efeito do pH da solução de SMX e da massa de carvão no processo adsorptivo é apresentado na Tabela 3.

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

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

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; 5,16) = 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%.

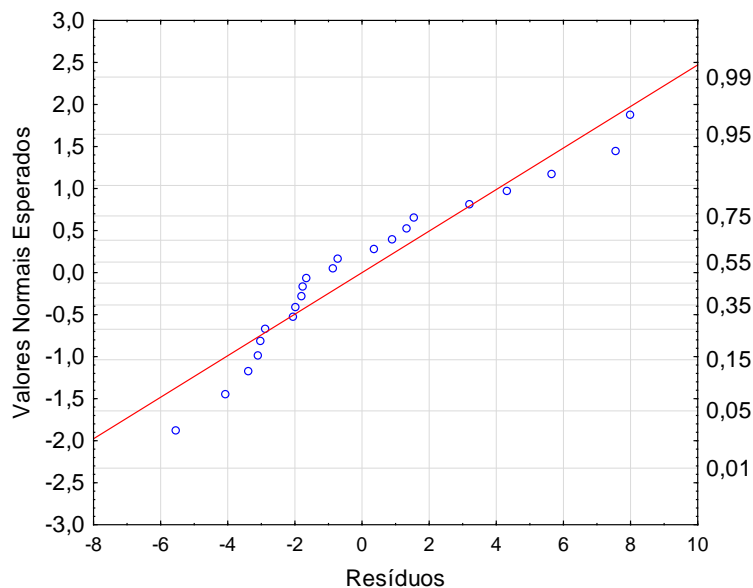


Figura 3. Distribuição dos Resíduos em Torno da Reto Normal de Acordo com o Modelo Quadrático do DCCR 2² Sobre a Remoção de Sulfametoxazol em Carvão Ativado.

A Figura 3 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 4). A inspeção da figura permite verificar a ocorrência de vários efeitos negativos.

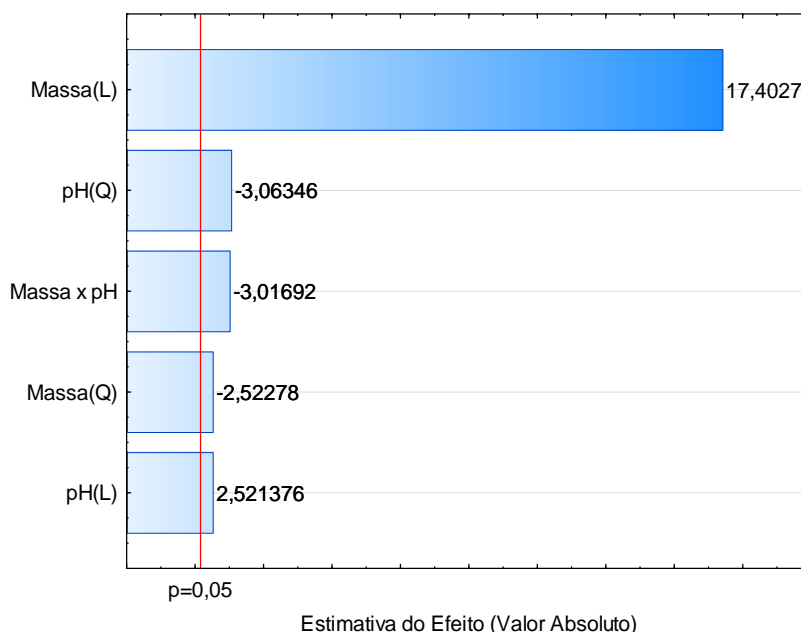


Figura 4. 1Gráfico de Pareto para os Efeitos das Variáveis pH e Massa sobre a Adsorção do Sulfametoxazol em Carvão Ativado.

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 sinérgicas para o aumento do percentual de adsorção do SMX, 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 5), 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.

