

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MILENA MEIRELES FERNANDES

**REMOÇÃO DE TETRACICLINA E SULFAMETOXAZOL EM MEIO AQUOSO
EMPREGANDO A RESINA AMBERLITE XAD-7**

MEDIANEIRA

2023

MILENA MEIRELES FERNANDES

**REMOÇÃO DE TETRACICLINA E SULFAMETOXAZOL EM MEIO AQUOSO
EMPREGANDO A RESINA AMBERLITE XAD-7**

**Removal tetracycline and sulfamethoxazole in aqueous medium using the
Amberlite resin XAD-7**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Ismael Laurindo da Costa Junior
Coorientadora: Profa. Dra. Renata Mello Giona

MEDIANEIRA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MILENA MEIRELES FERNANDES

**REMOÇÃO DE TETRACICLINA E SULFAMETOXAZOL EM MEIO AQUOSO
EMPREGANDO A RESINA AMBERLITE XAD-7**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciada em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 01/dezembro/2023

Ismael Laurindo Costa Junior
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Renata Mello Giona
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Juliane Maria Bergamin Bocardi
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ana Caroline Reis Meira
Mestrado
Universidade Federal de Santa Catarina

MEDIANEIRA

2023

Dedico este trabalho à minha avó, Tania,
que me aceitou sendo diferente e me
motivou a ser mais todos os dias até fim.

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas passaram pela minha vida durante a trajetória que se deu a graduação, porém poucas que fizeram a diferença de forma positiva, e a primeira pessoa que posso pensar é minha avó, que me acolheu cedo, que me manteve financeiramente por todos esses anos, que me deu forças e conselhos em momentos que não imaginava que fosse ser feliz novamente. A sua paciência e empatia fizeram dessa autora do espectro autista se sentir amada de forma incondicional.

Agradeço a minha mãe, Belquis, que mesmo distante fisicamente, procurou a minha melhor versão nos momentos que foi essencial, o seu carinho fez a diferença. Me inspira como mulher e como uma pessoa que também está no espectro que tem tanto sucesso.

Aos meus queridos amigos: Eduardo, que entrou junto comigo no curso e que por mais que não tenha continuado, ficou de forma definitiva na minha vida, me trazendo alegria sobre diversos assuntos, em especial assuntos nerds; e Andrey, que me deu uns puxões de orelha várias vezes e mostrou ser uma das pessoas mais fortes que eu conheci quando o assunto é amar a família e não desistir da vida. Obrigada pelos dois entenderem o que é a vida adulta cheia e sem tempo, e por não desistirem de ser amigos de uma doida.

Ao meu namorado, Luciano, que me deu todo o apoio que eu precisei em momentos de crise, em momentos que eu fiquei ausente por diversas vezes, que tentou facilitar todo o processo do TCC e por respeitar meu tempo e minha pessoa, neurodiversa. Chegou no último ano da minha faculdade, e tornou tudo mais leve, principalmente nos momentos de lazer.

Agradeço ao meu Shifu Aquiles, que me proporcionou sabedoria, autoconhecimento, e principalmente Kung Fu, que foi imprescindível nessa jornada para segurar firme e seguir em frente. Minha vida foi mais feliz por diversos motivos depois do Kung Fu e sem o senhor, essa jornada acadêmica teria encerrado de maneira difícil, assim como estava sendo no meio dela.

Ao meu orientador, Ismael Laurindo Costa Junior, que assumiu essa bronca de me formar, conduziu como coordenador de curso da melhor forma que pode, facilitando meus horários. É uma pessoa querida, com muita paciência e com uma

inteligência invejável, muito obrigada por tornar tudo isso possível me guiando sensacionalmente. Espero continuar esse assunto no Mestrado com o senhor.

Enquanto estudante, tive pessoas que me empregaram, que deixavam meu mundo mais colorido, que cuidaram de mim, com muitas paciência, mas também me botando no meu lugar quando eu poderia passar dos limites, adquirindo maturidade para ser uma futura professora, dentre elas a Girassol, Janete e Felipe. Agradeço do fundo do meu coração por terem feito parte dessa trajetória e por terem somado positivamente na minha vida.

Sinto muito se não mencionei todos que contribuíram, mas saibam que sou imensamente agradecida por terem feito parte do processo e que finalmente está chegando ao fim o seu ciclo.

“O maior inimigo do conhecimento não é a
ignorância, é a ilusão do conhecimento”
Stephen Hawking

RESUMO

Os contaminantes emergentes são compostos geralmente exógenos, oriundos principalmente das ações antrópicas e encontrados nos compartimentos ambientais. Entre eles, estão os fármacos como aqueles pertencentes ao grupo dos antibióticos e que na atualidade estão associados ao fenômeno da resistência antimicrobiana em organismos. Diante disso, existe a preocupação em se propor metodologias para a remoção desses compostos nos sistemas de tratamento de esgoto ou de água. Assim, o objetivo dessa pesquisa foi estudar a aplicação da resina comercial Amberlite XAD-7 para a remoção da tetraciclina (TRC) e do sulfametoxazol (SMZ) em meio aquoso. A resina foi inicialmente caracterizada por pH_{PCZ} , MEV e EDS. Foram realizados estudos cinéticos e de adsorção pela metodologia das bateladas em pHs 5,5; 7,5 e 9,5 e com determinação das concentrações dos antibióticos na fase aquosa por espectrofotometria UV-Vis. Os dados das cinéticas foram avaliados por meio de modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Elovich. Para os dados de equilíbrio foram usados os modelos de isothermas Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich. As micrografias indicaram que a resina Amberlite XAD-7 possui uma superfície homogênea e esférica. Os espectros de EDS revelaram que houve variação no percentual de carbono e oxigênio antes e após o contato da resina com a TRC e o SMZ, sugerindo a adsorção dos mesmos. Para o comportamento cinético, no estudo com a TRC, o modelo de quimissorção de Elovich se adequou melhor, com taxas lentas de adsorção, enquanto para SMZ, a cinética foi descrita como sendo de pseudo-primeira ordem. Em termos de equilíbrio, para ambos os fármacos, as isothermas apresentaram formato sigmoide e o modelo que melhor se ajustou foi o de Dubinin-Radushkevich, o que sugeriu uma adsorção predominante é física e não de troca iônica, com interações fracas de Van der Waals e interações intermoleculares de ligação de hidrogênio. Por fim, conclui-se que a resina foi capaz de remover a TRC e o SMZ, no entanto há necessidade de melhor exploração das variáveis pH e temperatura a fim se obterem melhores capacidades de adsorção.

Palavras-chave: adsorção; contaminantes emergentes; Amberlite XAD-7; antibióticos

ABSTRACT

Emerging contaminants are generally exogenous compounds originating mainly from anthropogenic actions and found in environmental compartments. Among them are drugs such as those belonging to the antibiotic group currently associated with antimicrobial resistance in organisms. Given this, there is concern about proposing methodologies for removing these compounds in sewage or water treatment systems. Thus, this research aimed to study the application of the commercial resin Amberlite XAD-7 for the removal of tetracycline (TRC) and sulfamethoxazole (SMZ) in aqueous media. PHPCZ, SEM, and EDS initially characterized the resin to verify whether the analytes were adsorbed. Kinetic and equilibrium studies were carried out using batch methodology at pHs 5.5, 7.5, and 9.5 and determining the concentrations of antibiotics in the aqueous phase by UV-Vis spectrophotometry. Kinetic data were evaluated using pseudo-first, pseudo-second-order, and Elovich equation models. The Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherm models were used for the equilibrium data. The micrographs indicated that the Amberlite XAD-7 resin has a homogeneous and spherical surface. The EDS spectra revealed a variation in the percentage of carbon and oxygen before and after the contact of the resin with the TRC and SMZ, suggesting their adsorption. In the study with TRC, the Elovich chemisorption model was the best fit for the kinetic behavior, with slow adsorption rates. At the same time, for SMZ, the kinetics were described as pseudo-first order. In terms of equilibrium, for both drugs, the isotherms presented a sigmoidal shape, and the model that best fitted was the Dubinin-Radushkevich model, which suggested predominant adsorption is physical and not ion exchange, with weak Van der Waals interactions and intermolecular hydrogen bond interactions. Finally, it was concluded that the resin could remove TRC and SMZ; however, there is a need for better exploration of the pH and temperature variables to obtain better adsorption capabilities.

Keywords: adsorption; emerging contaminants; Amberlite XAD-7; antibiotics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exposição de fármacos ao meio ambiente	17
Figura 2 - Fontes e destinos dos fármacos e desreguladores endócrinos nos recursos hídricos	18
Figura 3 – O Cloridrato de Tetraciclina. a) Fórmula estrutural. b) Equilíbrio de ionização da tetraciclina em função do pH da solução.....	20
Figura 4 - Representação estrutural da molécula Sulfametoxazol	22
Figura 5 - Esquema de um polímero entrecruzado nas conformações de estado seco e inchado.....	24
Figura 6 – Espectro de absorbância da região do UV-Vis do TRC em diferentes faixas de pH	32
Figura 7 - Espectro de absorbância da região do UV-Vis do SMZ em diferentes faixas de pH	33
Figura 8 –Curvas de Calibração; a) TRC - pH 5,5; b) TRC – pH 7,5; c) TRC – pH 9,5; d) SMZ – pH 5,5; e) SMZ – pH 7,5; f) SMZ – pH 9,5.....	34
Figura 9– Representação estrutura polimérica da resina Amberlite XAD-7	35
Figura 10 – Aparência da resina comercial Amberlite XAD-7	36
Figura 11- Micrografia da resina Amberlite XAD-7 (MEV).....	36
Figura 12- Espectro EDS da resina Amberlite XAD-7 antes do uso.....	37
Figura 13 - Mapeamento por EDS da resina Amberlite XAD-7 antes do uso.....	37
Figura 14- Espectro EDS da resina Amberlite XAD-7 após 24 h de contato com TRC (a) e SMZ	38
Figura 15– pH _{PCZ} da resina Amberlite XAD-7.....	39
Figura 16 – Resultados do ensaio cinético do TRC, com (a) variação do pH e ajustes cinéticos em (b) pH 5,5; c) pH 7,5 e (d) pH 9,5	41
Figura 17- Resultados do ensaio cinético do SMZ, com (a) variação do pH e ajustes cinéticos em (b) pH 5,5; c) pH 7,5 e (d) pH 9,5	42
Figura 18– a) Equilíbrio do TRC nos pHs testados; b) Modelos de isotermas em pH 5,5; c) Modelos de isotermas em pH 7,5; d) Modelos de isotermas em pH 9,5	44
Figura 19 - a) Equilíbrio do SMZ nos pHs testados; b) Modelos de isotermas em pH 5,5; c) Modelos de isotermas em pH 7,5; d) Modelos de isotermas em pH 9,5	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de antibióticos encontrados em alguns locais do Brasil e suas referências.....	20
Tabela 2 – Aplicações de resinas de troca iônica na adsorção de fármacos	25
Tabela 3 - Descrição sumária de equações cinéticas não lineares utilizadas	28
Tabela 4 - Descrição dos modelos de isoterma	30
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos da adsorção da TRC e SMZ utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich	43
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich, para a adsorção da TRC em resina Amberlite XAD-7.....	45
Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich, para a adsorção da SMZ em resina Amberlite XAD-7.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Os fármacos como contaminantes emergentes	16
3.2 Antibióticos como contaminantes	19
3.2.1 Cloridrato de Tetraciclina.....	20
3.2.2 Sulfametoxazol.....	21
3.3 Processos de Troca Iônica	22
3.3.1 Resinas de Troca Iônica.....	23
4 METODOLOGIA	26
4.1 Padrões, soluções e determinações analíticas dos fármacos	26
4.2 Estudo do pH_{PCZ} da resina XAD-7	26
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	27
4.4 Ensaio de remoção dos antibióticos	27
4.5 Estudo cinético.....	28
4.6 Estudo de Equilíbrio.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Características espectroscópicas e calibração da TRC e SMZ.....	32
5.2 Caracterização da resina Amberlite XAD-7	34
5.3 Estudo do pH_{PCZ} da resina XAD-7	39
5.4 Cinética de remoção da TRC e SMZ	40
5.5 Isotermas de Equilíbrio.....	44
6 CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

Após a Segunda Guerra Mundial, a produção de medicamentos teve um significativo crescimento, por conta da demanda em saúde gerada nesse período. Com isso, a principal evolução foi o barateamento dos processos de fabricação de fármacos devido à investimentos, o que tornou os medicamentos mais acessíveis a população. De um lado houve maior controle das doenças, porém de outro, aumentou-se a quantidade de fármacos no meio ambiente, e com isso a presença desses compostos cada vez mais se torna uma preocupação ambiental.

Nesse cenário, a poluição que o ser humano acarreta ao planeta é cada vez mais preocupante, e um dos tipos de poluição que tem se tornado aparente nos últimos anos são os micropoluentes, o que só foi possível com o avanço tecnológico em sistemas analíticos mais precisos, para monitoramento e prospecção ambiental. Essa poluição de micropoluentes pode causar a bioacumulação e efeitos exógenos, ocasionando problemas de saúde por fármacos, hormônios, microplásticos, cosméticos, metais pesados, entre outras diversas variedades de compostos em escala micro e nano.

Especificamente em relação aos fármacos, além da bioacumulação, outros tipos de consequências surgiram, como a resistência bacteriana, intoxicação por metais pesados e excesso de hormônios femininos em ambientes aquáticos, decorrentes do uso de anticoncepcionais, exigindo uma forma de degradação ou captação desses poluentes de forma mais precisa.

Quando se trata de antibióticos como poluentes, a maior preocupação consiste na resistência bacteriana que resulta da poluição desses fármacos, pois doenças, antes facilmente tratadas, estão mais resistentes devido ao contato indevido desses compostos com os microrganismos causadores de doença por meio de vias hídricas e por consequência, acarretam problemas no sistema de saúde por conta da falta de medicamentos que tratem essas bactérias resistentes, o que poderia ser evitado com um tratamento de esgoto mais eficiente.

Diante deste cenário, os contaminantes orgânicos emergentes (COEs), representados pelos antibióticos sulfametoxazol e tetraciclina, foram estudados quanto a remoção em meio aquoso utilizando a resina Amberlite XAD-7, com o

objetivo de aprofundar esse estudo e contribuir para a remoção desses compostos em rios, lagos e águas superficiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a remoção dos antibióticos tetraciclina e sulfametoxazol em meio aquoso empregando resina Amberlite XAD-7.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar a resina Amberlite XAD-7;
- b) Testar a resina Amberlite XAD-7 como adsorvente para tetraciclina e sulfametoxazol em solução aquosa;
- c) Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção da tetraciclina e do sulfametoxazol em meio aquoso.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Os fármacos como contaminantes emergentes

Fármacos são compostos utilizados com finalidades terapêuticas para alguma doença ou enfermidade que acometa um organismo vivo. Dessa forma, quando um medicamento é ingerido, ocorre a conversão desses fármacos em metabólitos, assim como a degradação pelas condições do ambiente ou ainda a excreção sem nenhuma transformação, a qual é realizada por meio de urina e fezes que são levados ao esgoto (ARAGÃO, 2018). Alguns estudos indicam que os produtos de algumas biotransformações são tóxicos, como a fluoxetina e ciclofosfamida, que quando lançados ao esgoto permanecem na coluna de água dos corpos hídricos ou são depositados como sedimentos sem nenhum tratamento prévio (ARAGÃO, 2018 *apud* FARRÉ *et al.*, 2008).

