



## II-105 - ADSORÇÃO DE SULFAMETHOXAZOL EM CARVÃO ATIVADO E BIOSSORVENTES PRODUZIDOS COM *PISTIA SPP*

### **Juliana Bortoli Rodrigues Mees<sup>(1)</sup>**

Tecnóloga Ambiental: Resíduos Industriais pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET/PR). Doutora em Engenharia Agrícola: Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE/PR). Docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologias Ambientais (PPGTAMB/UTFPR/MD)

### **Ismael Laurindo Costa Junior<sup>(2)</sup>**

Tecnólogo Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR/MD). Químico pela Universidade Estadual de Londrina (UEL). Doutor em Química pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (UNICENTRO/PR).

### **Matheus Della Tonia Marchesi<sup>(3)</sup>**

Engenheiro Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR/CM). Mestrando em Tecnologias Ambientais na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (PPGTAMB/UTFPR).

### **Leonardo Tofolo<sup>(4)</sup>**

Tecnólogo em Gestão Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR/MD)

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Brasil, 4232 - Independência - Medianeira - PR - CEP: 85884-000 - Brasil - Tel: (45) 3240-8000 - e-mail: [juliana@utfpr.edu.br](mailto:juliana@utfpr.edu.br)

## RESUMO

Os antibióticos são poluentes orgânicos emergentes de particular relevância ambiental, excepcionalmente devido sua persistência e toxicidade, que podem ocasionar impactos ambientais relevantes e representar riscos à saúde humana. A ocorrência de antibióticos nos recursos hídricos está relacionada à emissão de esgotos sanitários, brutos ou tratados, uma vez que as estações de tratamento de efluentes convencionais frequentemente não promovem a total remoção destes poluentes dos esgotos sanitários. Por este motivo, a compreensão aprofundada dos mecanismos de remoção de antibióticos das águas residuárias se faz necessária.

Os processos adsorptivos podem se apresentar como uma alternativa viável para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, entretanto, um dos principais desafios para a aplicação adequada dos processos de adsorção está relacionado à disponibilidade de materiais adsorventes com elevado rendimento e baixo custo.

Neste contexto, o presente estudo investiga o uso de dois biossorventes produzidos a partir de folhas e raízes de macrófitas aquáticas (*Pistia* spp.). Para tanto, foram realizados ensaios de cinética e isoterma de adsorção do antibiótico Sulfamethoxazol, com a utilização dos biossorventes e carvão ativado em pó.

Para a compreensão do processo de adsorção, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados para com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Langmuir e Freundlich. Em relação à cinética de adsorção, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou melhores ajustes. Para as isotermas, os melhores ajustes foram obtidos com o modelo de Langmuir. Em relação aos biossorventes, destaca-se que com o uso das raízes, obteve-se um potencial adsorptivo mais elevado em comparação com o tratamento folha.

**PALAVRAS-CHAVE:** Água residuária, Cinética de adsorção, Adsorventes, Antibiótico, Macrófita.

## INTRODUÇÃO

Os Poluentes orgânicos emergentes são substâncias sintéticas ou naturais, exógenas ao meio ambiente, que possuem o potencial de alterar suas características físico-químicas e impactar a saúde humana (RAGHAV et al., 2013). Os antibióticos são poluentes orgânicos emergentes de particular relevância ambiental, considerando sua persistência e propriedades toxicológicas, que podem incidir no desenvolvimento de resistência genética em microrganismos patogênicos (BENGSON; LARSON. 2016).

O Sulfamethoxazol (SMX) é um antibiótico sintético da classe das sulfanilamidas, de fórmula molecular  $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ , massa molecular de 253,28 g/mol (HIJOSA-VALSERO et al. 2011). A solubilidade deste composto em água a 25 °C esta entre 0,28 e 0,50 g/L (YALKOWSKY; YAN; JAIN; 2010). Este fármaco é

amplamente utilizado na prevenção ou tratamento de infecções causadas por uma grande diversidade de bactérias e fungos (BACTRIM™). As concentrações mínimas preditas de SMX para não efeito toxicológico (*Predicted no-effect concentration*) em microrganismos é de 0,59 µg/L e para a incidência de resistência bacteriana, a concentração mínima predita é de 0,0064 µg/L (BENGTSSON; LARSSON, 2016).

Após a administração terapêutica, uma parcela significativa dos antibióticos é excretada pelo organismo humano (LE-MINH et al., 2010). Os níveis de excreção humana de SMX se apresentam entre 60 a 90 % (AL-AHMAD, 1999), podendo acarretar na dispersão deste antibiótico no ambiente aquático, por intermédio de águas residuárias, ou ainda de efluentes oriundos da produção industrial e do uso veterinário. (BALAKRISHNA, 2017), incidindo na frequente ocorrência destas substâncias nos esgotos domésticos e sanitários (TRAN et al. 2018).

