

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CÂMPUS DE CASCAVEL
CENTRO DE CIÊNCIAS MÉDICAS E FARMACÊUTICAS
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
FARMACÊUTICAS**

**REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR ADSORÇÃO EM BIOCARVÃO
ATIVADO DAS FOLHAS DA MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz) EM
MEIO AQUOSO**

JACKELINE RAQUEL SCHMÜCKER

**CASCAVEL – PR
2019**

JACKELINE RAQUEL SCHMÜCKER

**REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR ADSORÇÃO EM BIOCÁRVÃO
ATIVADO DAS FOLHAS DA MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz) EM
MEIO AQUOSO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como pré-requisito para obtenção de título de Mestre em Ciências Farmacêuticas. Área de concentração: Ciências Farmacêuticas. Linha de pesquisa: Fármacos e Medicamentos.

Orientador: Prof. Dr. Helder Lopes Vasconcelos

Co-orientador: Prof. Dr^a. Andréa Lima S. Schneider

**CASCADEL – PR
2019**

Schmücker, Jackeline Raquel

Remoção de Sulfametoxazol por adsorção em biocarvão ativado das folhas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) em meio aquoso / Jackeline Raquel Schmücker; orientador(a), Helder Lopes Vasconcelos ; coorientador(a), Andréa Lima S. Schneider, 2019.

60 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Cascavel, Centro de Ciências Médicas e Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, 2019.

1. Contaminantes emergentes. 2. Bioadsorção. 3. Resíduos agroindustriais. 4. Sulfametoxazol. I. Vasconcelos, Helder Lopes. II. Schneider, Andréa Lima S.. III. Título.

JACKELINE RAQUEL SCHMUCKER

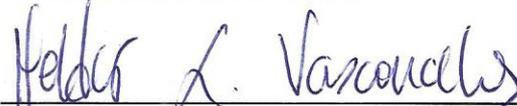
REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR ADSORÇÃO EM BIOCÁRVÃO
ATIVADO DAS FOLHAS DA MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz) EM
MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Ciências Farmacêuticas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná como pré-requisito para obtenção do título de Mestre(a) em Ciências Farmacêuticas. Área de concentração: Fármacos e Medicamentos.

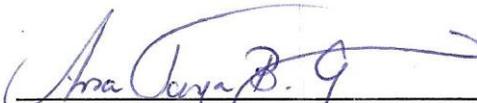
Orientador: Prof. Dr. Helder L. Vasconcelos

Co-orientadora: Prof. Dr. Andréa Lima S. Schneider

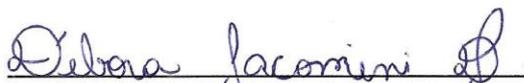
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Helder Lopes Vasconcelos
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UNIOESTE
Orientador



Prof. Dr. Ana Tereza Bittencourt
Guimarães
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UNIOESTE



Prof. Dr. Débora Jacomini
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UTFPR

Cascavel - PR
2019

JACKELINE RAQUEL SCHMÜCKER

BIOGRAFIA RESUMIDA

Jackeline Raquel Schmücker, natural de Jaraguá do Sul, Santa Catarina, Brasil, nascida no dia 28 de fevereiro de 1992, formada em Farmácia, pela Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, em 2015. Atualmente trabalha no Catarinense Pharma, indústria da área farmacêutica, como analista de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação. Ingressou no Programa de Pós-graduação *stricto sensu* em nível de mestrado em Ciências Farmacêuticas no ano de 2017. Desenvolve projeto experimental de dissertação juntamente à linha Fármacos e medicamentos, orientada pelo Prof. Dr. Helder Lopes Vasconcelos e co-orientada pela Prof^a. Dra. Andrea Lima dos Santos Schneider.

And in this moment, I swear, we are infinite.
(Stephen Chbosky)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por me dar força e coragem nessa caminhada.

Aos meus pais, Arlindo e Goretti, e a minha irmã, Vanessa, por serem meus maiores exemplos e não medirem esforços para me apoiar nesse projeto.

A toda minha família, pelo incentivo. E a minha afilhada, por me trazer alegria todos os dias.

A Joly, minha cachorrinha, companheira de 4 patas.

Às amigadas que fiz durante o mestrado Karen, Juliana, João, Dagoberto e Sérgio e, principalmente, a Simona e suas filhas (Chica e Frida), que me apoiaram nos momentos difíceis e dividiram alegrias.

A minha melhor amiga, Kelly Barbosa, que, mesmo distante, sempre esteve me apoiando. E aos amigos Fafi, Eloisa, Amanda, Giovani, Kelly Garcia, Benhur, Sara e Gui, que, de alguma forma, me ajudaram a conquistar mais essa etapa e entenderam meus momentos de ausência.

Aos meus colegas de trabalho do Catarinense Pharma, a minha equipe de Pesquisa, Desenvolvimento & Inovação, e, principalmente, a Juliana, Felipe, Gustavo Coelho e Gustavo Mecina.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, pela oportunidade de realizar o mestrado e agregar mais conhecimentos.

Agradeço à Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, por me ceder a infraestrutura dos laboratórios, bem como os profissionais que me auxiliaram durante o projeto, Vivia Buzzi e Aline Scheller Coan.

Agradeço, imensamente, ao meu orientador, por ter aceito esse novo desafio e ter me motivado, principalmente, nos momentos de dificuldades.

Agradeço à minha co-orientadora, por me aceitar no meio desse caminho, pela ajuda e apoio para tornar possível a finalização desse projeto.

REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR ADSORÇÃO EM BIOCARVÃO ATIVADO DAS FOLHAS DA MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz) EM MEIO AQUOSO

Resumo

Os fármacos destacam-se entre as pesquisas como contaminantes emergentes, por causarem grande impacto ao meio ambiente e à saúde humana. O Sulfametoxazol é um antibiótico que possui características físico-químicas de lipossolubilidade e baixa biodegradabilidade, o que o torna mais propício a se acumular no meio ambiente. A presença desse e outros compostos orgânicos pode levar à má qualidade da água que chega ao consumo humano, pois as estações de tratamento de água e esgoto não conseguem eliminar todo o resíduo gerado. Assim, esta dissertação teve como objetivo avaliar a remoção de Sulfametoxazol do meio aquoso por meio do biocarvão das folhas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), obtidas de resíduos agroindustriais dos produtores locais do extremo oeste do Paraná, onde a produção se destaca em relação às demais regiões do Brasil. A caracterização físico-química do biocarvão foi realizada por meio de análises de infravermelho, potencial de carga zero, grupamentos superficiais determinados pelo método de Boehm e microscopia eletrônica de varredura. Foi realizado um planejamento experimental fatorial utilizando delineamento composto central (DCC) e metodologia de superfície resposta (MSR), a fim de reduzir o número total de experimentos para obtenção da melhor condição de adsorção. Os fatores e seus respectivos níveis estudados foram pH (5, 6 e 7), massa de adsorvente (50, 100 e 150 mg) e concentração de fármaco (78,13; 156,25 e 234,38 mg.L⁻¹). Em seguida foram deixados sob agitação a 150 rpm por 12h, a 25°C. Após filtração e leitura no espectrofotômetro, calculou-se a concentração final e a quantidade adsorvida do fármaco. Após determinação das condições ótimas de adsorção, realizou-se o experimento de cinética de adsorção. Foi observado que o pH não influencia, significativamente, a adsorção do fármaco e que as melhores condições de adsorção foram obtidas com massa de adsorvente e concentração de fármaco de 50 mg e 78,13 mg.L⁻¹, respectivamente. O modelo cinético que melhor se ajustou foi pseudo-segunda ordem, com o equilíbrio sendo alcançado no tempo de 500 minutos.

Palavras-chave

Contaminantes emergentes; biossorção; resíduos agroindustriais.

SULFAMETOXAZOL REMOVAL BY ACTIVATED BIOCARBON ADSORPTION FROM CASSAVA (*Manihot esculenta* Crantz) LEAVES IN WATER

Abstract

Drugs stand out among research as emerging contaminants because they have a great impact on the environment and human health. Sulfamethoxazole is an antibiotic that has physicochemical characteristics of fat solubility and low biodegradability, which makes it more likely to accumulate in the environment. The presence of this and other organic compounds can lead to the poor quality of water reaching human consumption, as water and sewage treatment plants cannot eliminate all the waste generated. Thus, this dissertation aimed to evaluate the removal of Sulfamethoxazole from the aqueous medium by means of the cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves biochar, obtained from agroindustrial residues from local producers in the far west of Paraná, where production stands out in relation to other regions of Brazil. The physicochemical characterization of the biochar was performed by infrared analysis, zero charge potential, surface groupings determined by Boehm method and scanning electron microscopy. A factorial experimental design was performed using central composite design (DCC) and surface response methodology (MSR) in order to reduce the total number of experiments to obtain the best adsorption condition. The factors and their respective levels studied were pH (5, 6 and 7), adsorbent mass (50, 100 and 150 mg) and drug concentration (78.13; 156.25 and 234.38 mg.L⁻¹). They were then allowed to stir at 150 rpm for 12h at 25 ° C. After filtration and reading on the spectrophotometer, the final concentration and the adsorbed amount of the drug were calculated. After determining the optimum adsorption conditions, the adsorption kinetics experiment was performed. It was observed that pH did not significantly influence drug adsorption and that the best adsorption conditions were obtained with adsorbent mass and drug concentration of 50 mg and 78.13 mg.L⁻¹, respectively. The best-fit kinetic model was pseudo-second order, with equilibrium being reached within 500 minutes.

Keywords: Emerging contaminants; biosorption; agroindustrial waste.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| LISTA DE TABELAS..... | ix |
| LISTA DE FIGURAS..... | x |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | xi |
| 1.INTRODUÇÃO | 1 |
| 2.OBJETIVOS | 2 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 2 |
| 2.1 Objetivos Específicos..... | 2 |
| 3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 3 |
| 3.1 Fármacos no meio ambiente..... | 3 |
| 3.2 Sulfonamidas e Sulfametoxazol..... | 4 |
| 3.3 Adsorção..... | 8 |
| 3.4 Biocarvão..... | 9 |
| 3.5 <i>Manihot esculenta</i> Crantz..... | 10 |
| 4.CAPÍTULO I: Remoção de Sulfametoxazol por adsorção em biocarvão ativado das folhas da mandioca (<i>Manihot esculenta</i> Crantz) em meio aquoso (Artigo redigido segundo normas da Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental – Qualis B1)..... | 12 |
| 5. CONCLUSÕES GERAIS..... | 34 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 35 |
| 7. ANEXOS | 36 |
| ANEXO I – Normas da revista: Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental.... | 36 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 38 |
| 8.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DA FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 38 |
| 8.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO I..... | 43 |

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valores codificados e reais para variáveis do planejamento experimental | 17 |
| Tabela 2. Grupamentos superficiais do biocarvão das folhas da mandioca..... | 22 |
| Tabela 3. Concentração <i>versus</i> ABS de Sulfametoxazol..... | 24 |
| Tabela 4. Valores reais e codificados do planejamento fatorial 2 ³ e resultados experimentais..... | 25 |
| Tabela 5. Análise do modelo de regressão para q _e por meio da ANOVA (r ² =0,815)..... | 26 |
| Tabela 6. Parâmetros para a cinética dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de Sulfametoxazol..... | 31 |

LISTA DE FIGURAS

Fundamentação teórica

| | |
|--|---|
| Figura 1. Molécula de Sulfametoxazol..... | 6 |
| Figura 2. Gráfico de distribuição de espécies de Sulfametoxazol..... | 7 |

CAPITULO I

| | |
|--|----|
| Figura 1. pH – Potencial Carga Zero..... | 20 |
| Figura 2. Espectro de infravermelho do biocarvão das folhas da mandioca..... | 21 |
| Figura 3. MEV – Biocarvão das folhas da mandioca (aumento 2 vezes)..... | 22 |
| Figura 4. MEV – Biocarvão das folhas da mandioca (aumento 10 vezes)..... | 23 |
| Figura 5. MEV – Biocarvão das folhas da mandioca (aumento 100 vezes)..... | 23 |
| Figura 6. Espectro de absorção de Sulfametoxazol (10 mg.L^{-1})..... | 24 |
| Figura 7. Composto central da variável resposta qe de Sulfametoxazol em função da massa (x) e concentração (y)..... | 27 |
| Figura 8. Gráfico de superfície da resposta para efeito da massa do biocarvão e concentração de fármaco sobre a quantidade adsorvida de fármaco..... | 28 |
| Figura 9. Cinética de adsorção de Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca em condições experimentais otimizadas..... | 29 |
| Figura 10. Linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção de Sulfametoaxol pelo biocarvão das folhas da mandioca..... | 30 |
| Figura 11. Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção de Sulfametoaxol pelo biocarvão das folhas da mandioca..... | 30 |

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

σ – desvio padrão do intercepto do eixo Y
ABS – Absorbância
ANOVA – Análise de variância
AU – Unidades de absorvância
DCC – Delineamento central composto
ETE – Estação de tratamento de esgoto
FTIR – Infravermelho de transformado de Fourier
H₃PO₄ – Ácido Fosfórico
HCl – Ácido Clorídrico
IC – Média da inclinação da curva de calibração
KBr – Brometo de Potássio
LD – Limite de detecção
LQ – Limite de quantificação
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
NaOH – Hidróxido de Sódio
PABA – Ácido para-aminobenzoico
PCZ – Potencial carga zero
RDC – Resolução da Diretoria Colegiada
TGA – Termogravimetria
UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
UNIVILLE – Universidade da Região de Joinville
UV/VIS – luz ultravioleta e visível

1. INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes destacam-se entre pesquisas realizadas nos últimos anos, devido ao impacto causado sobre a saúde humana e o meio ambiente. Dentre os contaminantes emergentes, podemos destacar aqueles fármacos que possuem características lipofílicas e baixa biodegradabilidade, que causam maior acúmulo no meio ambiente.

