

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PRISCILLA SYRING DE JESUS

**BIOSSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL EM BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2016

PRISCILLA SYRING DE JESUS

**BIOSSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL EM BAGAÇO DE CANA-DE-
AÇÚCAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Química do Departamento de Química e Biologia - DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa Dra. Giselle Maria Maciel

CURITIBA

2016

PRISCILLA SYRING DE JESUS

BIOSSORÇÃO DE SULFAMETOXAZOL EM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Avaliador: Profa. Dra. Marlene Soares
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Avaliador: Profa. Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Profa. Dra. Giselle Maria Maciel

Orientadora

Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Coordenadora de Curso

Curitiba, 30 de novembro de 2016.

RESUMO

JESUS, Priscilla Syring. Biossorção de sulfametoxazol em bagaço de cana-de-açúcar. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

O consumo mundial de fármacos, como os antibióticos, vem aumentando gradativamente e com isso a sua ocorrência em efluentes, águas subterrâneas e superficiais e lodos de estações de tratamento, afetando diretamente na qualidade das águas e em consequência na saúde humana e animal. O Sulfametoxazol, antibiótico quimioterápico de atividade antimicrobiana de amplo espectro, é um fármaco consumido mundialmente e é encontrado frequentemente nos lodos de estações de tratamento, o que indica que são resistentes aos processos de tratamento biológicos usuais. Uma alternativa para a remoção desses poluentes dos ambientes aquáticos é a biossorção que consiste na adsorção de substâncias presentes em soluções aquosas em materiais biológicos (biossorventes), o qual ocorre pela ligação dos íons dos sorbatos nos grupos funcionais presentes nos biossorventes. Essa é uma técnica atraente pois evita a geração de metabólitos tóxicos e apresenta baixo custo, visto que pode-se usar materiais biológicos residuais de indústrias. Considerando o disposto acima, o objetivo deste trabalho foi separar o fármaco sulfametoxazol de soluções aquosas através da biossorção para a sua separação e recuperação a partir da fase aquosa. Bagaço de cana-de-açúcar foi aplicado como biossorvente. A remoção do fármaco da solução aquosa foi analisada espectrofotometricamente por varredura na região do UV-Vis, no comprimento de onda de 268 nm. O objetivo do projeto foi alcançado satisfatoriamente nos valores de pH de 2,0 e 9,0, onde a taxa de remoção foi de 75 e 59% respectivamente, sendo que a biossorção teve maior eficiência na concentração inicial de sulfametoxazol mais baixa (10 mg.g^{-1}). As características e possíveis mecanismos de interação entre o biossorvente e o fármaco foram estudados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do bagaço de cana antes e depois o processo de biossorção, onde não foram observadas muitas mudanças, mas foi possível observar que há uma interação entre o fármaco e o biossorvente.

Palavras chave: Biossorção; bagaço de cana-de-açúcar; Sulfametoxazol.

ABSTRACT

JESUS, Priscilla Syring. BIOSORPTION OF SULFAMETHOXAZOLE IN SUGARCANE BAGASSE. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

World consumption of drugs such as corticosteroids and antibiotics is increasing and with that its occurrence in wastewater, groundwater and surface water and sludge treatment plants, directly affecting the quality of water and consequently on human and animal health. Sulfamethoxazole, chemotherapeutic antibiotic of broad spectrum antimicrobial activity, are consumed drugs worldwide and are frequently found in the sludge treatment plants, suggesting that they are resistant to usual biological treatment processes. An alternative for the removal of contaminants in aquatic environments is the biosorption, the adsorption of substances in aqueous solutions in biological materials (biosorbents), which occurs by the binding of the ions of sorbates in functional groups present in biosorbents. This technique is attractive because it avoids the generation of toxic metabolites, and is inexpensive, since one can use biological material waste of industries. Considering the above-mentioned, the objective of this study to separate the pharmaceutical sulfamethoxazole of aqueous. Sugarcane bagasse will be applied as biosorbent. Removal of the drug from the aqueous solution was analyzed spectrophotometrically by scanning the UV-Vis region at the wavelength of 268 nm. The objective of the project was satisfactorily achieved at pH values of 2.0 and 9.0, where the removal rate was 75 and 59% respectively, and the biosorption had a higher efficiency in the initial lower sulfamethoxazole concentration. The characteristics and possible mechanisms of interaction between the biosorbent and the drug were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of sugarcane bagasse before and after the biosorption process, where many changes were not observed, but it was possible to observe that There is an interaction between the drug and the biosorbent.

Keywords: Biosorption; Sugarcane bagasse; Sulfamethoxazole.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do Sulfametoxazol ²¹ .	11
Figura 2: Gráfico que representa o ajuste linear dos dados de absorbância e concentração.	24
Figura 3: Gráfico que representa a quantidade de fármaco adsorvida por grama de biossorvente pelo tempo de contato.	25
Figura 4: Gráfico representando o comportamento da biossorção com a variação do pH e concentração do fármaco em equilíbrio (C_e).	26
Figura 5: Gráfico que representa o modelo de pseudo-primera ordem para o estudo de concentração inicial do fármaco de 50mg.L^{-1}	28
Figura 6: Gráfico que representa o modelo de pseudo-segunda ordem para concentração inicial do fármaco de 50 mg.L^{-1} .	28
Figura 7: Isotermas de adsorção para os valores de pH 2,0; pH 5,0; pH 7,0 e pH 9,0.	30
Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção de acordo com suas curvaturas ⁴⁸	30
Figura 9: Representação da Isoterma de Langmuir para o pH 2,00.	31
Figura 10: Representação da Isoterma de Langmuir para o pH 9,0.	32
Figura 11: Representação da Isoterma de Freundlich para o pH 2,00.	33
Figura 12: Representação da Isoterma de Freundlich para o pH 9,00.	34
Figura 13: Representação da Isoterma de Temkin para o pH 2,00.	35
Figura 14: Representação da Isoterma de Temkin para o pH 9,00.	36
Figura 15: Representação do modelo de Dubinin-Radushkevich para o pH 2,00. ...	37
Figura 16: Representação da Isoterma de Dubinin-Radusckevich para o pH 9,00. .	38
Figura 17: Espectros de FTIR do bagaço de cana antes do processo de biossorção.	39
Figura 18: Espectro FTIR do bagaço de cana com o fármaco adsorvido.	40
Figura 19: Espectro FTIR do bagaço de cana antes e depois do processo de biossorção.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados obtidos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	29
Tabela 2: Tabela contendo os dados obtidos através das Isotermas de Langmuir. .	32
Tabela 3: Constantes obtidas através da Isoterma de Freundlich.	34
Tabela 4: Dados obtidos através das Isotermas de Temkin.	36
Tabela 5: Dados obtidos através da Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 JUSTIFICATIVA	9
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES: FÁRMACOS	10
3.1.1 Sulfametoxazol	11
3.2 BIODSORÇÃO	12
3.3 PRINCIPAIS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NO BRASIL	13
3.3.1 Bagaço de cana-de-açúcar.....	13
3.4 MODELOS DE ADSORÇÃO	14
4 OBJETIVOS	20
4.1 OBJETIVO GERAL.....	20
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
5 METODOLOGIA	21
5.1 COLETA E PREPARO DO BIODSORVENTE.....	21
5.2 ENSAIOS DE BIODSORÇÃO.....	21
5.2.1 Estudo do tempo de contato.....	21
5.2.2 Estudo da variação do pH e da concentração inicial do fármaco	22
5.2.3 Curva padrão.....	22
5.2.4 Cálculo da concentração de sorbato adsorvido na biomassa.....	22
5.2.5 Obtenção dos parâmetros cinéticos	23
5.2.6 Obtenção das isotermas de sorção	23
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODSORVENTE	23
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
6.1 CURVA PADRÃO.....	24
6.2 ESTUDO DO TEMPO DE CONTATO	25
6.3 ESTUDO DA VARIAÇÃO DO pH E CONCENTRAÇÃO INICIAL DO FÁRMACO.....	26
6.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	27
6.5 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	29
6.5.1 Isotermas de Langmuir	31
6.5.2 Isotermas de Freundlich	33
6.5.3 Isotermas de Temkin	35
6.5.4 Isotermas de Dubinin-Radushkevich	37
6.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODSORVENTE	39
6.6.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	39
7 CONCLUSÕES	42
8 SUGESTÕES	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Os compostos farmacêuticos vêm causando uma crescente preocupação com relação a sua presença no meio ambiente, pois são compostos persistentes e biologicamente ativos e ainda não há regulamentação definida para o seu descarte em corpos de águas superficiais, caracterizando-os assim como contaminantes emergentes¹. Sua ocorrência no ambiente é devido a diferentes fontes: pela eliminação incorreta de medicamentos não utilizados, excreção dos fármacos ou de seus metabólitos que não são absorvidos pelo corpo humano, medicamentos veterinários e da aquicultura e resíduos de fabricação farmacêutica².

Substâncias de origem farmacêutica não são biodegradáveis e muitas vezes não são completamente eliminados nos tratamentos convencionais de águas^{3,4}. Quando estes tratamentos não são eficientes estes contaminantes acabam em lagos e rios que são fontes de abastecimento de água potável gerando uma preocupação com o potencial impacto na saúde pública^{5,6}. Portanto, atualmente existe a demanda da busca por técnicas alternativas que melhorem o tratamento de efluentes contaminados com produtos farmacêuticos.

A biossorção é uma alternativa para o tratamento desses efluentes, pois é um processo eficaz e reversível permitindo a recuperação dos poluentes envolvidos. Uma de suas vantagens é a vasta opção de microrganismos que podem ser usados como biossorbentes, sendo que alguns deles podem ser reaproveitados de processos industriais, como é o caso das leveduras, deixando o processo ainda mais atrativo pelo seu baixo custo^{7,8}.

Devido a grande produção agrícola no Brasil, uma variedade de subprodutos e resíduos é gerada, como por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. Uma parte destes resíduos é destinada para várias finalidades, como a disposição no solo, mas uma grande parcela ainda continua sem um destino definido fazendo com que a disposição final destes resíduos se torne um problema ambiental⁹.

Tendo isso em vista, o objetivo desse projeto foi fazer a aplicação e avaliar as propriedades da biomassa de bagaço de cana para a biossorção de fármacos em solução aquosa.

2 JUSTIFICATIVA

Produtos farmacêuticos estão sendo introduzidos no ambiente de forma contínua e, mesmo que predominantemente em pequenas concentrações, podem afetar a qualidade da água e conseqüentemente o ecossistema e a saúde humana. Eles são considerados poluentes emergentes pois estão sem regulamentação ou ainda estão em processo de inclusão em programas de monitoramento e regulamentação¹⁰. Águas residuárias municipais e hospitalares são as principais fontes de produtos farmacêuticos humanos no ambiente aquático¹¹.

A presença de resíduos de produtos farmacêuticos e seus metabólitos em águas superficiais mostra que sua eliminação nas estações de tratamento de águas é incompleta ou ineficiente. Com isso, vários organismos estão expostos a essas substâncias que, mesmo em concentrações muito baixas, podem apresentar efeitos prejudiciais^{11,12}. Assim, surge a necessidade da pesquisa de processos alternativos eficazes e de baixo custo.

A biossorção, uma subclasse de adsorção em que o sorvente é uma matriz biológica, apresenta grande potencial para o tratamento de águas residuais, pois acredita-se que pode-se remover seletivamente os poluentes tóxicos de soluções aquosas a baixas concentrações. Além disso, uma ampla variedade de materiais biológicos podem ser usados como biossorbentes, mas, atualmente resíduos agrícolas e industriais, como o bagaço de cana e a serragem de eucalipto, tem sido valorizados¹³.