As estações de tratamento de efluentes municipais frequentemente não removem de maneira efetiva os antibióticos presentes nos esgotos (TARPANI; AZAPAGIC, 2017), resultando na ocorrência destes em esgotos tratados (TRAN et al. 2016) e águas superficiais (CAMPANHA et al. 2015), entre outras matrizes ambientais (RAGHAV et al. 2013), incluindo água potável (MACHADO et al. 2016). Neste contexto, é essencial o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo e eficientes para a remoção de antibióticos dos esgotos (AL-AHMED et al. 2015).

Os processos adsorptivos são operações unitárias, que podem ser realizadas em bateladas ou continuamente, em reatores contendo material poroso, onde ocorrem os efeitos de transferência de massas, envolvendo o material adsorvente e os adsorbatos (TAN; HAMEED, 2017). Estes processos são amplamente utilizados para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, entretanto, a remoção dos antibióticos por estes processos ainda é pouco conhecida (AL-AHMED et al. 2015). Os principais mecanismos de transferência de massas podem envolver a difusão externa, difusão de poros (intraparticular) e reações químicas superficiais (TAN; HAMEED, 2017).

Um dos desafios para a aplicação adequada dos processos adsorptivos está relacionado ao suprimento de materiais adsorventes com alto rendimento e baixo custo (AL-AHMED et al. 2015), neste contexto, se tem testado a utilização de uma variedade de biossorventes para a remoção de antibióticos de matrizes aquosas, como o biochar, resíduos de madeira, carvão ativado de uma variedade de resíduos, entre outros materiais (AL-AHMED et al. 2015).

A utilização de macrófitas processadas pode ser uma alternativa para o suprimento de materiais adsorptivos de fácil aquisição e produção (LIU et al, 2018; RODRIGUES et al. 2017), portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar o potencial adsorptivo do antibiótico SMX pelos dois biossorventes produzidos a partir das raízes e folhas de macrófitas aquáticas do gênero *Pistia* spp. e pelo carvão ativado em pó.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

O Sulfamethoxazol (SMX) foi adquirido na forma padrão analítico (Sigma-Aldrich) com pureza de 98%, pelo qual foi preparada uma solução estoque com concentração de 1000 mg/L, avolumado em solução de água destilada com pH 4. A detecção do SMX foi realizada utilizando espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura com feixe simples, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45. O comprimento de onda máxima de absorção do analito foi determinado através de uma varredura ao longo da faixa espectral ( $\lambda$  entre 200 e 400 nm) em soluções de água destilada contendo 25 mg/L de SMX.

A quantificação ocorreu por meio de curva de calibração gerada a partir da leitura de soluções com concentrações conhecidas (0,5 a 25 mg/L). Para o ajuste do pH da água destilada utilizada nos ensaios, foram utilizadas soluções de HCl (Vetec) e NaOH (Biotec) a 1,0 e 0,1 mol/L. Para a aferição do pH foi utilizado pHmetro marca Lucadema, modelo mPa 210, previamente calibrado.

Foi utilizado como adsorvente carvão ativado em pó, 4 micras (Alphatec) com 90% de pureza. Os biossorventes foram preparados com raízes e folhas de macrófitas aquáticas do gênero *Pistia* spp. Para o dessecamento foi utilizado uma estufa com recirculação de ar. Para a pesagem das massas foi utilizado uma balança analítica marca Marte, modelo AW220. Os ensaios para a determinação do ponto de carga zero

(pH<sub>pzc</sub>) e isotermas foram realizados incubadora de agitação (*Shaker*), os ensaios de cinética foram realizados em mesa agitadora.

O pH<sub>pzc</sub> dos adsorventes foi determinado, em seguida realizou-se os ensaios de cinética e isotermas de adsorção. A partir dos dados gerados, foi obtida a eficiência de remoção de SMX em relação à concentração inicial, o potencial adsorptivo dos adsorventes (*q*), expresso em mg/g (equação 1). Os dados foram expressos graficamente em função do tempo experimental. Por fim, os dados da cinética de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dados obtidos nos ensaios de isotermas de adsorção foram ajustados para os modelos de Langmuir e Freudlich (TAN; HAMEED. 2017).

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

Onde *V* representa o volume da solução (L), *C*<sub>0</sub> e *C*<sub>e</sub> representam a concentração inicial e final de SMX (mg/L) respectivamente, *m* representa a massa do adsorvente (g).

## PREPARO DO BIOSORVENTE

As macrófitas (*Pistia* spp.) foram coletadas no município de São Miguel do Iguaçu, a oeste do estado do Paraná, em uma região alagada pertencente ao Lago de Itaipu, no exutório da Bacia do Rio Ocoy, que pertencente à Bacia do Rio Paraná III. As plantas foram lavadas individualmente com água abundante, em seguida foram separadas suas raízes e folhas, compondo dois tratamentos distintos, denominados Raiz e Folha.