As principais fontes da contaminação de fármacos no meio ambiente provêm da liberação de excreção de humana e de animais. Além do descarte indevido de medicamentos, que leva ao comprometimento da qualidade da água, há influência direta destes na vida aquática e dos seres que a consomem.

Dentre os fármacos pode-se destacar a classe das sulfonamidas, antibióticos amplamente usados pela população devido as suas características farmacológicas, que atingem diretamente as bactérias sem causar danos às células humanas.

Métodos de adsorção, utilizando biocarvões, surgem como alternativa para o tratamento convencional de efluentes contendo compostos orgânicos, como fármacos. A técnica está baseada na capacidade de um sólido concentrar compostos dissolvidos em sua superfície e, geralmente, é utilizada quando os compostos dissolvidos se apresentam em baixa concentração. Os biocarvões podem ser obtidos por meio de materiais como serragem, casca de coco verde, casca de caranguejo, entre outros. Esses materiais têm sido estudados como alternativa para remoção de compostos orgânicos no tratamento de efluentes.

O extremo oeste do Paraná possui a produção de mandioca expressiva em relação às demais regiões do Brasil em função da alta qualidade da terra e mão de obra familiar provindas de pequenas propriedades. Trabalhos na literatura relatam que a casca da mandioca possui resultados positivos para adsorção de fármacos e de outros compostos em soluções aquosas.

Assim, o presente trabalho busca contribuir para o desenvolvimento de um método para remoção de Sulfametoxazol utilizando produtos sustentáveis, como resíduos de produtos agroindustriais, e com baixo custo. Esses compostos são utilizados em tratamento de efluentes e águas que podem chegar até o abastecimento da população humana e animal, já que o fármaco em questão é um dos contaminantes emergentes que vêm sendo muito estudado por seu impacto ambiental.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o processo de adsorção do fármaco Sulfametoxazol em solução aquosa com biocarvão proveniente de resíduo das folhas da mandioca, por meio de experimentos realizados em batelada.

2.2 Objetivos específicos

- Utilizar o delineamento experimental do tipo composto central e a metodologia de superfície de resposta para reduzir o número de experimentos e obter as melhores condições para o estudo de adsorção;
- Avaliar o efeito dos fatores pH, massa de adsorvente e concentração do fármaco, bem como suas interações no processo de adsorção;
- Investigar a cinética de adsorção de Sulfametoxazol em casca da mandioca, após determinar as melhores condições de adsorção.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Fármacos no meio ambiente

A contaminação hídrica se intensificou após a Segunda Guerra Mundial, causada pelo aumento da produção industrial e, conseqüentemente, pelo descarte de xenobióticos. Estes eram descartados no meio ambiente sem qualquer sustentabilidade, causando efeitos negativos para a saúde humana e animal (AMÉRICO *et al.*, 2012).

Uma das maiores preocupações mundiais em relação aos xenobióticos são os contaminantes orgânicos emergentes que incluem pesticidas, produtos veterinários, produtos de higiene pessoal e, principalmente, aqueles fármacos que possuem características lipofílicas e frequentemente baixa biodegradabilidade, levando à difícil remoção no meio ambiente (LI, 2014; AMÉRICO *et al.*, 2013).

Existem várias vias de exposição de fármacos ao meio ambiente, e as principais provêm de esgotos hospitalares, produção industrial, efluentes domésticos e na disposição em aterros (SANDERSON *et al.*, 2004). Costa & Costa (2011) também destacam a liberação de fármacos no meio ambiente após a administração em humanos e/ou animais, em que parte dos fármacos ou produtos resultantes do seu metabolismo no corpo são excretados nas fezes e urina. O uso indiscriminado de medicamentos é um fator agravante para essa situação e o Brasil vive uma séria situação, em que se enquadra em um dos dez países que mais consomem medicamentos no mundo, e há uma tendência de aumentar este uso nos próximos anos.

Os primeiros estudos sobre o tema foram publicados na década de 70, como o realizado por Garrison, Pope e Allen (1976) e Hignite e Azarnoff (1977) nas quais foram verificadas a presença de ácido clofíbrico, metabólito dos fármacos antihiperlipemiantes, como o clofibrato e etofibrato, em efluentes de estações de tratamento de esgoto nos Estados Unidos (BILA e DEZOTTI, 2003). Além desses, outros estudos detectaram a presença de fármacos em diferentes concentrações em águas superficiais (CARMONA, ANDREU e PICÓ, 2014) destinadas ao consumo humano (HEBERER, 2002), águas subterrâneas (REDDERSSEN, HEBERER e DÜNNBIER, 2002) e estações de tratamento de esgoto (ETE) (AMÉRICO *et al.*, 2012).

Diversos estudos revelam a presença de fármacos em água superficiais, principalmente anti-inflamatórios (ibuprofeno), antibióticos (Sulfametoxazol), antihiperlipemiantes (genfibrozila) e drogas psíquicas (carbamazepina). Também indicaram a presença de excipientes usados em formulações de medicamentos, que não somente são usados na área farmacêutica e também alimentícia, como a cafeína (LI, 2014; SUI *et al.*, 2015).

Outros estudos detectam a presença de baixas concentrações de antibióticos, em diversas matrizes ambientais, como excretos animais, lagoas de tratamento de resíduos de origem animal, solos, águas superficiais e subterrâneas (HIRSCH *et al.*, 1999; THIELE-BRUHN, 2003; BOXALL *et al.*, 2006; MARTINÉZ-CABALLO *et al.*, 2007). A presença desses compostos pode gerar impactos negativos na matriz encontrada, principalmente para os seres vivos que habitam nelas, além de influenciar o aumento da resistência dos microorganismos aos antibióticos em questão (KEMPER, 2008).

Estudos de Romano (2018) revelam a ocorrência de diclofenaco sódico nas amostras coletadas no Rio Cascavel, ressaltando a preocupação em quantificar e eliminar compostos orgânicos de água destinados ao consumo humano e animal, que possam causar danos a estes.

Vem crescendo o interesse em determinar os compostos contaminantes de águas superficiais, devido à toxicidade e efeitos potenciais que eles trazem para saúde humana e meio ambiente. Além disso, ainda não há legislações que regulamenta a qualidade da água e os limites aceitáveis para a presença desses contaminantes emergentes, e, principalmente, os fármacos (HERNÁNDEZ *et al.*, 2007).

3.2 Sulfonamidas e Sulfametoxazol

As sulfonamidas são análogas estruturais e antagonistas competitivas do ácido *p*-aminobenzóico (PABA). Assim elas inibem a síntese do ácido fólico por meio da utilização do PABA. Mais especificamente, as sulfonamidas são inibidoras competitivas da diidropteroato sintase, enzima bacteriana responsável pela incorporação do PABA no ácido diidropteóico, o precursor do ácido fólico. (BRUNTON, LAZO e PARKER, 2006). Segundo Rang *et al.* (2007), o folato é necessário para síntese de DNA não somente das bactérias, mas também dos seres humanos. Como o folato não é sintetizado naturalmente pelo ser humano,

este é obtido por meio da alimentação e concentrado na célula por mecanismos específicos de captação. Assim, a ação farmacológica das sulfonamidas é específica para células bacterianas.

Acredita-se que a resistência bacteriana adquirida às sulfonamidas tem origem na mutação e seleção aleatória ou por transferência de resistência por meio de plasmídeos. Essa resistência, uma vez desenvolvida ao máximo, costuma ser persistente e irreversível. Em geral, a resistência adquirida às sulfonamidas não envolve resistência cruzada a agentes antimicrobianos de outras classes. A resistência bacteriana representa, provavelmente, a consequência de uma constituição enzimática alterada da célula bacteriana. A alteração pode ser caracterizada por (1) menor afinidade da diidropteroato sintase pelas sulfonamidas; (2) diminuição da permeabilidade bacteriana ou do efluxo atípico do fármaco; (3) via metabólica alternativa para síntese de um metabólito essencial; ou (4) produção aumentada de um metabólito essencial ou antagonista do fármaco (BRUNTON, LAZO e PARKER, 2006).

A maioria das sulfonamidas é prontamente absorvida no trato gastrointestinal e alcança concentrações máximas no plasma em 4–6 horas. Elas não são usadas topicamente devido ao risco de sensibilidade ou reações alérgicas. Também os fármacos atravessam os exsudatos inflamatórios e cruzam tanto a barreira placentária quanto as hematoencefálicas. São metabolizados principalmente no fígado, cujo produto principal é um derivado acetilado que não tem ação bacteriana (RANG *et al.*, 2007).

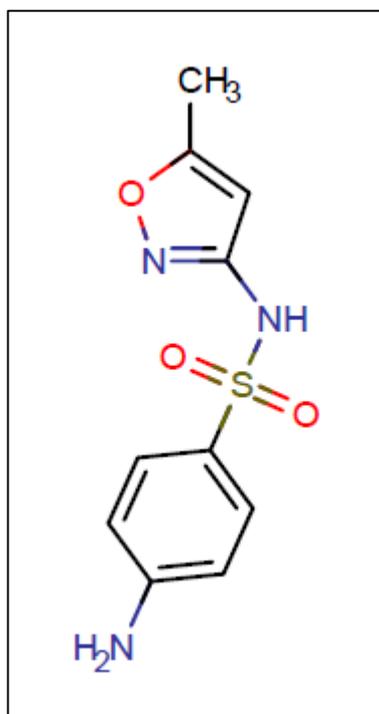
Os efeitos adversos das sulfonamidas leves a moderadas incluem náuseas e vômitos, além de cefaleia, depressão mental e cianose por metamoglobinemia. Efeitos adversos sérios, que precisem de interrupção do tratamento, incluem hepatite, reações de hipersensibilidade, depressão da medula óssea e cristalúria (RANG *et al.*, 2007).

Sulfametoxazol é um dos medicamentos mais utilizados dessa classe, em combinação com a trimetoprima, conhecido como cotrimoxazol que altera a síntese dos nucleotídeos bacterianos em duas fases de sua síntese. Quando administrados juntos, o tempo de meia-vida chega a 24 horas (RANG *et al.*, 2007).

O Sulfametoxazol tem como alvo as bactérias gram-negativas e as gram-positivas, sendo amplamente usado no tratamento de infecções sistêmicas e trato urinário (BRUNTON e PARKER, 2006).

As sulfanomamidas, bem como o Sulfametoxazol (Figura 1), têm como propriedade indutivas o grupamentos SO_2NH_2 . Esses compostos exibem comportamento anfotérico, por possuírem grupamentos químicos com caráter ácido básico, permitindo que, em certas faixas de pH, elas se comportem como zwitteríons, influenciando a atividade antimicrobiana (HOFF, 2008; BRUNTON, LAZO e PARKER, 2006).

Figura 1. Molécula de Sulfametoxazol



Fonte: ChemAxon, 2018.

Outras características importantes de Sulfametoxazol referem-se ao coeficiente de partição e distribuição de espécies conforme o pH da solução, que influência diretamente a interação da molécula com o meio aquoso.