O bagaço de cana-de-açúcar é resíduo gerado em grande quantidade no Brasil. A produção de cana-de-açúcar estimada para a safra de 2016/2017 é de 690,98 milhões de toneladas, 3,8% maior que a safra anterior¹⁴.

Assim, deseja-se empregar um novo fim para este resíduo, sendo ele a biossorção de fármacos em soluções aquosas aplicando o bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES: FÁRMACOS

A poluição das águas subterrâneas produzida pelos produtos farmacêuticos tem sido reconhecida em todo o mundo como um problema ambiental. A indústria farmacêutica utiliza a denominação Ingredientes Farmacêuticos Ativos para descrever produtos que são farmacologicamente ativos, resistentes à degradação, muito persistentes no meio aquoso potencialmente capazes de produzir efeitos adversos nos organismos presentes na água e ter um impacto negativo na saúde humana¹⁰.

Os fármacos são considerados poluentes emergentes em corpos d'água, pois ainda não estão devidamente regulamentados ou ainda estão passando por um processo de regularização e permanecem sendo introduzidos no ambiente, predominantemente em baixas concentrações, mas podem impactar o abastecimento de água potável, ecossistema e saúde humana¹⁰.

A presença de produtos farmacêuticos em água é devido aos produtos pessoais de higiene, resíduos da indústria farmacêutica, resíduos hospitalares e drogas terapêuticas. A existência de traços de fármacos e outros compostos xenobióticos na água potável é outra preocupação de saúde pública, visto que pouco se sabe sobre os efeitos crônicos associados à ingestão a longo prazo da mistura destes compostos através da água potável¹⁵.

Estes compostos podem entrar no ambiente de duas maneiras: pelo descarte incorreto de seus resíduos e através da urina ou fezes excretadas por humanos ou animais após o seu consumo. Após a sua administração, os fármacos podem ser excretados sem alguma alteração ou podem ser metabolizados por reações químicas em duas rotas: na primeira ocorrem reações de oxidação, redução, hidrólise e alquilação. Na segunda rotas são formados conjugados sulfato ou glucuronido e excretados pela urina ou bile sob a forma de derivados mais polares e hidrofílicos, como um metabólito ou a mistura de múltiplos metabólitos¹⁰.

Após excretados e liberados para o sistema de esgoto, os compostos farmacêuticos irão passar por estações de tratamento de água residuais e então

entrar nos sistemas de água, em que uma grande variedade desses compostos e seus metabólitos foram encontrados, produzindo uma mistura complexa de compostos que podem ter efeitos sinérgicos que podem ser mais bioativos do que seus precursores metabólicos¹⁶.

3.1.1 Sulfametoxazol

O sulfametoxazol é um quimioterápico de atividade antimicrobiana de amplo espectro da classe das sulfonamidas e age na inibição da diidropteroato sintase (DHPS)¹⁷. É um composto de alto risco e relevância ambiental devido a sua presença em águas superficiais. Um dos efeitos da sua ocorrência no ambiente é a ocorrência de bactérias resistentes¹⁸. Além disso, esse antibiótico induz um efeito citotóxico em linfócitos humanos cultivados¹⁹.

O sulfametoxazol foi detectado em águas superficiais do canal da costa norte, em Chicago, em concentrações de 140 ng/L e em variados efluentes de estações de tratamento de esgoto em todo o Novo México em concentrações variando entre 98 a 2200 ng/L²⁰. Sua fórmula molecular é a $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ e sua estrutura está representada na Figura 1:

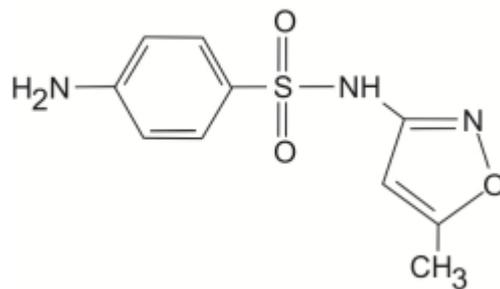


Figura 1: Estrutura molecular do Sulfametoxazol²¹.

3.2 BIOSSORÇÃO

A bioissorção é um processo físico-químico onde uma superfície sólida de uma matriz biológica interage com um sorbato, que está dissolvido ou suspenso em uma solução aquosa, resultando na redução da concentração de sorbato na solução²². A captura dos íons pela matriz biológica se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na matriz biológica²³. Muitos pesquisadores consideram a bioissorção uma subcategoria da adsorção. É uma técnica promissora para o tratamento de águas residuárias onde existem baixas concentrações de poluentes (menores que 100 mg L⁻¹) e os métodos usuais de tratamento são ineficazes ou possuem custo elevado¹³.

O processo de bioissorção é rápido, eficiente, seletivo, reversível e independente do metabolismo celular. Pode ser realizado em uma ampla faixa de valor de pH (entre 3 e 9) e também de temperatura (entre 4 e 90 °C). Além disso, este processo não requer um investimento de capital elevado pois os materiais biológicos usados podem ser adquiridos de resíduos agrícolas ou industriais. No processo não necessita a adição de nutrientes, o bioissorvente pode ser regenerado e a formação de metabólitos tóxicos é reduzida¹³. A eficiência do processo de bioissorção depende de vários parâmetros como temperatura, concentração da biomassa, tempo de contato, volume, pH entre outros²⁴.

Existe uma grande variedade de literatura relacionada com o uso da bioissorção para a remoção de metais pesados de soluções aquosas, mas, a quantidade de estudos sobre a remoção de compostos orgânicos, como os produtos farmacêuticos, é escassa². As técnicas aplicadas nas estações de tratamento de esgoto (ETEs) e estações de tratamento de água (ETA) para a retirada de fármacos podem ser melhoradas com o uso da bioissorção, além de ser também uma alternativa para o tratamento de efluentes da indústria farmacêutica.

3.3 PRINCIPAIS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NO BRASIL

O Brasil apresenta uma enorme capacidade na produção agroindustrial por possuir uma das maiores áreas aráveis e fontes hídricas do mundo. Com isso, a agricultura é uma das suas principais atividades.

Entretanto, juntamente com esta grande produção agrícola, é gerado um grande volume de resíduos, como folhas, caules, cascas, palhas, etc. Parte destes resíduos tem como destino a disposição no solo, onde servem como fonte de nutrientes e carbono para as próximas plantações. Outra finalidade para estes resíduos é o seu uso para a produção de ração animal e também a sua queima para a cogeração de energia. Porém, muitos destes resíduos ainda não têm destinação própria, o que incentiva os estudos para a sua reutilização a fim de aumentar o seu valor agregado^{25,26}.

3.3.1 Bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil é considerado o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o país com o maior potencial de expansão em área plantada. Tanto na sua colheita, como no seu processamento ocorre a geração de resíduos onde estima-se que na sua colheita, a quantidade de resíduos pode chegar a 1/5 do peso total da cana-de-açúcar e além do bagaço que é reutilizado na alimentação de caldeiras e outros fins, ainda há um excedente equivalente a 8% nas destilarias anexas e 12% nas destilarias autônomas.

A maioria desses resíduos se tratam de materiais lignocelulósicos e em sua constituição estão a celulose, hemicelulose e lignina, o bagaço da cana-de-açúcar, possui cerca de 32 a 48% de celulose, 19 a 24% de hemiceluloses, 23 a 32% de lignina, sendo as menores porções de cinzas, enxofre, potássio, extraíveis e proteínas²⁷.

Seu uso como material adsorvente é uma opção para a disposição destes resíduos, já existem estudos onde esta biomassa é utilizada para a remoção de

materiais pesados como o Pb, Ni e Cd e também para a remoção de urânio de solução nítrica²⁸.

3.4 MODELOS DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção é classificado segundo as suas forças intermoleculares, podendo ser distribuído em duas classes principais: a adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). A fisiossorção é definida como um processo reversível de ligação fraca do tipo Van der Waals, já a quimiossorção é tipicamente um processo irreversível de ligação forte²⁹. O equilíbrio de adsorção depende da concentração inicial da solução, da temperatura do sistema, da concentração inicial da solução, do material adsorvente e da sua concentração e do pH do meio. Um aspecto relevante a se considerar está relacionado a superfície do material adsorvente, pois, quanto menor for a área de contato, ou seja, quanto mais finamente estiver dividido, maior será a sua eficácia em adsorver os sorbatos em solução³⁰.

Isotermas de adsorção representam a relação, à temperatura constante, entre a quantidade de adsorbato removido da fase aquosa e a quantidade de adsorbato restante na solução, sendo assim uma exigência para o planejamento de qualquer sistema de adsorção²⁹.

Os modelos de isotermas de adsorção que são bastante utilizados na literatura científica para descrever os mecanismos de adsorção são os de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. O modelo de Langmuir descreve processos de quimiossorção e fisiossorção com algumas restrições³¹. Esse modelo implica que as seguintes hipóteses são cumpridas:

- Os adsorbatos unem-se aos adsorventes através de sítios ativos definidos presentes em sua superfície;
- Cada sítio ativo comporta apenas uma espécie adsorvida;
- A energia do adsorbato é a mesma em todos os sítios ativos presentes na superfície²⁹.

A Isoterma de Langmuir é representada pela Equação 1:

$$q_{\text{eq}} = \frac{(q_0 K_L C_{\text{eq}})}{(1 + K_L C_{\text{eq}})} \quad (1)$$

Onde:

- q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio na fase fluida (mg g^{-1});
- C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase fluida (mg L^{-1});
- q_0 é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e
- K_L é a constante de Langmuir, que representa a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção.

Fazendo-se a linearização da isoterma de Langmuir, obtém-se a equação 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2)$$

No modelo de Langmuir um outro parâmetro relevante é uma constante adimensional chamada de fator de separação (R_L), que corresponde à Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (3)$$

Onde:

- C_0 é a concentração inicial adsorvido em solução aquosa (mg L^{-1}) e
- K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

O parâmetro R_L nos fornece dados importantes sobre a compatibilidade de adsorção, informando se a adsorção é favorável, desfavorável, linear ou irreversível.

- Para $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável.

- Para $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável.
- Para $R_L = 1$ a adsorção é linear.
- Para $R_L = 0$, a adsorção é irreversível³².

Para compensar as restrições do modelo de Langmuir que dizem que a adsorção em um sítio ativo do adsorvente não interfere na adsorção do sítio ativo vizinho e que cada sítio ativo pode unir-se a apenas um adsorbato, foi desenvolvido o modelo de Freundlich que é usado em processos de quimiossorção (adsorção em monocamada), adsorções em quem abrangem ligações de Van der Waals (multicamada) e adsorção em superfícies heterogêneas³³. A equação 4 descreve a isoterma de Freundlich:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (4)$$

Linearizando-se a equação da isoterma de Freundlich, obtém-se a Equação 5:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (5)$$

Onde:

- K_F é uma constante empírica relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente ($L g^{-1}$) e
- N é uma constante empírica relacionada com a intensidade de adsorção, sendo que quando $1 < n < 10$ a adsorção é favorável.