Além de origens de esgoto, outras formas de contaminação de vias hídricas se dão por meio da indústria farmacêutica, produtos de higiene pessoal, despejo da produção industrial de vários produtos, entre eles fertilizantes, antibióticos, pesticidas, produtos de limpeza, cosméticos e vários outros (SCUSSEL, 2021 *apud* RATHI *et al.*, 2021). Aterros sanitários com resíduos de medicamentos sem fim adequado e manutenção poluem também águas subterrâneas e os medicamentos que são administrados em animais fazem parte desse processo (SCUSSEL, 2021).

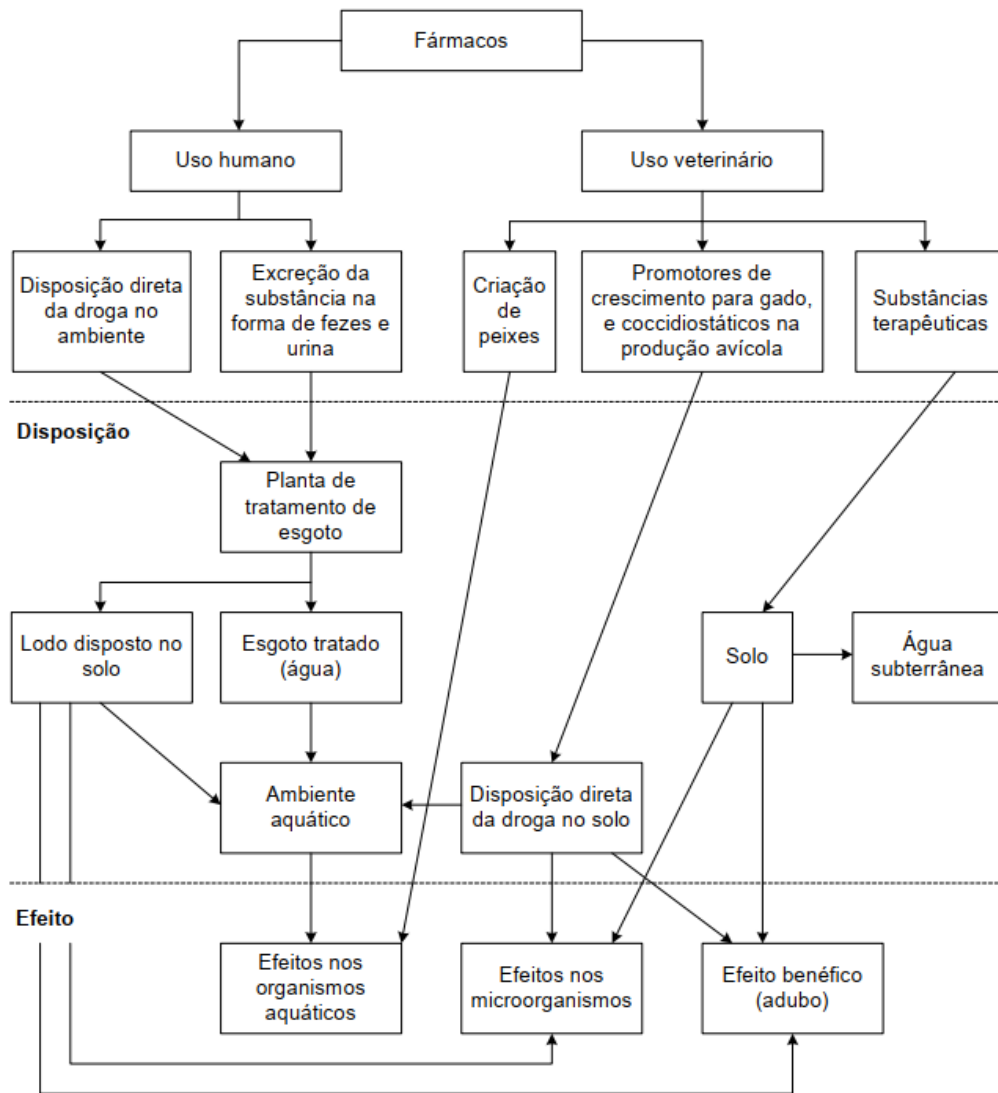
As Figuras 1 e 2 esquematizam as possíveis rotas de poluição de fármacos, mostrando que essa poluição se dá de forma direta e indireta aos seres humanos (TAMBOSI, 2008; LIMA *et al.*, 2017).

Os fármacos, quando entram contato com a natureza, por via hídrica ou solo, em águas superficiais, rios, lagos, oceanos, entre outros espaços, que não é natural daquele ambiente, são denominados “Poluentes Emergentes”. Esse termo refere-se a qualquer composto químico encontrado nesses ambientes que não são monitorados ou ainda não possuem regulamentação legal, apresentando risco potencial a saúde humana e ao meio ambiente (COSTA JUNIOR, 2017 *apud* KUSTER *et al.* 2008).

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), vinculada com o Ministério da Agricultura e Pecuária (Mapa), contaminantes emergentes não são removidos ou retirados durante o tratamento de água, os quais

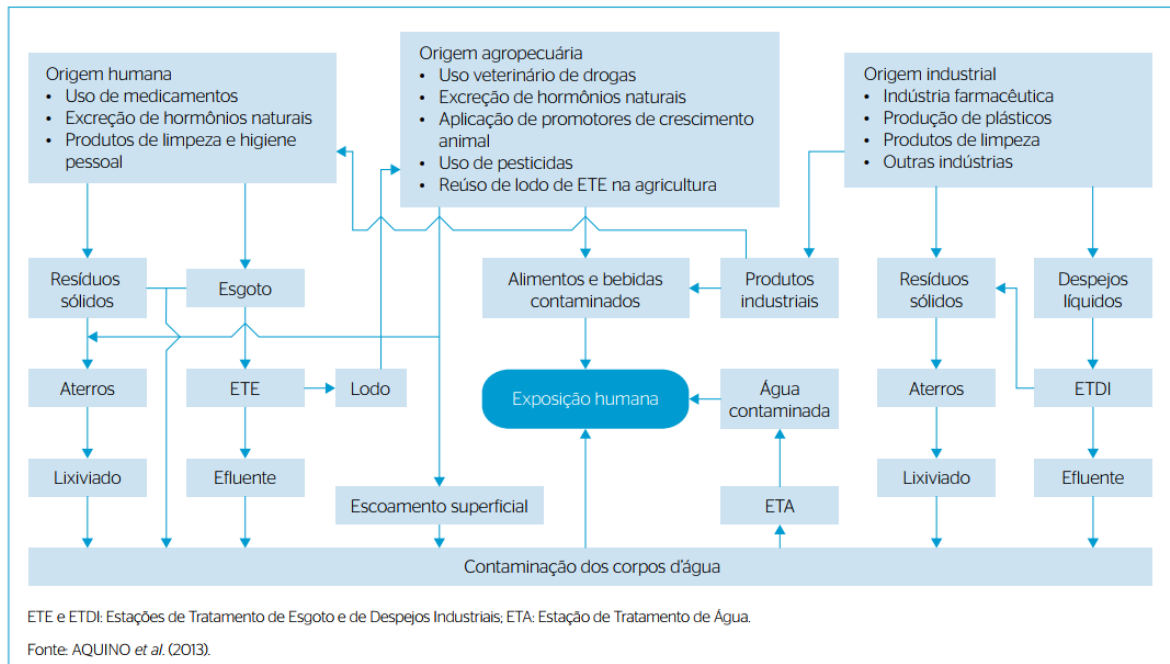
se enquadram os antibióticos, hormônios sintéticos, anticoncepcionais, agrotóxicos, inseticidas, entre outros compostos (TORDIN, 2018).

Figura 1 - Exposição de fármacos ao meio ambiente



Fonte: Tambosi (2008, p. 25) apud Halling-Sørensen et al. (1998)

Em teoria, as estações de tratamento de esgoto deveriam fazer o tratamento para a retirada desses compostos orgânicos emergentes, porém as estações não estão equipadas e preparadas tecnologicamente para tal. De acordo com o Atlas Esgotos, uma parceria entre a Agência Nacional de Águas (ANA, 2020) e a Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, uma pesquisa feita em 2020 diz que somente 46,5% da população brasileira possui esgoto coletado e tratado.

Figura 2 - Fontes e destinos dos fármacos e desreguladores endócrinos nos recursos hídricos

Fonte: Lima *et al.* (2017, p. 1045)

Assim citado por Costa Junior (2017, p. 11)

[...] tais compostos, não são completamente eliminados durante o processo convencional de tratamento dos esgotos, pois as estações geralmente são equipadas com unidades focadas na remoção de contaminantes convencionais em níveis de concentração da ordem de mg L^{-1} . Fármacos por sua vez, requerem tecnologias capazes de alcançar teores de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e como resultado, são encontrados em águas superficiais e subterrâneas, bem como nos sedimentos (LE-MINH *et al.*, 2010; ZIYLAN e INCE, 2011).

Outros autores, como Bila e Dezzotti (2003), relatam concentrações de substâncias nessas mesmas grandezas em $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e em águas naturais, por meio de contaminação das ETEs. Essas substâncias são encontradas em diferentes áreas, pois os fármacos são produzidos com o intuito de serem duráveis e resistentes para manter suas propriedades químicas de uso terapêutico.

Os poluentes emergentes começaram ser cada vez mais estudados pelas suas consequências na fauna, flora, além da saúde humana, as quais já tem demonstrado significativos impactos, relacionados principalmente com mutações que vem ocorrendo na sociedade e na natureza por conta de fármacos proveniente dos seres humanos e até mesmo criação de animais em fazendas de larga escala.

3.2 Antibióticos como contaminantes

A descoberta do primeiro antibiótico no mundo se deu no ano de 1928 pelo médico Alexander Fleming com a descoberta da penicilina. A partir dessa descoberta importante, o uso indiscriminado de antibióticos pela população cresceu, causando algumas consequências na saúde mundial (CALIXTO; CAVALHEIRO, 2012).

No Brasil, a lei que regulamenta a prescrição desses medicamentos por um profissional da saúde devidamente habilitado, assim como sua distribuição e venda se deu em 2010, pela resolução RDC nº 44/2010 da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, portanto somente 82 anos depois, causando algumas consequências a população (BRASIL, 2010).

Os poluentes emergentes, como antibióticos, trouxeram resistência as bactérias com o uso contínuo e excessivo dessas substâncias, fazendo com que houvesse adaptação e mutação desses microrganismos. Suas incidências estão presentes nos mais variados locais, desde hospitais até produção animal, causando, portanto, uma ameaça a saúde pública (CASTRO; CASTRO; LIMA, 2022 *apud* KRAEMER *et al.*, 2019).

Vários antibióticos como ciprofloxacina, azitromicina, sulfonamidas e entre outros tipos de fármacos com essa finalidade, são compostos de difícil degradação e são bastante persistentes em água, sendo capazes de atuar em organismos aquáticos e humanos de forma negativa quando expostos de maneira incorreta ou em altas frequências com essas águas contaminadas (MASSARIOL, 2019).

A resistência bacteriana pode ser definida como um processo em que a cepas das bactérias conseguem se desenvolver e se multiplicar em determinadas concentrações de antibióticos acima que antes suportada por outras cepas filogeneticamente relacionadas. Essas resistências podem se dar por meio microbiológico e clínico (CASTRO; CASTRO; LIMA, 2022). Alguns autores já mostraram estudos nos quais detectaram quantidades de antibióticos em afluentes e efluentes ao redor do Brasil (Tabela 1), ressaltando a importância dessas pesquisas e suas possíveis consequências.

Tabela 1 - Relação de antibióticos encontrados em alguns locais do Brasil

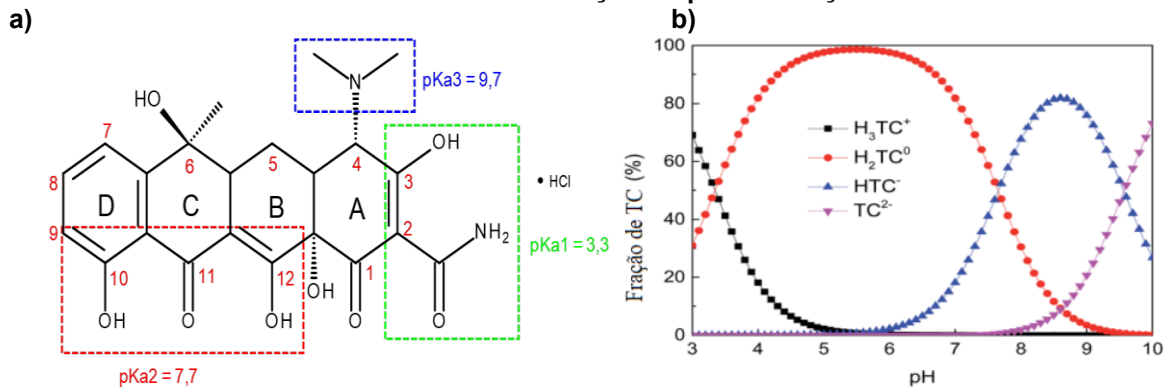
Antibióticos	Local	Referência
Amoxicilina	Rio Atibaia – São Paulo; Ribeirão Preto – São Paulo.	LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM (2011); ZAGUI (2022).
Ampicilina	Ribeirão Preto – São Paulo.	ZAGUI (2022).
Ciprofloxacina	Rio de Janeiro; Rio Atibaia – São Paulo; Ribeirão Preto – São Paulo.	BRANCO <i>et al.</i> (2021); LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM (2011); ZAGUI (2022).
Clindamicina	Ribeirão Preto – São Paulo	ZAGUI (2022).
Norfloxacina	Rio de Janeiro; Rio Atibaia – São Paulo; Piracicaba – São Paulo.	BRANCO <i>e. al.</i> (2021); LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM (2011); TORRES (2014).
Sulfametoxazol	Rio de Janeiro; Ouro Preto – Minas Gerais; Rio Atibaia – São Paulo; Ribeirão Preto – São Paulo.	BRANCO <i>et al.</i> (2021); DIAS (2014); RODRIGUES (2012); LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM (2011); ZAGUI (2022).
Tetraciclina	Rio Atibaia – São Paulo; Ribeirão Preto – São Paulo.	LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM (2011); ZAGUI (2022).
Trimetoprima	Ouro Preto – Minas Gerais; Rio Atibaia – São Paulo.	DIAS (2014); RODRIGUES (2012); LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM (2011);

Fonte: Autoria própria (2023)

3.2.1 Cloridrato de Tetraciclina

A Tetraciclina é um medicamento de baixa solubilidade na forma livre, que quando está em forma de Cloridrato de Tetraciclina se torna mais solúvel, possuindo três pKa's diferentes (GUL, 2014; COSTA, 2019; PARRA, 2013; PEREIRA, 2023), conforme mostra a Figura 3

Figura 3 – O Cloridrato de Tetraciclina. a) Fórmula estrutural. b) Equilíbrio de ionização da tetraciclina em função do pH da solução



Fonte: Pereira (2023, p. 22) e Costa (2019, p. 32)

Os autores Costa (2019), Parra (2013) e Pereira (2023), explicam que o primeiro pKa, em 3,3 é caracterizado pela desprotonação da hidroxila no anel A do Carbono 3 (C3), enquanto o segundo pKa, em 7,7 é característico da hidroxila entre os anéis B e C do C12 e o terceiro pKa é atribuído ao grupo amino (dietilamino) presente no C4, dando um carácter básico, portanto, é uma molécula de propriedades ácido-base com possibilidade de gerar espécie Zwitteriônica, portanto, o caráter ácido-base será dependente do meio que é inserido.