A biomassa fresca e separada foi dessecada em estufa com recirculação de ar, a 80 °C até atingir massa constante, em seguida foram trituradas em moinho de facas até obtenção de grânulos homogêneos. Os biosorventes foram armazenados em frascos de plástico com rosca, alocados em local seco e arejado.

## DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

Realizou-se ensaios em duplicata utilizado erlemeyers de 250 ml, preenchidos com 50 ml de solução de NaCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> com pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Alíquotas de 0,2 g de biosorventes (Raiz e Folha), e 0,005 g de carvão ativado foram adicionadas aos frascos, os quais foram vedados com filme plástico e mantidos em câmara incubadora com agitação orbital a 300 rpm e 25°C durante 24 horas.

O pH foi monitorado em intervalos de 1 hora até obtenção de valores constantes e, por conveniência, a agitação foi mantida por 24 h para garantir o equilíbrio das soluções. A variação nos valores de pH finais e inicial ( $\Delta$ pH) foram plotados em função dos valores pH inicial. O ponto de carga zero foi indicado graficamente.

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados em soluções de 500 mL contendo 50 mg/L de SMX com pH 5,00 acondicionados em balão kitasato com capacidade para 1L. Utilizou-se massas de adsorventes de 0,05 g de carvão ativado e 1,00 g de Raiz e Folha. Para os tratamentos Raiz e Folha foram realizados ensaios branco, contendo apenas os adsorventes e a água destilada, para a obtenção da absorbância relativa aos compostos orgânicos voláteis que os biosorventes tendem a diluir em solução aquosa.

Os ensaios foram realizados em mesa de agitação orbital a 300 rpm e temperatura de 30 °C durante 24 horas. As alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 540, 1260, 1440 minutos. As amostras foram filtradas em membranas de nylon 22 µm em seguida foi realizada a leitura da absorbância em espectrofotômetro. As concentrações foram determinadas com base na curva de calibração e os dados foram ajustados para os modelos de pseudo-primeira ordem (equação 2) e pseudo-segunda ordem (equação 3) para a compreensão da cinética de adsorção.

$$\ln (q_e/(q_e - q_t)) = k_1 t \quad \text{equação (2)}$$

$$t / q_t = 1 / k_2 q_e^2 + t / q_e \quad \text{equação (3)}$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  representam a massa relativa adsorvida, no equilíbrio e em cada instante, respectivamente, expressos em mg/g;  $K_1$  e  $K_2$  representam as constantes de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente;  $t$  se refere ao tempo experimental, expresso em minutos (TAN; HAMEED. 2017).

## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas foram realizadas em duplicata, com base no tempo de equilíbrio determinado pelos ensaios de cinética. Foi utilizado erlenmeyers de 250 mL e massa fixa de adsorventes, utilizando 0,01 g para o carvão ativado e 0,20 gramas para Raiz e Folha.

Os adsorventes foram submetidos aos ensaios com soluções de 100 mL de água destilada com pH 5,00, contendo 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 e 65 mg/L de SMX. Os ensaios foram mantidos em shaker de agitação a 300 rpm e 25 °C. Após o período experimental, foram coletadas amostras de aproximadamente 5 ml, em duplicata.

As amostras foram filtradas com filtro de nylon 22  $\mu$ m e detectadas suas absorvâncias em espectrofotômetro. Para a quantificação foi utilizada curva de calibração. Por fim os dados foram ajustados para os modelos linearizados de Langmuir (Equação 4) e Freundlich (Equação 5).

$$C_e / q_e = (1/(K_L \times b)) + ((1/b) \times C_e) \quad \text{equação (4)}$$

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + (1/n) \times \text{Log } C_e \quad \text{equação (5)}$$

Onde a variável  $C_e$  representa a concentração do soluto na solução no estado de equilíbrio (mg/L),  $q_e$  expressa a quantidade de soluto adsorvido no estado de equilíbrio (mg/g).  $K_L$  e  $K_F$  são as constantes de Langmuir e Freundlich (TAN; HAMEED. 2017).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da varredura espectrofotométrica identificou-se o comprimento de onda máxima de ( $\lambda = 268$  nm), portanto, todas as aferições espectrométricas realizadas neste experimento foram realizadas neste comprimento de onda específico. O procedimento de determinação da curva de calibração para o analito resultou na equação:  $Y = (\text{Abs} + 0.011) 0.068-1$ ; ( $R^2 = 0,99$ ), onde  $Y$  representa a concentração de SMX na solução (mg/L) e  $\text{Abs}$  representa a absorvância aferida.

## PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero determinado para o Carvão ativado e Raiz esta em aproximadamente pH = 7,2 e, para Folha, em pH = 6,5 (Figura 1), o que indica que para valores de pH a baixo destes, é favorável a adsorção do SMX na forma iônica, e para valores a cima destes, é favorecida a adsorção do analito na forma catiônica. Como o SMX possui dois sítios protonados, esta substância apresenta duas constantes de dissociação, que definem seu caráter catiônico ou iônico no meio, sendo  $pK_{a1} = 1,7$  e  $pK_{a2} = 5,7$  (WANG et al. 2017).

Portanto, optou-se por utilizar nos ensaios o pH = 5, onde o SMX se apresenta nos estados neutro e parcialmente aniônico, favorecendo portanto as interações físicas e eletroestáticas entre o adsorvente e o adsorbato.

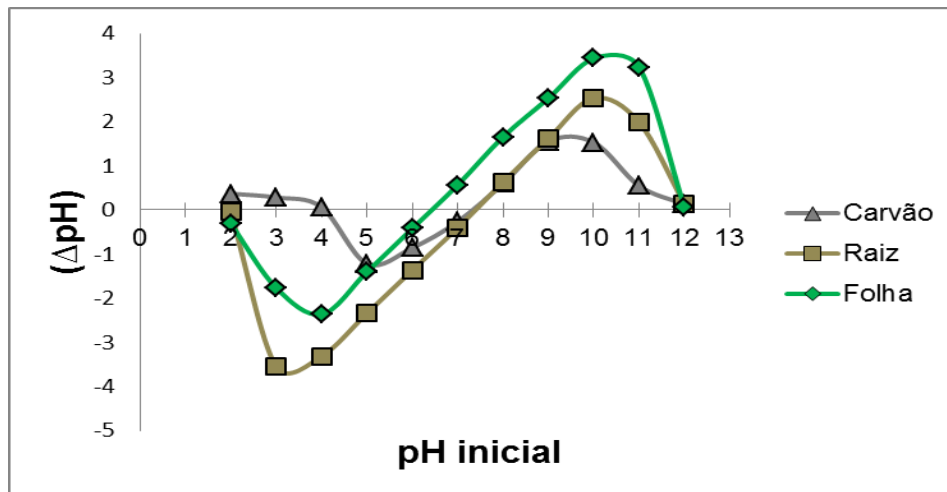


Figura 1: Ponto de carga zero dos adsorventes: Carvão Ativado, Raiz e Folhas de *Pistia* spp.

### CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os valores de  $q$  (mg/g), plotados em gráficos em função do tempo (figura 2) expressam o comportamento cinético de adsorção do SMX pelos adsorventes na solução. Em relação ao carvão ativado, observa-se que os valores de ( $q$ ) se elevaram abruptamente nos primeiros 5 minutos experimentais, onde se observou  $q = 214,4$  mg/g, após este período, os valores foram crescentes, no entanto, em menores proporções, até atingir  $q_e = 274,56$  mg/g em 3 horas de experimento.

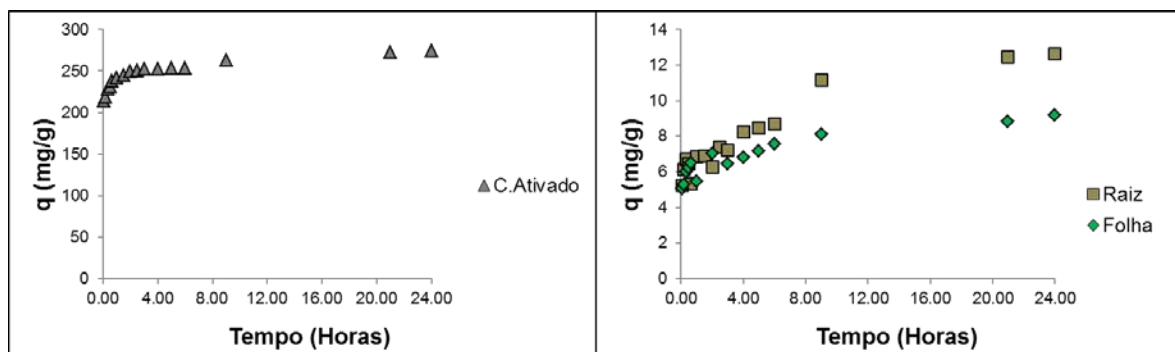


Figura 2: Cinética de adsorção: Relação entre massa relativa de SMX adsorvida pelo carvão ativado (0,05g) e biossorventes de raiz (1g) e folha (1g) em função do tempo. ( $V = 0,5$  L;  $T = 30$  °C;  $pH = 5$ ;  $C_0$  SMX = 50 mg/L; 300 rpm; T final = 24 horas).