A isoterma de Temkin é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação e evidencia que o calor de adsorção das moléculas da camada diminui linearmente com o grau de cobertura de superfície adsorvente, em virtude das interações adsorbato/adsorvente. A Equação 6 representa o modelo de Temkin³⁴:

$$q_e = \frac{(RT)}{b} [\ln(A C_e)] \quad (6)$$

Linearizando-se o modelo de Temkin, obtém-se a Equação 7:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

Onde:

- T é a temperatura absoluta (K);
- R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹);
- A é uma constante de ligação de equilíbrio;
- B é uma constante adimensional relacionada com o calor de adsorção, representada pela equação 8:

$$B = \frac{(RT)}{b} \quad (8)$$

Outro modelo de isoterma é o de Dubinin-Radushkevich que é usado para diferenciar as adsorções de natureza química ou física. Tendo esse modelo como base, pode-se dizer a vizinhança da superfície do sólido é caracterizada por uma série de equipotenciais superficiais tendo o mesmo potencial de sorção. A Equação 9 representa a isoterma de Dubinin-Radushkevich³⁵:

$$q_e = q_s \exp(\beta \varepsilon^2) \quad (9)$$

A Equação 10 é a forma linearizada do modelo de Dubinin-Radushkevich:

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad (10)$$

Onde:

- Q_s é a capacidade máxima teórica (mol g⁻¹);
- β é a constante de Dubinin-Radushkevich [mol² (kJ²)⁻¹] e
- ε é o potencial Polanyi, representado pela Equação 11:

$$\varepsilon = R T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Onde:

- R é a constante universal dos gases (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹) e
- T é a temperatura absoluta da solução (K)³⁶.

Para estimar os valores de q_s e a constante β é usado um gráfico de $\ln q$ versus ε^2 , sendo que β é a energia livre de adsorção (E) e é representado pela Equação 12:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (12)$$

Para descobrir se a adsorção ocorre como um mecanismo de adsorção química ou física calcula-se o valor de E, quando:

- $8 < E < 16$ (kJ mol⁻¹) a adsorção é um processo químico e
- $E < 8$ kJ mol⁻¹ (kJ mol⁻¹) a adsorção é um processo físico³⁷.

Modelos cinéticos vem sendo aplicados para estudar dados experimentais com o objetivo de analisar os mecanismos de biossorção e obter um controle de rendimento como transporte de massa e processo das reações químicas⁸.

Na aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem considera-se que a concentração medida é a mesma concentração na superfície das células.

O modelo de primeira ordem de Lagergren (1898) é baseado na capacidade do sólido e representado pela Equação 13:

$$\log (q_{eq} - q) = \log q_{eq} - (k_{1,ad}/2,303) t \quad (13)$$

Onde:

- q_{eq} é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹);

- q é a quantidade adsorvida no biossorvente no equilíbrio em um determinado tempo t (mg g^{-1}) e
- $k_{1,\text{ad}}$ é a constante do modelo de primeira ordem (L min^{-1}).

Para fazer a aplicação da Equação 13 em dados experimentais, a capacidade de adsorção (q_{eq}) deve ser conhecido. Em muitos casos q_{eq} não é conhecido e a adsorção se torna muito lenta, então a quantidade adsorvida é muito menor do que o valor de equilíbrio. Com isso se torna necessário obter essa capacidade de adsorção extrapolando os dados experimentais para $t = \infty$ ou pelo método de tentativa e erro. Geralmente, a equação de Lagergren não é aplicável ao longo de todo o período de adsorção, ela é utilizada nos primeiros 20-30 minutos da adsorção^{38,39}.

Similarmente ao modelo de primeira ordem de Lagergren, o modelo de equação de segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Este modelo analisa o comportamento da adsorção ao longo do tempo de reação. A equação 14 representa o modelo de segunda ordem:

$$t/q = 1/(k_{2,\text{ad}} q_{\text{eq}}^2) + (1/q_{\text{eq}}) t \quad (14)$$

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a viabilidade da aplicação do processo de biossorção para a separação do fármaco sulfametoxazol de soluções aquosas, utilizando a biomassa de bagaço de cana-de-açúcar.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar o bagaço de cana-de-açúcar e prepara-la para sua aplicação como biossorvente de fármacos;
- Avaliar a influência dos parâmetros pH e concentração de sorbato na eficiência do processo de biossorção;
- Analisar a remoção do fármaco da solução aquosa por espectrofotometria por varredura na região do Uv-Vis;
- Realizar estudos cinéticos de biossorção dos compostos;
- Obter as isotermas de sorção;
- Estudar as características da superfície o bagaço de cana-de-açúcar e os possíveis mecanismos de interação envolvidos na biossorção dos compostos por espectroscopia no infravermelho (FTIR).

5 METODOLOGIA

A pesquisa teve quatro etapas principais, sendo elas:

- Coleta do bioissorvente;
- Preparo do bioissorvente;
- Ensaio de bioissorção em batelada e obtenção dos parâmetros cinéticos e isotermas;
- Caracterização do bioissorvente por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier antes e após o processo de bioissorção.

5.1 COLETA E PREPARO DO BIOISSORVENTE

A Usina Costa Bionergia localizada em Umuarama no estado do Paraná, cedeu as amostras de bagaço de cana-de-açúcar. As amostras foram secas em estufa à 60°C durante 24h. Após a secagem, o bagaço de cana foi fracionado com o uso de peneiras (tipo mesh) com abertura entre 0,250 e 0,50 mm (35 e 60 mesh).

5.2 ENSAIOS DE BIOISSORÇÃO

Os experimentos, para o estudo da bioissorção dos fármacos pelos bioissorventes, foram realizados em batelada e em duplicata. Frascos erlenmeyer contendo 25 mL de solução do fármaco e 0,5 g de biomassa suspensa foram colocados em um shaker a 120 rpm.

5.2.1 Estudo do tempo de contato

Para a avaliação do tempo de contato, as amostras foram coletadas nos tempos de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 240 minutos e posteriormente foram analisadas espectrofotometricamente no comprimento de onda de 268 nm.

5.2.2 Estudo da variação do pH e da concentração inicial do fármaco

Para a avaliação do efeito da concentração do fármaco e do pH da solução, foram preparadas soluções do fármaco com as concentrações de 10, 15, 20, 25 e 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nos valores de pH de 2, 5, 7 e 9. O efeito da redução da concentração do fármaco em solução por volatilização ou fotodegradação foi avaliado utilizando-se controles abióticos, sem biomassa.

5.2.3 Curva padrão

Para a avaliação dos dados coletados nos ensaios de adsorção, foi construída uma curva analítica através de análise espectrofotométrica, utilizando-se soluções de sulfametoxazol nas concentrações de 2,88; 7,2; 9,6; 14,4; 27,2; e 28,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.2.4 Cálculo da concentração de sorbato adsorvido na biomassa

A concentração de sorbato adsorvido na biomassa de cana-de-açúcar (mg g^{-1} biomassa seca) foi obtida através da equação 16:

$$q = \left[\frac{(C_0 - C_f)}{M} \right] V \quad (15)$$

Onde:

- q é a capacidade de sorção (mg g^{-1});
- C_0 e C_f são as concentrações (mg L^{-1}) do fármaco na solução aquosa inicialmente e após a biossorção, respectivamente;
- V é o volume da fase aquosa (L) e
- M é a quantidade de biomassa (g)³⁷.

5.2.5 Obtenção dos parâmetros cinéticos

Para o estudo dos parâmetros cinéticos, foram utilizadas as equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os dados foram tratados usando-se o software Excel e os gráficos foram feitos no software SciDavis.

5.2.6 Obtenção das isothermas de sorção

As equações de isothermas de sorção com quatro parâmetros (Langmui, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich) foram utilizadas para analisar os dados do estudo de equilíbrio. Os dados e gráficos foram feitos pelos mesmos softwares citados no item anterior.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Os resíduos lignocelulósicos foram caracterizados antes e após o processo de bioissorção por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em um FTIR Varian 640-IR equipado com aparato de leitura por reflectância total atenuada (ATR, Pike), numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Mudanças na intensidade e/ou deslocamento das bandas correspondentes à lignina (1427 e 1515 cm^{-1}), à celulose (1395, 1908 e 898 cm^{-1}) e à hemicelulose foram avaliadas^{40,41}.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 CURVA PADRÃO

A Figura 2 representa a regressão linear referente à curva padrão obtida a partir das soluções padrão de sulfametoxazol.

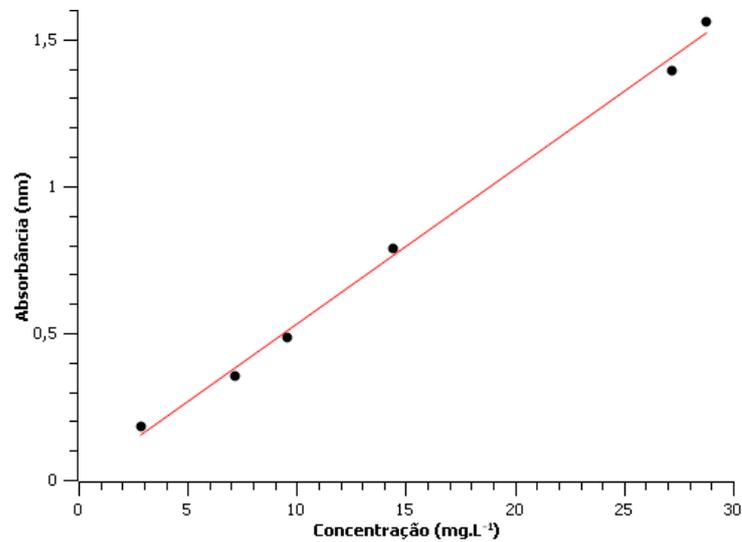


Figura 2: Gráfico que representa o ajuste linear dos dados de absorbância e concentração.

O valor de R^2 obtido foi de 0,9964, sendo possível afirmar que a equação da reta obtida representa de forma satisfatória o comportamento do fármaco na solução. A equação é representada por:

$$y=0,0527x + 0,0019$$

Onde y é a absorbância e x é a concentração do fármaco (mg·L⁻¹)

6.2 ESTUDO DO TEMPO DE CONTATO

O tempo de contato foi avaliado através de ensaios com 0,5 g do bioissorvente em contato com 25 mL de solução do fármaco sulfametoxazol a uma concentração de 50 mg.L^{-1} , e as amostras foram retiradas em tempos pré-determinados. A Figura 3 representa a influência do tempo de contato na bioissorção do fármaco pela biomassa de bagaço de cana.

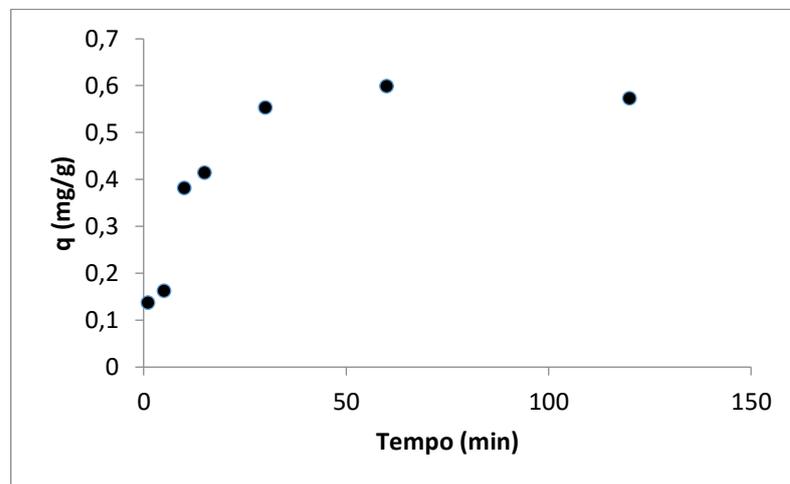


Figura 3: Gráfico que representa a quantidade de fármaco adsorvida por grama de bioissorvente pelo tempo de contato.