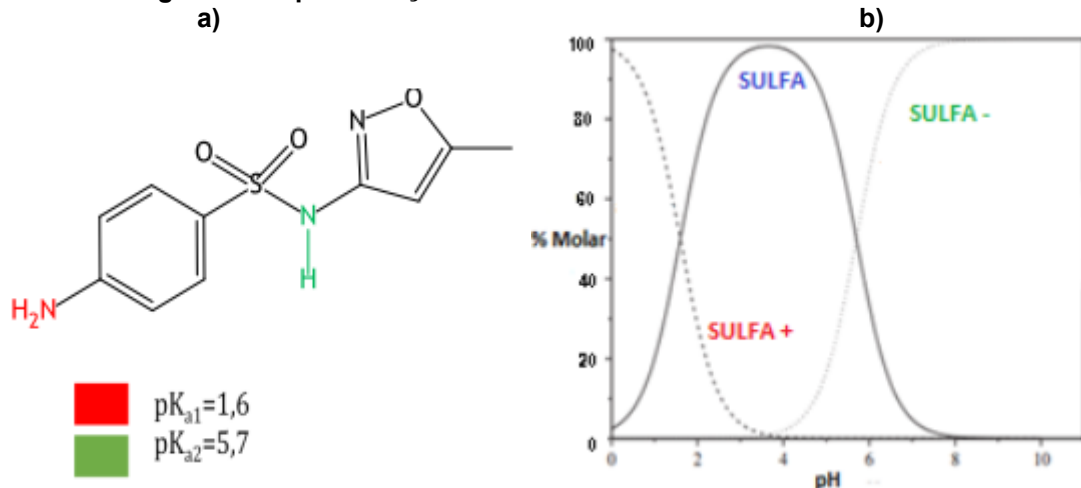
As tetraciclinas agem por meio de inibição da síntese proteica do ribossomo procariótico (MENTGES, 2013; GUL, 2014). É um antibiótico de amplo uso pela sua vasta variedade de utilizações, tanto para bactérias gram positivas quanto para as gram negativas, podendo ser utilizado no tratamento de profilaxia infecciosas, como infecções urinárias e outras doenças transmitidas, como leptospirose, bactérias parasitárias, além de ser recorrida a doenças não infecciosas, como artrite reumatoide e câncer (COSTA, 2019; PARRA, 2013; PEREIRA, 2023).

3.2.2 Sulfametoxazol

O sulfametoxazol faz parte dos antibióticos sintéticos sulfonamidas, e raramente são utilizados sem ser acompanhado de outra medicação, com tratamento voltado para infecções no trato urinário e no sistema respiratório, como pneumonia (LIMA, 2022; BACH 2018). De acordo com a pesquisadora Schmücker (2019) as sulfonamidas são análogas estruturais e antagonistas competitivas do ácido p-aminobenzóico (PABA) e dessa forma elas inibem a síntese do ácido fólico por meio da utilização do PABA. O sulfametoxazol é pertencente dessa espécie de antibiótico que age inibindo a síntese do ácido fólico nas bactérias por meio da inibição da enzima bacteriana diidropteroato sintase (BACH, 2018).

O composto apresenta duas constantes de ionização ácido-base (pKa), o primeiro presente no grupo anilina com valor de 1,6 e o segundo no grupo da sulfonamidas com valor de 5,7, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Representação estrutural da molécula Sulfametoxazol



Fonte: Adaptado de Barros *et al.* (2018, p. 4)

3.3 Processos de Troca Iônica

De acordo com Englert (2004), alguns autores comumente falam sobre adsorção e troca iônica de forma separadas, porém ambas podem ser denominadas de “sorção”. De acordo com o dicionário Oxford Languages, “sorção” pode ser definido como a interação das substâncias com o interior ou superfície de outros compostos. (SORÇÃO, 2023). A adsorção e a troca iônica se trata de fenômenos de superfície, porém como existe pequenas diferenças de uma teoria para outra, esse capítulo é focado somente no processo de troca iônica.

Muitas substâncias apresentam íons que possuem propriedades de interagir com o ambiente por meio de radicais ácidos ou básicos, possibilitando ser substituído por outros íons (MATTOS, 2021 *apud in* ABRÃO, 2014). De acordo com Amorim (2019), o termo “troca iônica” pode ser entendido pela troca de íons de mesmo sinal em solução com um material insolúvel em contato. De forma análoga dita por Flores (2008), a troca iônica é uma reação química reversível em que íons presentes num sólido são substituídos por íons livres em solução de mesma carga. Flores (2008, p. 22) ainda explica que

sua estrutura é constituída por uma rede provida de sítios ativos, também conhecidos como grupos funcionais, capaz de permitir a passagem de íons. Tais grupos em contato com soluções aquosas ionizam-se gerando na rede um excesso de carga elétrica superficial negativa ou positiva [...].

Diferentemente da adsorção, a troca iônica se trata de um processo estequiométrico, portanto, para cada íon intercambiável presente nos sítios ativos é substituído de forma equivalente por íons presente na substância de interesse (FAGNANI *et al.*, 2017). Quando os sítios são ocupados por cátions, ou seja, estão carregados positivamente, são chamados de catiônicos. Em contrapartida, se são ocupados por ânions, estarão carregados negativamente, denominados de aniônicos. Segundo Flores (2008) é possível os sítios ativos estarem ocupados pelos dois tipos e são chamados de trocadores anfotéricos.

Para Oliveira (2020), o estudo sobre esse tema começou a ser desenvolvido em 1850 por Harry Thompson e John Way, em que percebiam o surgimento de íons Ca^{+2} nas soluções de sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, durante a lixiviação do solo, onde os íons de amônio (NH_4^+) eram substituídos. A partir disso, foram surgindo outros trabalhos com o intuito de produzir outros trocadores iônicos que fossem apropriados para determinadas funções, resultando na primeira resina sintética com esse mecanismo em 1935 com Adams e Holmes.

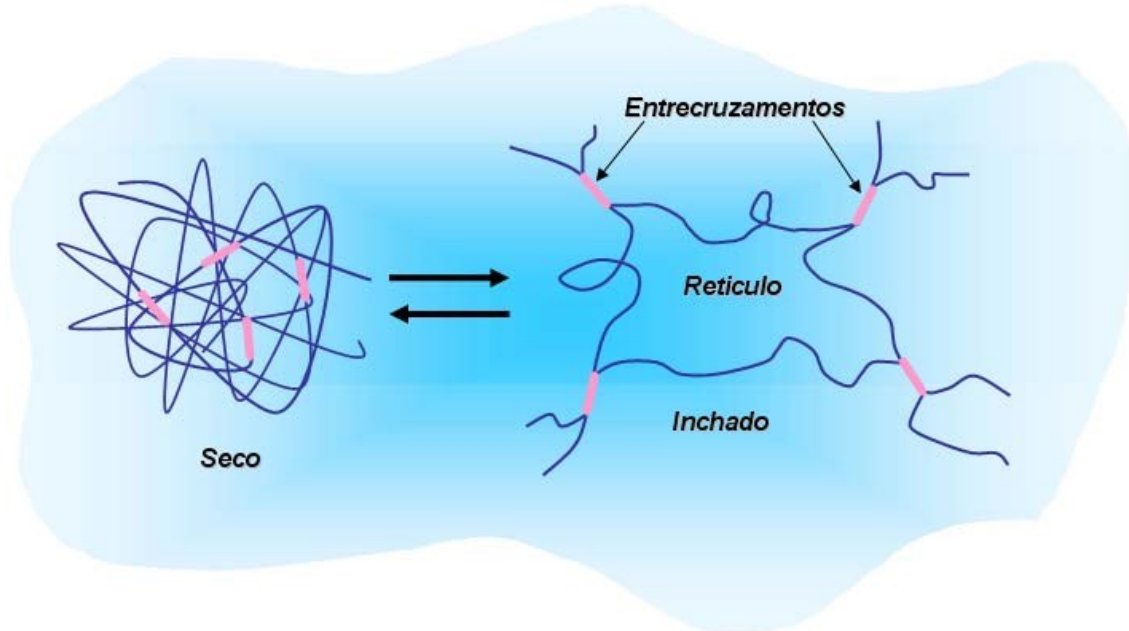
Muitos tratamentos de águas residuárias tem utilizados os métodos de troca iônica pela simplicidade e baixo custo de sua aplicação (FERRAZZO, 2018). Vários autores como Pintar, Batista e Levec (2001), Valverde et al. (2006), citados por Ferrazzo (2018), mencionam os principais fatores que influenciam esse método, sendo eles: tempo de contato com o efluente e a resina, temperatura, pH, taxa de fluxo, concentração inicial do efluente e propriedades da resina.

3.3.1 Resinas de Troca Iônica

As resinas de troca iônica são constituídas de substâncias orgânicas sintéticas macromoleculares, produzidas em pequenas esferas e/ou em pó para uma grande variedade de líquidos, possuindo grande resistência mecânica. São formados por polímeros interligados por ligações covalentes entre duas cadeias principais, denominadas de ligações cruzadas ou entrecruzamento, formando uma rede tridimensional insolúvel de alta massa molecular (FLORES, 2008). Dentre as técnicas de obtenção de resinas temos o processo de polimerização em suspensão ou por pérolas (FLORES, 2008).

Quando em contato com a água, o retículo formado de longas cadeias implica no rompimento das ligações cruzadas carbono-carbono, se tornando inchado (FLORES, 2008). Uma ilustração esquemática pode ser vista na Figura 5.

Figura 5 - Esquema de um polímero entrecruzado nas conformações de estado seco e inchado



Fonte: Flores (2008, p. 26)

A matriz possui grupos funcionais fixos que estão carregados positivamente ou negativamente, e essa carga é neutralizada por meio de ligações iônicas presentes na resina por contra-íons que são solúveis em água e ficam disponíveis para troca iônica (FLORES, 2008). Vários autores citam algumas características necessárias para resinas, segundo Mattos (2021), Amorim (2019), Flores (2008), Oliveira (2020), algumas dessas características são:

- Estabilidade química;
- Porcentagem de divinil-benzeno – DVB – muito utilizada como parte da matriz fixa do polímero, em quantidades de 0,25% e 25%;
- Capacidade de troca iônica, de possuir sítios ativos que permitem a reação;
- Permitir difusão (movimentação de partículas do meio mais concentrado para menos concentrado).

Araujo (2013) *apud* Habashi (1993) ressalta que é usualmente utilizado um teor de aproximadamente 8% de DVB, pois valores maiores diminuem a mobilidade de íons dentro do retículo e produz resinas menos elásticas. Além disso, Oliveira (2020)

complementa essa informação em seu trabalho, dizendo que conforme maiores as quantidades de DVB diminui-se a solubilidade em água, conseqüentemente sua porosidade e inchamento também diminui, e o acesso aos sítios ativos se torna mais difícil, apesar de trazer maior rigidez.

Importante lembrar que, o que confere diversidade nos tipos de resina são os diferentes tipos de grupo funcional presentes nos sítios ativos, como a presença de carbonila e amina, que tornam a resina mais hidrofílica devido as ligações de hidrogênio com as moléculas de água (ARAUJO, 2013 *apud* HABASHI, 1993).

Alguns estudos recentes têm utilizado resinas de troca iônica como uma alternativa para adsorção de fármacos em meio aquoso, já que várias delas são recomendadas pelo fabricante para interações com compostos orgânicos, e possui diversas finalidades, entre eles a retirada como contaminante emergente, purificação de antibióticos sintéticos, coluna estacionária para equipamentos cromatográficos, entre outros, como mostra na Tabela 2.

Tabela 2 – Aplicações de resinas de troca iônica na adsorção de fármacos

Resina	Fármacos	Referência
Amberlite XAD-7	Penicilina sintética	BARROS (2008)
	Carbamazepina, Naproxen, Trimetoprima, Cetoprofeno	DOMÍNGUEZ <i>et al.</i> (2013); DOMÍNGUEZ <i>et al.</i> (2011)
	Cefalosporina-C	SAIKIA (2007)
Amberlite XAD-4	Ampicilina Ácido Clavulânico	VIEIRA (2003); BRITES (2005)
Amberlite IRA – 400 CI	Cefamicina C	BRITES; PASOTTO (2014) BRITES (2013)
Amberlite IRA - 400	Ácido Clavulânico	BRITES (2005)
Supergel™ SGC650H	Ciprofloxacina	SAUSEN (2017) STAUDT (2019)

Fonte: Autoria própria (2023)

4 METODOLOGIA

4.1 Padrões, soluções e determinações analíticas dos fármacos

Para o estudo foi utilizada a resina comercial Amberlite XAD-7HP 20-60 mesh (Sigma-Aldrich). Os antibióticos cloridrato de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8.HCl$, Sigma-Aldrich®) e sulfametoxazol ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$, Sigma-Aldrich®) encontravam-se na forma de padrão analítico com pureza de 95% e 98% respectivamente. As soluções estoque foram preparadas com concentração de 1000 mg L^{-1} de Sulfametoxazol (SMZ) e Tetraciclina (TRC), para isso 0,5 g de cada fármaco foram pesados em balões de 500 mL e avolumados com água ultrapura.

Posteriormente, foi preparado uma alíquota para cada fármaco com concentração de 100 mg L^{-1} a partir das soluções estoque, diluindo 25 mL de cada solução em balões de 250 mL, com pH ajustado em 5,5; 7,5 e 9,5, em duplicata. As curvas de calibração foram construídas por meio da leitura da absorbância de cada, com duplicatas de soluções com concentrações conhecidas de 0,5 a $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, utilizando espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura de feixe simples (PerkinElmer™ LAMBDA XLS) e espectrofotômetro de feixe duplo (Thermo Scientific, Evolution 260 BIO), no intervalo de 200 a 400 nm, com resolução de 1 nm, e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Foram considerados os valores das bandas máximas de absorção de cada analito.

4.2 Estudo do pH_{PCZ} da resina XAD-7

Para definir a faixa de pH mais favorável ao processo de adsorção pela resina XAD-7, determinou-se o valor de pH por meio da análise do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). Foram adicionadas 0,05 g de resina em 25 mL de uma solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaCl, Isofar®) sob diferentes condições de pH (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13), que foram ajustados com solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (HCl Moderna®) para os valores na faixa ácida e hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (NaOH, Merck®) para os valores na faixa básica. O pHmetro utilizado para as determinações foi o Even, modelo PHS-3E.

Para atingir a condição de equilíbrio, as soluções foram levadas a agitação por 24 h em incubadora shaker (modelo SL 221 – SOLAB) a 30°C e 175 rpm. A leitura do pH final foi realizada com os valores obtidos, expressos em um gráfico de variação do pH inicial em função do pH final.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

As micrografias da resina XAD-7 (MEV) e espectros EDS foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10 com detector de elétrons secundários (para alto e baixo vácuo), detector de elétrons retroespalhados, detector de raios X (para EDS/EDX) e detector para STEM. As amostras em pó foram depositadas sob uma fita de carbono dupla-face e recobertas com ouro (metalização) para análise.

4.4 Ensaios de remoção dos antibióticos

Os dados experimentais foram obtidos em sistema fechado e descontínuo denominado de método das bateladas, utilizando incubadora termostaticada com agitação orbital. Para isso, foram usados tubos Falcon com capacidade de 50 mL contendo 25 mL de solução de TRC ou SMZ nas concentrações estabelecidas em cada ensaio e massas de resina XAD-7 de aproximadamente 0,05 g. As suspensões foram mantidas sob temperatura ambiente (25 a 27°C) com agitação em tona de 150 rpm por um período de 24 h para o ensaio cinético e de 12 h para o estudo de equilíbrio.

A concentração dos antibióticos TRC e SMZ retidos na resina por adsorção foi determinada a partir do balanço de massa, representado pela Eq. (1).

$$q_e = \frac{V(C_o - C_{eq})}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que, q_e é a concentração de fármaco na resina no equilíbrio (mg g^{-1}); V o volume da solução (L); C_o a concentração inicial na solução (mg L^{-1}); C_{eq} a concentração na solução no equilíbrio (mg L^{-1}); e m a massa de resina (g) (NASCIMENTO *et al.*, 2024).