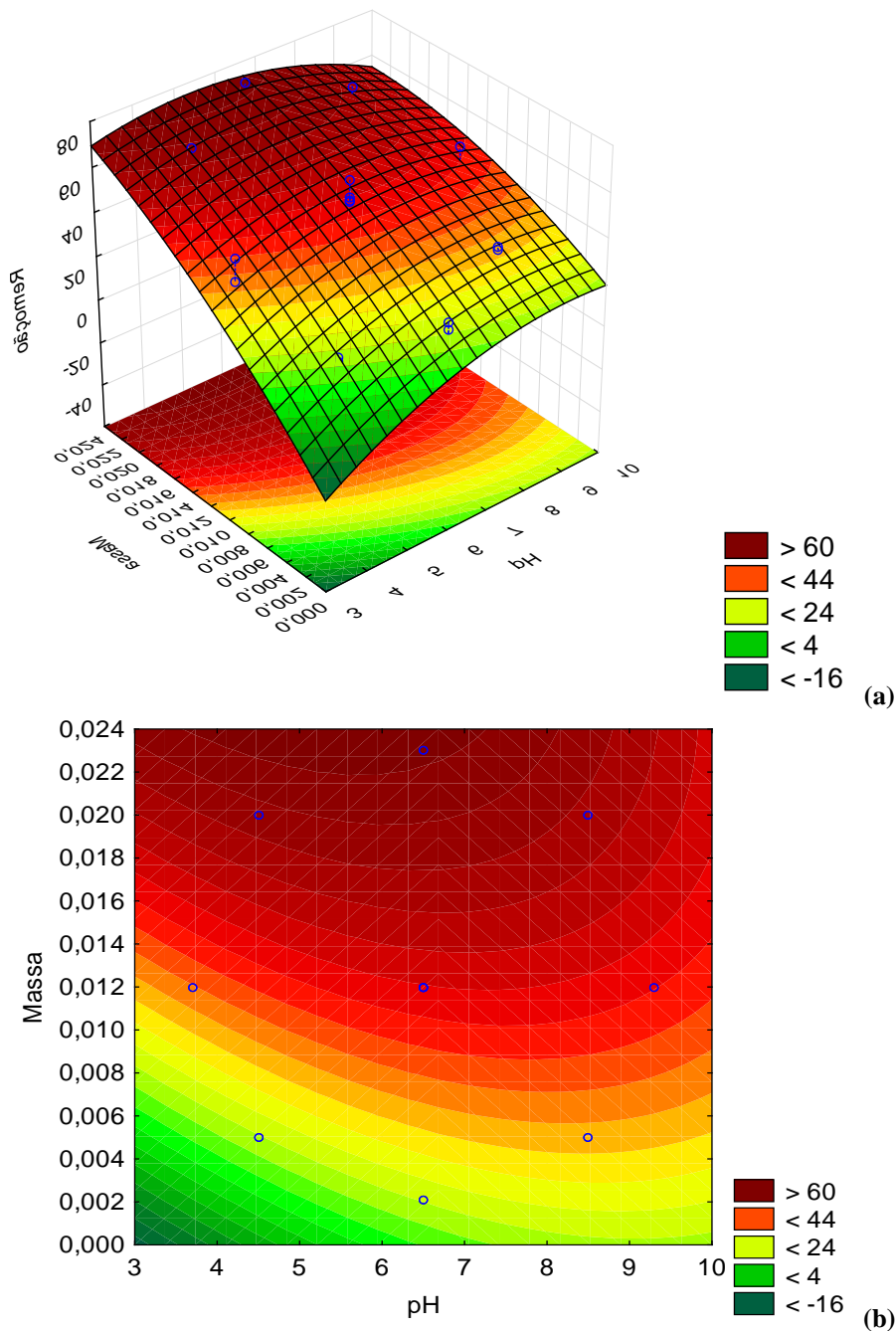


Figura 5. (a) Superfície de Respostas (b) Gráfico de Contornos para os Efeitos das Variáveis pH e Massa de Carvão Ativado de Acordo como Modelo Quadrático do DCCR 2^2 sobre a Remoção de Sulfametoxazol.

O efeito mais significativo para a adsorção do SMX 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 SMX adsorvido, pois há o aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície do adsorvente.

A condição ótima de adsorção do SMX 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 6 representa a superfície de resposta para a função *desirability* o processo e variáveis estudadas.