Como pode ser observado no gráfico representado pela Figura 3, a bioissorção do fármaco Sulfametoxazol pela biomassa de bagaço de cana foi mais rápida nos primeiros 30 minutos, onde aproximadamente 0,5 mg de fármaco foi adsorvido por grama de bagaço de cana. Depois dos 30 minutos, o processo torna-se mais lento e há um aumento de remoção do fármaco até o tempo de 50 minutos, a partir do qual a remoção torna-se praticamente constante com uma bioissorção de aproximadamente 0,6 mg de fármaco. A elevada taxa de bioissorção nos primeiros 30 minutos do processo é atribuída à alta disponibilidade de sítios de ligação na superfície do bagaço de cana. Então, acontece uma queda na taxa de bioissorção após os 30 minutos pois ocorre a diminuição da disponibilidade dos sítios de ligação na superfície do bioissorvente devido à absorção das moléculas de sulfametozaxol⁴².

Levando-se em consideração que o equilíbrio é atingido em 60 minutos, os outros ensaios foram feitos com um tempo de contato de 90 minutos.

6.3 ESTUDO DA VARIAÇÃO DO pH E CONCENTRAÇÃO INICIAL DO FÁRMACO

O gráfico apresentado pela Figura 4, a seguir, demonstra o comportamento da biossorção do fármaco em soluções de pH e concentrações diferentes em termos de taxa de remoção.

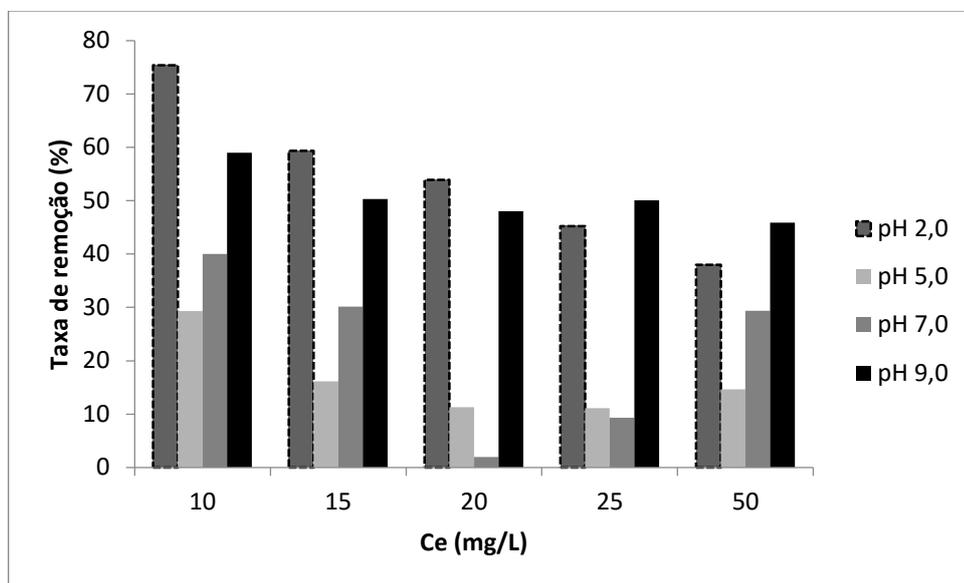


Figura 4: Gráfico representando o comportamento da biossorção com a variação do pH e concentração do fármaco em equilíbrio (Ce).

Como podemos observar no gráfico da Figura 4, a maior taxa de remoção se dá na solução do fármaco na concentração inicial de 10 mg.L^{-1} em pH 2,0, onde há uma remoção de 75% do fármaco. Neste valor de pH, a medida que a concentração do fármaco aumenta, a eficiência da biossorção diminui, isto acontece pois com o aumento da concentração do fármaco, a competição pela superfície limitada dos locais de sorção também aumenta, ocasionando um decaimento na taxa de remoção⁴³.

O pH 9,0 também se mostrou favorável para este processo de biossorção, sendo que sua maior eficiência foi na menor concentração de fármaco, removendo cerca de 60% do fármaco e para os outros valores de concentrações sua remoção

foi praticamente constante. Já para os valores de pH de 5,0 e 7,0 a biossorção mostrou um comportamento variável, além das taxas de remoção serem inferiores aos outros valores de pH já comentados. Tendo isso em vista, apenas os ensaios com os valores de pH 2,0 e 9,0 foram utilizados para a realização dos modelos de isotermas de adsorção. Portanto, o gráfico da Figura 4 nos confirma que o pH da solução afeta a eficiência do processo de biossorção, isso acontece pois ele pode alterar as características químicas ou estados de ionização dos grupos funcionais tanto no sorbato (composto químico) como no biossorvente (carga superficial da biomassa)³⁷.

6.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Existem vários modelos cinéticos disponíveis para avaliar o comportamento do biossorvente e também para examinar o mecanismo da taxa de controle do processo de biossorção⁴⁴. Os modelos utilizados para entender o processo de biossorção do fármaco sulfametoxazol foram os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, já descritos anteriormente. O maior valor de R^2 e os valores experimentais de q_{eq} , que mais se aproximaram dos valores de q_{eqcal} indicaram qual modelo descreve com sucesso a cinética de biossorção do sulfametoxazol⁴³.

A Figura 5 representa o modelo de pseudo-primeira ordem para o biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar.

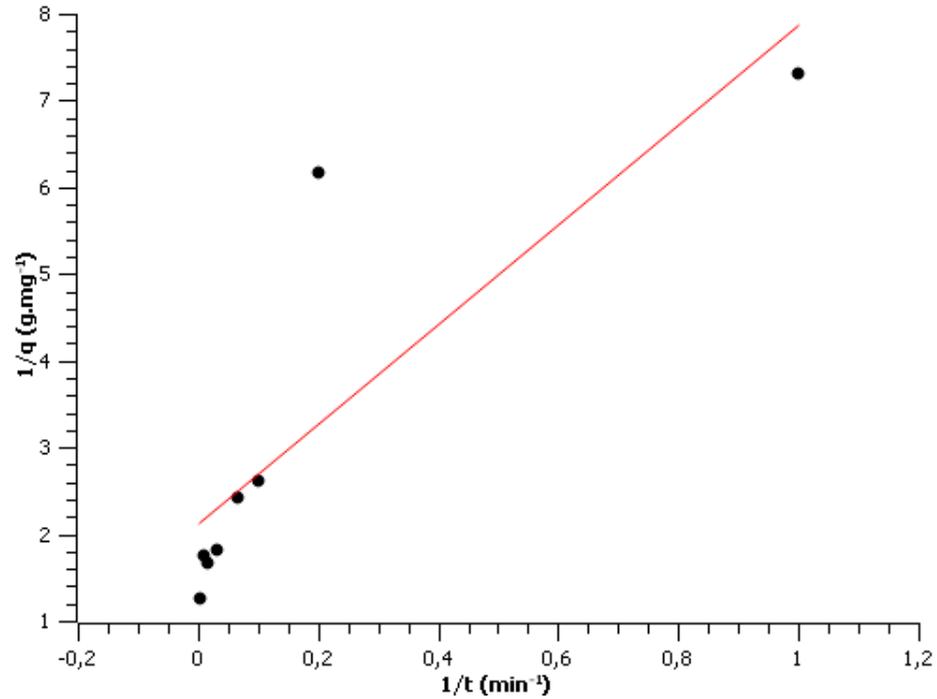


Figura 5: Gráfico que representa o modelo de pseudo-primeira ordem para o estudo de concentração inicial do fármaco de 50mg.L⁻¹

A Figura 6 representa o modelo de pseudo-segunda ordem.

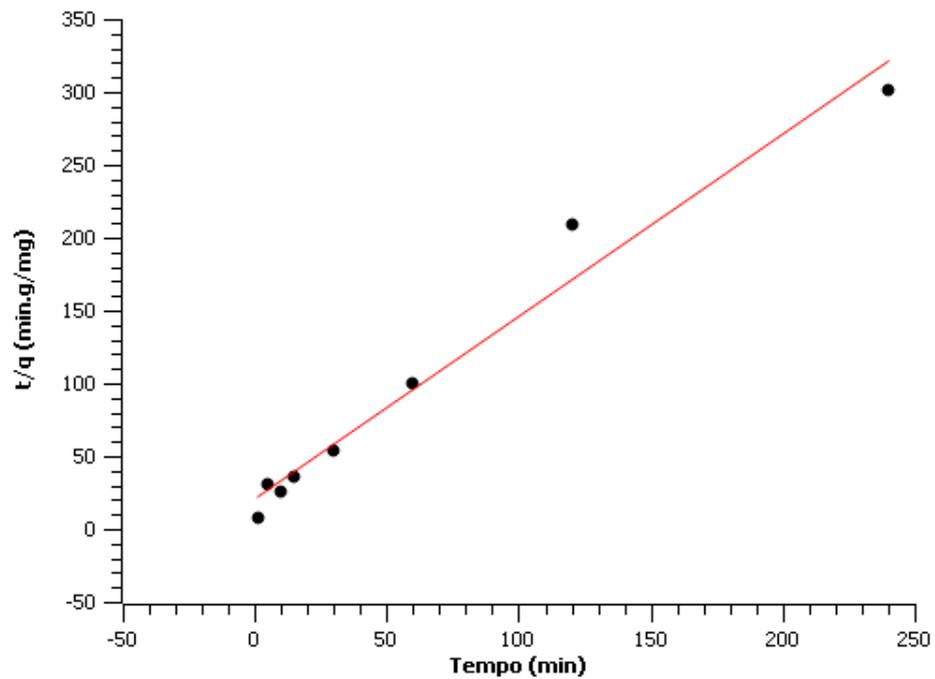


Figura 6: Gráfico que representa o modelo de pseudo-segunda ordem para concentração inicial do fármaco de 50 mg.L⁻¹.

Na Tabela 1, podemos observar que o modelo que melhor representa a cinética de bioadsorção para o bagaço de cana é o modelo de pseudo-segunda ordem, visto que o seu coeficiente de correlação (R^2) é 0,9714 e seu q_{eq} foi o que mais se aproximou ao valor de q_{eqcal} . O modelo de pseudo-segunda ordem fundamenta-se na capacidade de adsorção da fase sólida, ele prediz o comportamento em toda a gama de adsorção, ao contrário de outros modelos⁴⁵.

Tabela 1: Dados obtidos através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Modelo	$Q_{eqexp}(mg.g^{-1})$	$Q_{eqcalc}(mg.g^{-1})$	k_1	R^2
Pseudo-primeira ordem	0,4785	0,7972	2,7512	0,7219
Pseudo-segunda ordem	0,8000	0,7972	0,0766	0,9714

6.5 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de uma substância adsorvida por um adsorvente a uma temperatura constante e a sua concentração da solução de equilíbrio^{46,47}. Além de descrever essa relação, também são utilizadas para otimizar o uso dos bioadsorventes, sendo capaz de estimar a quantidade de bioadsorvente necessária para a adsorção de uma determinada concentração de soluto da solução prevendo as partículas adsorvidas sobre a superfície dos bioadsorventes e a distribuição dos sítios de adsorção³⁷.

As isotermas foram obtidas através da biomassa de bagaço de cana variando a concentração inicial do fármaco de 10 a 50 $mg.L^{-1}$ e também com variação do pH de 2,00 a 9,00 com o tempo de contato de uma hora e trinta minutos.

A Figura 7 representa a isoterma de adsorção para todos os valores de pH avaliados, onde q_e é a quantidade máxima de soluto retida no bioadsorvente no equilíbrio e C_e é a concentração de equilíbrio.