4.5 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado em duplicatas experimentais, utilizando soluções de TRC e SMZ com concentrações iniciais de 20 mg L⁻¹. Para a condução dos ensaios, foi adicionada a massa de 1 g de resina em 500 mL de solução de cada fármaco (mantendo-se assim a proporção de 0,05 g para 25 mL) em pH 5,5; 7,5 e 9,5, com agitação constante por 24 h a 150 rpm por meio de agitadores magnéticos em temperaturas ambientes da faixa de 25 a 28 °C. Foram colhidas alíquotas da fase aquosa nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360, 720, 1440 min e determinada a concentração remanescente de cada antibiótico que foi usada no cálculo da quantidade adsorvida em função do tempo.

Os dados experimentais foram avaliados por meio dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Eq.2), pseudo-segunda ordem (Eq.3) e o modelo de Elovich (Eq. 4) (Tabela 3). Esses modelos são utilizados para observar a etapa dominante no processo de adsorção a partir de parâmetros específicos.

Tabela 3 - Descrição sumária de equações cinéticas não lineares utilizadas

Cinética	Equação	Eq.	Parâmetros	Unidade
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$	(2)	k_1 q_e	min ⁻¹ mg g ⁻¹
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$	(3)	k_2 q_e	g mg ⁻¹ min ⁻¹ mg g ⁻¹
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \beta t)$	(4)	α β	mg g ⁻¹ min ⁻¹ g mg ⁻¹

em que q_t é a quantidade adsorvido no tempo t (mg g⁻¹); q_e é o valor de equilíbrio; k_1 e k_2 são as constantes de velocidade para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente; α é a constante relacionada à taxa de adsorção inicial; e β é a constante que relaciona a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção.

Fonte: Autoria própria (2023)

A equação de pseudo-primeira ordem, criada por Lagergren no fim do século XIX, pressupõe que a velocidade de retenção de fármaco adsorvida (adsorvato) ao passar do tempo é diretamente proporcional a diferença entre sítios ativos livres e a concentração de saturação. Costuma se adequar bem a estágios iniciais do processo, mas ao longo do tempo não, além de focar na capacidade de adsorção do adsorvente (NASCIMENTO et al.,2014).

Enquanto a equação de pseudo-segunda ordem diz que a velocidade da reação depende da quantidade de adsorvato na superfície do adsorvente, logo a capacidade

de adsorção se baseia, de forma proporcional, no número de sítios ativos ocupados na resina, inclusive em equilíbrio (CANTELI, 2018).

O modelo de Elovich se adequa bem aos experimentos ditos pela diminuição da velocidade com o tempo, por conta do aumento de adsorvato na superfície. Descreve bem adsorções químicas de superfície heterogêneas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os ajustes foram realizados com as equações não lineares utilizando o *software* Origin 8.0, por meio da análise regressão, nas quais foram estimados os parâmetros e o coeficiente de regressão (R^2) para cada modelo.

4.6 Estudo de Equilíbrio

O estudo equilíbrio foi realizado optando-se por variar a concentração inicial de TRC e SMZ (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 mg L⁻¹), utilizando massa de 0,05 g de resina e volume de 25 mL de solução sob agitação constante (150 rpm) por um período de 12 h, com base no tempo de equilíbrio obtido no estudo cinético. Após esse período foram realizadas as tomadas de alíquotas do sobrenadante e determinadas as concentrações para que fosse obtida a quantidade adsorvida de TRC e SMZ no equilíbrio. Foram avaliados sistemas em pHs 5,5; 7,5 e 9,5.

Para descrever os dados experimentais de equilíbrio para cada antibiótico, foram usados cinco modelos de isotermas (Tabela 4). O modelo de isoterma de Langmuir, representado pela Eq. (5), baseia-se nas seguintes hipóteses: (i) as moléculas são adsorvidas em sítios ativos específicos; (ii) cada local adsorve apenas uma molécula, isto é, a troca iônica ocorre apenas em monocamada; (iii) todos os sítios são energeticamente equivalentes; e (iv) não há interações entre moléculas adsorvidas em locais vizinhos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Outro modelo utilizado foi o modelo de Freundlich (Eq. 6), o qual assume que a quantidade adsorvida tende para infinito, correspondendo à formação de multicamadas de moléculas adsorvidas (YADAV *et al.*, 2018)

O terceiro modelo (Eq. 7) é o da isoterma de Redlich-Peterson, onde as isotermas de Langmuir e Freundlich são reunidas numa equação, simulando o comportamento de sistemas heterogêneos. Nessa equação, quando β tende a 1, a adsorção se assemelha ao modelo de Langmuir, em contrapartida, se β tende a 0, tende a aproximar-se do modelo de Freundlich (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Tabela 4 - Descrição dos modelos de isoterma

Isoterma	Equação	Eq.	Parâmetros	Unidade
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$	(5)	q_{max} K_L	$mg\ g^{-1}$ $L\ mg^{-1}$
Freundlich	$q_e = K_F C_{eq}^{1/n}$	(6)	K_F $1/n$	$(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$?
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_{eq}}{1 + a_{RP} C_{eq}^\beta}$	(7)	β K_{RP} a_{RP}	- $L\ mg^{-1}$ $L\ mg^{-1}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_{eq})$	(8)	R T b K_T	$kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$ K $J\ mol^{-1}$?
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{max} \exp\left(\frac{RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})}{-2(E)^2}\right)$	(9)	K_{DR}	$kJ^2\ mmol^{-2}$
	$E = \frac{1}{\sqrt{2}K_{DR}}$	(10)	E	$kJ\ mol^{-1}$
	$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_{eq}})$	(11)		

Em que q_{max} é a capacidade máxima de retenção pela resina ($mg\ g^{-1}$); e K_L a afinidade entre o antibiótico e a resina ($L\ mg^{-1}$); C_{eq} é a concentração do fármaco no estado de equilíbrio ($mg\ L^{-1}$); K_F é a constante à capacidade de adsorção (mg); n é constante relacionada a intensidade de adsorção; K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson ($L\ mg^{-1}$); β é o índice de heterogeneidade; R é a constante universal dos gases ($J\ mol^{-1}K^{-1}$); T se trata da temperatura (K); K_T é a constante de Temkin ($L\ g^{-1}$); b é o calor de sorção de Temkin ($J\ mol^{-1}$); K_{DR} é a constante de equilíbrio da ligação relacionada a energia livre de sorção por mol de adsorvato, conhecida como constante de Dubinin-radushkevich ($kJ^2.mol^2$); E é a energia livre média para adsorção ($kJ\ mol^{-1}$); ε é a contante da teoria potencial de Polanyi.

Fonte: Autoria própria (2023)

O modelo de Temkin (Eq. 8), descreve mais apropriadamente a adsorção química, em que as ligações são formadas por meio da superfície do adsorvente baseada na interação eletrostática de cargas opostas, portanto o calor de adsorção decresce linearmente conforme ocorre o processo adsorativo, caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. O parâmetro b é um indicativo de que tipo de processo de superfície está ocorrendo, ocorrendo principalmente mecanismos de troca iônica quando entre 8 e 16 $kJ\ mol^{-1}$, ou a adsorção física quando assume valores menores que $-40\ kJ\ mol^{-1}$ (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FIL *et al.*, 2013).

O último modelo, nomeado de Dubinin-Radushkevich (Eq. 9), é utilizado para diferenciar se o processo de adsorção é físico ou químico, portanto, se esse modelo se adequar aos resultados significa que a superfície do soluto (adsorvente) possui

vários equipotenciais com equivalente potencial de sorção, o qual esse parâmetro é postulado pela teoria potencial de Polanyi (ϵ) (Eq. 11). Os poros que contém os sítios ativos da molécula seriam preenchidos de acordo com os campos de força de suas cargas elétricas, além das interações eletrostáticas (DOMÍNGUES *et al.* 2011; ANAIA *et al.*, 2014).

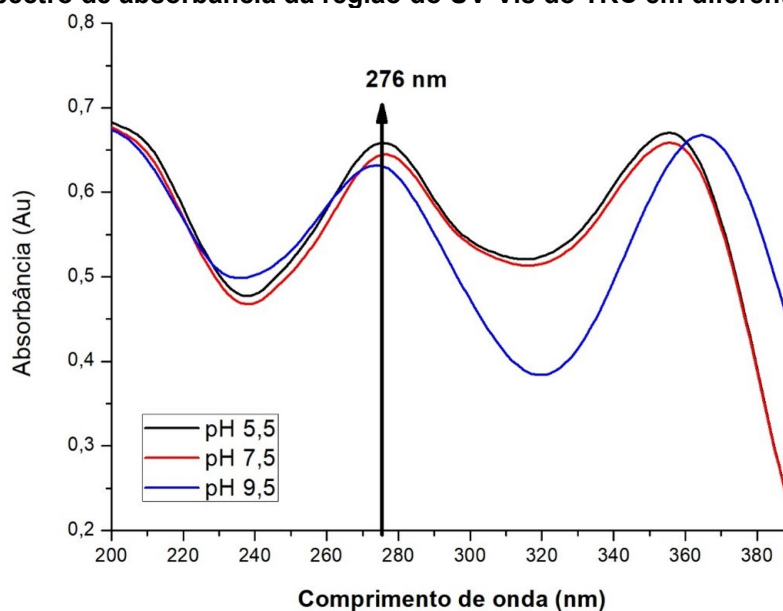
Os modelos foram utilizados na forma não linear e a definição do que apresentou melhor ajuste ocorreu por meio do valor de R^2 .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características espectroscópicas e calibração da TRC e SMZ

Para início dos estudos, foi realizada a avaliação espectroscópica de alíquotas na concentração de 20 mg L^{-1} de TRC (Figura 6), com o intuito de serem identificadas as bandas de maior absorbância para esse composto por meio da análise em espectrofotômetro UV-Vis em feixe duplo.

Figura 6 – Espectro de absorbância da região do UV-Vis do TRC em diferentes faixas de pH

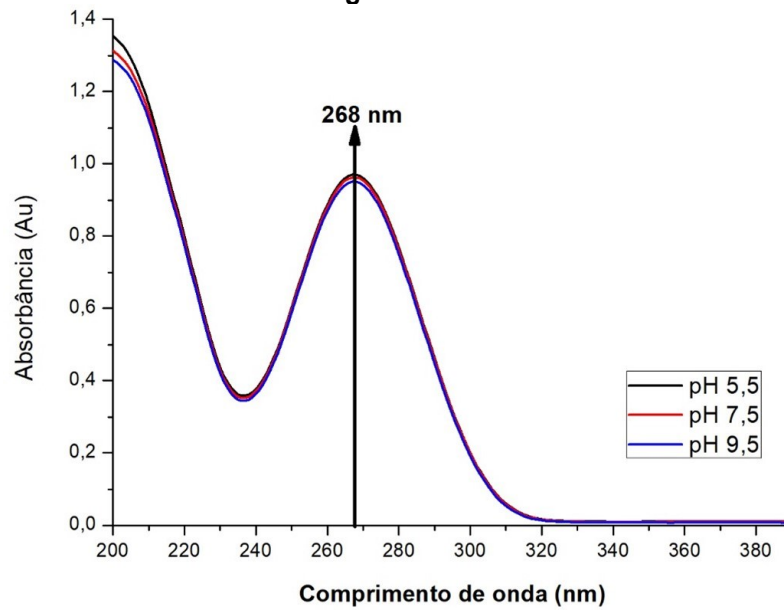


Fonte: Autoria própria (2023)

A inspeção da Figura 6 permite observar que a TRC apresenta duas bandas máximas sendo uma em 276 nm e outra entre 358 nm. De acordo com Mentges (2013), os quatro anéis condensados e classificados em A, B, C e D (Figura 3) resultam nas bandas de absorbância encontrados no Espectro da Tetraciclina – TRC – decorrente da superposição de dois grupos cromóforos. O anel A diz respeito a absorbância presentes entre 250-300 nm, onde se encontra uma amina terciária que interage com cloridrato. Os anéis B, C e D contribuem para a absorbância tanto em 250-300 nm quanto em 320-380 nm, que possui uma grande intensidade na banda por conta da sua quantidade presente na molécula.

Da mesma forma, foi feito a sondagem do SMZ que, conforme a Figura 7 possui uma banda máxima de absorbância em 268 nm.

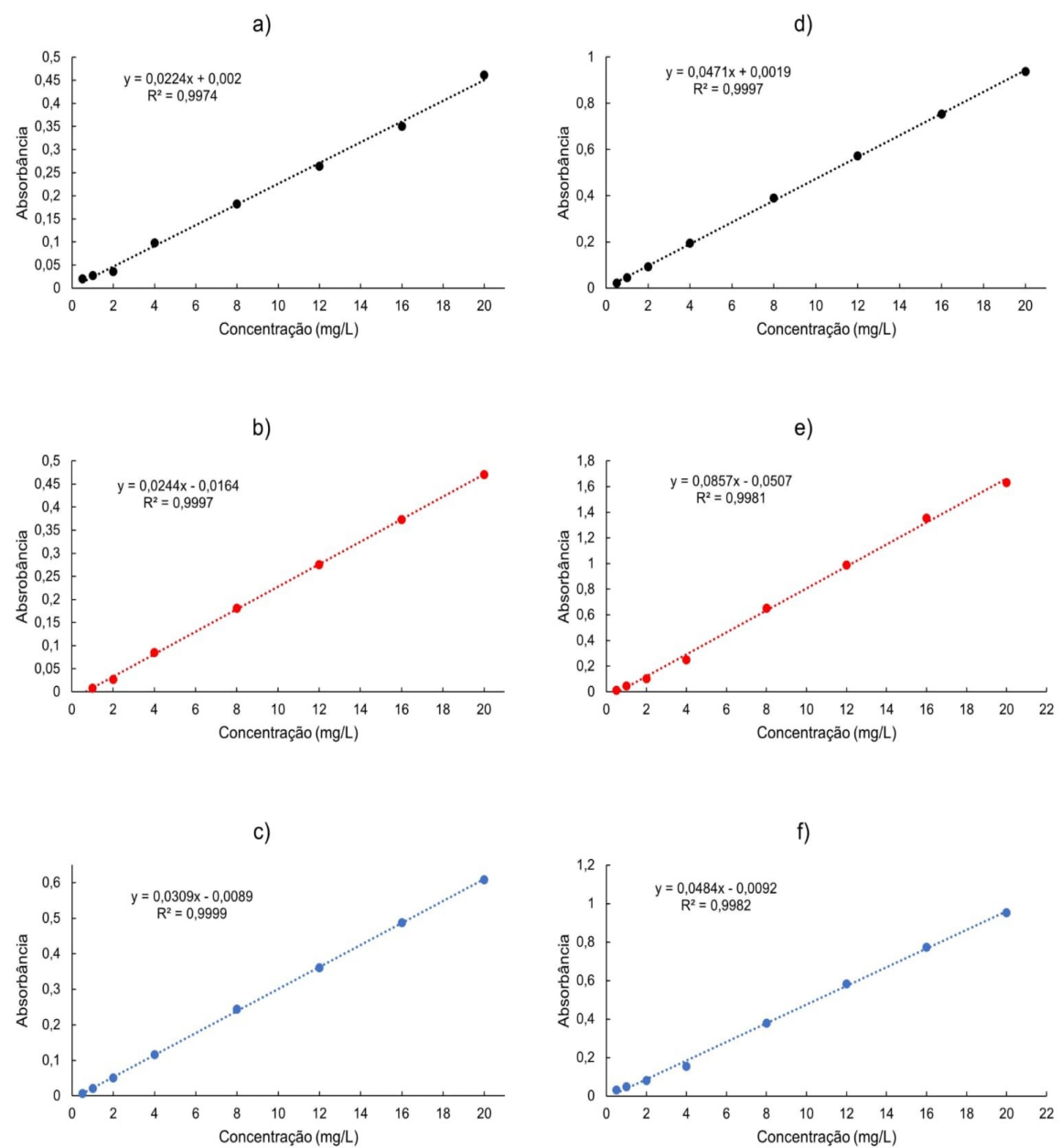
Figura 7 - Espectro de absorbância da região do UV-Vis do SMZ em diferentes faixas de pH



Fonte: Autoria própria (2023)

A absorção molecular nessa região (entre 257 e 268 nm) é característica de anéis aromáticos (LIMA, 2022). Com o conhecimento dessas bandas máximas nos seus respectivos comprimentos de onda, realizou-se a construção das curvas de calibração em meios ácido, básico e neutro para fins de quantificação do TRC e SMZ nos ensaios posteriores, onde as curvas foram preparadas na faixa de 0,5 a 20 mg L⁻¹ e foram consideradas adequadas para a quantificação da TRC e SMZ pois os valores de R² obtidos foram próximos a 1, o que significa que os resultados foram satisfatórios para o coeficiente de regressão da reta, demonstrando boa linearidade dos resultados (Figura 8).