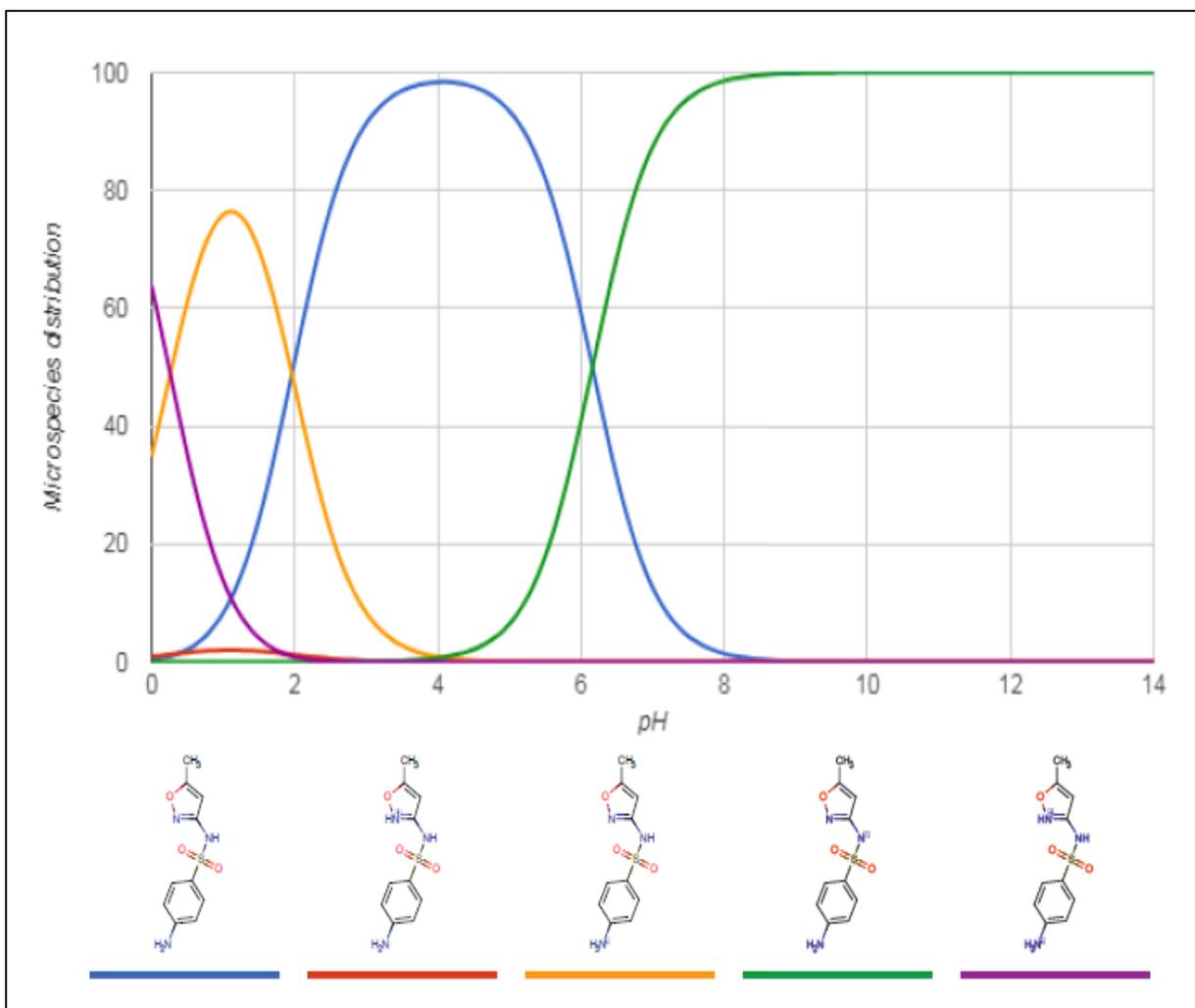
O coeficiente de partição ($\log P$) é a razão entre a soma das concentrações de todas as espécies do composto em questão em octanol e a soma das concentrações de todas as espécies do mesmo composto em água (ChemAxon, 2018). Assim, se $\log P$ for igual a 0 ($P = 1$), a molécula terá a mesma afinidade pelas duas fases, mas, se $\log P < 0$ ($P < 1$), ela terá tendência de se dissolver mais facilmente na fase aquosa e, se $\log P > 0$ ($P > 1$), ela terá mais afinidade pela fase orgânica. Assim, quanto maior $\log P$, mais hidrofóbica

é a molécula (CANTO e PERUZZO, 2015). Sendo o log de P de Sulfametoxazol em torno de 0,79 (ChemAxon, 2018).

A relação do coeficiente de partição pode ser aplicada mais facilmente quando não há formas ionizáveis da molécula. Assim, o valor obtido será uma razão direta entre a concentração do composto em octanol e a concentração do composto em água, uma vez que a ionização de um ácido ou uma base fraca (como a maioria dos fármacos) pode alterar o perfil de solubilidade. Porém, esse problema pode ser contornado de forma que as condições experimentais sejam ajustadas para que a molécula esteja na forma não ionizada. Assim, moléculas ácidas são analisadas em condições de pH menores (CAIRNS, 2008).

O gráfico de distribuição de espécies (Figura 2) demonstra que a forma não ionizável de Sulfametoxazol é, aproximadamente, pH 4 (ChemAxon, 2018).

Figura 2. Gráfico de distribuição de espécies de Sulfametoxazol.



Fonte: ChemAxon, 2018.

3.3 Adsorção

Adsorção consiste na capacidade de um composto, chamado de adsorvente, em remover certas substâncias de uma solução (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). A característica mais comum entre os adsorventes é sua alta porosidade. Dessa forma, a adsorção ocorre no interior das partículas e em locais específicos. A área superficial se apresenta de várias magnitudes devido à alta porosidade em comparação à superfície externa (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1998).

A diferença de concentração que existe entre o adsorvato (substância a ser removida) e a superfície do adsorvente torna possível o processo de migração de uma espécie da fase líquida para a superfície do adsorvente (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1998).

A adsorção pode ser diferenciada por dois tipos de interação entre adsorvato e o adsorvente, chamados de fisissorção ou adsorção física e quimissorção ou adsorção química (GUELFÍ, 2007). A fisissorção é um fenômeno reversível, pois não se trata de troca de elétrons mas de forças do tipo van der Waals (interações eletrostáticas) (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006). Já a quimissorção se trata de ligações fortes, irreversíveis, em que há troca de elétrons, o adsorvato se liga fortemente ao adsorvente, ligação que envolve, assim, grande quantidade de energia (REYNOLDS e RICHARDS, 1995).

Processos de adsorção podem ser representados por uma isoterma do tipo favorável ou extremamente favorável, em que concentrações do composto adsorvido na fase aquosa pelo sólido podem ser alcançadas (LANGMUIR, 1918 apud PEREIRA, 2008). Outro caso é uma isoterma muito favorável, representado pela adsorção irreversível. Dessa forma, o composto adsorvido e o adsorvente apresentam uma interação muito forte, e, assim, a quantidade adsorvida não depende da concentração dele no meio aquoso (LANGMUIR, 1918). Isotermas lineares demonstram que o carregamento aumenta, linearmente, com a concentração do composto no meio aquoso. Geralmente, não representam os processos reais (já que há um valor máximo de carregamento), porém podem ser usadas pela facilidade dos modelos matemáticos nos processos de adsorção (GUIMARÃES, 2010).

As isotermas mais utilizadas, que podem ser ajustadas aos modelos, são as de Langmuir e de Freundlich. Segundo Reynolds e Richards (1995), a isoterma de Langmuir foi criada considerando que o número de sítios de adsorção são finitos, sendo que estes sítios são uniformes e isolados, demonstrando a preferência da molécula pelos sítios específicos. A interação entre a molécula e os sítios de ação são irreversíveis, ou seja, não sofre interação mútua e nem mudam o sítio de ligação. Assim, o momento em que todos os sítios estão ocupados, a adsorção é cessada, formando, assim, uma monocamada.

A isoterma de Freundlich, diferentemente da isoterma de Langmuir, descreve processos de adsorção não ideais em superfícies heterogêneas e com formação de várias camadas (ALLEN, MCKAY e PORTER, 2004).

Materiais como serragem, casca de coco verde, casca de caranguejo entre outros, têm sido estudados como alternativa para remoção de compostos orgânicos para o tratamento de efluentes (FUNGARO e IZIDORO, 2006; TAFFAREL e RUBIO, 2010).

3.4 Biocarvão

Estudos vem sendo desenvolvidos com finalidade de remoção de poluentes em estações de tratamento de água e esgoto, e, apesar de estes envolverem alta tecnologia, alguns micropoluentes como fármacos, pesticidas, metais pesados e tensoativos ainda apresentam resistência nos tratamentos aplicados (YAO *et al.*, 2012).

Com a finalidade de remover esses micropoluentes, processos de adsorção vem sendo estudados, com utilização de materiais de baixo custo e provenientes de matérias sustentáveis, como os biocarvões. O biocarvão é um subproduto proveniente de degradação térmica, em atmosfera inerte ou sem a presença de oxigênio (ADIB, AL-GODAH, NGAH, 2015; QIAN *et al.*, 2015).

A produção do biocarvão pode ser proveniente de três processos de degradação térmicas, envolvendo, principalmente, a temperatura de pirólise, o tempo que o material permanece reagindo e a taxa de aquecimento. A pirólise lenta envolve a conversão térmica da biomassa pelo aquecimento em baixas e médias temperaturas e ausência de oxigênio. Já a pirólise rápida ocorre quando a biomassa é aquecida rapidamente e resulta numa maior proporção de bio-óleo e menor biocarvão. A gaseificação tem como subproduto o biocarvão, devido ao

fato de a pirólise ocorrer em altas temperaturas (BROWN, 2009; BROWNSORT, 2009; MCCARL *et al.*, 2009).

A composição química e estrutural do biocarvão é extremamente heterogênea e depende da combinação da matéria-prima e condições de pirólise (VERHEIJEN *et al.*, 2009).

As principais características avaliadas após a obtenção do biocarvão, a fim de verificar as suas propriedades físico-químicas, são: pH (potencial carga zero), conteúdo de matérias voláteis, teor de cinzas, volume dos poros e superfície específica (SOHI *et al.*, 2009).

3.5 *Manihot esculenta* Crantz

M. esculenta pertence à família das Euphorbiaceae, e é comumente conhecida como mandioca, macaxeira, aipim, entre outros. A mandioca é utilizada para o consumo humano, animal e processos industriais, e a principal parte da planta utilizada para esse fim é a raiz. Originária de regiões tropicais como América do Sul, principalmente nordeste e centro do Brasil, foi disseminada pelos colonizadores para as demais regiões do mundo (MONTAGNAC, DAVIS, TANUMIHARDJO, 2009; ALMEIDA e CANECHIO FILHO, 1972; CONCEIÇÃO, 1983; TAKAHASHI e FONSCENCA JR., 2001).

Atualmente, a mandioca é um alimento muito importante, chegando a mais de 500 milhões de pessoas no mundo, além de ser utilizada na alimentação animal e produção de farinha e fécula. Sendo empregada, também, em produtos de alta aplicação tecnológica, como os químicos e fisicamente modificados (TAKAHASHI e GONÇALO, 2002).

O Paraná se destaca pela produção brasileira de mandioca e, segundo Fonsenca Jr. *et al.* (2002), a participação expressiva desse estado está relacionada à erradicação dos cafezais no ano de 1975, em que a cultura foi uma opção para pequenos produtores, principalmente das regiões oeste e nordeste.

O extremo oeste do Paraná possui maior produtividade de mandioca do estado devido às características edafoclimáticas da região, principalmente a alta qualidade do solo, além da exploração do cultivo por pequenos produtores, pela mão de obra familiar (VILPOUX, 1998).

Assim, o acesso aos rejeitos agroindustriais na região do oeste do Paraná facilitou a coleta de material para o desenvolvimento do biocarvão, além de

serem encontrados estudos promissores de adsorção utilizando esses materiais, como o estudo de Beakou *et. al.* (2017), em que a biomassa proveniente de partes da mandioca possui uma fina camada externa, rugosa e marrom, ao lado externo da raiz, permitindo, assim, a utilização delas para fins de adsorção.

4. CAPÍTULO I: REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL POR ADSORÇÃO EM BIOCARVÃO ATIVADO DAS FOLHAS DA MANDIOCA (*Manihot esculenta* Crantz) EM MEIO AQUOSO (Artigo redigido segundo normas da Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental – Qualis/Capes em Farmácia B1)

Jackeline Raquel Schmucker¹

Helder Lopes Vasconcelos²

Andréa Lima dos Santos Schneider³

Douglas Cardoso Dragunski⁴

Jean Colombari Neto⁵

RESUMO

Os fármacos destacam-se entre as pesquisas como contaminantes emergentes, por causarem grande impacto ao meio ambiente e à saúde humana. O sulfametoxazol é um antibiótico que possui características físico-químicas de lipossolubilidade e baixa biodegradabilidade, o que o torna mais propício a se acumular no meio ambiente. A presença deste e outros compostos orgânicos pode levar à má qualidade da água que chega ao consumo humano, pois as estações de tratamento de água e esgoto não conseguem eliminar todo o resíduo gerado. Assim, esta dissertação teve como objetivo avaliar a remoção de Sulfametoxazol do meio aquoso por meio do biocarvão das folhas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), obtidas de resíduos agroindustriais do produtores locais do extremo oeste do Paraná, onde a produção se destaca em relação as demais regiões do Brasil. A caracterização físico-química do biocarvão foi realizada por meio de análises de infravermelho, potencial de carga zero, grupamentos superficiais determinados pelo método de Boehm e microscopia eletrônica de varredura. Foi realizado um planejamento experimental fatorial utilizando delineamento composto central (DCC) e metodologia de superfície resposta, a fim de reduzir o número total de experimentos para obtenção da melhor condição de adsorção. Os fatores e seus respectivos níveis estudados foram pH (5, 6 e 7), massa de adsorvente (50, 100 e 150 mg) e concentração de fármaco (78,13; 156,25 e 234,38 mg.L⁻¹). Em seguida foram deixados sob agitação a 150 rpm por 12h, a 25°C. Após filtração e leitura no espectrofotômetro, calculou-se a concentração final e a quantidade adsorvida do fármaco. Após determinação das condições ótimas de adsorção, realizou-se o experimento de cinética de adsorção. Foi observado que o pH não

influencia, significativamente, a adsorção do fármaco e que as melhores condições de adsorção foram obtidas com massa de adsorvente e concentração de fármaco de 50 mg e 78,13 mg.L⁻¹, respectivamente. O modelo cinético que melhor se ajustou foi pseudo-segunda ordem, com o equilíbrio sendo alcançado no tempo de 500 minutos.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; bioadsorção; resíduos agroindustriais.