Entre os biossorventes, observou-se um maior potencial adsorptivo pelo tratamento raízes, resultando em  $q_e = 12,61$  mg/g, enquanto o biossorvente produzido a partir das folhas se obteve  $q_e = 9,17$  mg/g no tempo de 9 horas. Este equilíbrio pode ser explicado pelo fato dos adsorbatos gradualmente cobrirem os poros ativos dos adsorventes, onde se determina o equilíbrio adsorptivo (LIU et al. 2018).

Wang et al (2018) obtiveram melhores resultados na remoção de SMX por processos adsorptivos utilizando diferentes tipos de vermiculita orgânica, os ensaios realizados em solução aquosa de 20 ml, contendo 100 mg/L de SMX a 25 °C, variando o pH da solução, observaram valores máximos de  $q_e = 36$  mg/g em condições de  $pH = 10$  e 6, superiores ao  $q_e = 20$  mg/g em condições de  $pH = 2$ .

Ying et al (2018) reportam que a cinética de adsorção de SMX em biochar de bagaço digerido, produzido em diferentes temperaturas, utilizou matriz aquosa de 50 ml em condições de  $pH = 6$ , contendo 0,1 g de adsorvente e concentração inicial de 10 mg/L de SMX, resultou em valores de  $q_e$  próximos a 1,5 mg/g. Calisto et al (2015) estudou a remoção de fármacos em carvão ativado e resíduo de carbono pirolizado a partir de ensaios de cinética de adsorção com a utilização de 0,1 g de adsorvente, em solução aquosa de 50 ml, com



concentração inicial de SMX de 2 g/L, 25 °C e 80 rpm, obteve  $q_e = 110 \text{ mg/g} \pm 3,00$  para o carvão ativado e  $1,39 \text{ mg/g} \pm 0,04$  para o resíduo de carbono.

As eficiências de remoção do SMX em função do tempo experimental obtidos no ensaio de cinética de adsorção (Figura 3) indicam a capacidade de remoção de parcelas consideráveis de antibióticos do meio líquido. O valor máximo obtido ao longo das 24 horas ocorreu com a utilização de Carvão ativado, atingindo  $49,26 \% \pm 3,41$  de remoção, enquanto que para o tratamento Raiz e Folha, obteve-se  $31,52 \% \pm 9,26$  e  $32,56 \% \pm 6,63$  de remoção máxima.

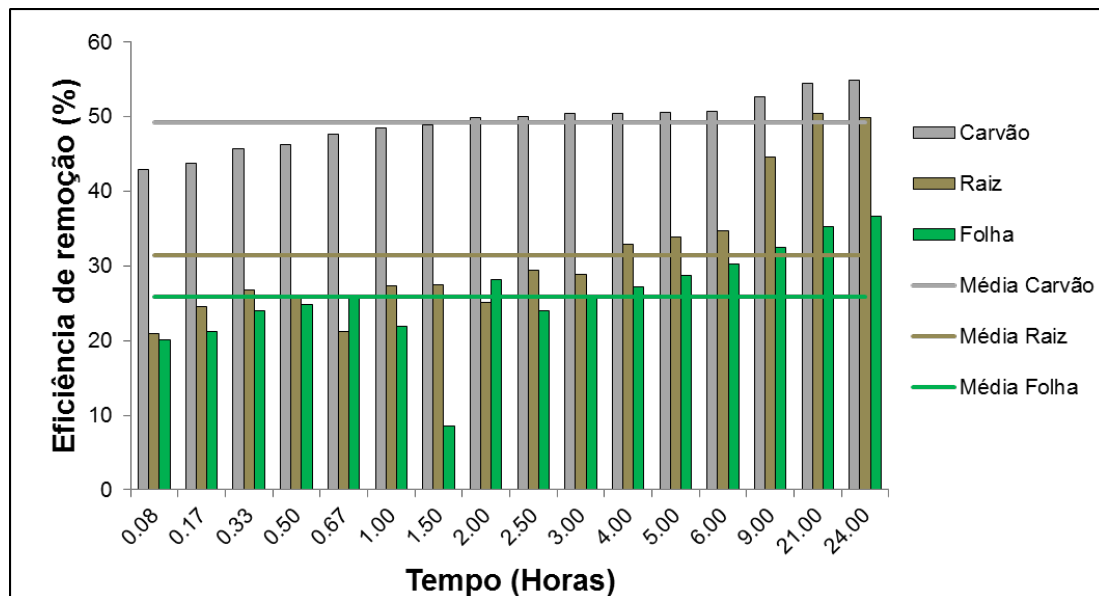
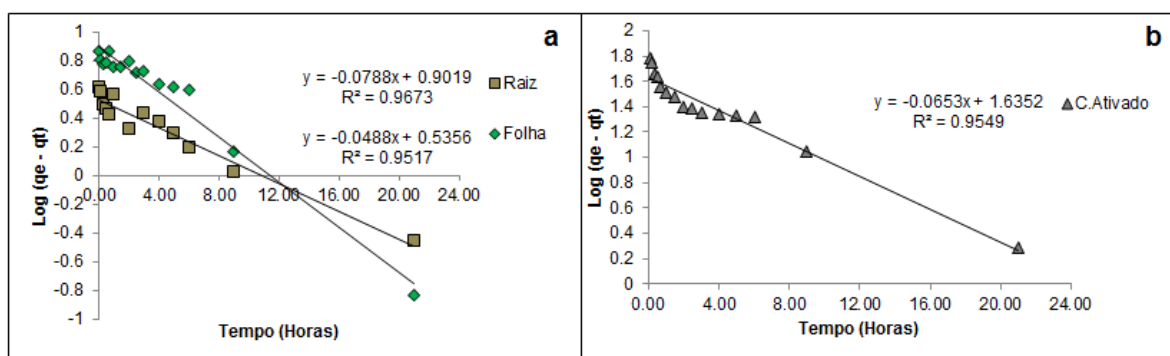