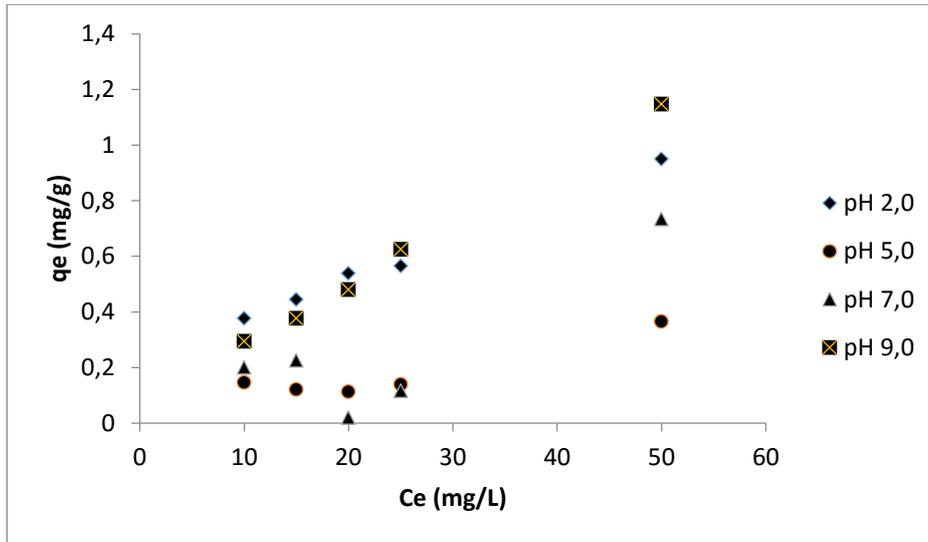


Figura 7: Isotermas de adsorção para os valores de pH 2,0; pH 5,0; pH 7,0 e pH 9,0.

Os modelos de isotermas utilizados neste trabalho foram os de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Raduskevich (D-R), com o objetivo de avaliar as interações do fármaco sulfametoxazol com o bagaço de cana-de-açúcar, estes modelos foram construídos apenas para as biossorções ocorridas no pH 2,00 e 9,00, pois, comparando-se com a Figura 8 onde mostra a classificação das isotermas de acordo com suas curvaturas, foram as que se mostraram favoráveis no gráfico da isoterma de adsorção, além de terem sido os ensaios com as melhores taxas de remoção, mostrados anteriormente.

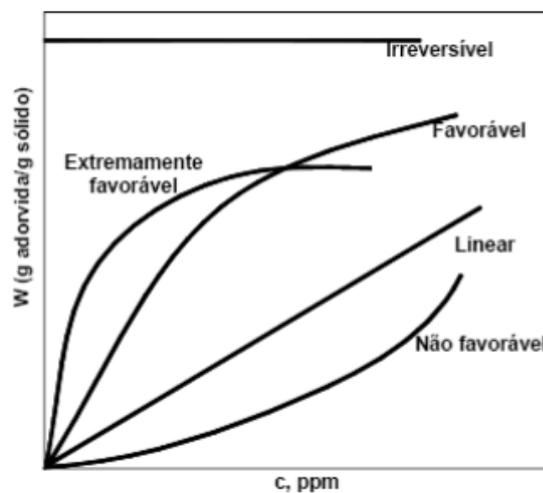


Figura 8: Classificação das isotermas de adsorção de acordo com suas curvaturas⁴⁸.

6.5.1 Isotermas de Langmuir

Essa isoterma foi inicialmente desenvolvida para descrever adsorção de sólido em fase gasosa sobre carvão ativado e vem sendo usada para quantificar e contrastar o desempenho de diferentes biossorventes⁴⁹.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada e podendo ocorrer apenas em um número finito de sítios de ligação, que são idênticos e equivalentes⁵⁰. A partir do coeficiente angular e coeficiente linear do gráfico C_e versus C_e/q_e (Figuras 9 e 10), as constantes $q_{máx}$ e K_L , foram determinadas.

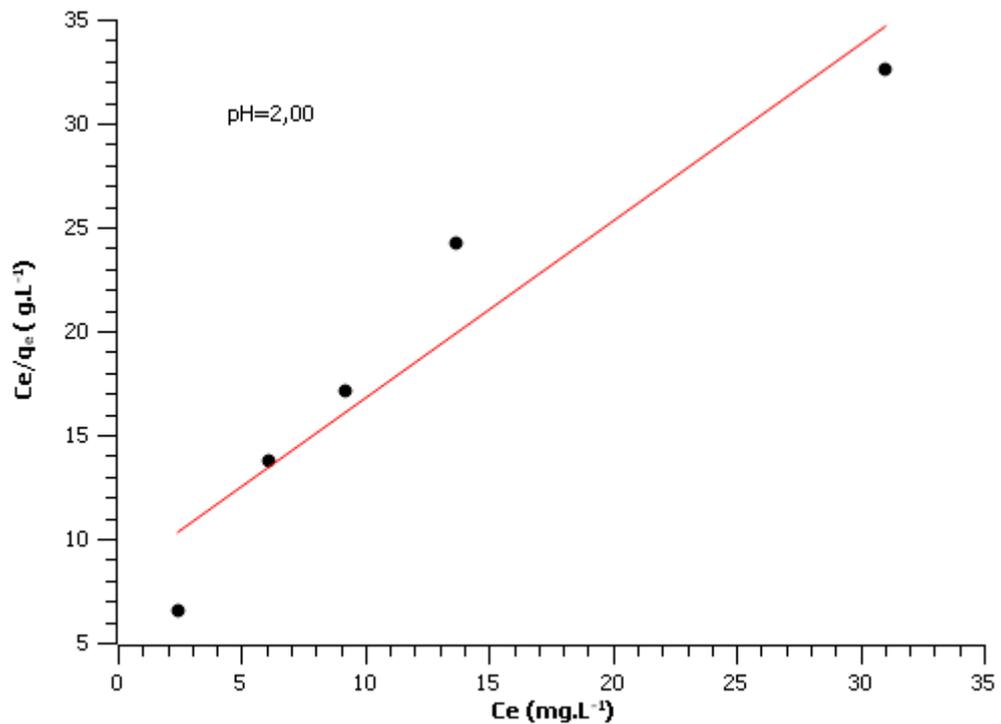


Figura 9: Representação da Isoterma de Langmuir para o pH 2,00.

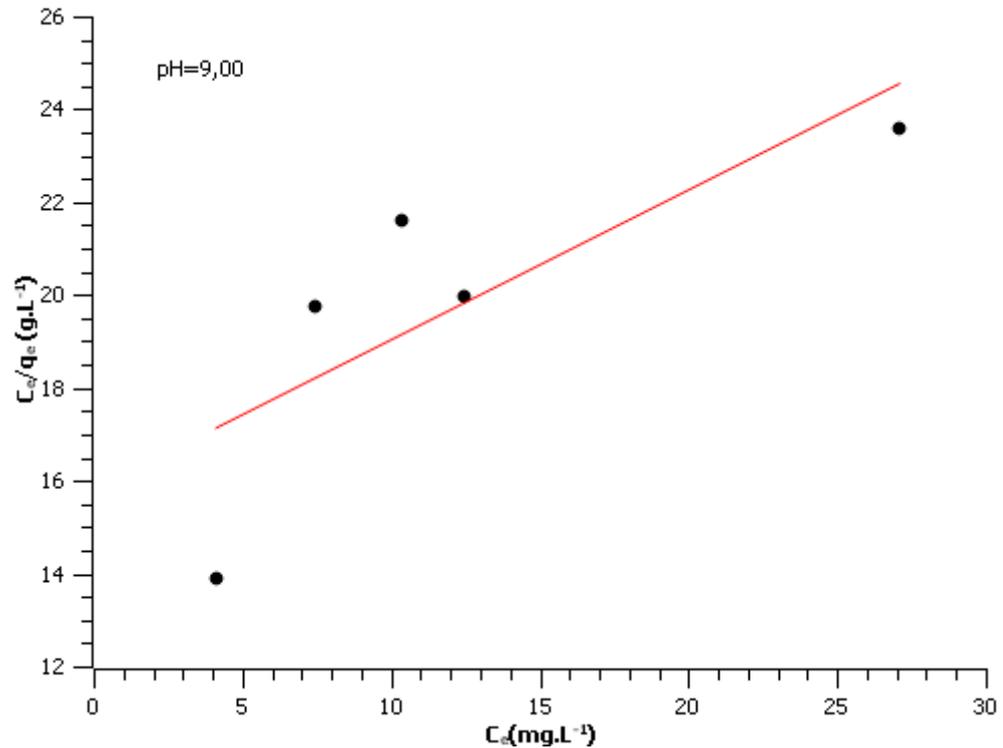


Figura 10: Representação da Isoterma de Langmuir para o pH 9,0.

A constante de separação (R_L) é uma das características essenciais da isoterma de adsorção de Langmuir, sendo que seu valor indica se o tipo da isoterma é irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$)⁵¹.

A Tabela 2, representada a seguir, mostra os valores das constantes obtidas através do modelo de Langmuir.

Tabela 2: Tabela contendo os dados obtidos através das Isotermas de Langmuir.

pH	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2
2,00	1,1715	0,1046	0,4895	0,9040
9,00	3,0902	0,0205	0,8298	0,6231

O modelo de Langmuir não foi o que apresentou os melhores valores de R^2 , sugerindo que o processo de biossorção pode ocorrer em superfícies heterogêneas

e não se restringe a formação de monocamada^{52,53}. Quanto os valores de R_L , ambos estão na faixa entre 0 e 1, indicando que a biossorção ocorre de maneira favorável.

6.5.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção não ideal e reversível, sendo ela não restrita à formação de monocamada⁵⁴. A constante de Freundlich (K_F) caracteriza a capacidade de biossorção do biossorvente e a constante n , o estado de afinidade de biossorção entre o sorbato e o biossorvente⁵⁵.

As constantes K_F e $1/n$ foram obtidas através do gráfico de $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, representados nas Figuras 11 e 12:

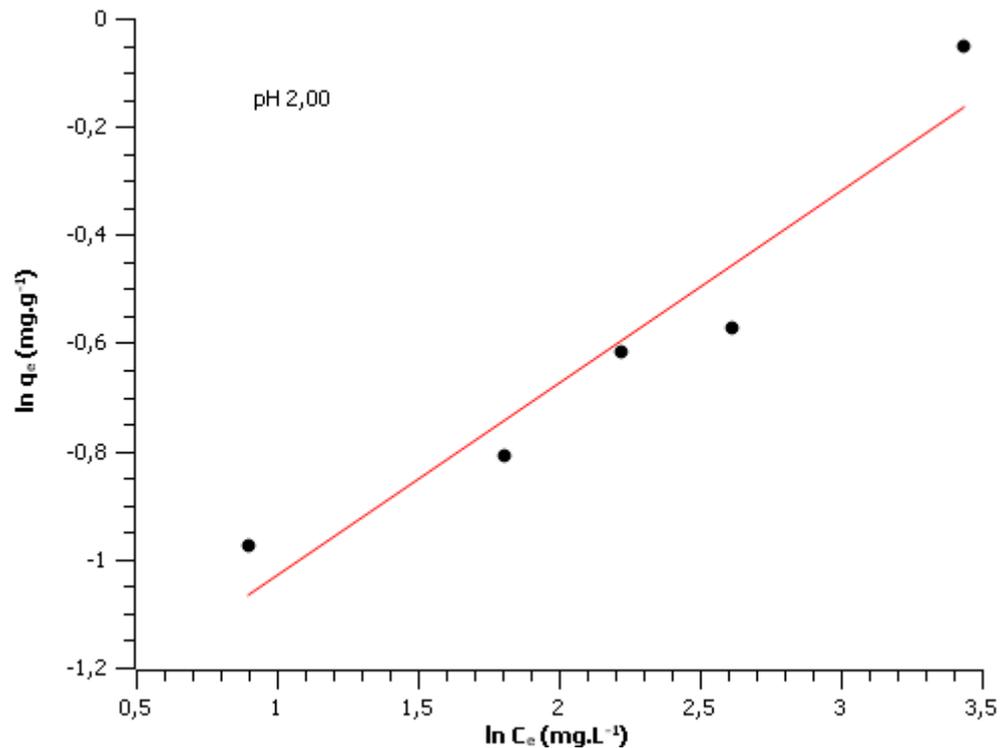


Figura 11: Representação da Isoterma de Freundlich para o pH 2,00.