¹ Farmacêutica. Universidade da região de Joinville (UNIVILLE). Mestrando em Ciências Farmacêuticas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). *E-mail:* jackeschmucker@gmail.com

² Bacharel em Química Industrial. Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestrado em Química. Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutor em Química Analítica. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). *E-mail:* helder.vasconcelos@unioeste.br

³ Engenharia de Alimentos, Mestre e Doutora em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Post-doutorado. Queens University, Canadá. *E-mail:* aschneider20113@gmail.com

⁴ Bacharel em Química. Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestrado em Química. Universidade Estadual de Maringá (UEM). Doutorado em Físico-Química. Universidade de São Paulo (USP). *E-mail:* dcdragunski@gmail.com

⁵ Bacharel em Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Mestrando em Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). *E-mail:* jean.c_neto@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

A contaminação hídrica se intensificou após a Segunda Guerra Mundial, causada pelo aumento da produção industrial e, conseqüentemente, pelo descarte de xenobióticos. Estes eram descartados no meio ambiente sem qualquer sustentabilidade, causando efeitos negativos na saúde humana e animal (AMÉRICO *et al.*, 2012).

Uma das maiores preocupação mundial em relação aos xenobióticos são os contaminantes orgânicos emergentes, referentes não somente aos compostos recém-desenvolvidos, mas, também, a pesticidas, produtos

veterinários, produtos de higiene pessoal e, principalmente, aos fármacos, por terem características físico-químicas de difícil remoção do ambiente (LI, 2014).

A maioria dos fármacos apresentam características lipofílicas e frequentemente baixa biodegradabilidade, o que leva a um grande potencial de bioacumulação e persistências no solo e meio aquático (AMÉRICO *et al.*, 2013).

Diversos estudos revelam a presença de fármacos em água superficiais, principalmente anti-inflamatórios (ibuprofeno), antibióticos (Sulfametoxazol), antihiperlipemiantes (genfibrozila) e drogas psíquicas (carbamazepina), além de indicarem a presença de excipientes usados em formulações de medicamentos, que não somente são usados na área farmacêutica mas também alimentícia como a cafeína (LI, 2014; SUI *et al.*, 2015).

Dentre os fármacos citados, podemos destacar a classe das sulfonamidas, análogas estruturais e antagonistas competitivas do ácido *p*-aminobenzóico (PABA), assim elas inibem a síntese do ácido fólico por meio da utilização do PABA. Mais especificamente, as sulfonamidas são inibidoras competitivas da diidropteroato sintase, enzima bacteriana responsável pela incorporação do PABA no ácido diidropteóico, o precursor do ácido fólico. (BRUNTON, LAZO e PARKER, 2006). Segundo Rang e colaboradores (2007), o folato é necessário para síntese de DNA não somente das bactérias, mas também dos seres humanos. Como o folato não é sintetizado naturalmente pelo ser humano, este é obtido por meio da alimentação e concentrado na célula por mecanismos específicos de captação. Assim, a ação farmacológica das sulfonamidas é específica para células bacterianas.

Materiais como serragem, casca de coco verde, casca de caranguejo, entre outros, têm sido estudados como alternativa para remoção de compostos orgânicos, como fármacos, no tratamento de efluentes, por meio da técnica de adsorção (FUNGARO e IZIDORO, 2006; TAFFAREL e RUBIO, 2010).

Adsorção consiste na capacidade de um composto, chamado de adsorvente, de remover certas substâncias de uma solução (REYNOLDS e RICHARDS, 1995). A característica mais comum entre os adsorventes é sua alta porosidade. Assim, a adsorção ocorre no interior das partículas e em locais específicos. A área superficial se apresenta de várias magnitudes, devido à alta porosidade quando comparada com a superfície externa (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 1998).

Atualmente, a mandioca é um alimento muito importante, chegando a mais de 500 milhões de pessoas no mundo, além de ser utilizada na alimentação animal e produção de farinha e fécula. Sendo empregada, também, em produtos de alta aplicação tecnológica, como os químicos e fisicamente modificados (TAKAHASHI e GONÇALO, 2002).

O Paraná se destaca na produção brasileira de mandioca e, segundo Fonsenca Jr. e colaboradores (2002), a participação expressiva desse estado está relacionada à erradicação dos cafezais no ano de 1975, em que a cultura foi uma opção para pequenos produtores, principalmente das regiões oeste e nordeste. Assim, o acesso aos rejeitos agroindustriais na região do oeste do Paraná facilitou a coleta de material para o desenvolvimento do biocarvão, além de serem encontrados estudos promissores de adsorção utilizando esses materiais (FONSECA JR. *et al.*, 2002). Um exemplo disto foi o estudo de Beakou e colaboradores (2017) que revela que a biomassa proveniente de partes da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) possui uma fina camada externa, rugosa e marrom, ao lado externo da raiz, permitindo, assim, a utilização delas para fins de adsorção.

Diante do exposto acima, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de adsorção do fármaco Sulfametoxazol em solução aquosa por meio do biocarvão proveniente de resíduo das folhas da mandioca utilizando o planejamento experimental fatorial do tipo DCC para estudar o efeito do pH, massa de adsorvente e concentração de fármaco no processo de adsorção.

2 MATERIAL E MÉTODO

2.1 Preparação do biocarvão das folhas da mandioca

2.1.1 Obtenção do material vegetal

As folhas da mandioca foram coletadas em uma propriedade da região rural na cidade de Toledo no Paraná. Após a coleta, o material foi lavado com água corrente e enxaguado com água destilada, seco à 70 °C em estufa com circulação de ar por 48 horas. Em seguida, foi triturado em moinho de facas e peneirados em granulômetro até obter partículas menores que 48 mesh.

2.1.2 Obtenção do material do carvão ativado com de ácido fosfórico

A fim de obter o carvão ativado, optou-se pelo processo de ativação química, relativo ao ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4) como agente ativante, adotando-se a temperatura de $500^\circ C$ (SHALNA e YOGAMOORTHI, 2015), com tempo de residência de 90 minutos.

A partir do material vegetal, impregnou-se o agente ativante na proporção 1:1 m/m, colocado, então, em estufa a $110^\circ C$, permanecendo nessa temperatura por 48 horas. Em seguida, o material foi pirolisado em forno mufla, sob atmosfera inerte, com fluxo de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio, $500^\circ C$ por 90 minutos. Por fim, o material foi lavado com água destilada até obter pH neutro, posteriormente foi seco a $100^\circ C$ e peneirado até obtenção de partículas menores que 48 mesh.

2.2 Caracterização do biocarvão das folhas da mandioca

Na análise do Ponto de Carga Zero (PCZ) para verificar o ponto da carga neutra do pH, preparou-se uma solução de KCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e ajustou-se o pH inicial das soluções entre 2 e 10 pela adição de soluções de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Em seguida, adicionaram-se 50 mL de solução em 50 mg de biocarvão, deixados sobre agitação constante durante 24 horas. Ao final desse período, a amostra foi filtrada e medido o valor final de pH. O valor do PCZ foi determinado no momento que o pH final da solução se manteve constante, ou seja, no qual a diferença entre o pH final e inicial é igual a zero.

Os grupos funcionais presentes foram identificados pela técnica de espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), na faixa de $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ e com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilhas de Brometo de Potássio (KBr).

A determinação de grupos básicos na superfície de biocarvão das folhas da mandioca foi realizada segundo a metodologia de Boehm (ZAGO, 2010).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi conduzida em equipamento operado a 30 kV de tensão acelerada e ampliação de 2 Kx, cuja amostra foi fixada em fita adesiva dupla face de carbono com posterior metalização com ouro até espessura de 30 nm, a fim de verificar as características da superfície do biocarvão.

2.3 Planejamento Experimental

Foram realizados ensaios de adsorção do fármaco conforme o planejamento experimental fatorial 2^3 do tipo delineamento composto central (DCC), cujas variáveis analisadas foram pH, massa do bioissorvente e concentração do fármaco, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1. Valores codificados e reais para as variáveis do planejamento experimental.

| Variáveis | Código | Níveis | | |
|--|--------|--------|--------|--------|
| | | -1 | 0 | 1 |
| pH inicial | X1 | 5,0 | 6,0 | 7,0 |
| Massa do adsorvente (mg) | X2 | 50 | 100 | 150 |
| Concentração inicial do fármaco (mg.L^{-1}) | X3 | 78,13 | 156,25 | 234,37 |

O planejamento fatorial 2^3 foi composto por 11 experimentos que incluíram triplicatas no ponto central. Foram calculados os efeitos principais e as interações das variáveis, os seus respectivos coeficientes para o modelo matemático, bem como a análise de variância (ANOVA) para determinar a validade do modelo. Os efeitos das variáveis foram descritos com a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior.

A análise dos dados foi avaliada utilizando-se o software STATISTICA® 8.0 (Statsoft, 2004). A qualidade do ajuste da equação foi avaliada pela determinação do coeficiente de r^2 . Os valores ótimos obtidos das variáveis selecionadas foram analisados pela metodologia da superfície de resposta. Nesse contexto, o teste F foi empregado como critério de validação da significância estatística dos modelos obtidos ao nível de confiança de 95 %. Como resposta, foi avaliada a capacidade de adsorção de Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca.

2.4 Experimentos de adsorção

Antes de iniciar os experimentos de adsorção, foram determinados os valores máximos da absorvância de Sulfametoxazol para determinação do comprimento de onda utilizando, no qual foi preparada uma solução a 10 mg.L^{-1} e realizado uma leitura em verradura por espectrofotômetro de absorção UV/VIS.

Para determinação dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), foi preparada uma curva de calibração, em triplicata, com soluções cujos valores de

concentração de Sulfametoxazol variam de 1,56 a 21,87 mg.L⁻¹, os quais foram obtidos por diluição a partir de uma solução mãe de 156,25 mg.L⁻¹.

A partir das curvas de calibração, foram calculados os LD e LQ teóricos, seguindo os cálculos descritos na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 166, 2017. Consoante o artigo nº 53 desta, para as determinações utilizando parâmetros da curva analítica, o LD pode ser calculado, segundo a fórmula (Equação 1):

$$LD = \frac{3,3 \times \sigma}{IC} \quad (1)$$

Em que:

σ = desvio padrão do intercepto do eixo Y;

IC = média da inclinação da curva de calibração.

Para análise do LQ, a mesma RDC nº 166, 2017 descreve, no artigo nº 58, as determinações utilizando parâmetros da curva analítica, o LQ pode ser calculado, segundo a fórmula (Equação 2):

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{IC} \quad (2)$$

Em que:

σ = desvio padrão do intercepto do eixo Y;

IC = média da inclinação da curva de calibração.

Para os ensaios de adsorção, foram utilizados frascos erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL de solução aquosa com diferentes valores de massa de bioissorvente e concentração de fármaco. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HCl, ambos a 0,1 mol.L⁻¹. Os experimentos foram realizados em incubadora tipo shaker orbital com temperatura a 25 °C e agitação constante de 150 rpm durante 12 horas.

Após o período de agitação, as amostras foram filtradas, e diluídas 10 vezes em água purificada para realizar leitura em comprimento de onda

determinado pelo máximo de absorbância de Sulfametoxazol em análise de varredura por espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta. A quantidade de fármaco adsorvido por unidade de massa de biosorvente (q_e) foi calculada a partir da diferença entre as concentrações inicial e final do fármaco no volume da solução, de acordo com a Equação 3:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (3)$$

Em que:

q_e = quantidade de íons adsorvidos (mg g^{-1});

C_0 = concentração inicial de fármaco em solução (mg.L^{-1});

C_e = concentração de fármaco em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

M = massa do biosorvente (g).

2.5 Experimentos de cinética de adsorção de Sulfametoxazol

Após determinar o melhor nível de cada fator por meio de gráficos de superfície de resposta, foram realizados experimentos nas condições ótimas de adsorção, para avaliar o comportamento cinético do processo de biossorção de Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca.

Os ensaios foram conduzidos com 50 mL de solução na concentração ótima de Sulfametoxazol, biocarvão das folhas da mandioca e pH, com velocidade de agitação constante. Alíquotas de 500 μL do sobrenadante foram retiradas em diferentes intervalos de tempo (30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 540 e 720 minutos), diluídas 10 vezes e determinadas as concentrações de Sulfametoxazol.