Figura 8 –Curvas de Calibração; a) TRC - pH 5,5; b) TRC – pH 7,5; c) TRC – pH 9,5; d) SMZ – pH 5,5; e) SMZ – pH 7,5; f) SMZ – pH 9,5



Fonte: Autoria própria (2023)

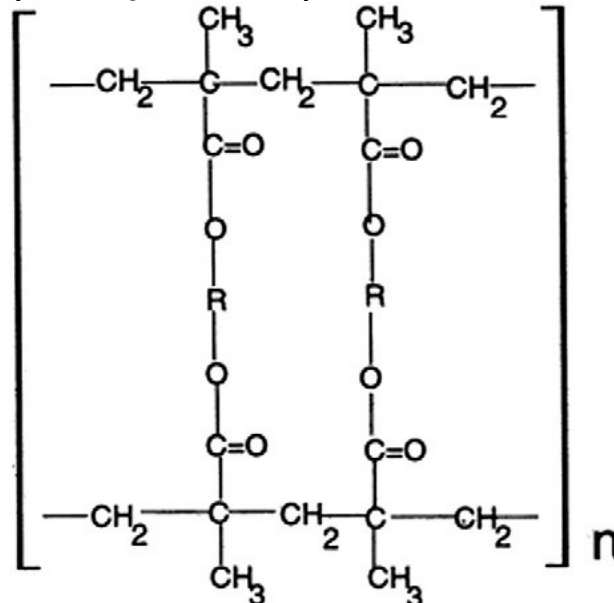
5.2 Caracterização da resina Amberlite XAD-7

A resina Amberlite XAD-7 possui uma polaridade intermediária, apresentando em sua estrutura uma cadeia apolar e sítios ativos polares, já que é uma resina sintética esterificada (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2011; BARROS, 2008; FREITAS, 2007). A estrutura molecular da resina é composta de acrílico de divinilbenzeno com elevada

área superficial e momento dipolar de 1,8 (Figura 9). O produto é enviado na forma umedecida em solução de cloreto de sódio (NaCl) para retardar o crescimento bacteriano, sendo que o fabricante recomenda lavar a resina antes do primeiro uso. Neste trabalho optamos por não efetuar a lavagem e com isso a resina foi usada *in natura*.

De acordo com o relatório de informações que acompanha a resina Amberlite XAD-7, ela possui tamanho de poros com 90 Å de diâmetro, volume de 1,14 mL g⁻¹ e área superficial de 450 m² g⁻¹. Sua indicação é para adsorver compostos com massa molar média de até 60.000 g mol⁻¹. Apresenta densidade de 1,24 g mL⁻¹ quando está seca e 1,05 g mL⁻¹ quando úmida. No estudo realizado por Domínguez *et al.* (2011) são reportados que a temperatura de autoignição é de 427°C e a porosidade total é de 0,5 cm³.

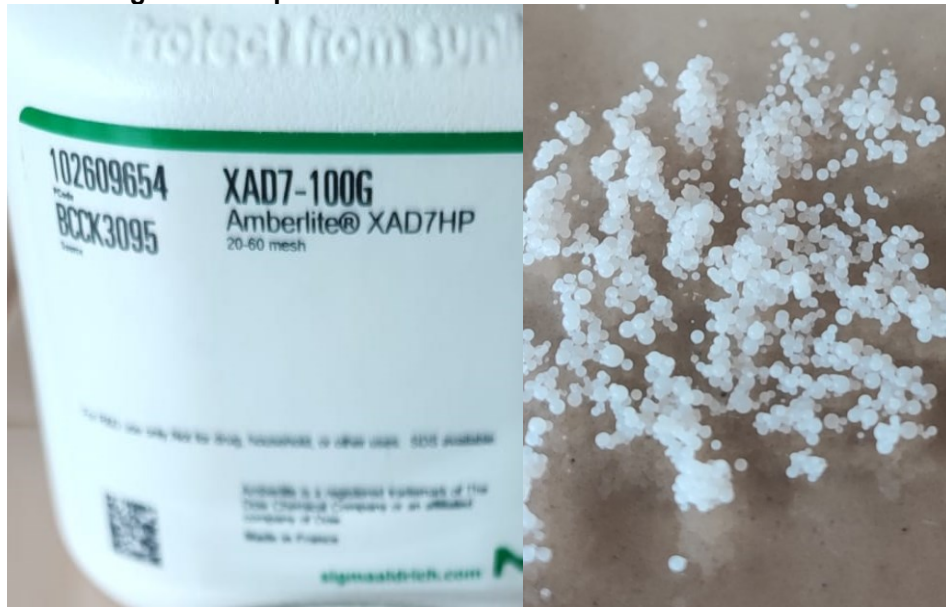
Figura 9– Representação estrutura polimérica da resina Amberlite XAD-7



Fonte: Domínguez *et al.* (2011, p. 3)

Na dimensão macroscópica, a resina Amberlite XAD-7 se apresenta em esferas brancas insolúveis, como mostra a Figura 10. Como o produto é comercializado umedecido em água salina, a recomendação do fabricante é a lavagem da resina antes do primeiro uso. Além disso, seu pH de aplicação compreende a faixa de 0-14 e temperatura máxima de uso em 148,9 °C.

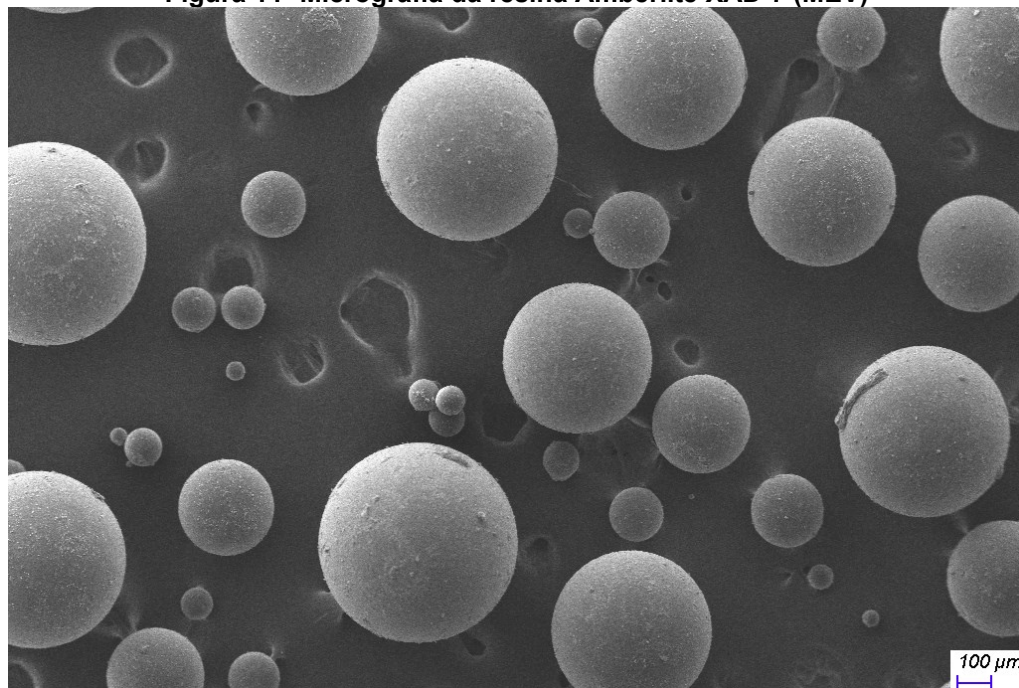
Figura 10 – Aparência da resina comercial Amberlite XAD-7



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 11 apresenta-se a micrografia (MEV), da resina Amberlite XAD-7, de modo que pode ser observado com aproximação de 100 vezes as superfícies das esferas do polímero. O aspecto é homogêneo e uniforme.

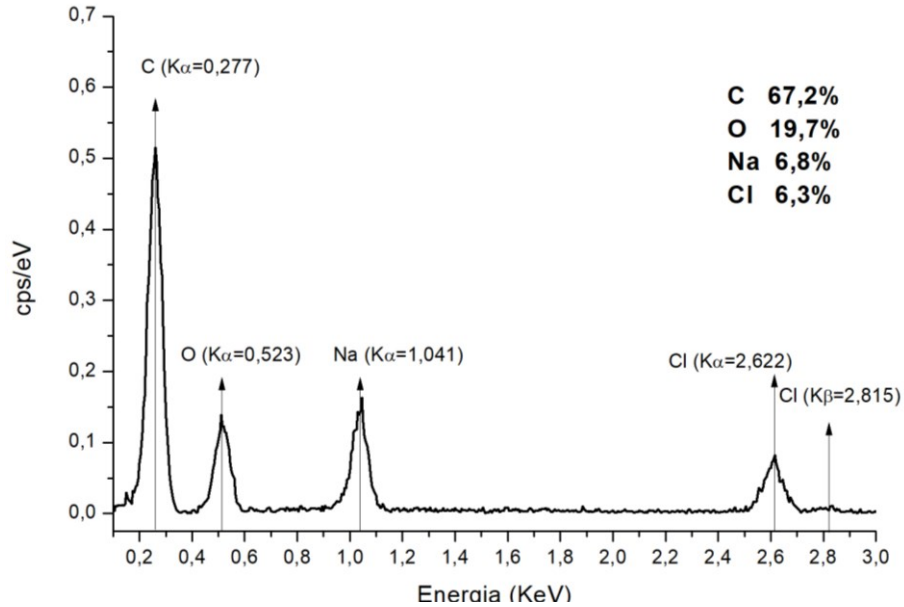
Figura 11- Micrografia da resina Amberlite XAD-7 (MEV)



Fonte: Autoria própria (2023)

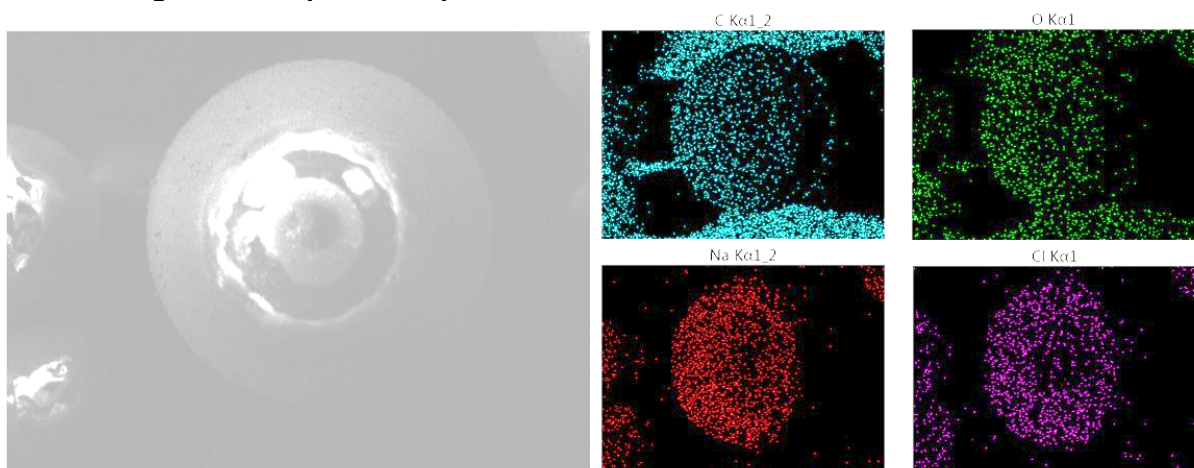
O espectro EDS apresentado na Figura 12 confirma a composição baseada em carbono (67,2 %) e oxigênio (19,7%). Além disso se confirmam o cloro (6,3%) e o sódio (6,8%) decorrentes do umectante salino da resina.

Figura 12- Espectro EDS da resina Amberlite XAD-7 antes do uso



O mapeamento obtido a partir do EDS (Figura 13) apresenta visualmente a distribuição dos elementos identificados na Figura 12 com uma aproximação de 250x.

Figura 13 - Mapeamento por EDS da resina Amberlite XAD-7 antes do uso



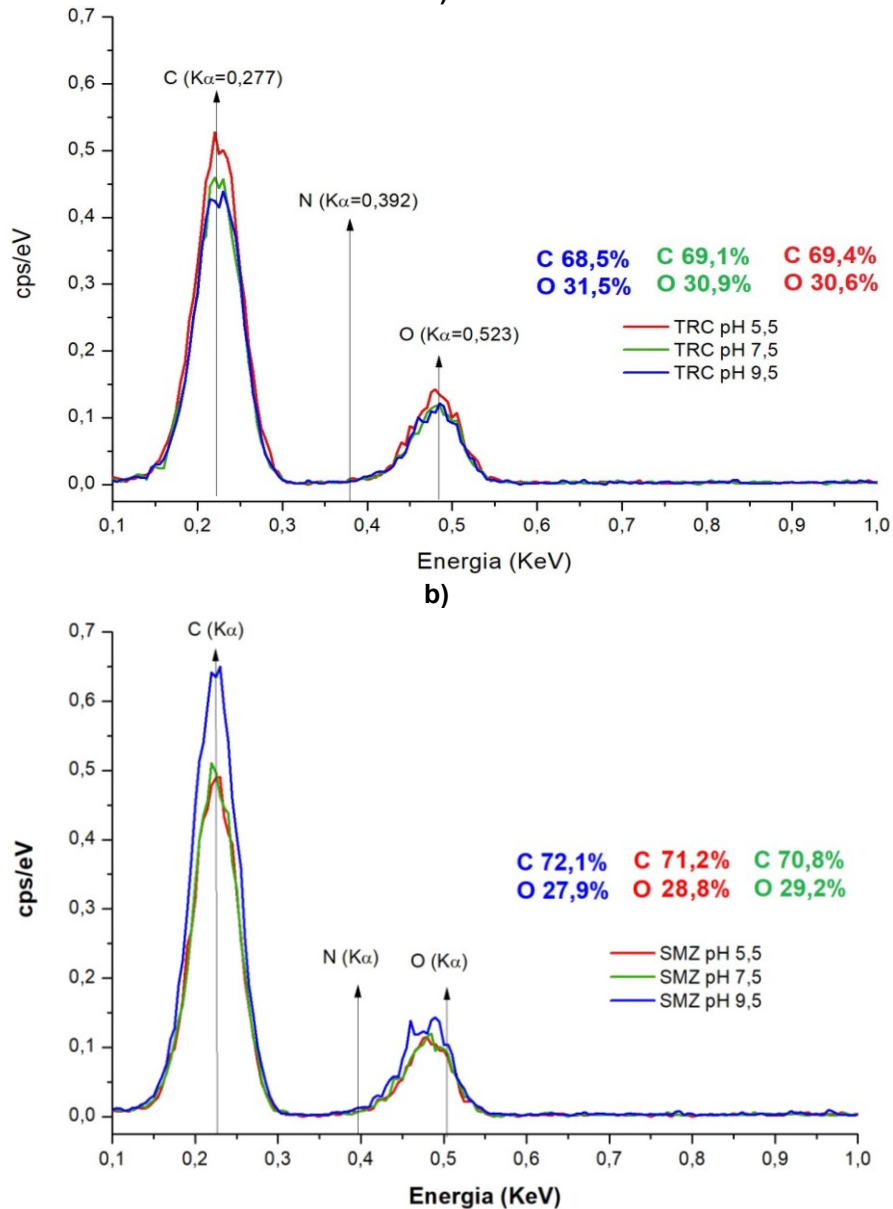
Legenda: Cinza= micrografia; azul=carbono; verde=oxigênio, vermelho= sódio e roxo=cloro

Fonte: Autoria própria (2023)

Em azul tem-se a distribuição do carbono, em verde do oxigênio, em vermelho do sódio e em roxo do cloro.