Figura 3: Eficiência de remoção de SMX em função do tempo durante a cinética de adsorção.

Observa-se valores significativos para a remoção de SMX pelos bioadsorventes estudados, principalmente para o tratamento Raiz, que apresentou maior eficiência de remoção e maior potencial adsorptivo em comparação com o tratamento Folha. Liu et al (2018) também destacam que a remoção das folhas de macrófitas pode ser uma prática favorável para o aumento do potencial adsorptivo do material, incidindo melhores eficiências de remoção dos poluentes.

Liu et al (2018) ao avaliar o processo adsorptivo de Sulfonamidas por bioadsorvente produzidos a partir de raízes de *Echornia crassipes*, com 0,2 g de adsorvente em concentrações variando entre 0,1 e 1 mg/L de SMX, os autores compararam as condições de pH 2, 3 e 9, relatando que o aumento do pH exerce uma relação inversamente proporcional com a eficiência de remoção, os autores obtiveram eficiência de remoção média de 50 % em condição de pH = 2.

Para a compreensão adequada da cinética adsorptiva, os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados e plotados em gráficos da função logarítmica da subtração do potencial de adsorção no equilíbrio pela adsorção no tempo t, em função do tempo experimental (Figura 4). Os parâmetros que envolvem os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão evidenciados na Tabela 1. Os valores de  $R^2$  obtidos para os três tratamentos indicaram maior correlação para os ajustes de pseudo-primeira ordem ( $R^2 > 0,95$ ), superiores aos encontrados pelo modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2 < 0,7$ ).



**Figura 4: Cinética de adsorção: Ajuste linear para o modelo de pseudo-primeira ordem para. a: Carvão ativado. b: biosorventes Raiz e Folha.**

A correlação dos dados experimentais para com o modelo de pseudo-primeira ordem indica que durante o processo adsorptivo prevaleceram os mecanismos de difusão externa e difusão de poros (adsorção física). Em contrapartida, Liu et al. (2018) em condições de pH = 3, temperatura de 30 °C e concentrações de 0,1; 0,5 e 1 ug/L de SMX, relataram melhores ajustes para o modelo de pseudo-segunda ordem em comparação ao modelo de pseudo-primeira ordem, destacando a influencia da adsorção química para entre as raízes de *Eichhornia crassipes* e SMX.

**Tabela 1: Dados aplicados as equações lineares dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.**

Tratamento	q <sub>e</sub>	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
		K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
Carvão	274.56	-0.0653	<b>0.9549</b>	-6 10 <sup>-7</sup>	0.5237
Raiz	12.61	-0.0788	<b>0.9673</b>	-0.0048	0.6761
Folha	9.17	-0.0488	<b>0.9517</b>	-5 10 <sup>-5</sup>	0.645

Calisto et al (2015) e Wang et al (2018), em condições já mencionadas neste tratlho, também relataram melhores ajustes para o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando nestes casos que além dos processos físicos, outras interações podem causar efeito no processo de adsorção, como as interações de Van der Waals.

Ying et al (2018) obtiveram para a cinética de adsorção de SMX em biochar melhores ajustes para o modelo de n<sup>a</sup> ordem, indicando neste caso, que diversos mecanismos podem afetar tal processo. Calisto et al (2015) evidenciam que a remoção de Sulfonamidas em processo adsorptivo é influenciado tanto pelo material adsorvente quanto pelas cacterísticas físico-químicas dos adsorbatos, onde destaca-se a solubilidade, o coeficiente de partição (log k<sub>ow</sub>), a constante de dissociação (pKa) a estrutura molecular da substância. Chen et al (2017) complementam que o mecanismo de adsorção das sulfonamidas é bastante afetado pelo pH da solução pois este interfere em sua especiação química.

## ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Com base nos resultados preliminares, os ensaios de isotermas de adsorção foram conduzidos no tempo de 6 horas, de acordo com as condições experimentais pré-estabelecidas. A partir dos dados experimentais, foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich (Figura 5), os respectivos parâmetros estão evidenciados na Tabela 2. Percebe-se que os dados melhor se ajustaram com o modelo de Langmuir, com coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) superiores a 0.95 para os três tratamentos. Enquanto que a correlação para com o modelo de Freundlich resultou em valores de R<sup>2</sup> inferiores a 0,70.

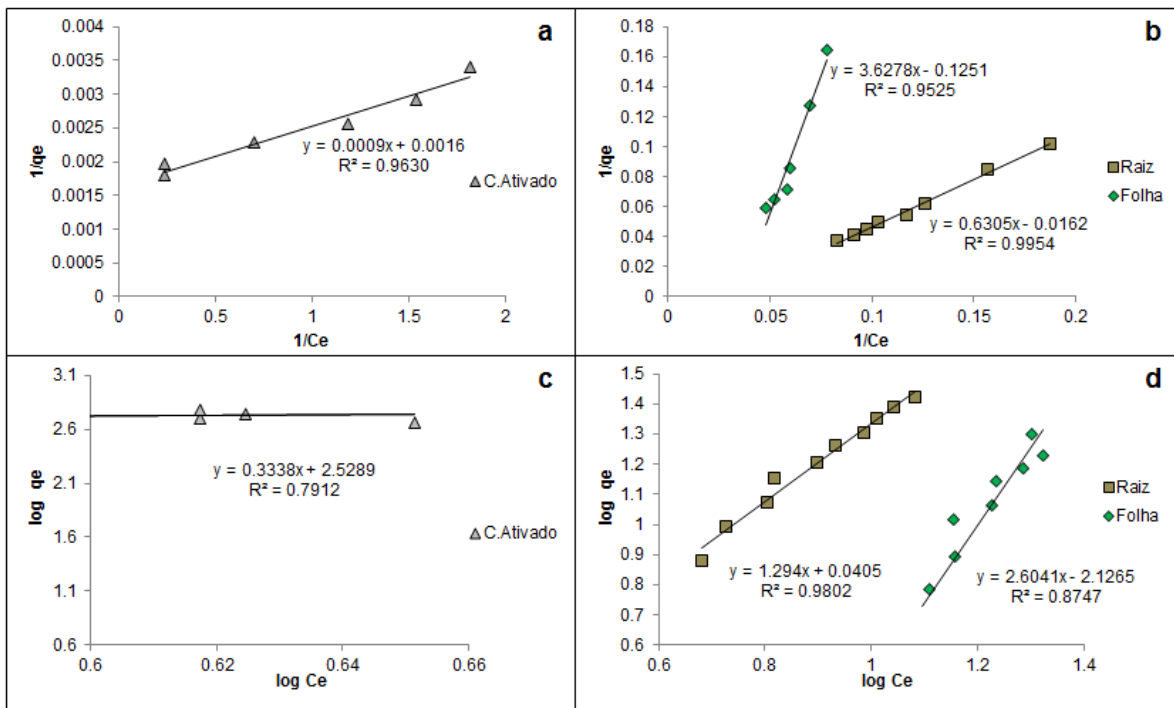


Figura 5: Curvas de Langmuir (a e b) e Freundlich (c e d) para adsorção de Sulfamethoxazol em Carvão ativado e bioissorventes de Raiz e Folha de *Pistia* spp.

O modelo de Langmuir considera que o processo de adsorção ocorre de forma homogênea, em sítios uniformes e com energia constante em toda a superfície, ocorrendo em monocamadas de SMX adsorvidos na superfície do material adsorvente (TAN; HAMEED. 2017). Os potenciais máximos calculados a partir do modelo de Langmuir indicam para a Folha, a capacidade máxima de adsorção de 7,99 mg/g, enquanto que para a Raiz a capacidade máxima é de 61,73 mg/g e para o carvão ativado 625,00 mg/g. Em relação aos bioissorventes, estes resultados indicam melhor desempenho para o tratamento Raiz, em consonância com o que se observou no ensaio de cinética descrito neste trabalho.

Tabela 2: Parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tratamento	Langmuir			Freundlich		
	Qm (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg/g)	n	R <sup>2</sup>
Carvão	625,0000	1,7778	<b>0,9630</b>	337,9870	2,9958	0,7912
Raiz	61,7284	0,0257	<b>0,9954</b>	1,0977	0,7728	0,9802
Folha	7,9936	0,0337	<b>0,9525</b>	0,0074	0,3840	0,8747

Com a utilização de bioissorventes produzidos a partir de *Echornia Crassipes*, Liu et al. 2018 obteve ajustes significativos para ambos os modelos, entretanto o modelo de Freundlich se revelou mais adequado que o modelo de Langmuir, indicando que a adsorção ocorreu em multicamadas, em uma superfície heterogênea. Wang et al. (2018) também obteve melhores ajustes para as isotermas de Freundlich para a adsorção de SMX em vermiculita orgânica em temperaturas de 25, 40 e 55 °C.