O mecanismo cinético que controla o processo de adsorção foi avaliado empregando-se os modelos de pseudo-primeira ordem (HO e MACKAY, 1998) e pseudo-segunda ordem (HO e MACKAY, 1999), cuja validade foi interpretada pela linearidade dos gráficos $\log(q_e - q_t)$ vs t (4) e (t/q_t) vs t (5), respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Em que: K_1 e K_2 : são constantes da velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente; q_t é a quantidade adsorvida no tempo (t); q_e é quantidade adsorvida.

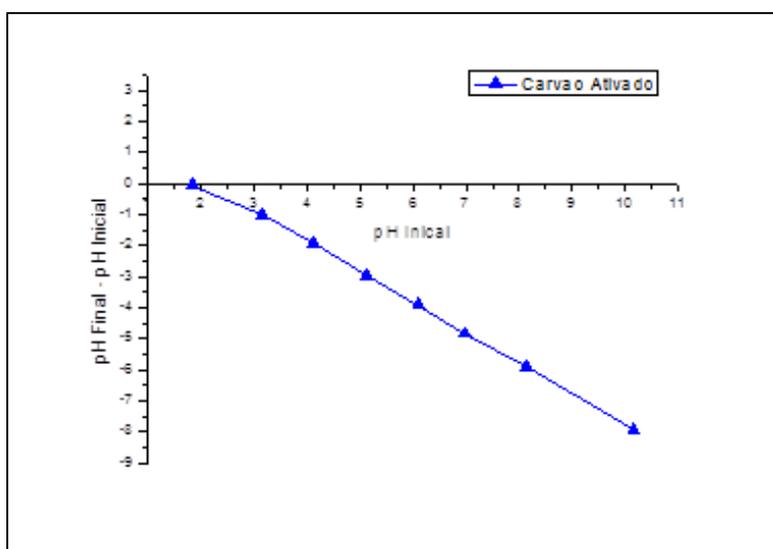
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização química da biomassa

3.1.1 Potencial de Carga Zero

O pH PCZ ou potencial isoeletrônico é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra, no qual as cargas positivas e negativas encontram-se em equilíbrio. A carga superficial do biocarvão que utiliza os valores do pH PCZ está demonstrada na Figura 1. Os resultados apresentados referem-se ao $\text{pH}_{\text{Final}} - \text{pH}_{\text{Inicial}}$ versus $\text{pH}_{\text{Inicial}}$, utilizando-se KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 1. pH – Potencial carga zero



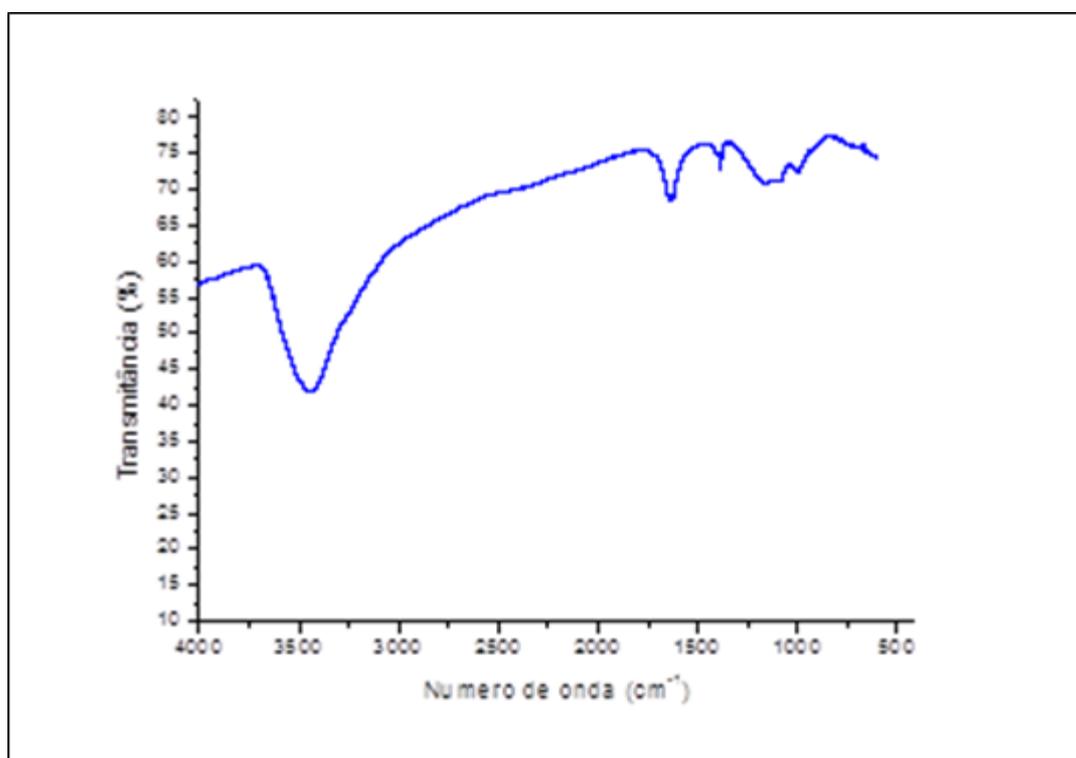
O pH PCZ corresponde ao valor que intercepta o eixo X e, dessa forma, o valor encontrado para o biocarvão foi de aproximadamente 2,0. É importante ressaltar que, em soluções com pH abaixo do PCZ, o adsorvente apresentará predominância de carga superficial positiva e, em pH acima do PCZ, a superfície do adsorvente torna-se desprotonada devido à disponibilidade de grande número de OH^- . Esse resultado pode favorecer a adsorção do fármaco, uma vez

que este apresenta características catiônicas e que se desloca para áreas carregadas negativamente por meio de atrações eletrostáticas.

3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho, FTIR

Com a finalidade de caracterizar quimicamente o biocarvão das folhas da mandioca, foi realizada a análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Na Figura 2, observa-se um pico de baixa intensidade em 3400 cm^{-1} referentes à ligação O-H, proveniente da modificação e queima do material, os quais podem promover a diminuição de grupamentos fenólicos pela mercerização e decomposição das celuloses, hemiceluloses e ligninas. Observam-se bandas em 1650 cm^{-1} características de ligação C=C (BANERJEE *et al.*, 2016).

Figura 2. Espectro de Infravermelho do biocarvão das folhas da mandioca.



3.1.3 Metodologia de Boehm

Na Tabela 2, está representada a quantidade de grupos básicos e ácidos presentes na superfície do biocarvão, em mEq.g^{-1} . Os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes são de extrema importância, uma vez que a presença de grupamentos ácidos e básicos na superfície podem

realizar a troca de cátions e ânions, respectivamente. Vale ressaltar que, quando um material contendo átomos de carbono é submerso em água, ele desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação dos grupamentos funcionais presentes na superfície (BARTON *et al.*, 1997).

Tabela 2. Grupamentos superficiais do biocarvão das folhas da mandioca.

| Amostra | mEq.g ⁻¹ Ácidos | mEq.g ⁻¹ Carboxílicos | mEq.g ⁻¹ Lactônicos | mEq.g ⁻¹ Fenólicos | mEq.g ⁻¹ Básicos |
|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Biocarvão | 0,203 | 0,182 | 0,001 | 0,022 | 0 |

Observou-se que os maiores valores encontrados de grupos ácidos na superfície foram para os grupamentos carboxílicos. A modificação com a ativação com ácido fosfórico favoreceu a obtenção de uma superfície carregada com grupos carbonílicos, em concordância com o objetivo desses tratamentos que era de aumentar a quantidade desses grupos na superfície. O baixo valor observado de grupamentos fenólicos se deve à degradação térmica da hemicelulose (220 – 315°C), celulose (315 – 400°C) e lignina (100 – 900°C) (YANG *et al.*, 2007).

3.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura representadas nas imagens abaixo permite avaliar a morfologia da superfície do biocarvão ativado (Figuras 3 a 5).

Figura 3. MEV – Biocarvão das folhas da Mandioca (aumento 2 vezes)

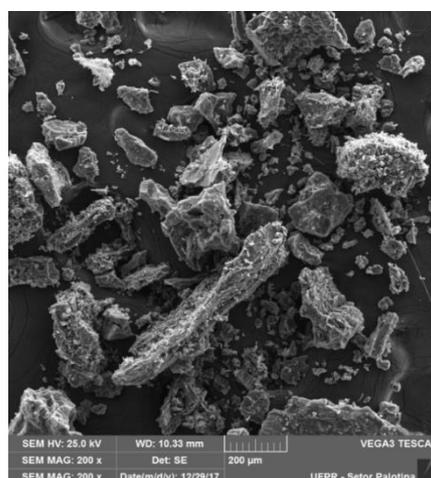


Figura 4. MEV Biocarvão das folhas da Mandioca (aumento 10 vezes)

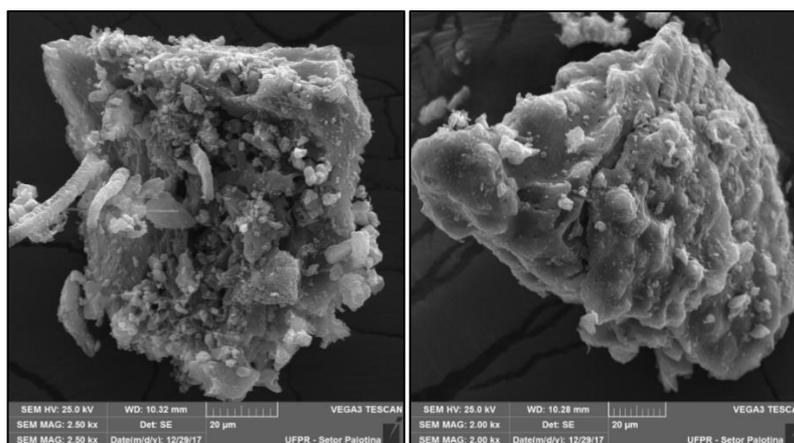
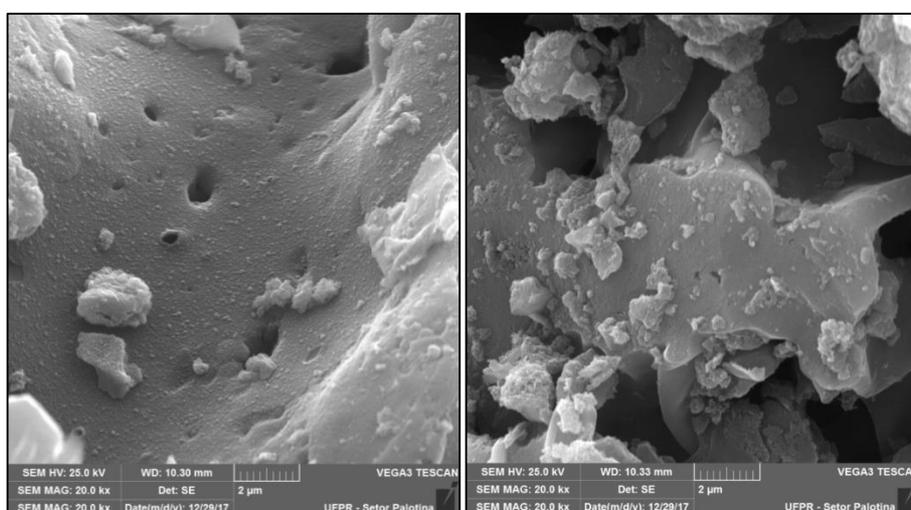


Figura 5. MEV Biocarvão das folhas da Mandioca (aumento 100 vezes)

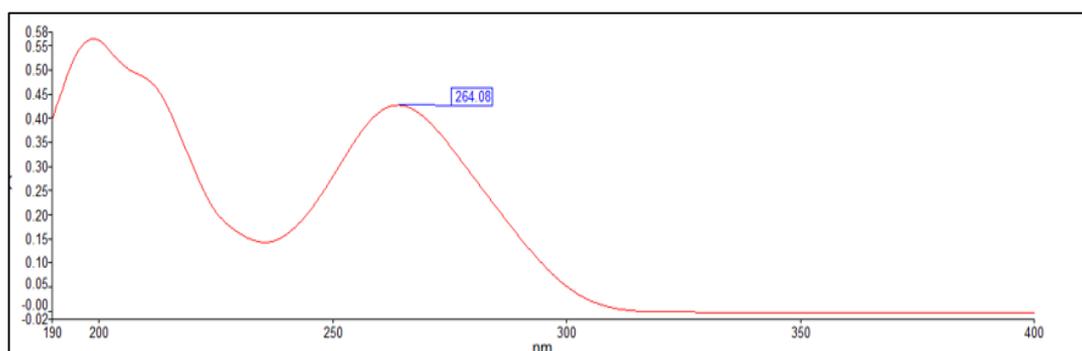


A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a morfologia da superfície dos biossorventes. Por meio da Figura 3, verificou-se a presença de partículas disformes e de tamanhos variados, demonstrando baixa homogeneidade. A Figura 4 evidencia a presença de partículas menores e sujidades agregadas na superfície. A Figura 5 apresenta alguns espaços vazios e certa rugosidade da superfície, levando ao aumento na área de superfície de contato favorecendo a adsorção.