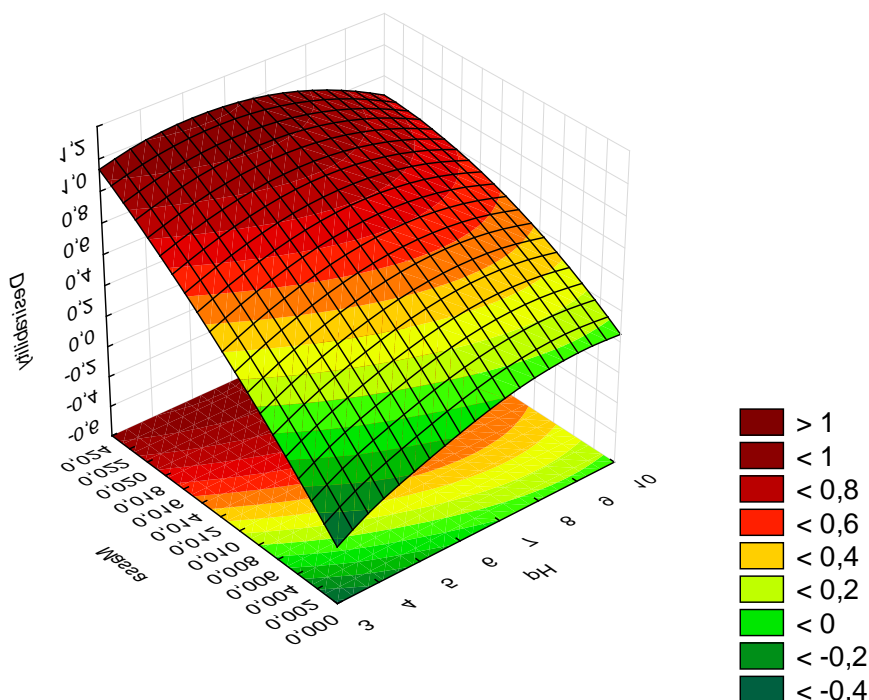


Figura 6. Superfície de Respostas para Otimização das Variáveis pH e Massa de Carvão Ativado Sobre a Adsorção de Sulfametoxazol.

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 7, onde está representada a superfície de respostas para o efeito das variáveis sobre a função *desirability* para a degradação de SMX em solução aquosa.

A otimização para a adsorção (Figura 7) apresentou função *desirability* (*di*) global igual 0,99, valor este considerado satisfatório, uma vez que o valor ideal deve ser próximo de 1,0 [2]

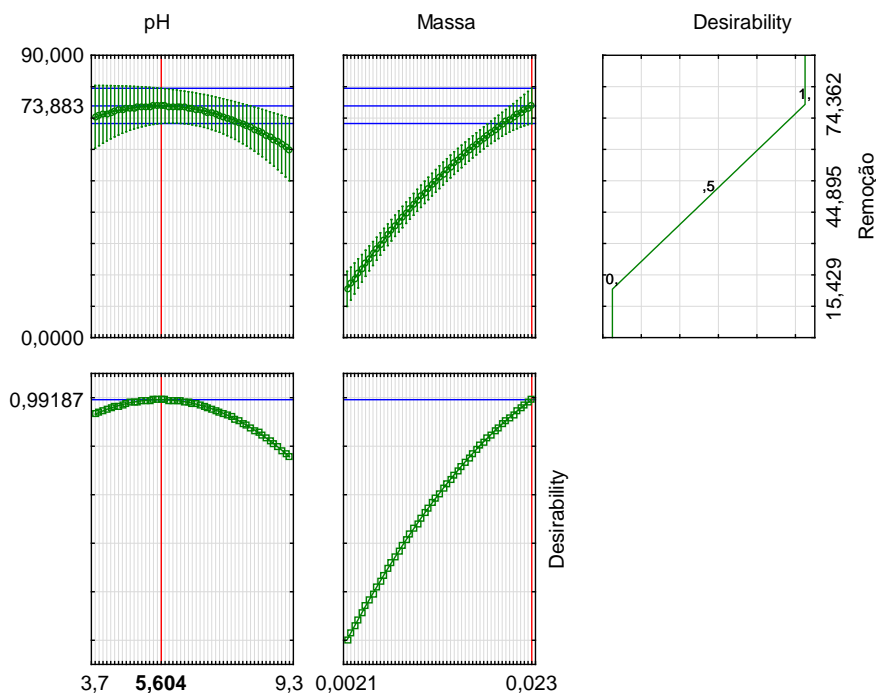


Figura 7. Condição Otimizada de pH e Massa de Carvão Ativado para a Adsorção de Sulfametoxazol Preditas pela Função *Desirability*.

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 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 pH_{PCZ} (Figura 2). Entretanto, o analito está na faixa de *pKa* de transição da forma aniônica para a neutra (Figura 8) sugerindo que o mecanismo de adsorção não depende apenas de interações eletrostáticas, mas também das interações de Van der Waals de menor intensidade (fisissorção).