Além da avaliação espectroscópica por EDS da resina Amberlite XAD-7 antes de seu uso, foram realizadas as caracterizações também após as bateladas do teste cinético durante 24 h para a TRC e SMZ nos pHs 5,5; 7,5 e 9,5 respectivamente (Figura 14).

Figura 14- Espectro EDS da resina Amberlite XAD-7 após 24 h de contato com TRC (a) e SMZ (b)



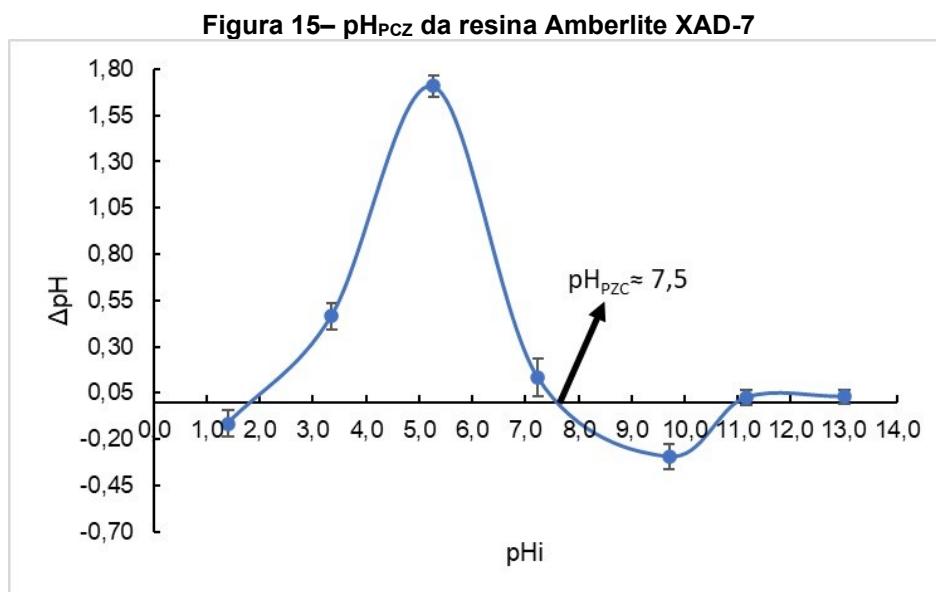
Fonte: Autoria própria (2023)

Para a resina que entrou em contato com a TRC (Figura 14 a) e com SMZ (Figura 14b) durante 24 h não foram identificadas linhas $K\alpha$ do elemento N, visto que o nitrogênio constitui ambos os antibióticos utilizados.

No entanto, a inspeção das porcentagens de carbono apresentou variação nos dois sistemas. Para a amostra de resina +TRC observaram-se os valores para C de 69,4, 69,1 e 68,5% e para amostra resina+SMZ foram verificados 71,2, 70,8 e 72,1 % nos pHs 5,5, 7,5 e 9,5 respectivamente. Diante disso, podemos sugerir a ocorrência do fenômeno de adsorção de ambos os analitos e que o aumento da quantidade percentual de carbono do pH 5,5 para TRC e em pH 9,5 para SMZ é coerente com o que se observou nos ensaios cinéticos e de equilíbrio, onde não foi observado picos característicos do nitrogênio pelo percentual baixo compondo os fármacos e pela quantidade adsorvida ser pequena.

5.3 Estudo do pH_{PCZ} da resina XAD-7

O ensaio de pH ponto de carga zero (pH_{PCZ}) tem como objetivo estimar a carga que a superfície do adsorvente irá apresentar de acordo com o pH do meio que se encontra. O pH_{PCZ} é o valor de pH em que as concentrações negativas e positivas da superfície são iguais, ou seja, a carga da superfície é zero (FAGNANI *et al.*, 2017). Os dados de equilíbrio de cargas em termos de pH após 24 h em contato com a resina Amberlite XAD-7 estão representados na Figura 15, onde se define o valor de pH_{PCZ} como sendo de 7,5.



Fonte: Autoria própria (2023)

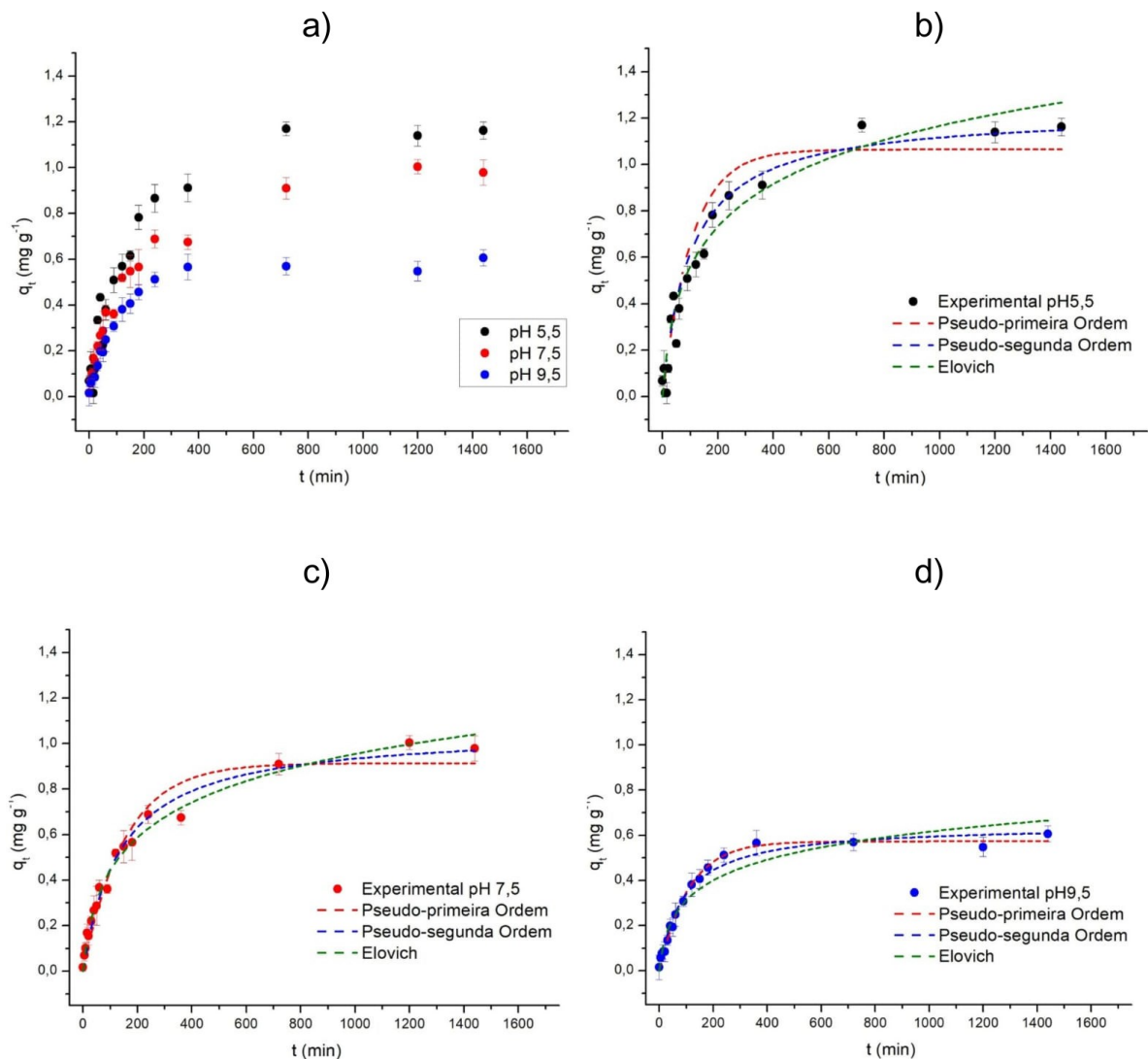
As variações do pH demonstraram que a carga superficial da resina se encontra positiva na faixa de pH entre 2 e 7,5 e negativa de 7,5 a 11. Nos estudos realizados por Domínguez *et al.* (2011) e por Yayayürük e Yayayürük (2019) foi reportado o valor de 6,2. Essa diferença possivelmente se relaciona ao fato das medias de pH_{pcz} terem sido realizadas com a resina Amberlite XAD-7 após lavagem para retirada do umectante a base de NaCl dos autores. A partir do pH_{PCZ} , foram definidos três valores de pH para a realização dos estudos cinéticos e de equilíbrio, sendo eles: 5,5 (ácido); 7,5 (neutro) e 9,5 (básico), pois é os valores em que a resina terá carga positiva (meio ácido), carga neutra (meio neutro) e carga negativa (meio básico).

5.4 Cinética de remoção da TRC e SMZ

Para os estudos da cinética envolvendo a adsorção da TRC e SMZ, no tempo e demais condições definidas na metodologia, os resultados obtidos experimentalmente foram avaliados por meio das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich.

Na Figura 16 observam-se os resultados nos tempos de estudo e o ajuste dos modelos mencionados para o TRC em diferentes pHs. Todos os dados da cinética foram plotados no eixo “x” em *tempo*, completando 24 horas, enquanto o eixo “y” em q_t , conforme mostrado a Eq. 1 (p. 27), onde apresentou-se uma comparação dos resultados obtidos nos 3 pHs (Figura 16 a), o qual foi mais significativa em pH 5,5, em seguida 7,5 e por último 9,5 para a TRC.

Figura 16 – Resultados do ensaio cinético do TRC, com (a) variação do pH e ajustes cinéticos em (b) pH 5,5; c) pH 7,5 e (d) pH 9,5



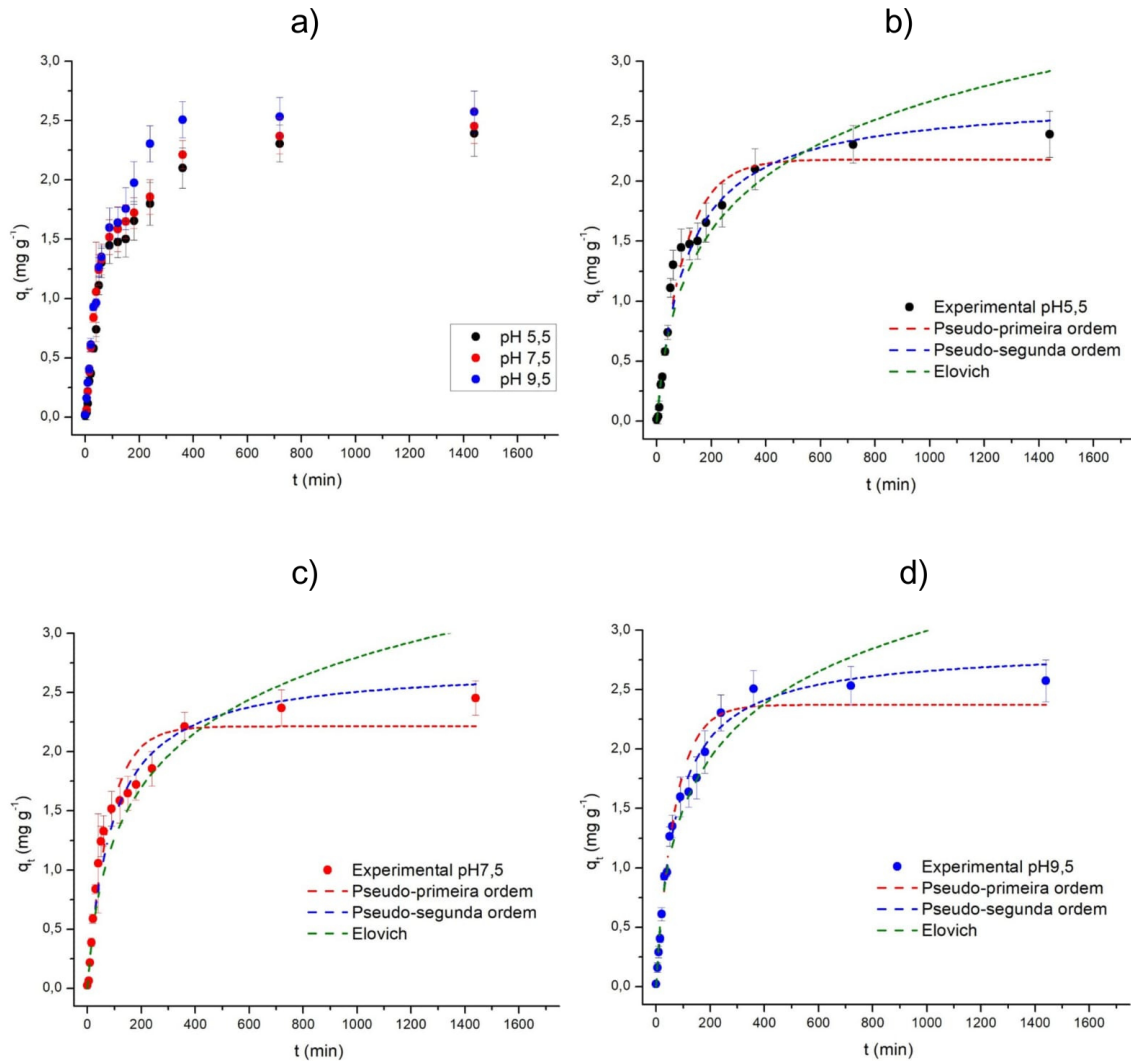
Fonte: Autoria própria (2023)

Nas Figuras 16 b), c) e d) apresentam-se os dados experimentais e os respectivos ajustes pelos modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e equação de Elovich. Observa-se que as curvas sugerem um padrão entre os dados e os modelos comparados, o que significa que é possível propor um comportamento de adsorção para a resina em decorrência de variação do pH do meio e da concentração da TRC.

Os resultados obtidos para o medicamento SMZ podem ser observados na Figura 17, que foi adsorvido em maior quantidade que o TRC ao comparar as Figuras 16 a) e 17 a), além de se ajustar melhor ao aplicar os modelos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e equação de Elovich. Os dados obtidos a partir da análise de regressão não linear (R^2) mostram valores favoráveis que variaram de 0,824 a 0,985

para TRC e de 0,924 a 0,985 para a SMZ. Sendo considerados como satisfatórios para todas as condições investigadas.

Figura 17- Resultados do ensaio cinético do SMZ, com (a) variação do pH e ajustes cinéticos em (b) pH 5,5; c) pH 7,5 e (d) pH 9,5



Fonte: Autoria própria (2023)

No caso do fármaco TRC, o modelo de Elovich foi o que obteve resultados de R^2 mais satisfatórios (pH 5,5 = 0,856; pH 7,5 = 0,986 e pH 9,5 = 0,956). A quantidade retida na resina (q_t) prevista foi maior para o pH 5,5 meio ácido, seguido do pH 7,5 e em pH 9,5), porém foi observado o melhor resultado para o coeficiente de regressão (R^2) no pH 9,5 ($R^2 = 0,956$).