3.2 Determinação da máxima absorvância de Sulfametoxazol

Observou-se que o maior comprimento de onda de Sulfametoxazol em meio aquoso foi de, aproximadamente, 264 nm, conforme Figura 6. Assim, para os próximos testes, foi utilizado o comprimento de onda de 264 nm.

Figura 6. Espectro de absorção de Sulfametoxazol (10 mg.L⁻¹)



3.3 Determinação dos limites de detecção e quantificação de Sulfametoxazol

A partir das curvas de calibração, calculou-se o valor da média da inclinação da curva de calibração (IC) obtendo um resultado de 0,000803. O valor encontrado do desvio padrão do intercepto com o eixo Y (σ) foi de 0,000125. Os valores foram substituídos na fórmula e os valores encontrados para LD de 0,5145 mg.L⁻¹ e, para o LQ, foi de 1,5591 mg.L⁻¹. O valor encontrado de LQ está próximo a menor concentração determinada para a curva de calibração (1,5625 mg.L⁻¹).

3.4 Curva de calibração

Tabela 3. Concentração *versus* ABS da curva de calibração de Sulfametoxazol

| Concentração de Sulfametoxazol (mg.L ⁻¹) | ABS |
|--|-------|
| 1,5625 | 0,062 |
| 3,125 | 0,123 |
| 9,375 | 0,369 |
| 12,500 | 0,503 |
| 15,625 | 0,591 |
| 18,750 | 0,740 |
| 21,875 | 0,864 |

A partir dos resultados de ABS encontrados, foi construída uma curva de calibração, obtendo a equação da regressão linear igual a $y = 0,0392x + 0,0004$, coeficiente de correlação linear (r) igual a 0,9993 e coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,9987.

3.5 Estudos de adsorção de Sulfametoxazol

A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento fatorial com os valores reais e codificados das três variáveis estudadas (pH, massa de biocarvão e concentração do fármaco), bem como os valores da variável resposta obtida em termos da quantidade adsorvida (q_e) do fármaco na solução pelo biocarvão.

Tabela 4. Valores reais e codificados do planejamento fatorial 2^3 e resultados experimentais.

| pH | Massa de biocarvão (g) | Concentração do fármaco (mg.L ⁻¹) | Quantidade adsorvida, q_e (mg.g ⁻¹) |
|----------------|------------------------|---|---|
| X ₁ | X ₂ | X ₃ | Y |
| 7,0 (1) | 0,0508 (-1) | 234,38 (1) | 14,79 |
| 5,0 (-1) | 0,0518 (-1) | 234,38 (1) | 55,10 |
| 7,0 (1) | 0,1502 (1) | 234,38 (1) | 41,40 |
| 7,0 (1) | 0,0498 (-1) | 78,13 (-1) | 50,66 |
| 6,0 (0) | 0,1012 (0) | 156,25 (0) | 56,47 |
| 6,0 (0) | 0,1001 (0) | 156,25 (0) | 59,77 |
| 6,0 (0) | 0,1008 (0) | 156,25 (0) | 60,62 |
| 5,0 (-1) | 0,0501 (-1) | 78,13 (-1) | 61,29 |
| 5,0 (-1) | 0,1512 (1) | 234,38 (1) | 68,10 |
| 7,0 (1) | 0,1516 (1) | 78,13 (-1) | 23,62 |
| 5,0 (-1) | 0,1522 (1) | 78,13 (-1) | 25,20 |

Os dados (Tabela 4) foram estatisticamente analisados usando a estatística F da análise da variância, ANOVA (HUIPING *et al.* 2007). A ANOVA do modelo de regressão indicou significância, apresentando um valor de F para a interação dos fatores massa e concentração (p -valor = 0,041) na avaliação do modelo. O ajuste desse modelo foi checado pelo coeficiente de determinação ($r^2=0,815$), indicando que 81,5% da variação da resposta q_e pode ser representada pelo modelo ajustado. Os efeitos sobre a função da variável resposta foram calculados e os coeficientes foram apresentados com seus respectivos p -valores, sendo considerados no modelo apenas aqueles valores menores do que 0,05. Os demais coeficientes foram considerados como ruídos. Observou-se que nenhuma das variáveis isoladamente apresentou efeito significativo na

quantidade adsorvida de Sulfametoxazol, enquanto somente a interação entre as variáveis massa de biocarvão e concentração do fármaco apresentou efeito significativo (Tabela 5).

Tabela 5. Análise do modelo de regressão para q_e por meio da ANOVA ($R^2=0,815$).

| | Efeito | Erro Padrão | IC95% (Lim. Inf.) | IC95% (Lim. Sup.) | t | p |
|-------------------------|---------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|---------------|--------------|
| Intercepto | 47,002 | 3,697 | 36,737 | 57,267 | 12,713 | 0,000 |
| pH | -19,805 | 8,671 | -43,878 | 4,268 | -2,284 | 0,084 |
| massa | -5,880 | 8,671 | -29,953 | 18,193 | -0,678 | 0,535 |
| Concent. | 4,655 | 8,671 | -19,418 | 28,728 | 0,537 | 0,620 |
| pH x massa | 5,665 | 8,671 | -18,408 | 29,738 | 0,653 | 0,549 |
| pH x concent. | -13,700 | 8,671 | -37,773 | 10,373 | -1,580 | 0,189 |
| Massa x concent. | 25,685 | 8,671 | 1,612 | 49,758 | 2,962 | 0,041 |

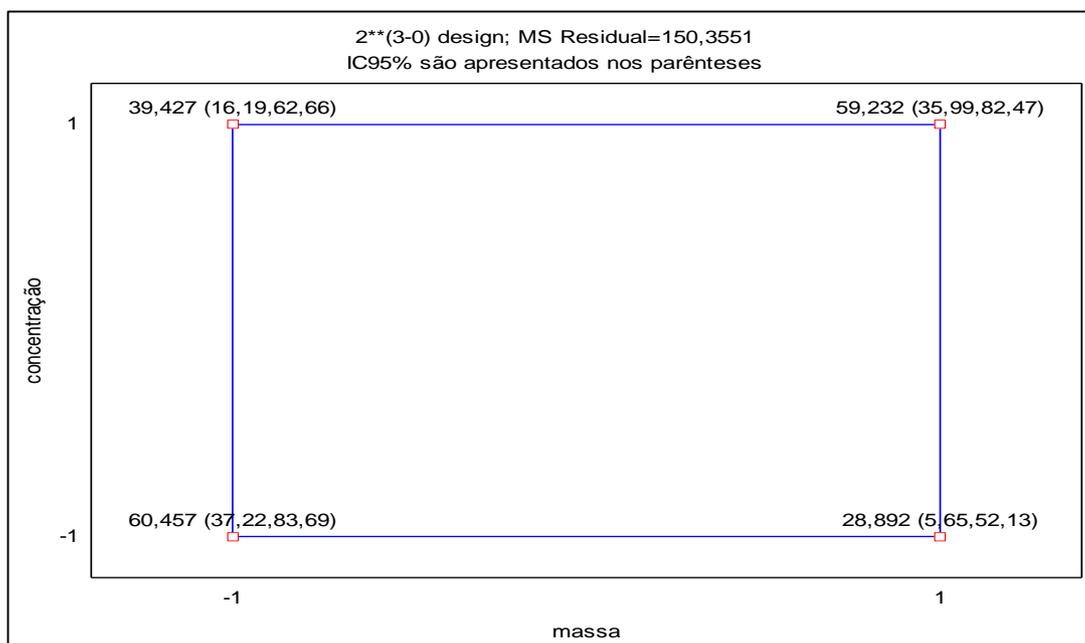
Observação: Em negrito estão os valores significativos ($p < 0,05$).

A partir dessa análise, obteve-se a função matemática para o modelo linear que prediz a quantidade adsorvida (q_e), a qual foi a seguinte (Equação 6):

$$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 47,0 - 25,685 \times \text{massa biocarvão} \times \text{concentração fármaco} \quad (6)$$

Na Figura 7, estão representados os valores da variável resposta quantidade adsorvida (q_e) de Sulfametoxazol em função da interação significativa massa de biocarvão *versus* concentração do fármaco. Observa-se que o maior valor de q_e foi obtido nos níveis -1 de massa de biocarvão e concentração de fármaco.

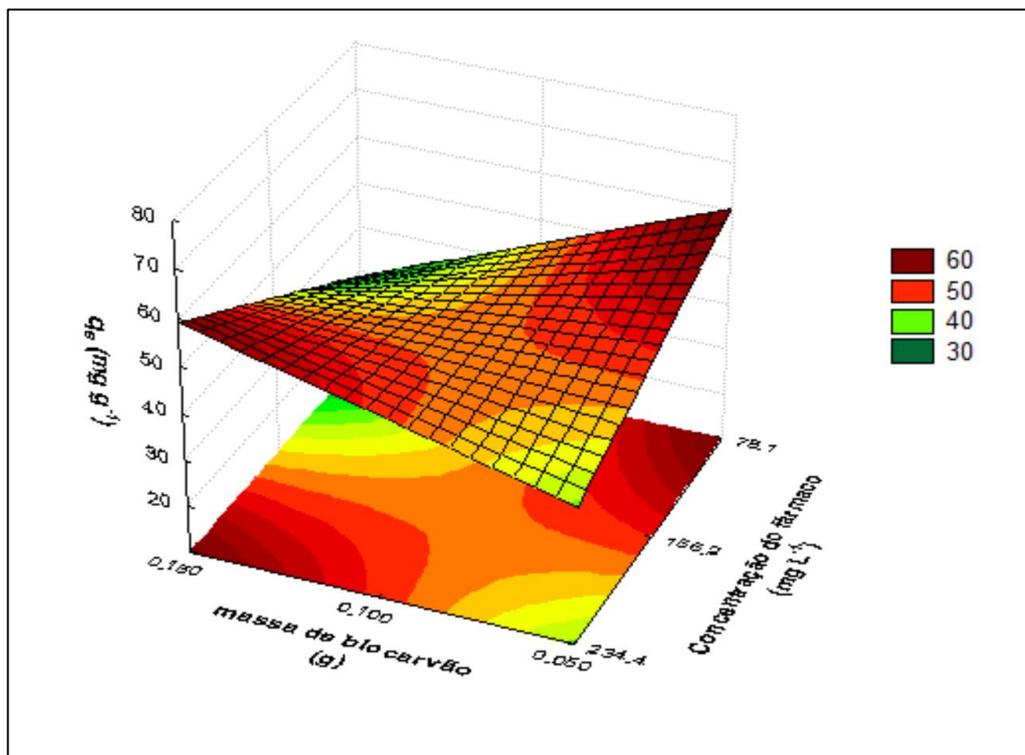
Figura 7. Composto central da variável resposta q_e de Sulfametoxazol em função da massa (x) e concentração (y).



Considerando-se que o modelo linear obtido em função da resposta q_e (6) apresentou interação significativa entre as variáveis estudadas, no caso massa de biocarvão e concentração de fármaco, este foi, então, adotado para otimização das melhores condições de adsorção de Sulfametoxazol pelo biocarvão da folha de mandioca.

No gráfico da Figura 8, pode-se observar a superfície de resposta frente às variáveis massa de biocarvão em relação à concentração de fármaco. Destaca-se o pico mais elevado em vermelho-escuro, o qual indica o ponto máximo de quantidade adsorvida de fármaco em função da massa de biocarvão e concentração de Sulfametoxazol. Observam-se, portanto, indícios de melhor otimização quando foram utilizadas a menor massa de biocarvão (0,050 g) e menor concentração da solução de fármaco (78,13 mg.L⁻¹), independentemente do pH.

Figura 8. Gráfico de superfície de resposta para o efeito da massa de biocarvão e concentração de fármaco sobre a quantidade adsorvida de fármaco (q_e).



Estudos de adsorção de Sulfametoxazol em nano tubos de carbono simples e modificados demonstram que a adsorção do fármaco se mostra dependente do pH 5,7, já que, próximo a esse pH, Sulfametoxazol permanece no seu estado não ionizável, facilitando a adsorção. (LAWAL *et al.*, 2018). Outros estudos também demonstram a dependência da adsorção do fármaco pelo pH. Como demonstrado por Choi e Kan (2018), a adsorção de Sulfametoxazol por biocarvão de derivados de alfafa tem sua adsorção favorecida em pH levemente basificados.