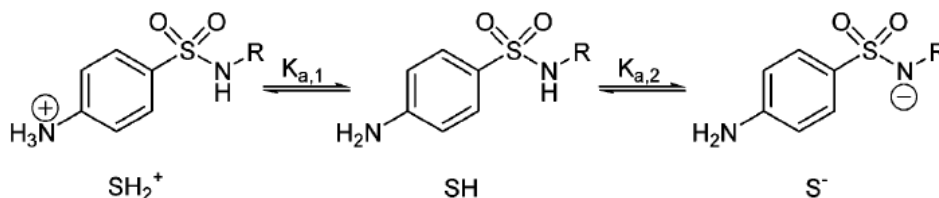


Figura 8. Equilíbrios Ácido-Base de Sulfas em Solução Aquosa. SH₂⁺ = forma catiônica, protonada; SH = forma neutra; e S⁻ = forma aniônica, desprotonada. Valores de *pKa*₁ = 1,6 e *pKa*₂ = 5,7 [1].

CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção e a eficiência de remoção do fármaco SMX pelo carvão ativado podem ser analisados na Figura 9.

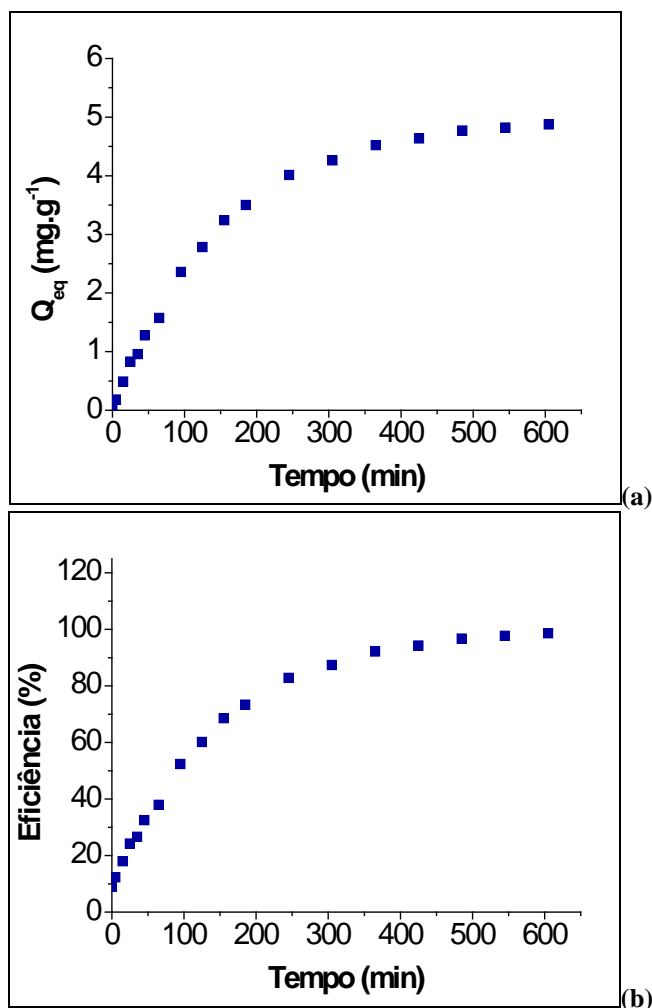


Figura 9. Dados Cinéticos de Adsorção do Fármaco Sulfametoxazol pelo Adsorvente Carvão Ativado ($m = 0,46 \text{ g}$; $V = 0,5 \text{ L}$; $C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $\text{pH } 5,6$; 300 rpm ; 600 min).

A partir da Figura 9 (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 9 (b) infere sobre a eficiência máxima atingida pelo sistema no tempo de equilíbrio.

Para o processo de adsorção do SMX em carvão ativado, o tempo de equilíbrio foi de 360 min, removendo $4,52 \text{ mg.g}^{-1}$, 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 SMX em água utilizando carvão ativado de 1 a 3 g.L^{-1} em soluções com diferentes concentrações iniciais ($1 \text{ a } 10 \text{ mg.L}^{-1}$) por 6h a 25°C , obtendo uma remoção superior a 90% [11]. Miranda (2014) avaliou a remoção do SMX em vermiculite (material argiloso), utilizando concentrações de 1 a 30 mg.L^{-1} em 72 h de contato, obtendo cerca de 70% de remoção [10].

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 10.