Ying et al. 2018 alcançou ajustes mais significativos para os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson (R<sup>2</sup>=0.9961), o que sugere que a adsorção de SMX pode ser influenciada por mecanismos químicos heterogêneos nos adsorventes estudados, ressaltando o elevado potencial adsorptivo do biochar preparado com bagaço digerido a 600 °C para a adsorção deste analito.





## CONCLUSÕES

Diante do exposto, pode-se destacar o potencial da utilização dos adsorventes alternativos produzidos a partir de *Pistia* spp. Destaca-se principalmente a utilização de suas raízes, pois este tratamento apresentou maior potencial adsorvente (61,73 mg/g) e maiores eficiências de remoção em comparação com a utilização das folhas desta mesma macrófitas. Observou-se também o elevado potencial adsorvente do carvão ativado em pó na remoção do antibiótico SMX (625,00 mg/g).

Embora as massas de biossorventes utilizados nos experimentos sejam sensivelmente superiores em relação ao carvão ativado, a matéria prima para sua produção é encontrado em abundância na região, muitas vezes se apresentando como um problema relacionado à eutrofização de lagos ou trechos hídricos, devido sua elevada proliferação na superfície aquática, podendo haver uma convergência de interesses em relação a sua coleta, possibilitando fácil acesso ao material. Ainda pode-se ressaltar que o processo de beneficiamento utilizado para o material é simples e não exige temperaturas elevadas, como o caso do carvão ativado e outros adsorventes convencionais, portanto, tende a ser menos oneroso.

Por outro lado, evidenciou-se que durante o processo de adsorção, os biossorventes utilizados podem ocasionar a dissolução de compostos orgânicos no efluente, o que pode incidir em alterações físico-químicas deste, como a elevação da cor e turbidez. Entretanto, este comportamento ainda precisa ser elucidado, no intuito de se obter maior compreensão em relação à aplicação destes adsorventes.

Portanto, destaca-se que ainda são necessários estudos complementares, no intuito de aperfeiçoar o preparo e as condições adequadas para a aplicação destes biossorventes, para a remoção deste e de outros poluentes emergentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-AHMAD, A.; DASCHNER, F.D.; KUMMERER, K. Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of WasteWater Bacteria. Archives of Environmental Contam. Toxicol. v. 37, p. 158-163, 1999.
2. BALAKRISHNA, K. et al. A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. Ecotoxicology and environmental safety, v. 137, p. 113-120. 2017.
3. BENGTTSSON, D.G.; LARSSON, J. D. G. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. Environment International. v. 86, p. 140-149. 2016.
4. CALISTO, V. et al. Adsorptive removal of pharmaceuticals from water by commercial and waste-based carbons. Journal of Environmental Management. v. 152, p. 83-90. 2015.
5. CAMPANHA, M. B et al. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. Environmental Science and Pollution Research, v. 22, n. 10, p. 793-794, 2015.
6. HIJOSA-VALSERO, M. et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. Chemosphere, v. 83 n. 5, p. 713-719. 2011
7. LIU, L. et al. Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root Eichhornia crassipes. Chemosphere, v. 196, p. 409 – 417. 2018
8. MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. Science of the Total Environment, v. 572, p. 138-146. 2016.
9. RAGHAV, M. A. D. H. U. M. I. T. H. A. et al. Contaminants of emerging concern in water. Water Resources Research Center Annual Technical Report AZ. 2013.
10. TAN, K. L.; HAMEED. B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. v. 74, p. 25-48. 2017.
11. TARPANI, R. R. Z.; AZAPAGIC, A. A methodology for estimating concentrations of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater treatment plants and in freshwaters. Science of The Total Environment, v. 622, p. 1417-1430. 2018.
12. TRAN, N. H. et al. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. Water research, v. 104, p. 461-472. 2016.
13. TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. Water research, v. 133, p. 182-207. 2018.



14. WANG. J. et al. Organo-vermiculites modified by heating and gemini pyridinium surfactants: Preparation, characterization and sulfamethoxazole adsorption. *Colloids and Surfaces A*. v. 546, p. 143-152. 2018.
15. YALKOWSKY. S. H; YAN. H; JAIN. P. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. Taylor & Francis Group. USA. 2010.
16. YING, Y. et al. Removal of sulfamethoxazole (SMX) and sulfapyridine (SPY) from aqueous solutions by biochars derived from anaerobically digested bagasse. *Environmental functions of biochar*. v. 25, p. 25659–25667. 2018.