O modelo de quimissorção ocorre normalmente em monocamadas, o que pode explicar o melhor ajuste pela equação de Elovich ao assumirmos que a saturação da superfície estabiliza o processo, não permitindo maior quantidade de adsorção,

portanto concorda com os valores da taxa de dessorção (β) serem elevados quando comparados aos de adsorção (α). Além disso, o comportamento de quimissorção tende a apresentar melhores resultados com taxas lentas de adsorção (OLIVEIRA, 2018), o que corrobora com os valores verificados para a TRC.

Silva *et al.* (2018, p. 9) destaca que “o modelo de Elovich assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas e que nem dessorção nem interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície”.

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos da adsorção da TRC e SMZ utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich

Modelo/Parâmetro	TRC			SMZ			
	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5	pH 5,5	pH 7,5	pH 9,5	
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	1,1(±0,10)	0,9(±0,05)	0,6(±0,02)	2,2(±0,12)	2,2(±0,01)	2,4(±0,11)
	K_1 (min ⁻¹)	9,6x10 ⁻³ (±2,0x10 ⁻³)	6,6 x10 ⁻³ (±1,0x10 ⁻³)	9,2 x10 ⁻³ (±2,0x10 ⁻³)	10,3 x10 ⁻³ (±1,0x10 ⁻³)	12,6 x10 ⁻³ (±1,0x10 ⁻³)	14,2 x10 ⁻³ (±2,0x10 ⁻³)
	R^2	0,824	0,958	0,985	0,971	0,959	0,982
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	1,2(±0,10)	1,1(±0,04)	0,6(±0,02)	2,7(±0,18)	2,7(±0,22)	2,8(±0,14)
	K_2 (min ⁻¹)	8,2x10 ⁻³ (±2,0x10 ⁻³)	6,9 x10 ⁻³ (±1,0x10 ⁻³)	16,9 x10 ⁻³ (±2,0x10 ⁻²)	3,4x10 ⁻³ (±6,0x10 ⁻³)	4,1 x10 ⁻³ (±8,0x10 ⁻³)	4,8 x10 ⁻³ (±1,0x10 ⁻³)
	R^2	0,854	0,979	0,984	0,966	0,956	0,985
Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,02(±0,004)	0,01(±0,001)	0,01(±0,002)	0,03(±0,002)	0,02(±0,005)	0,05(±0,006)
	β (g mg ⁻¹)	0,72(±0,50)	0,42(±0,20)	0,36(±0,60)	1,4(±0,20)	1,4(±0,19)	1,4(±0,16)
	R^2	0,856	0,986	0,956	0,934	0,924	0,964

Fonte: Autoria própria (2023)

Para o SMZ, o modelo de pseudo-primeira ordem obteve melhores valores de R^2 (pH 5,5 = 0,971, pH 7,5 = 0,959 e pH 9,5 = 0,982), semelhantes aos de pseudo-segunda ordem. Foram verificados maiores valores de q_t do pseudo-primeira ordem para o pH 9,5 (2,4 mg g⁻¹), seguido do pH 7,5 (2,2 mg g⁻¹) e em pH 5,5 (2,2 mg g⁻¹).

O modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou bem ao começo na reação (Figura 17 b), e com o passar do tempo os dados obtidos nas últimas horas passam assumir valores acima da tendência prevista. O modelo de pseudo-primeira ordem sugere que a difusão externa é a etapa predominante no processo, portanto, comumente aplicada a adsorções físicas, onde as forças de atração do tipo Van der Waals costumam acontecer.

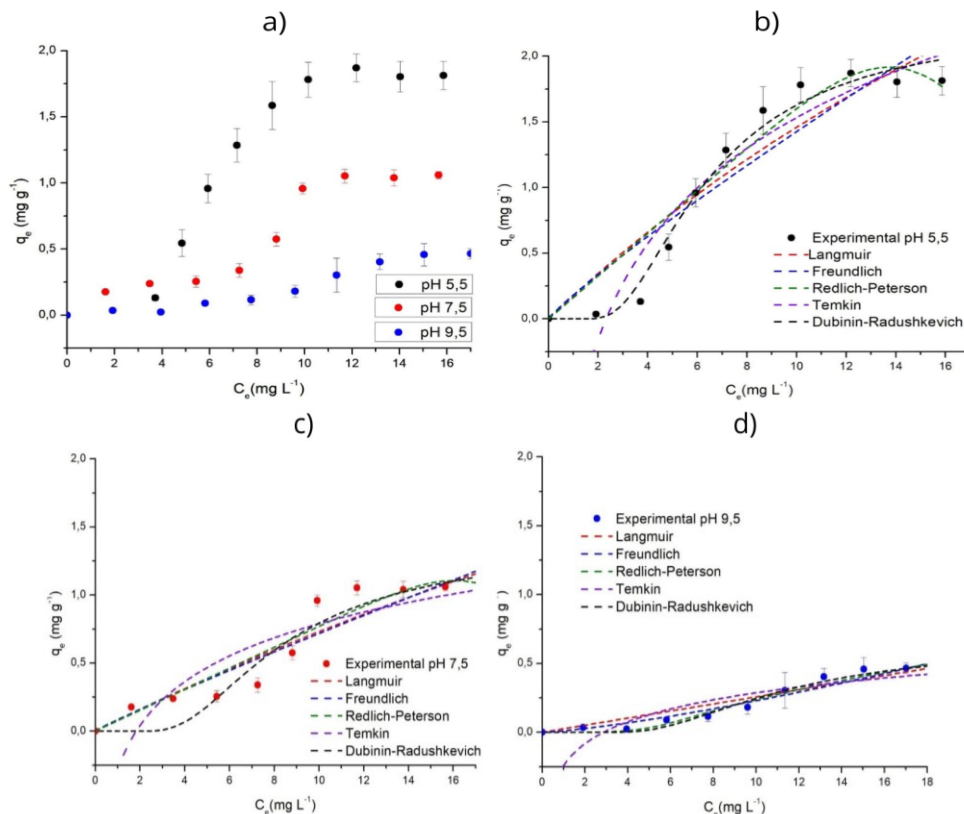
Como os resultados para a pseudo-segunda ordem foram próximos, e de acordo com Pires (2019), o modelo de pseudo-segunda ordem diz que tanto a difusão externa quanto interna influenciam na taxa de velocidade média da reação. No entanto, nas condições estudadas não foi possível prever qual etapa predomina na cinética do SMZ pela resina Amberlite XAD-7

Em linhas gerais, conforme os sítios ativos da resina foram ocupados pelos fármacos, a reação entrou em equilíbrio em aproximadamente 12 h, não ocorrendo grandes variações de concentração adsorvida depois desse tempo, para ambos os casos.

5.5 Isotermas de Equilíbrio

Para estudar a interação da resina e dos antibióticos no equilíbrio, as equações presentes na Tabela 4 foram utilizadas como modelos de isoterma para os ensaios com o objetivo de prever o comportamento da resina Amberlite XAD-7 até o estado de equilíbrio com alteração na concentração em diferentes faixas de pH.

Figura 18– a) Equilíbrio do TRC nos pHs testados; b) Modelos de isotermas em pH 5,5; c) Modelos de isotermas em pH 7,5; d) Modelos de isotermas em pH 9,5



Fonte: Autoria própria (2023)

Para ambos os antibióticos (Figuras 18 e 19) as isotermas obtidas foram do tipo “S”, o qual indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que a concentração aumenta, ocorrendo a adsorção cooperativa (RIBAS, 2016).

Os ensaios de equilíbrio demonstram na Figura 18 a) que foram obtidas maiores quantidades de adsorção da TRC em pH 5,5 (aproximadamente 1,8 mg g⁻¹), visto que os valores de q_e foram mais elevados que nos demais pHs (7,5 e 9,5). Costa (2019) menciona que a remoção da TRC tende a ser mais eficiente em meios ácidos, devido a sua especiação favorecer o processo.

Os parâmetros e os coeficientes de regressão (R^2) dos modelos de isotermas obtidos a partir dos gráficos presentes na Figura 18 se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich, para a adsorção da TRC em resina Amberlite XAD-7

Modelo/Parâmetro		TRC		
pH		5,5	7,5	9,5
Langmuir	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	7,5(±0,7)	6,83(±1,07)	2,44(±0,5)
	K_L (L mg ⁻¹)	0,03 (±0,002)	0,01(±0,001)	0,01(±0,002)
	R^2	0,86	0,88	0,90
Freundlich	K_F (L mg ⁻¹)	0,18(±0,08)	0,08(±0,03)	0,01(±0,005)
	n	1,11 (±0,23)	1,07 (±0,21)	0,76 (±0,11)
	R^2	0,85	0,87	0,93
Redlich-Peterson	K_{RP} (L mg ⁻¹)	0,16(±0,02)	0,08(±0,01)	0,03(±0,001)
	α_{RP} (L mg ⁻¹)	1,74x10 ⁻⁹ (±0,00)	6,30x10 ⁻¹³ (±0,00)	2,58x10 ⁻¹³ (±0,00)
	β	0,18(±0,08)	9,35(±1,28)	4,17(±1,08)
	R^2	0,90	0,89	0,95
Temkin	b (J mol ⁻¹)	0,18(±0,05)	0,46(±0,08)	0,22(±0,04)
	K_T (L mg ⁻¹)	0,18(±0,06)	0,55(±0,16)	0,35(±0,07)
	R^2	0,92	0,81	0,82
Dubinin-Radushkevich	K_{DR} (kJ ² mol ⁻²)	3,66x10 ⁻⁴ (±0,00)	6,15x10 ⁻⁴ (±0,00)	1,00x10 ⁻³ (±0,000)
	$q_{máx}$ (mg g ⁻¹)	2,26(±0,09)	1,38(±0,14)	0,66(±0,04)
	E (kJ mol ⁻¹)	0,47	0,60	0,87
	R (kJ K ⁻¹ mol ⁻¹)	8,314	8,314	8,314
	T (K)	298	298	298
	R^2	0,98	0,90	0,97

Fonte: Autoria própria (2023)

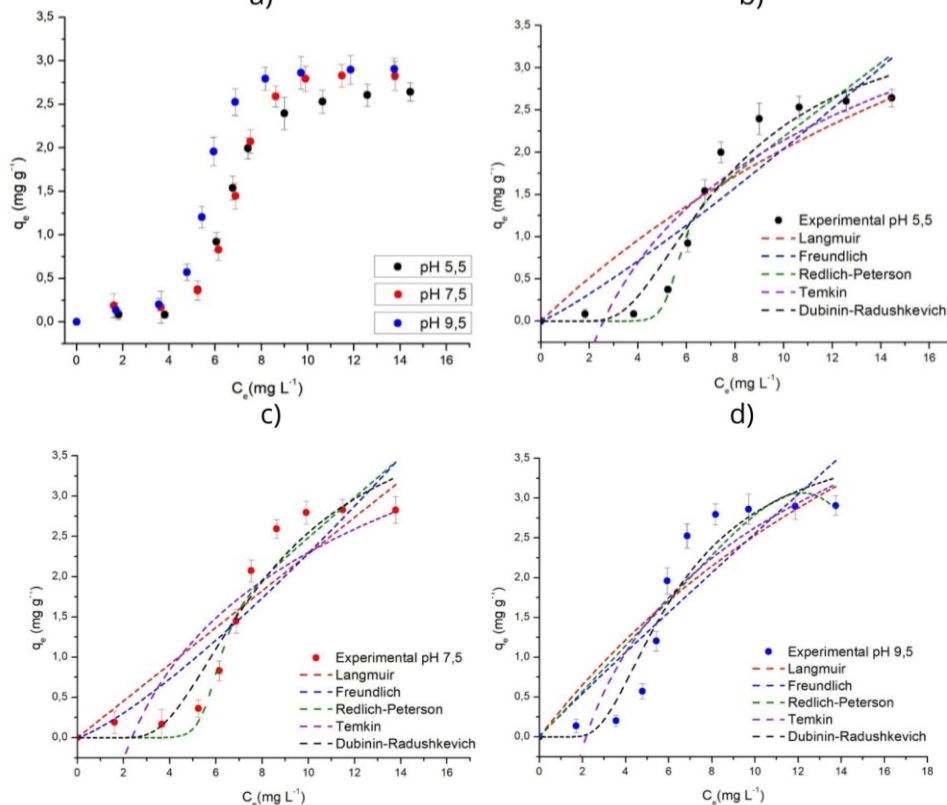
O modelo que apresentou resultados mais satisfatórios em termos de R^2 foi o de Dubinin-Radushkevich para todos os pHs investigados (pH 5,5 = 0,98, pH 7,5 = 0,90 e pH 9,5 = 0,97), porém, os parâmetros obtidos para outros modelos trouxeram informações importantes. O parâmetro “ b ” do modelo de Temkin, relaciona valores entre 8 e 16 kJ mol⁻¹ adsorção em processos troca iônica (MUNAGAPATI; KIM, 2017), o que não foi obtido para nenhuma das condições de pH investigadas, nas quais os valores foram de 0,18; 0,46 e 0,22 J mol⁻¹, respectivamente, para os pHs 5,5; 7,5 e 9,5 (Tabela 6).

O mesmo pode ser interpretado para o modelo de Dubinin-Radushkevich onde foram verificados valores de 0,47, 0,6 e 0,87 kJ mol⁻¹ para o parâmetro E nos pHs 5,5, 7,5 e 9,5 respectivamente, abaixo de 8 kJ mol⁻¹, o que significa que o processo majoritário envolvido na adsorção da TRC na resina XAD-7 é do tipo físico, também

discutido por Domínguez *et al.* (2011), que utilizou a mesma resina com diferentes fármacos e por Munagapati e Kim (2017).

Os resultados para os dados de equilíbrio sugerem algumas divergências do que foi predito na cinética. Para a TRC no ensaio cinético obteve-se melhor ajuste pelo modelo de Elovich e com isso um indicativo de uma adsorção química, em que se observou a taxa de adsorção e dessorção da resina conforme o tempo, enquanto os resultados do ensaio de equilíbrio demonstraram se tratar de um processo mais físico, entre forças de Van de Waals, do que um processo químico, que pode ser explicado por um processos de cinética de adsorção lenta (OLIVEIRA; COELHO; MELO, 2018). Os resultados para o equilíbrio de adsorção da SMZ foram mais satisfatórios do que o TRC visto que os valores de q_e em todos os pHs foram uniformes e na faixa de 2,2 a 3,0 mg g^{-1} (Figura 19 a)).

Figura 19 - a) Equilíbrio do SMZ nos pHs testados; b) Modelos de isotermas em pH 5,5; c) Modelos de isotermas em pH 7,5; d) Modelos de isotermas em pH 9,5



Fonte: Autoria própria (2023)

A qualidade dos ajustes do modelos aos dados experimentais de equilíbrio para o SMZ foi inferior ao TRC, uma vez que apresentaram R^2 na faixa de 0,78 a 0,95. A Tabela 7 apresenta os parâmetros de regressão para cada modelo estudado.

Com base nos valores de R^2 observados para os ajustes dos modelos aos dados de equilíbrio da SMZ pode-se considerar que, assim como para a TRC, a isoterma de Dubinin-Radushkevich teve melhor desempenho na descrição da adsorção da SMZ, apresentando R^2 de 0,95, 0,94 e 0,93 para os pHs 5,5, 7,5 e 9,5, respectivamente.