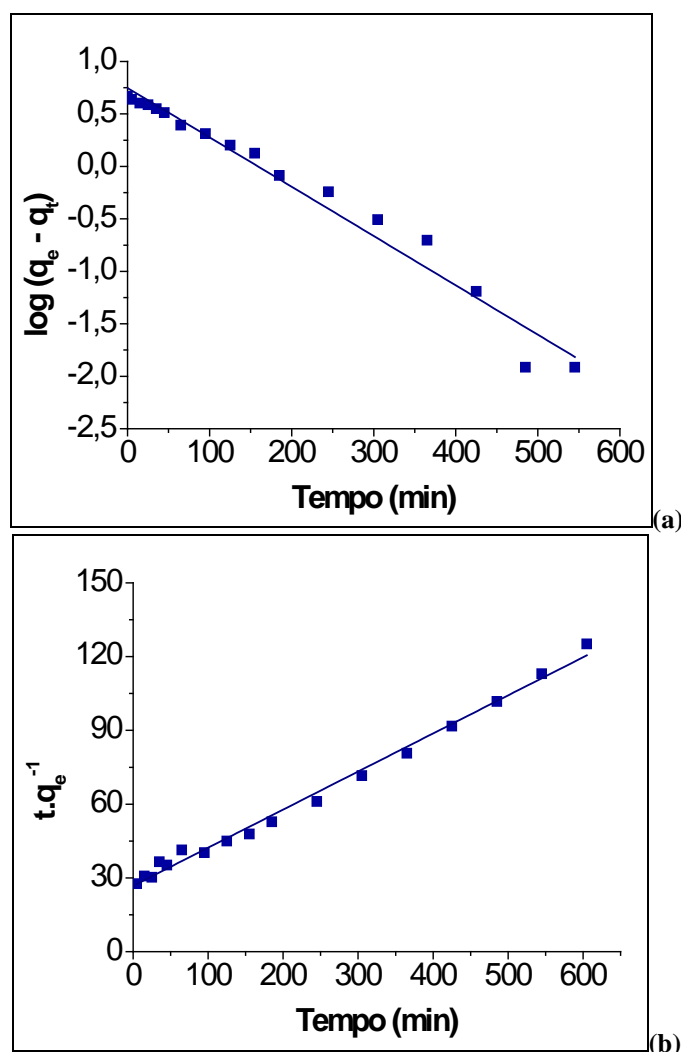


Figura 10. Cinética de Adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (a) e Pseudo-Segunda Ordem (b) do Sulfametoxazol em Carvão Ativado

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para a adsorção do SMX usando carvão ativado.

Tabela 4. 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^{-1})	5,9443	q_e (cal.) (mg g^{-1})	5,7937
K_1 (min^{-1})	0,004	K_2 (min^{-1})	0,00103
R^2	0,9501	R^2	0,9963

De acordo com os resultados da Tabela 4, 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 SMX 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 SMX e o carvão ativado [8].

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® 830 GAC), dentre eles o SMX, obtendo um R^2 de 0,9992, q_e de 10,76 mg.g⁻¹, K_2 de 0,09 g.mg⁻¹.h⁻¹ a uma temperatura de 25°, em condições experimentais de C_0 10 mg.L⁻¹, 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 SMX, 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⁻¹ e K_2 de 0,0011 a 0,0108 g.mg⁻¹.min⁻¹, em condições experimentais de C_0 1 mg.L⁻¹, m de 3 mg, 120 min, 150 rpm e pH 7 [14]. Tavares et al. (2017) estudou a cinética do processo de remoção do SMX em casca de arroz em 25 mL da solução a 1,0 mg.L⁻¹, com 50 mg de adsorvente em 150 rpm, a um temperatura de 25°, tendo como resultado um q_e de 0,47 mg.g⁻¹, um K_2 de 0,75 g.mg⁻¹.min⁻¹ e um R^2 igual a 1 [12].

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⁻¹ 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.

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 BIBLIOGRÁFICAS

1. BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; McNEILL, K. 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.
2. CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento de Experimentos usando o Statistica. 1° ed, editora E-papers. 2003. Rio de Janeiro. 260 p.
3. CANDIOTI, L. V. et al. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, v. 124, p. 123-138, 2014.
4. CANELA, M. C. et al. Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil. Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas – INCTAA, 2014.
5. CASAS, R. N. et al. Interactions of xanthines with activated carbon I. Kinetics of the adsorption process. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 17, p. 6022-6025, 2006.
6. 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.
7. DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, v.12, n.4, p. 214-219, 1980.

8. HO, Y. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, n. 3, p. 681-689, ago. 2006.
9. IDE, A. 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.
10. MIRANDA, S. 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.
11. TAMBOSI, J. 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.
12. TAVARES, L. 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.
13. TERNES, T. A. et al. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science Technology*, Friburgo, v. 36, p. 3855 – 3863, 2002.
14. TONUCCI, M. 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>. Acesso em: 22 nov. 2017.
15. 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.