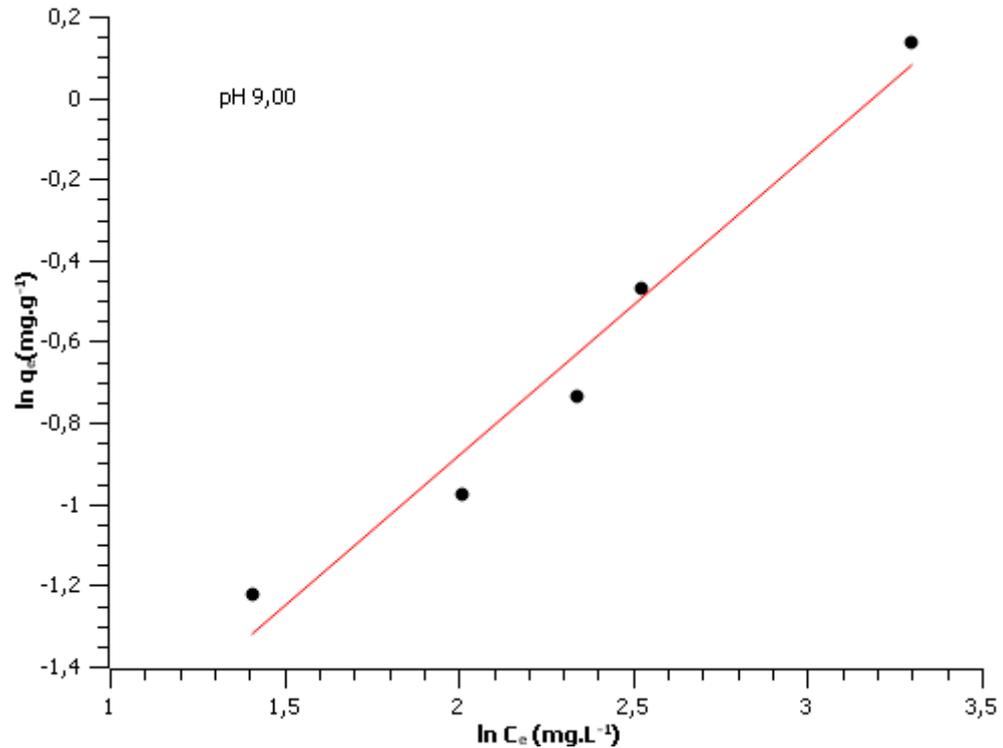


Figura 12: Representação da Isoterma de Freundlich para o pH 9,00.

A Tabela 3 a seguir, mostra as constantes obtidas através da Isoterma de Freundlich:

Tabela 3: Constantes obtidas através da Isoterma de Freundlich.

pH	1/n	n	K_F (L.g ⁻¹)	R^2
2,00	0,3563	2,81	0,2491	0,9198
9,00	0,7415	1,35	0,0964	0,9691

Como pode-se observar na Tabela 3, os valores da constante n obtidos estão dentro da faixa de $0 < n < 10$, concluindo-se então que a biossorção do fármaco Sulfametoxazol foi favorável⁵⁶. Os valores de 1/n obtidos de 0,3563 para a solução de pH 2,0 e 0,7415 para o pH 9,0 mostram que os valores estão variando entre 0 e 1, comprovando a heterogeneidade da superfície⁵⁷.

6.5.3 Isotermas de Temkin

Esta isoterma foi usada inicialmente para descrever a adsorção de hidrogênio sobre eletrodos de platina no interior das soluções ácidas⁵⁸. Este é um modelo adequado para a adsorção química baseada na forte interação eletrostática entre cargas positivas e negativas⁴². As constantes A que é referente à ligação de equilíbrio e a constante B (constante de Temkin) foram obtidas pelo ajuste linear dos gráficos q_e versus $\ln C_e$ representados pelas Figuras 13 e 14 a seguir:

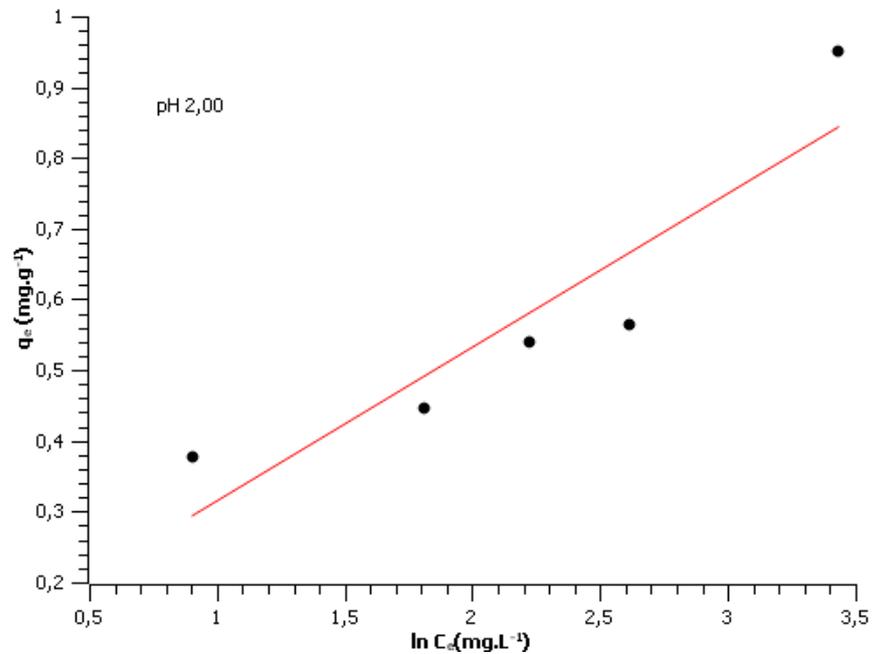


Figura 13: Representação da Isoterma de Temkin para o pH 2,00.

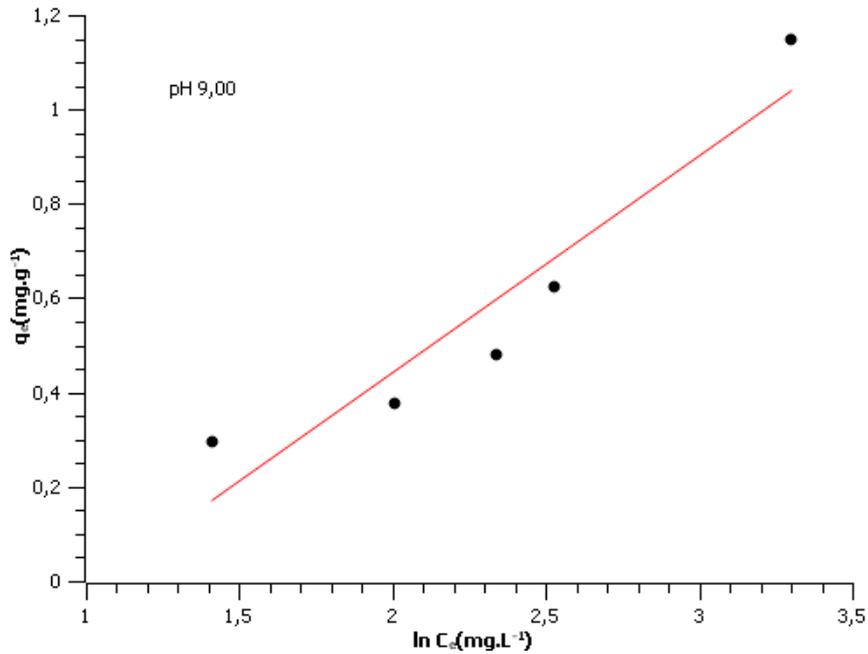


Figura 14: Representação da Isoterma de Temkin para o pH 9,00.

Na Tabela 4 a seguir estão representados os dados obtidos através da linearização dos gráficos que representam a Isoterma de Temkin:

Tabela 4: Dados obtidos através das Isotermas de Temkin.

pH	b_t (J.mol ⁻¹)	A_t (L.g ⁻¹)	R^2
2,00	11433,67	1,5788	0,8375
9,00	5387,57	0,3518	0,8923

Segundo esse modelo, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura devido às interações entre sorbato e adsorvente e ela é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até uma energia de ligação máxima⁵⁹. Considerando que o modelo de Temkin foi o modelo que teve os menos valores de ajuste linear suspeita-se que não houve interação eletrostática no processo de biossorção⁴².

6.5.4 Isotermas de Dubinin-Radushkevich

A isoterma de Dubinin-Radushkevich é usada para caracterizar o mecanismo de adsorção sobre uma superfície heterogênea com uma distribuição de energia de Gauss³⁵. As constantes deste modelo, β e q_s foram determinadas a partir do coeficiente angular e linear do gráfico $\ln q_e$ versus ϵ^2 , representados pelas Figuras 15 e 16 a seguir:

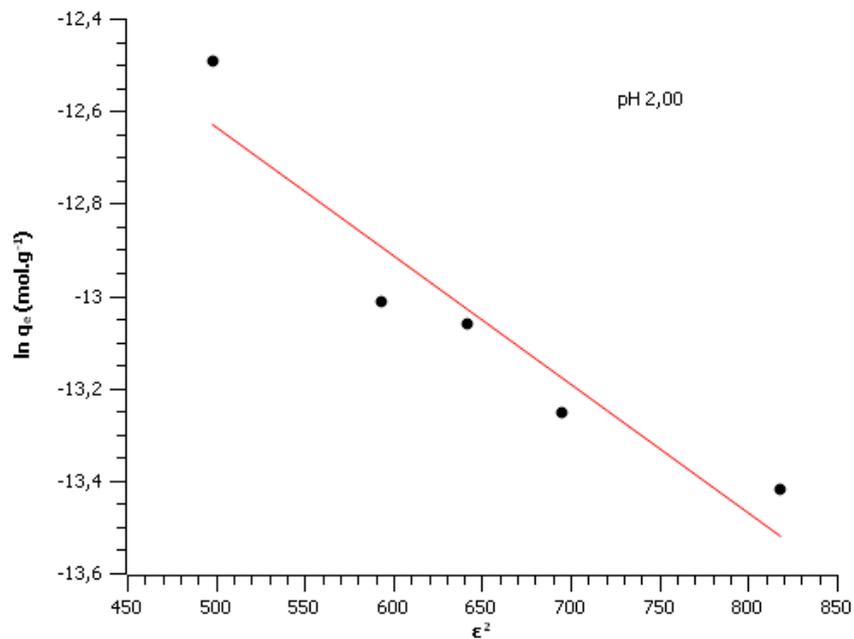


Figura 15: Representação do modelo de Dubinin-Radushkevich para o pH 2,00.