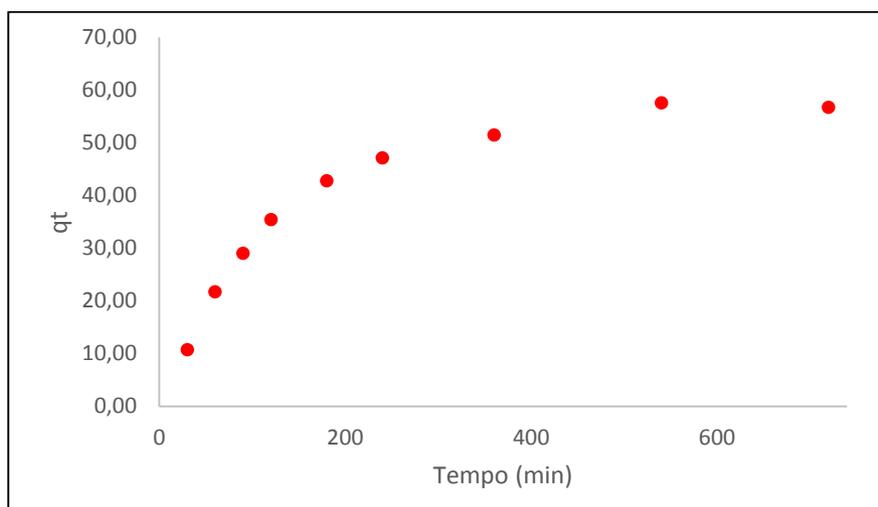
No estudo de adsorção de malaquita verde pelo biocarvão da casca da mandioca, o pH neutro foi um importante fator para o experimento apresentar resultados mais promissores (BEAKOU *et al.*, 2017).

No experimento apresentado, os resultados demonstraram que o pH não influencia na adsorção de Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca, o que diminui o número de variáveis que podem influenciar na eficiência da adsorção.

3.6 Cinética de adsorção

Os resultados obtidos da avaliação do comportamento do processo de adsorção do fármaco pelo biocarvão das folhas da mandioca em função do tempo de contato são demonstrados na forma da curva cinética apresentada na Figura 9.

Figura 9. Cinética de adsorção de Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca, em condições experimentais otimizadas.



Observou-se que houve adsorção alta de Sulfametoxazol nos primeiros 180 minutos e, a partir de 9 horas, o aumento não foi mais significativo, ou seja, o sistema atingiu o equilíbrio. Ao analisar os resultados, em termos de quantidade adsorvida, pode-se afirmar que houve, nesse período de 9 horas, uma adsorção em torno de 60 mg de Sulfametoxazol por grama de biocarvão. Esse resultado confirma a eficiência da capacidade adsorptiva do biocarvão das folhas da mandioca para esse fármaco.

Para analisar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, com base em análise dos dados experimentais, foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em suas formas lineares. A validade desses modelos foi verificada pelos gráficos lineares obtidos a partir dos plotes de $(q_e - q_t)$ versus t e (t/q_t) versus t , representados nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

Figura 10. Linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca.

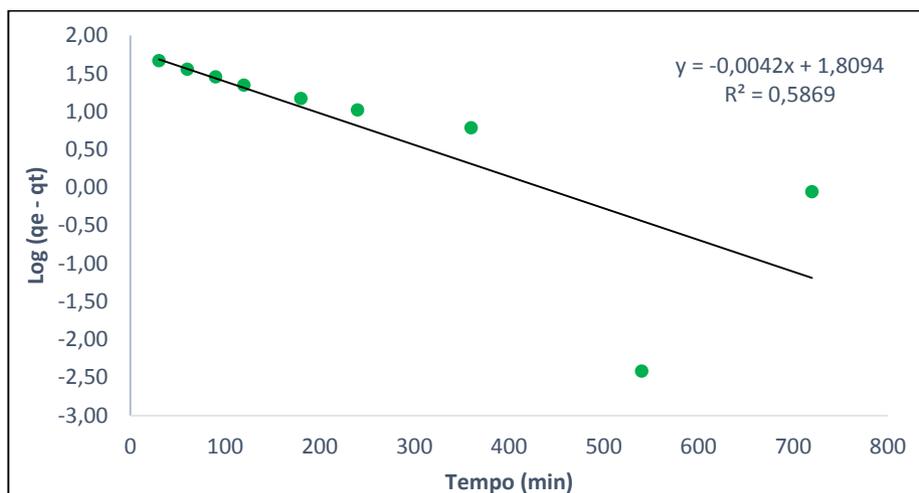
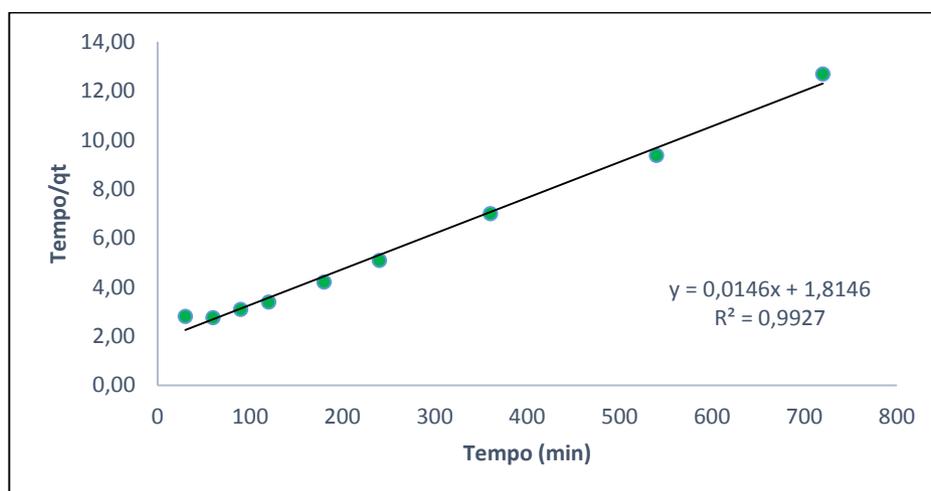


Figura 11. Linearização do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção Sulfametoxazol pelo biocarvão das folhas da mandioca.



Muitos modelos cinéticos rígidos, tais como difusão em superfície homogêneas, difusão em poros e difusão heterogênea, são aplicados para descrever o transporte de espécies químicas para o interior das partículas do adsorvente, entretanto, a complexidade matemática desses modelos limita a sua utilização prática (WU, TSENG e JUANG, 2001). Alternativamente, é possível analisar a cinética de adsorção com o uso de modelos mais simples, como os de pseudo-primeira e segunda ordem, cujos valores obtidos na cinética de reação foram aplicados em suas equações linearizadas, plotados graficamente e extraídos os respectivos parâmetros cinéticos, os quais são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros para a cinética dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de Sulfametoxazol.

| Fármaco | Pseudo-primeira- ordem | | | Pseudo-segunda- ordem | | |
|----------------|---------------------------|--------|--------|--------------------------|--------|--------|
| | q_e | k_1 | r^2 | q_e | k_2 | r^2 |
| Sulfametoxazol | 64,53 | 0,0097 | 0,5869 | 68,49 | 0,0001 | 0,9927 |

Observou-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, cujo valor do coeficiente de determinação (r^2) foi o mais próximo de 1. O valor de q_e obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem foi de 68,49 mg g⁻¹, sendo pouco superior ao valor obtido experimentalmente (57,60 mg g⁻¹). Esse modelo se baseia no pressuposto de que a etapa determinante da velocidade envolve o mecanismo de interação do fármaco com o biocarvão, ou seja, depende das interações físico-químicas entre o adsorvato e os grupos da superfície do adsorvente.

Estudos de adsorção de Sulfametoxazol em nanotubos de carbono e nanotubos de carbono modificados demonstraram também que o melhor modelo que se ajusta ao experimento é o modelo de pseudo-segunda ordem. Assim, o mecanismo de interação entre fármaco e biocarvão se torna determinante (LAWAL, *et al.* 2018). Bem como estudos de adsorção desse fármaco em biocarvão de derivados de alfafa, que demonstram melhor ajuste no modelo de pseudo-segunda ordem (CHOI e KAN, 2018).

Os dados obtidos podem ser comparados a resultados encontrados em outro estudo que avaliou a adsorção de malaquita verde em águas superficiais pelo biocarvão da casca da mandioca, que também obteve melhor ajuste com o modelo de pseudo-segunda ordem. Também revelaram que o uso de resíduos dessa planta apresenta melhor desempenho e reduz o custo de adsorção processo de remoção de compostos (BEAKOU, *et al.* 2017).

4 CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo demonstraram que o biocarvão das folhas da mandioca, obtido a partir de resíduos agroindustriais, pode ser utilizado como um adsorvente promissor para a adsorção de fármacos em solução aquosa, em particular Sulfametoxazol.

Os resultados encontrados nesse estudo demonstraram que a modificação química e a obtenção do biocarvão das folhas da mandioca foram comprovadas pelas técnicas de MEV, pH PCZ e Boehm.

O delineamento experimental utilizado foi uma ferramenta importante para determinar as melhores condições de adsorção de Sulfametoxazol em soluções aquosas pelo biocarvão. A adsorção desse fármaco foi mais eficiente com menores quantidades deste e menores quantidades de adsorvente.

O modelo de adsorção para Sulfametoxazol em biocarvão das folhas da mandioca, melhor ajustados aos estudos cinéticos, foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

Considerando-se que este é o primeiro estudo sobre a adsorção do fármaco Sulfametoxazol empregando biocarvão das folhas da mandioca, obtidos de resíduos agroindustriais, sugerem-se estudos adicionais para melhorar a remoção do fármaco como único composto ou em uma mistura.

SULFAMETOXAZOL REMOVAL BY ACTIVATED BIOCARBON ADSORPTION FROM CASSAVA (*Manihot esculenta* Crantz) LEAVES IN WATER

Drugs stand out among research as emerging contaminants because they have a great impact on the environment and human health. Sulfamethoxazole is an antibiotic that has physicochemical characteristics of fat solubility and low biodegradability, which makes it more likely to accumulate in the environment. The presence of this and other organic compounds can lead to the poor quality of water reaching human consumption, as water and sewage treatment plants cannot eliminate all the waste generated. Thus, this dissertation aimed to evaluate the removal of Sulfamethoxazole from the aqueous medium by means of the cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves biochar, obtained from agroindustrial residues from local producers in the far west of Paraná, where production stands out in relation to other regions of Brazil. The physicochemical characterization of the biochar was performed by infrared analysis, zero charge potential, surface groupings determined by Boehm method and scanning electron microscopy. A factorial experimental design was performed using central composite design (DCC) and surface response methodology (MSR) in order to reduce the total number of experiments to obtain the best adsorption condition. The factors and their respective levels studied were pH (5, 6 and 7), adsorbent mass (50, 100 and 150 mg) and drug concentration (78.13; 156.25 and 234.38 mg.L⁻¹). They were then allowed to stir at 150 rpm for 12h at 25 ° C. After filtration and reading on the spectrophotometer, the final concentration and the adsorbed amount of the drug were calculated. After determining the optimum adsorption conditions, the adsorption kinetics experiment was performed. It was observed that pH did not significantly influence drug adsorption and that the best adsorption conditions were obtained with adsorbent mass and drug concentration of 50 mg and 78.13 mg.L⁻¹, respectively. The best-fit kinetic model was pseudo-

second order, with equilibrium being reached within 500 minutes.

Keywords: Emerging contaminants; Adsorption kinetics; Agroindustrial waste.

5. CONCLUSÕES GERAIS

O presente estudo demonstrou que o biocarvão das folhas da mandioca obtido a partir de resíduos agroindustriais pode ser adsorvente promissor para a adsorção de fármacos em solução aquosa, em particular Sulfametoxazol.

A modificação química e a obtenção do biocarvão das folhas da mandioca foram comprovadas pelas técnicas de MEV, pH PCZ e Boehm, demonstrando que pelas características a adsorção é favorecida.

O delineamento experimental utilizando constituiu ferramenta importante para determinar as melhores condições de adsorção de Sulfametoxazol em soluções aquosas pelo biocarvão. A adsorção desse fármaco foi mais eficiente com menores quantidades deste e menores quantidades de adsorvente.

O modelo de adsorção para Sulfametoxazol em biocarvão das folhas da mandioca, melhor ajustado nos estudos cinéticos, foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

Os resultados obtidos demonstraram-se promissores na técnica, podendo ser testados futuramente em outros compostos orgânicos e também em estações de tratamento de água e esgoto.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Visto que o estudo demonstrou resultados promissores na adsorção de Sulfametoxazol em biocarvão das folhas da mandioca, obtidos de resíduos agroindustriais, sugerem-se estudos adicionais para melhorar a remoção deste fármaco e de outros compostos orgânicos, isolados ou em mistura. Além de testes adicionais nas estações de tratamento de água e esgoto, a fim de se obterem resultados favoráveis para remoção de compostos orgânicos em meio aquoso.

7. ANEXOS

ANEXO I – Normas da Revista Científica: Revista de Gestão & Sustentabilidade Ambiental – Qualis Farmácia: B1

Diretrizes para Autores

FORMAS DE APRESENTAÇÃO DO CONTEÚDO PARA PUBLICAÇÃO

As publicações deste periódico terão como área de concentração: a gestão e a sustentabilidade ambiental, sob todos os pontos de vista, quer seja dentro dos aspectos conceituais das engenharias, da tecnologia em gestão ambiental, da administração assim como das ciências humanas e sociais aplicadas.