Assim como observado para TRC, os parâmetros b do modelo de Temkin e E do modelo de Dubinin-Radushkevich (Tabela 7) apresentaram valores inferiores aos indicados para processos de troca iônica e com isso indicam que a SMZ também sofreu processos de adsorção motivados por interações de baixa intensidade, condizente com os resultados obtidos na cinética, onde se modelou melhor a equação de pseudo-primeira ordem e em seguida pseudo-segunda ordem, predominante de adsorção física.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos de Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich, para a adsorção da SMZ em resina Amberlite XAD-7

Modelo/Parâmetro		SMZ			
		pH	5,5	7,5	9,5
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)		8,15($\pm 0,51$)	8,450($\pm 0,32$)	8,59($\pm 0,25$)
	K_L ($L\ mg^{-1}$)		0,03 ($\pm 0,004$)	0,04($\pm 0,001$)	0,05($\pm 0,001$)
	R^2		0,81	0,80	0,81
Freundlich	K_F ($L\ mg^{-1}$)		0,14($\pm 0,09$)	0,18($\pm 0,08$)	0,28($\pm 0,04$)
	n		0,80($\pm 0,18$)	0,87($\pm 0,17$)	1,04($\pm 0,25$)
	R^2		0,83	0,83	0,79
Redlich-Peterson	K_{RP} ($L\ mg^{-1}$)		0,22($\pm 0,01$)	0,25($\pm 0,02$)	0,29($\pm 0,04$)
	α_{RP} ($L\ mg^{-1}$)		$6,48 \times 10^{11}$ ($\pm 0,00$)	$4,08 \times 10^{10}$ ($\pm 0,00$)	$1,19 \times 10^{10}$ ($\pm 0,00$)
	β		-15,85($\pm 0,61$)	-13,72($\pm 0,60$)	-8,35($\pm 0,36$)
	R^2		0,93	0,92	0,82
Temkin	b ($J\ mol^{-1}$)		1,58($\pm 0,24$)	1,59($\pm 0,30$)	1,72($\pm 0,27$)
	K_T ($L\ mg^{-1}$)		0,39($\pm 0,07$)	0,42($\pm 0,1$)	0,46($\pm 0,09$)
	R^2		0,84	0,78	0,84
Dubinin-Radushkevich	K_{DR} ($kJ^2.mol^{-2}$)		$5,11 \times 10^{-4}$ ($\pm 0,00$)	$5,78 \times 10^{-4}$ ($\pm 0,00$)	$6,55 \times 10^{-4}$ ($\pm 0,00$)
	$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)		3,65($\pm 0,30$)	4,27($\pm 0,44$)	4,87($\pm 0,34$)
	E ($kJ\ mol^{-1}$)		0,37	0,34	0,32
	R ($kJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$)		8,314	8,314	8,314
	T (K)		298	298	298
	R^2		0,95	0,94	0,93

Fonte: Autoria própria (2023)

Uma das possibilidades de a resina não ter tido um resultado satisfatório quanto a retenção de fármaco é por não ter sido lavada antes do primeiro uso, o que conseqüentemente não haveria sítios ativos livres para que a troca iônica ocorresse, acarretando aos resultados obtidos a partir de interações fracas na cinética e isotermas.

6 CONCLUSÃO

Após os ensaios realizados para estudo da remoção da TRC e SMZ pela resina Amberlite XAD-7, foi possível apontar que não foi verificado um comportamento de troca iônica. Os dados sugerem indícios da ocorrência adsorção física com interações fracas de Van der Waals e interações intermoleculares de ligação de hidrogênio para o SMZ. No caso da TRC aponta-se para uma possível quimissorção sob taxas lentas de adsorção.

As melhores condições de adsorção para a TRC na resina Amberlite XAD-7 ocorreram no pH 5,5 sendo a cinética melhor descrita pelo modelo de Elovich e o equilíbrio pelo modelo de Dubinin-Radushkevich. Para o SMZ, houve maior quantidade adsorvida no pH 9,5, sendo a cinética descrita como de pseudo-primeira ordem e o equilíbrio também descrito pela isoterma de Dubinin-Radushkevich.

As quantidade máximas adsorvidas (q) de cada antibiótico no respectivo pH de melhor desempenho foram e $1,8 \text{ mg g}^{-1}$ para TRC e $2,5 \text{ mg g}^{-1}$ para SMZ de acordo com o modelo de Dubinin-Radushkevich. A fim de melhorar o desempenho, sugere-se que em estudos futuros seja realizada uma limpeza da resina a fim de eliminar possíveis interferências do umectante presente na sua forma original, além de maiores explorações quanto as influências do pH do meio e dos pKas dos analitos.

Aponta-se ainda a possibilidade de avaliações em termos de análises termogravimétricas e infravermelho para confirmação da adsorção e o emprego de metodologias por colunas a fim de explorar o processo de troca iônica propriamente dito.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Operações de Troca Iônica**. Instituto de Química de São Paulo, São Paulo, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Atlas Esgotos: atualização da base de dados de estações de tratamento de esgotos no Brasil. Brasília: ANA, 2020.

AMORIM, A. F. V. **Química: Métodos Cromatográficos**. 1º edição. Fortaleza: UECE, 2019.

ANAIA, G. C.; FREITAS, P. A. M.; SUÁREZ-LHA, M. E. V.; ROCHA, F. P. R. Adsorption of 1-(2-Thiazolylazo)-2-Naphthol on Amberlite XAD-7 and Silica Gel: Isotherms and Kinetic Studies. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 25, n. 4, p. 648-657, 2014.

ARAGÃO, R. B. A. **Fármacos como poluentes emergentes em ambientes aquáticos**: panorama de consume na Região Metropolitana de São Paulo e Quadro comparativo de políticas públicas entre países. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2018.

ARAUJO, L. G. **Degradação da resina de troca iônica utilizando o reagente de Fenton**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

BACH, L. **Estudo de degradação de um substrato modelo por processos fotocatalíticos sensibilizados**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

BARROS, A. N. C. **Purificação de penicilina g por adsorção em resinas hidrofóbicas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

BARROS, M. A. M. F. *et al.* Sulfamethoxazole sorption in eutrophic Regolith Neosol. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 22, n. 7, p. 506-510, 2018.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 26, p. 523-530, F 2003.

BRANCO, N. M. C. *et al.* Ocorrência de antimicrobianos em águas superficiais e residuais do Município do Rio de Janeiro: uma questão de vulnerabilidade ambiental e de saúde pública. **Research, Society and Development**, v. 10, p. e415101019000, 2021.

BRASIL, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução – RDC Nº 44**, de 26 de Outubro de 2010. Dispõe sobre o controle de medicamentos à base de substâncias classificadas como antimicrobianos, de uso sob prescrição médica, isoladas ou em associação e dá outras providências. Diário Oficial da União, 2010.

BRITES, L. M. **Separação e Purificação do Ácido Clavulânico através de Extração Líquido-Líquido seguida de Adsorção em Coluna de Leito Fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

BRITES, L. M. **Extração de cefamicina c por sistema de duas fases aquosas e purificação por troca iônica.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

BRITES, L. M.; PASOTTO, M. B. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção da cefamicina C presente na fase de topo (PEG) do SDFa em resina de troca iônica, p. 1982-1989. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2014.

CALIXTO, C. M. F.; CAVALHEIRO, É. T. G. Penicilina: Efeito do Acaso e Momento Histórico no Desenvolvimento Científico. **Química Nova na Escola**, v. 34, p. 118-123, 2012.

CANTELLI, A. M. D. **Adsorção de corante por um biossorbente obtido do casulo do bichoda-seda (bombyx mori): Experimentos e modelagem.** 2018. p. 254. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

CASTRO, Í. R. R.; CASTRO, L. R.; LIMA, A. C. S. Bactérias resistentes a antibióticos em ambiente aquático: efeito na produção animal. **Ciência Animal**, v. 32, p. 84-99, 2022.

COSTA, L. R. C. **Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorbente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

COSTA JUNIOR, I. L. **Ocorrência de antidepressivos residuais e cafeína em sedimentos e lodos de esgoto:** desenvolvimento de metodologia analítica e estudos de fotodegradação e sorção. Tese (Doutorado em Química). Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2017.

DIAS, R. V Assunção. **Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

DOMÍNGUES, J. R.; GONZÁLEZ, T.; PALO, P.; CUERDA-CORREA, E. M. Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. **Desalination**, v. 269, p. 231-238, 2011.

DOMÍNGUES, J. R.; GONZÁLEZ, T.; PALO, P.; CUERDA-CORREA, E. M. Removal of Carbamazepine, Naproxen, and Trimethoprim from Water by Amberlite XAD-7: A Kinetic Study. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 41, n. 11, p. 1052-1061, 2013.

ENGLERT, A. H. **Adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e uso em reator de leito expandido/fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FAGNANI, H. M. C. *et al.* Identificação do mecanismos de sorção em zeólita NaY e sílica gel. **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017.

FARRÉ, M.; PÉREZ, S.; GAJDA-SCHRANTZ, K.; OSORIO, V.; KANTIANI, L.; GINEBREDA, A.; BARCELÓ, D. First determination of C60 and C70 fullrenes and N-methylfullerpyrrolidine C60 on the suspended material of wastewater effluents by liquid chromatography hybrid quadrupole linear ion trap tandem mass spectrometry. **Journal of Hydrology**, v. 383, n. 1-2, p. 44-51, 2010.

FERRAZZO, S. T. *et al.* Métodos físicos e químicos para o tratamento de efluentes. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 5, p. 833-847, 2018.

FIL, B. A. *et al.* Removal of cationic dye (basic red 18) from aqueous solution using natural Turkish clay. **Global Nest Journal**, v. 15, n. 4, p. 529–541, 2013.

FLORES, R. Ve. P. **Modelagem de Duas Escalas de Acoplamento de Fenômenos Eletro-químico-Mecânicos em Polímeros Expansivos Sensíveis a pH e Salinidade**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FREITAS, P. A. M. **Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (dpksh) em resinas Amberlite xad-2 e xad-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a xad-7 modificada com dpksh**. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GUL, S. **Degradação do antibiótico tetraciclina por vários processos em mistura salina**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

HABASHI, F. A textbook of hidrometallurgy. **Métallurgie Extrative Québec**, Enr. Quebec, Canada, p. 375 – 405, 1993.

HALLING-SØRENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, F.; LÜTZHØFT, H. C. H.; JØRGENSEN, S. E. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review. **Chemosphere**, v.36, n.2, p.357-394, 1998.

KRAEMER, S. A.; RAMACHANDRAN, A.; PERRON, G. G. Antibiotic Pollution in the Environment: From Microbial Ecology to Public Policy. **Microorganisms**, v.7, n.180, p.1-24, 2019.

KUSTER, M. *et al.* Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). **Journal of Hydrology**, v. 358, p. 12-123, 2008.

LE-MINH, N. *et al.* Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. **Water Research**, v. 44, n. 15, p. 4295-323, 2010.

LIMA, D. R. S. *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Eng Sanit Ambient**, v.22, p. 1043-1054, 2017.

LIMA, M. D. G. **Remoção do antibiótico sulfametoxazol em reator de leito móvel com biofilme (mbr) em dois estágios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of Antibiotics in Brazilian Surface Waters Using Liquid Chromatography–Electrospray Tandem Mass Spectrometry. **Arch Environ Contam Toxicol**, v. 60, p. 385-393, 2011.

MASSARIOL, Polyana Silvério. **Estudo da adsorção do antibiótico sulfanamida em esmectita modificada com Na**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2019.

MATTOS, W. W. **Remoção de metais em efluentes utilizando tratamento com resinas de troca iônica recuperadas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2021.

MENTGES, R. **Otimização de degradação do antibiótico cloridrato de tetraciclina utilizado em processos oxidativos avançados**. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Processos Químicos). Universidade Tecnológico Federal do Paraná, Toledo, 2013.

MUNAGAPATI, Venkata Subbaiah; KIM, Dong-Su. Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies for congo red adsorption using calcium alginate beads impregnated with nano-goethite. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 141, p. 226-234, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção – Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, D. G. M. **Adsorção De Fenol Em Meio Aquoso Utilizando Carvões Ativado Obtido A Partir Da Casca E Do Bagaço Da Cana-De-Açúcar**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Agroindustrial: Agroquímica). Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2018.

OLIVEIRA, F. M.; COELHO, L. M.; MELO, E. I. Avaliação de processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção de corante azul de metileno. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.

OLIVEIRA, G. A. C. **Purificação do Carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

PARRA, K. N. **Degradação eletroquímica de tetraciclina em meio de urina artificial**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

PEREIRA, C. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas de quitosana associada a magnetita ($cs@fe_3O_4$) com potencial aplicação para adsorção de tetraciclina**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Farmácia). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2023.

PINTAR, A.; BATISTA, J.; LEVEC, J. Integrated ion exchange/catalytic process for efficient removal of nitrates from drinking water. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1551-1559, 2001.

PIRES, M. D. O. **Estudo da cinética e da transferência de massa no processo de adsorção do corante azul de metileno por zeólita "A"**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

RATHI, B. S.; KUMAR, P. S.; SHOW, P. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, 2021.

RIBAS, M. C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais – estudos em batelada e coluna de leito fixo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RODRIGUES, K. L. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação simultânea de microcontaminantes emergentes em águas superficiais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

SAIKIA, M. D. Revisiting adsorption of biomolecules on polymeric resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, p. 196-204, 2007.

SAUSEN, M. G. **Remoção de ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com resina de troca iônica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2017.

SCHMÜCKER, J. R. **Remoção de sulfametoxazol por adsorção em biocarvão ativado das folhas da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*) em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2019.

SCUSSEL, A. P. **Tecnologias voltadas a remoção de antibióticos e hormônios em águas superficiais e efluentes: revisão bibliográfica dos métodos empregados.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária). Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2021.

SILVA, J. E. *et al.* Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca de Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 2018.

SORÇÃO. *In*: **DICIO, Dicionário online do Oxford Languages**. Disponível em: <https://languages.oup.com/google-dictionary-pt/>. Acesso em: 24 de Novembro de 2023.

STAUDT, J. **Estudo de ciclos de adsorção/dessorção do antibiótico ciprofloxacina em coluna de leito fixo empacotada com a resina catiônica supergel™ SGC650H.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2019.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TORDIN, C. Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano. **Embrapa**, 23 de março de 2018. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/32796742/contaminantes-emergentes-podem-ser-uma-ameaca-na-aqua-para-consumo-humano>. Acesso em: 09 de Maio de 2023.

TORRES, N. H. **Determinação de hormônios e antimicrobianos no Rio Piracicaba e testes de toxicidade aguda em *Daphnia Magna*.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

VALVERDE, L. J ; LUCAS, A.; CARMONA, M.; PÉREZ, J. P.; GOZÁLEZ, M.; RODRÍGUEZ, J. F. Minimizing the environmental impact of the regeneration process of an ion exchange bed charged with transition metals. **Separation and Purification Technology**, v. 49, n. 2, p. 167- 173, 2006.

VIEIRA, M. F. **Separação de ampicilina produzida enzimaticamente por reação entre ester metílico de fenilglicina e ácido 6-aminopenicilânico.** Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

YADAV, S. et al. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation. **Environmental science and pollution research international**, v. 25, n. 3, p. 2942–2957, 2018.

YAYAYÜRÜK, A. E.; YAYAYÜRÜK, O. Facile synthesis of magnetic iron oxide coated Amberlite XAD-7HP particles for the removal of Cr(III) from aqueous solutions: Sorption, equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, p. 103145, 2019.

ZAGUI, G. S. **Antibióticos e bactérias multirresistentes em esgoto e águas superficiais receptoras: riscos da propagação de genes codificadores de ESBL, de carbapenemases e de tolerância aos metais no contexto da Saúde Única.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2022.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and nonconventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 24-36, 2011.