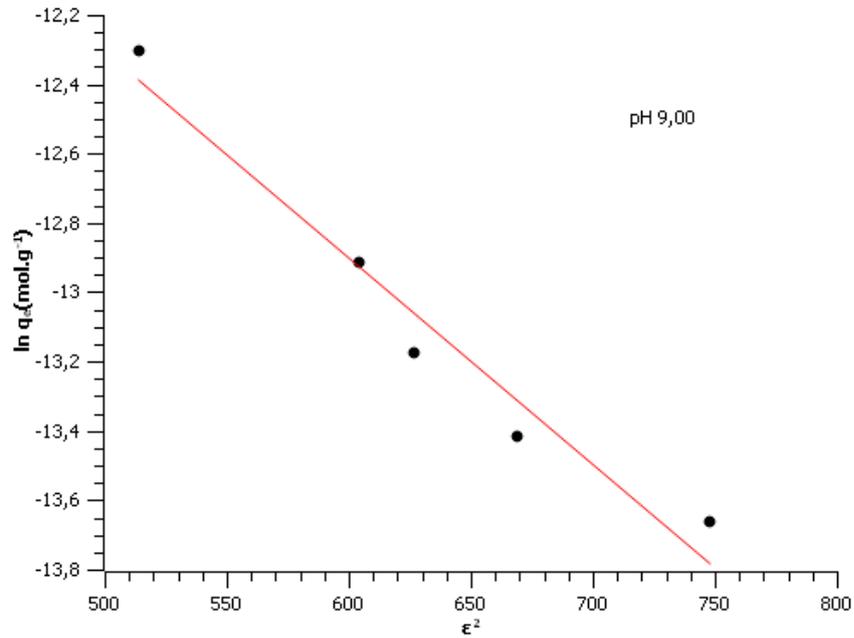


Figura 16: Representação da Isoterma de Dubinin-Radushkevich para o pH 9,00.

Na Tabela 5 a seguir, estão representadas as constantes obtidas através da Isoterma de Dubinin-Radushkevich:

Tabela 5: Dados obtidos através da Isoterma de Dubinin-Radushkevich

pH	$q_s \text{ (mol.g}^{-1}\text{)}$	B	E (kJ.mol ⁻¹)	R ²
2,00	1,31E-05	0,0023	14,74	0,8975
9,00	8,87E-05	0,0059	9,21	0,9589

Como pode-se observar na Tabela 5, ambos os valores de E ficaram na faixa entre 8 a 16 kJ.mol⁻¹, o que nos mostra que o processo de biossorção é regido predominantemente por um mecanismo químico. Quando os valores de E são menores que 8 kJ.mol⁻¹ predominam forças físicas no processo de biossorção⁶⁰.

6.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

6.6.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica que foi utilizada para a determinação das mudanças dos sinais de determinados grupos funcionais que caracterizam a interação do bagaço de cana e do fármaco sulfametoxazol no processo de bioissorção foi a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Na Figura 17, está o espectro (FTIR) do bagaço de cana antes e depois do processo de bioissorção do fármaco Sulfametoxazol.

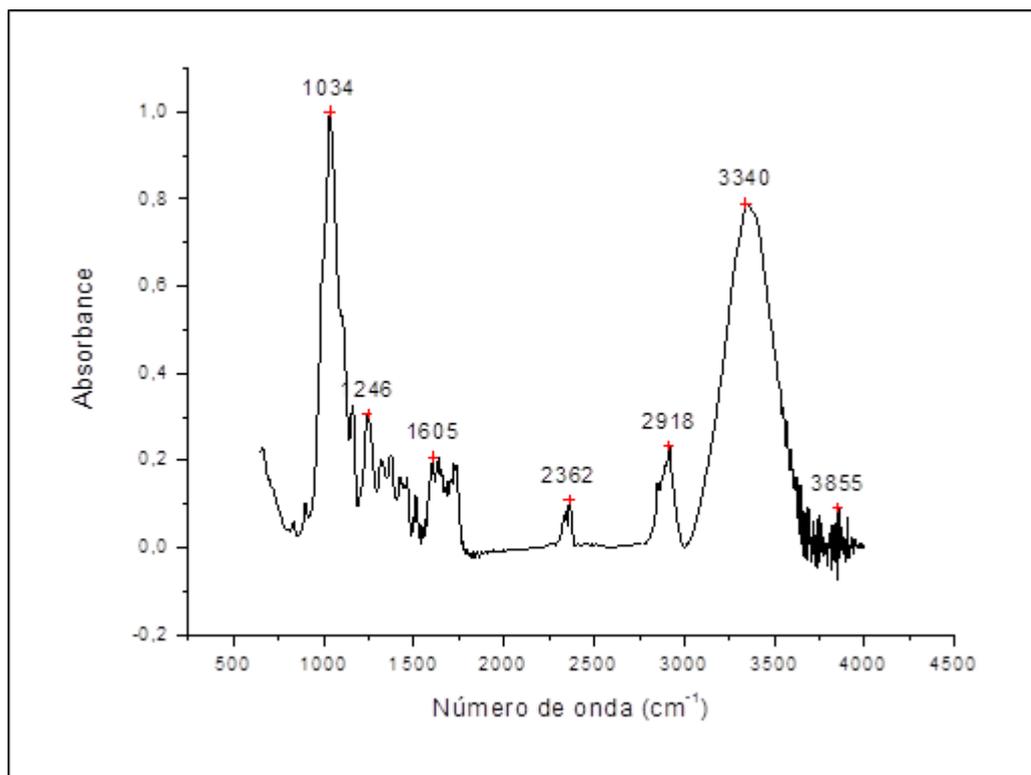


Figura 17: Espectros de FTIR do bagaço de cana antes do processo de bioissorção.

As bandas de absorção nas regiões de 1034, 1246 2918 e 3340 cm^{-1} são absorções características das estruturas de hemiceluloses e celulosas presentes nas fibras do bagaço de cana-de-açúcar. O número de onda 1034 cm^{-1} é originado

do estiramento de C-O em celulose, hemicelulose e lignina, ou estiramento de C-O-C em celulose e hemicelulose (xilanas). O número de onda 1246 cm^{-1} é uma absorção por C-H e estiramento C-O em grupos acetil de hemiceluloses. O número de onda 2918 cm^{-1} está relacionado à estruturas centrais de celulose e hemicelulose (estiramentos C-H) assim como o número de onda 3340 cm^{-1} mas estes se referem a estiramentos -OH ^{61, 62, 63}.

A banda de absorção na região de 1605 cm^{-1} refere-se à vibração do anel aromático presente na lignina. Já a banda na região de 2362 cm^{-1} é definida como CO_2 atmosférico e representado como contaminação⁶⁴.

A Figura 18, representa o espectro FTIR do bagaço de cana-de-açúcar depois do processo de biossorção do fármaco sulfametoxazol e a Figura 19, é uma sobreposição dos dois espectros obtidos (biossorvente antes e depois da biossorção), para uma melhor comparação das bandas de absorção.

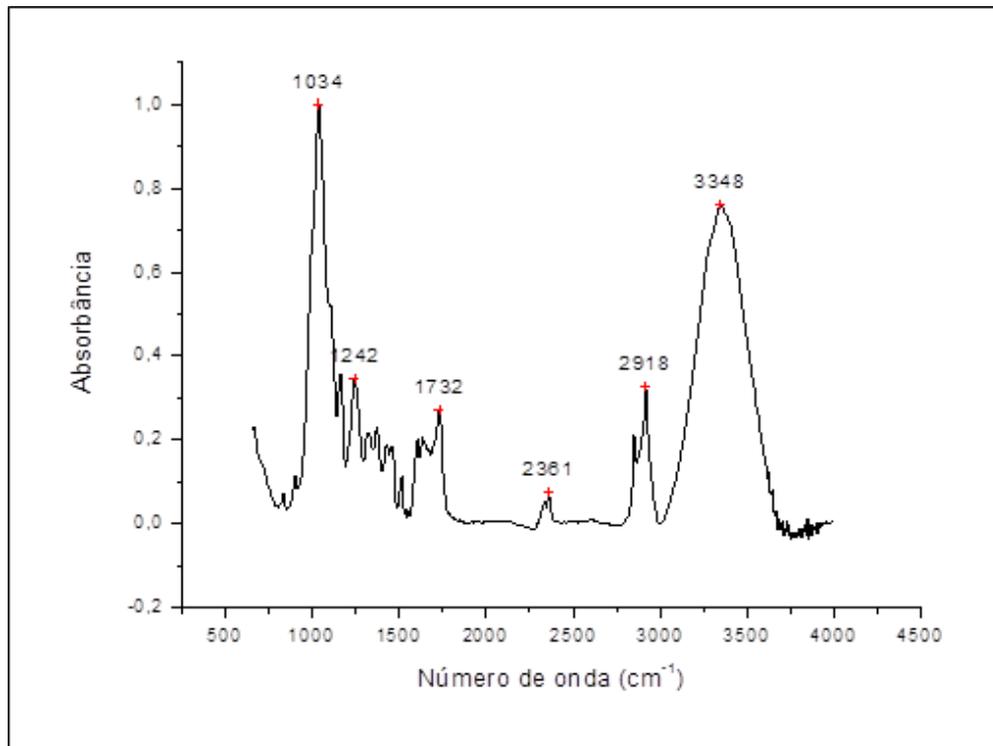


Figura 18: Espectro FTIR do bagaço de cana com o fármaco adsorvido.

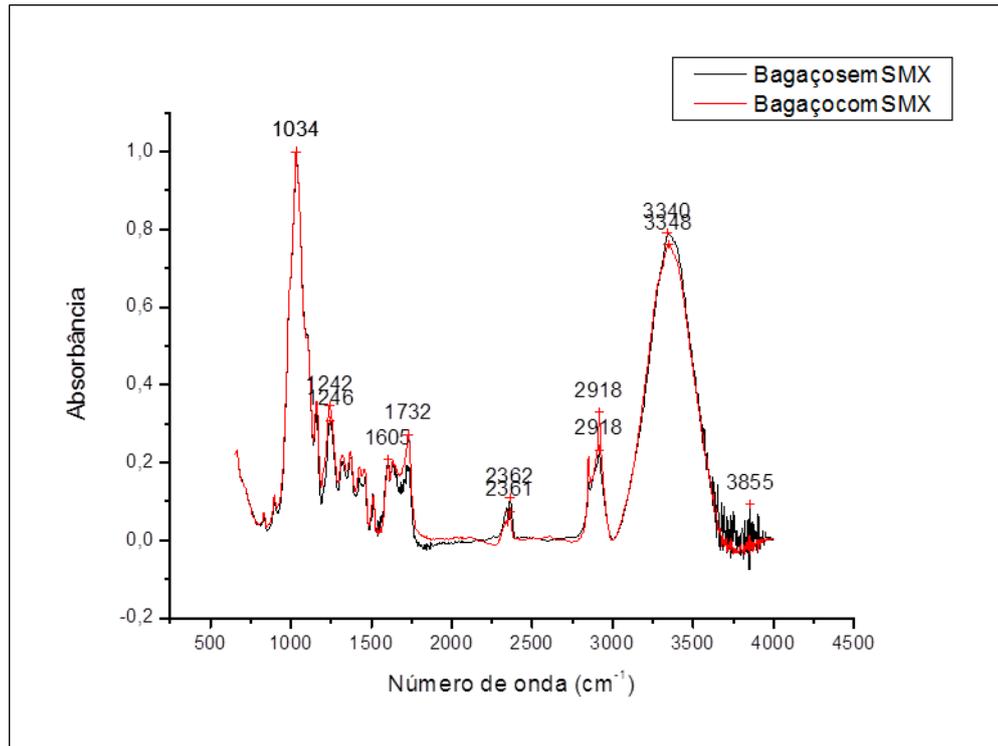


Figura 19: Espectro FTIR do bagaço de cana antes e depois do processo de biossorção.