Os conteúdos tanto de Estudos de Caso, como de artigos devem ser apresentados respeitando o padrão culto da Língua portuguesa e de acordo com as normas de informação e documentação da Associação de Normas Técnicas (ABNT) que são:

NBR 6022 – Artigo em publicação periódica científica impressa;

NBR 6023 – Referências;

NBR 6024 – Numeração progressiva das seções de um documento escrito;

NBR 6026 – Legenda Bibliográfica;

NBR 6028 – Resumo;

NBR 10520 – Citações em documentos;

NBR 10525 – Numeração internacional para publicações seriadas (ISSN), além da norma de apresentação tabular do IBGE.

O IDIOMA da Revista será o Português, com permissões para publicação em Inglês e Espanhol;

Devem ser apresentados ao final do texto do artigo: o Título, o Resumo e as Palavras Chave, na língua inglesa.

O Texto deve estar redigido na Fonte Arial tamanho 12, com espaçamento entre linhas normais de 1,5, e simples em citações integrais e nestas a fonte tamanho 10.

O Artigo ou Estudo de Caso deverá ter entre 15 e 20 páginas, permitido um acréscimo com autorização do Editor.

As Figuras, Gráficos e Tabelas devem ter seu título numerado e escrito em fonte tamanho 12 na parte superior destas, sendo que a Fonte deve ser escrita em tamanho 10 na parte inferior delas.

Nos meta-dados dos autores, é necessária a inclusão de minibiografia, contendo formação, instituição onde atua, trabalha ou estuda, e e-mail de contato de todos os autores.

Entre os itens de verificação, estão a consistência e relevância do conteúdo e a pertinência do tema para sua publicação na Revista.

LEMBRETE: os artigos e outras submissões devem ser postados na plataforma sem o nome dos autores ou qualquer outra identificação.

Condições para submissão

Como parte do processo de submissão, os autores são obrigados a verificar a conformidade da submissão em relação a todos os itens listados a seguir. As submissões que não estiverem de acordo com as normas serão devolvidas aos autores.

1. A contribuição é original e inédita, e não está sendo avaliada para publicação por outra revista; caso contrário, deve-se justificar em "Comentários ao Editor".
2. Os arquivos para submissão estão em formato Microsoft Word (desde que não ultrapassem 6MB), sem menção de autores.
3. URLs para as referências foram informadas quando necessário.
4. O texto está em espaço 1,5; usa uma Fonte Arial Tamanho 12-pontos; emprega itálico em vez de sublinhado (exceto em endereços URL); as figuras e tabelas estão inseridas no texto, ou no final do documento, como anexos.
5. O texto segue os padrões de estilo e requisitos bibliográficos descritos em Diretrizes para Autores, na seção Sobre a Revista.
6. A identificação de autoria do trabalho foi removida do arquivo e da opção Propriedades no Word, garantindo desta forma o critério de sigilo da revista, caso submetido para avaliação por pares (ex.: artigos), conforme instruções disponíveis em Assegurando a Avaliação Cega por Pares.
7. Os autores devem incluir em seus Meta-dados, sua Formação, Titulação e Ocupação atual.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8.1 Referências bibliográficas da fundamentação teórica

ADIB, M.; AL-GODAH, Z., NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Malaysia, vol. 46, p. 218-235, June 2015.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. Issue 2, vol.280, p.322-333, 2004.

ALMEIDA, T. C.; CANÉCHIO FILHO, V. Principais culturas. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1972.

AMÉRICO, J. H. P. *et al.* Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. *RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos* 17, 61–67, 2012.

AMÉRICO, J. H. P. *et al.* Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. *SaBios: Revista de Saúde e Biologia integrada*. Brasil, vol. 8, 2, 59 – 71, Maio 2013.

BEAKOU B. H. *et al.* Novel activated carbon from *Manihot esculenta* Crantz for removal of Methylene Blue. *Sustainable Environment Research*. Letvia, vol. 27, 5, 215 – 222, September 2017.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, São Paulo, vol. 26, 4, 523-530, Agosto 2003.

BOXALL, A. B. A *et al.* Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environ. Sci. Technol.*, 37:286A294A, 2003.

BROWN, R. Biochar production technology. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed.). Biochar for environmental management: science and technology. London, p. 127-148, 2009.

BROWNSORT, P. A. Biomass pyrolysis processes: review of scope, control and variability. United Kingdom Biochar Research Centre. London, vol. 1, p. 1 - 39, 2009.

BRUNTON, L.L.; LAZO, J.S.; PARKER, K.L. Goodman & Gilman: As bases farmacológicas da terapêutica. 11^a ed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill Interamericana do Brasil, 2006.

CANTO, E. L.; PERUZZO, T. M. Química na Abordagem do Cotidiano. Brasil: Editora Saraiva, 2015.

CAIRNS, D. Essentials of Pharmaceutical Chemistry. Third edition. London: Pharmaceutical Press, 2008.

ChemAxon. Disponível em: <http://www.chemicalize.org/>. Acesso em: 20 de maio de 2018.

CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. Science of the Total Environment. Spain, vol. 484, 53–63, June 2014.

CONCEIÇÃO, A. J. A Mandioca. São Paulo: Nobel, 1983.

COSTA, A. S.; COSTA, M. S. Poluentes farmacêuticos: a poluição silenciosa. Jornal Eletrônico. Faculdades Integradas Vianna Júnior. Brasil, Ano II, Edição I 95–107, Maio 2011.

FONSECA JR., N. S. *et al.* Cadeia produtiva da mandioca no Paraná: diagnóstico e demandas atuais. Londrina: IAPAR, 2002.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. D. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*. Brasil, vol. 26, 4, 735 – 740, Julho 2006.

GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*. Ann Arbor Science Publishers. Germany, vol. 31, 143 – 150. Chapter 30. 2008.

GUELFY, L. R. Estudo de adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera (mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. 44 p.

GUIMARÃES, D. Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica. (Mestrado). Engenharia de Materiais, UFOP, Ouro Preto - MG, 2010. 173 p.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*. Germany, vol. 131, 1 – 2, 5–17, May 2002.

HERNÁNDEZ, F. *et al.* Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Spain, vol. 26, 6, 466–485, June 2007.

HIGNITE, C., AZANOFF, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxoyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life science*. USA, vol. 20, 337 342, 1977.

HIRSCH, R. *et al.* Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science Total Environment*. Germany, vol. 225, 109-118, 1 – 2, January 1999.

HOFF, R. Análise de resíduos de sulfonamidas em alimentos por eletroforese capilar e espectrometria de massa. 2008. Dissertação (Mestrado) – Programa de

Pós-Graduação em Biologia Celular e Molecular, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, porto Alegre, 2008.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. In: V. J. Inglezakis e S. G. Pouloupoulos (Ed.). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2006. 2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis, p.31-56

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. Ecological Indicators. Germany, vol. 8, 1, 1-13, January 2008.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society. Vol.40, 9, 1361-1403, 1918.

Li, W.C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. Environmental Pollution. China, vol. 187, 193–201, April 2014.

MARTÍNEZ-CARBALLO, E. *et al.* Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. Environ. Pollut., 148:570-579, 2007.

MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Operaciones Unitarias en Ingenieria Quimica: Séptima edition. Spain: Mc Graw Hill, 1998.

MCCARL, B. A. *et al.* Economics of biochar production, utilization and gas offsets. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. (Ed). Biochar for Environmental Management: science and Technology. London, p. 341-356, 2009.

MONTAGNAC, J.A., DAVIS, C.R., TANUMIHARDJO, S.A., 2009. Processing techniques to reduce toxicity and antinutrients of cassava for use as a staple food. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. USA, vol. 8, 17–27, 2009.

PEREIRA, F. V. Remoção de zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia usando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente. (Mestrado em Engenharia Ambiental). PROAGUA, UFOP, Ouro Preto - MG, 2008.

QIAN, K. *et al.* Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. USA, vol. 42, p. 1055 – 1064, February 2015.

RANG, H. P. *et al.* *Farmacologia*: 6ª edição. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

REDDERSEN, K., HEBERER, T.; DÜNNBIER. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*. Germany, vol. 49, 539–544, 2002.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. Unit operations and processes in environmental engineering. 2ª ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

ROMANO, L. E. Desenvolvimento de metodologia para determinação de diclofenaco em águas superficiais. (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2018.

SANDERSON, H. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. *Toxicology*. Canada, vol. 203, 1 – 3, 27–40, October 2004.

SOHI, S. P. *et al.* Biochar, climate change and soil: a review to guide future research. CSIRO Land and Water Science Report. Camberra, 64 p., 2009.

SUI, Q. *et al.* Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*. China, vol 1, 1, 14–24, November 2015.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering*. Brasil, vol.22, 4, 336-343, March 2009.

TAKAHASHI, M.; FONSCENCA JR., N. S. Apresentação da Cultura In: TAKAHASHI, M. FONSCENCA JR., N. S.; TORRECILLAS, S. M. (Org). Mandioca: antes, agora e sempre. Circular técnica nº 123. Curitiba: IAPAR, p. 1 – 16, 2002.

TAKAHAGI, M.; GONÇALO, S. A cultura da mandioca. Paranavaí [s.n.], 2001.

THIELE-BRUHN, S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. J. Plant Nutr. Soil Sci., 166:145-167, 2003.

VERHEIJEN, F. G. A. *et al.* Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. Office for the Official Publications of the European Communities. Luxembourg, 149 p., 2009.

VILPOUX, O. As indústrias da mandioca nos Estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais. Botucatu: UNESP. Tese. Centro de Raízes Tropicais, Universidade Estadual Paulista, 1998.

YAO, Y. *et al.* Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. Journal of Hazardous Materials. USA, vol. 209 – 210, p. 408 – 413, March 2012.

8.2 Referências bibliográficas do Capítulo I

AMÉRICO, J. H. P. *et al.* Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. RBRH – Revista Brasileira de Recursos Hídricos 17, 61–67, 2012.

AMÉRICO, J. H. P. *et al.* Ocorrência, destino e potenciais impactos dos fármacos no ambiente. SaBios: Revista de Saúde e Biologia integrada. Brasil, vol. 8, 2, 59 – 71, Maio 2013.

BANERJEE, S. *et al.* Removal of Malachite Green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*. India, vol. 213, 162–172, January 2016.

BARTON, S. S. *et al.* Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon*. New York, vol. 35, 9, 1361–1366. 1997.

BEAKOU B. H. *et al.* Novel activated carbon from *Manihot esculenta* Crantz for removal of Methylene Blue. *Sustainable Environment Research*. Letvia, vol. 27, 5, 215 – 222, September 2017.

BRASIL. Resolução RDC ° 166, de 24 de Julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Órgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <https://www20.anvisa.gov.br/coifa/pdf/rdc166.pdf>. Acesso em: 24 de abril de 2019.

CHOI, Y. K., Kan, E. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water. *Chemosphere*. USA, vol. 218, 741 – 748, March, 2019.

FONSECA JR., N. S. *et al.* Cadeia produtiva da mandioca no Paraná: diagnóstico e demandas atuais. Londrina: IAPAR, 2002.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. D. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*. Brasil, vol. 26, 4, 735 – 740, Julho 2006.

HO, Y.S. MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*. China, Vol. 76, 4, 332 - 340 November 1998.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. China, Vol. 34, 5, 451 - 465 July 1999.

HUIPING, L. *et al.* Technologic parameter optimization of gas quenching process using response surface method. *Computational Materials Science*. China, vol. 38, 4, 561–570, February 2007.

LAWAL, I. A. *et al.* Theoretical and experimental adsorption studies of sulfamethoxazole and ketoprofen on synthesized ionic liquids modified CNTs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. South Africa, vol. 161, 542 – 552, June 2018.

LI, W.C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*. China, vol. 187, 193–201, April 2014.

MCCABE, W. L. M.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química: Séptima edición*. Spain: Mc Graw Hill, 1998.

RANG, H. P. *et al.* *Farmacologia: 6ª edição*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. *Unit operations and processes in environmental engineering*. 2ª ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

SHALNA, T.; YOGAMOORTHY, A. Preparation and Characterization of Activated Carbon From Used Tea Dust in Comparison With Commercial Activated Carbon. *International Journal of Recent Scientific Research*, Vol. 6, 2, 2750-2755, February, 2015.

STATSOFT INC. 2004. *Statistica: data analysis software system, version 7*. Tulsa. Disponível em <http://www.statsoft.com/>

SUI, Q. *et al.* Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*. China, vol 1, 1, 14–24, November 2015.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering. Brasil*, vol.22, 4, 336-343, March 2009.

TAKAHAGI, M.; GONÇALO, S. A cultura da mandioca. Paranavaí [s.n.], 2001.

WU, F.C., TSENG R.L.; JUANG, R.S. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes and Metal Ions on Chitosan. *Water Research. Taiwan*, vol. 35, 3, 613-618, February 2001.

ZAGO, J. F. Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. 182 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

YANG, H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel. China*, vol. 86, 12 – 13, 1781 – 1788, August 2007.