Como se pode observar na Figura 19, foram poucas as mudanças que ocorreram nos espectros, sendo elas o deslocamento da banda de absorção de 1246 para 1242 cm⁻¹. Houve um aumento na intensidade do pico na banda na região de 2918 cm⁻¹ o que pode ser evidência da contribuição da presença de grupos -CH do fármaco. Outro deslocamento na banda de 3340 para 3348 cm⁻¹.

7 CONCLUSÕES

O processo de bioadsorção do fármaco Sulfametoxazol pela biomassa de bagaço de cana-de-açúcar, mostrou uma maior eficiência no valor de pH 2,0 e concentração inicial do fármaco de 10 mg.L^{-1} , onde ocorreu a maior quantidade adsorvida de fármaco comparando-se com os outros experimentos realizados, ficando na ordem de 0,38 mg de sulfametoxazol por grama de bagaço de cana, em termos de taxa de remoção o valor é de 75% de fármaco removido. Este é um valor próximo de outros experimentos realizados para bioadsorção de antibióticos, onde a taxa de redução ficou em cerca de 80% de fármaco removido⁴². O pH 9,0 também obteve um bom processo de bioadsorção, sendo que para a mesma concentração de 10 mg.L^{-1} a taxa de remoção foi de 59%. As bioadsorções nos valores de pH 2,0 e 5,0 não se mostraram satisfatórias, pois tiveram taxas de remoções muito baixas e comportamentos variáveis.

O modelo cinético que melhor representou o processo de bioadsorção foi o de pseudo-segunda ordem devido ao maior valor de R^2 obtido (0,9714) e também à maior proximidade entre o valor de q_{eqexp} (0,800) ao q_{ecalc} (0,7972).

O modelo de Freundlich foi o modelo que apresentou os maiores valores de coeficiente de correlação: 0,9198 - 0,9691. Sua constante n teve os valores de 2,81 e 1,35 sugerindo que a bioadsorção é favorável. Como o modelo de Langmuir obteve valores de coeficiente de correlação mais baixos, 0,9040 e 0,623, supõe-se que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e não se restringe a formação de monocamada. Os valores de R_L ficaram entre 0 e 1, indicando também que adsorção é favorável. Com o modelo de Dubinin-Radushkevich foi obtido um R^2 no valor de 0,8975 e 0,9589 os valores de E alcançados através das isotermas foram de 14,74 e 9,21 kJ.mol^{-1} , o que sugere que o tipo de adsorção que ocorre é predominantemente química, pois os valores estão entre 8 e 16 kJ.mol^{-1} .

O espectro FTIR mostrou que, apesar de poucas, houveram diferenças entre os espectros antes e após o processo de bioadsorção do bagaço de cana, confirmando a adsorção do fármaco no bagaço de cana-de-açúcar.

O estudo, em geral, mostrou que o uso do bagaço de cana-de-açúcar para a bioadsorção de fármacos é eficiente e tem potencial somente em condições de pH

específicos. Visto isso, ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre suas condições ótimas de reação para que esta seja uma nova opção de tratamento de efluentes.

8 SUGESTÕES

Um dos principais problemas encontrado nesta pesquisa foi a mudança extrema de comportamento nos valores de pH 5,0 e 7,0. Visto isso, necessita-se um estudo aprofundado de como esses valores de pH interferem no processo de biossorção. A variação de quantidade de biomassa também é um parâmetro que pode ser estudado, assim como a eficiência da biossorção após o tratamento químico do bagaço de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

- 1 VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. **Science of The Total Environment**, v. 429, p. 123-155, 2012.
- 2 VILLAESCUSA, I. et al. Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of π - π interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 135-142, 2011.
- 3 HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.
- 4 JONES, O. A.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. The occurrence and removal of selected pharmaceutical compounds in a sewage treatment works utilising activated sludge treatment. **Environ Pollut**, v. 145, n. 3, p. 738-44, 2007.
- 5 KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environ Sci Technol**, v. 36, n. 6, p. 1202-11, 2002.
- 6 STACKELBERG, P. E. et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Sci Total Environ**, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004.
- 7 TSEZOS, M.; BELL, J. P. Comparison of the biosorption and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. **Water Research**, v. 23, n. 5, p. 561-568, 1989.
- 8 AKSU, Z. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1437-1444, 2003.
- 9 MOREIRA, Sarah A. et al. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.
- 10 RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.
- 11 CHRISTEN, V. et al. Highly active human pharmaceuticals in aquatic systems: A concept for their identification based on their mode of action. **Aquatic Toxicology**, v. 96, n. 3, p. 167-181, 2010.
- 12 FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquat Toxicol**, v. 76, n. 2, p. 122-59, 2006.

- 13 MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process--a review. **Appl Biochem Biotechnol**, v. 170, n. 6, p. 1389-416, 2013.
- 14 Companhia Nacional de Abastecimento. **Monitoramento agrícola - Cana-de-açúcar**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_04_18_14_27_15_boletim_cana_portugues_-_1o_lev_-_16.pdf> Acesso em: 07 nov. 2016.
- 15 KÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, v. 45, n. 6–7, p. 957-969, 2001.
- 16 JONES, O.A.H., VOULVOULIS, N., Lester, J.N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v.35, p. 401–427, 2005.
- 17 MASTERS, P. A. et al. Trimethoprim-sulfamethoxazole revisited. **Arch Intern Med**, v. 163, n. 4, p. 402-10, 2003.
- 18 HUOVINEN, P. et al. Trimethoprim and sulfonamide resistance. **Antimicrob Agents Chemother**, v. 39, n. 2, p. 279-89, 1995.
- 19 ABOU-EISHA, A.; MARCOS, R.; CREUS, A. Genotoxicity studies on the antimicrobial drug sulfamethoxazole in cultured human lymphocytes. **Mutat Res**, v. 564, n. 1, p. 51-56, 2004.
- 20 BATT, A. L.; KOSTICH, M. S.; LAZORCHAK, J. M. Analysis of ecologically relevant pharmaceuticals in wastewater and surface water using selective solid-phase extraction and UPLC-MS/MS. **Anlytical Chemistry**, v. 80, n. 13, p. 5021-5030, 2008.
- 21 SILVA, F. L. **Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG)**. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 22 GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13-28, 2009.
- 23 THOMÉ, L.C.P. **Bioacumulação de íons de Pb²⁺ na Macrófita *Salvinia Auriculata***. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.
- 24 PALLU, A.P.S. **Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus sp.*** 2006. 70f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

- 25 MEMBRILLO, I. et al. Particle geometry affects differentially substrate composition and enzyme profiles by *Pleurotus ostreatus* growing on sugar cane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 1581-1586, 2011.
- 26 ORTEGA, G. M. et al. Bioconversion of sugar cane crop residues with white-rot fungi *Pleurotus sp.* **World Journal of Microbiology and Biotechnology**. v. 8, p. 402-405, 1992.
- 27 EWANICK, S., BURA, R. The effect of biomass moisture content on bioethanol yields from steam pretreated switchgrass and sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 2651-2658, 2011.
- 28 YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA M. **Estudo da cinética e das isothermas de adsorção de U pelo bagaço de cana-de-açúcar**. International Nuclear Atlantic Conference, 2005.
- 29 ANDREIS, F. **Redução dos Níveis de Cromo em Águas Residuais utilizando *Saccharomyces cerevisiae* como bioadsorvente**. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- 30 INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite. **Water Research**, v. 36, n. 11, p. 2784-2792, 2002.
- 31 DAŹBROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135-224, 2001.
- 32 BERA, A. et al. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, v. 284, p. 87-99, 2013.
- 33 YANG, C. Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation. **J Colloid Interface Sci**, v. 208, n. 2, p. 379-387, 1998.
- 34 FARAH, J. Y.; EL-GENDY, N. S.; FARAHAT, L. A. Biosorption of Astrazone Blue basic dye from an aqueous solution using dried biomass of Baker's yeast. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1–2, p. 402-408, 2007.
- 35 DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331-333, 1947.
- 36 ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 4, p. 215-223, 2013.
- 37 MACIEL, G. M. et al. Biosorption of herbicide picloram from aqueous solutions by live and heat-treated biomasses of *Ganoderma lucidum* (Curtis) P. Karst and *Trametes sp.* **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 331-338, 2013

- 38 HO, Y.S.; MCKAY, G. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. **J. Environ. Sci. Health A**, v. 34, p. 1179–1204, 1999.
- 39 AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *R. arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochem**, v. 36, p. 431–439, 2000
- 40 PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151-160, 2003.
- 41 ZHANG, X. et al. Evaluation of biological pretreatment with white rot fungi for the enzymatic hydrolysis of bamboo culms. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 60, n. 3, p. 159-164, 2007.
- 42 BALARAK, D.; MOSTAFAPOUR, F. K. Canola residual as a biosorbent for antibiotic metronidazole removal. **The Pharmaceutical and Chemical Journal**, v. 3, n.2, p. 12-17, 2016.
- 43 WAN, S. et al. Biosorption of nitroimidazole antibiotics onto chemically modified porous biochar prepared by experimental design: Kinetics, thermodynamics, and equilibrium analysis. **Process Safety and Environment Protection**, v. 104, p. 422-435, 2016.
- 44 JOHN, A. C. et al. Equilibrium and kinetic studies of the biosorption of heavy metal (cadmium) on *Cassia siamea* Bark. **Journal of Scientific Research**, v.6, p. 123-130, 2011.
- 45 GUNAY, A.; ARSLANKAYA E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v.146, p. 362–371, 2007.
- 46 AGARWAL, A. K. et al. Langmuir, Freundlich and BET adsorption isotherm studies for zinc ions onto coal fly ash. **International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management**, v.3, p.64-71, 2014.
- 47 GIVIANRAD, M.H. et al. Preparation and characterization of nanocomposite, silica aerogel, activated carbon and its adsorption properties for Cd (II) ions from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 17, p. 329–335, 2013.
- 48 DORNELLAS DE BARROS, M.A.; et al.; Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, **Revista Tecnológica**, Ed especial, p.65- 72, 2000.
- 49 LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221–2295, 1916.

- 50 KUMAR, N.S. et al. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of 2,4,6 trichlorophenol from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark, **Colloids Surf. B: Biointerfaces**. v. 94, p. 125–132, 2012.
- 51 FARKAS, V. et al. Comparative study of the kinetics and equilibrium of phenol biosorption on immobilized white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* from aqueous solution. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 103, p. 381-390, 2013.
- 52 HU, X. et al. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. **J. Hazard. Mater.** v. 185, p. 306-314, 2011.
- 53 SUN, L., WAN, S., LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Bioresour. Technol.** v. 140, p. 406-413, 2013.
- 54 FREUNDLICH, H. Over the adsorption in the solution. **Journal Physical Chemistry**., v. 57, p.384–410, 1906.
- 55 GOHARI, M. et al. Enhancement of metal ion adsorption capacity of *Saccharomyces cerevisiae*'s cells by using disruption method. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 637–645, 2013.
- 56 JAMPANI, C.; NAIK, A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Purification of anthocyanins from jamun (*Syzygium cumini* L.) employing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 170-178, 2014.
- 57 YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1143–1149, 2011.
- 58 FOO, K. Y; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v.156, p. 2–10, 2010.
- 59 KUMAR, P.S. et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261, p.52-60, 2010.
- 60 RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 969–977, 2009.
- 61 JU, Y. et al. Analysis of soluble and insoluble fractions of alkali and subcritical water treated sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 591-599, 2011.

- 62 LIU, C. et al. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic anhydride. **Industrial Crops and Products**, v.26, p. 212–219, 2007.
- 63 YANG, H. et al. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- 64 GÜNZLER, H.; GREMLICH, U. IR Spectroscopy – An introduction. Weinheim. Wiley-VCH, 2002.