



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

ELICARLA BARBOSA MOITINHO

DESEMPENHO DE MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO NO PROCESSO
DE RETENÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL (SMX) E
SULFADIAZINA (SDZ)

RECIFE – PE

2023

ELICARLA BARBOSA MOITINHO

DESEMPENHO DE MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO NO PROCESSO
DE RETENÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS SULFAMETOXAZOL (SMX) E
SULFADIAZINA (SDZ)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Manuella Virginia Salgueiro Gondim

RECIFE - PE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M715d Barbosa Moitinho, Elicarla
Desempenho de material adsorvente alternativo no processo de retenção dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Sulfadiazina (SDZ) / Elicarla Barbosa Moitinho. - 2023.
63 f. : il.
- Orientador: Marcus Metri Correa.
Coorientadora: Manuella Virginia Salgueiro Gondim.
Inclui referências.
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Recife, 2023.
1. poluição por fármacos. 2. contaminação. 3. adsorção. I. Correa, Marcus Metri, orient. II. Gondim, Manuella Virginia Salgueiro, coorient. III. Título

CDD 620.8

ELICARLA BARBOSA MOITINHO

Desempenho de material adsorvente alternativo no processo de retenção dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Sulfadiazina (SDZ)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Manuella Virginia Salgueiro Gondim

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa (Orientador)
Universidade Federal Rural do Pernambuco

Prof. Dr. Edevaldo Miguel Alves (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ebenézer de França Santos (Examinador Externo)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

Dedico esse trabalho às minhas ancestrais, à todas as mulheres pretas, assim como minha mãe, que me permitiram chegar até aqui. “Quando uma mulher preta se movimenta, toda a estrutura da sociedade se movimenta com ela.” – Angela Davis

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os funcionários da Universidade e aos professores que se dedicaram ao máximo para contribuir positivamente na vida acadêmica dos alunos da Universidade.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa, por toda paciência, apoio e sua forma impecável de repassar seu conhecimento.

Agradeço a minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Manuella Virginia Salgueiro Gondim por todas as orientações importantíssimas no laboratório.

Agradeço aos colegas de mestrado e de laboratório, pelas importantes colaborações; Obrigada a minha família e amigos por todo o apoio em minha vida acadêmica.

Agradeço ao meu companheiro Wilis Neiva Pires por todo o apoio enquanto eu pensava que não seria capaz de concluir essa etapa da minha vida.

Agradeço a Universidade Federal Rural de Pernambuco pela oportunidade.

Agradeço ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco pela disponibilização dos laboratórios.

Aos componentes da banca examinadora pelas colaborações imprescindíveis para a qualidade final da dissertação.

A FACEPE pela concessão de bolsa de estudo.

Agradeço a todos!

MOITINHO, E. B. Desempenho de material adsorvente alternativo no processo de retenção dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Sulfadiazina (SDZ), 2023. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife-PE.

RESUMO

Com o avanço tecnológico e consequente aumento da exploração dos recursos naturais, o meio ambiente tem enfrentado alterações adversas significativas. Nesse contexto, a descarga de efluentes, sem o devido tratamento, torna-se um dos problemas ambientais de maior urgência na atualidade. Dentre as diversas substâncias prejudiciais, os fármacos, mesmo em baixas concentrações, podem contaminar os ecossistemas aquáticos, portanto, é crucial desenvolver tecnologias eficazes que impeçam a disposição de fármacos no meio ambiente, evitando sua contaminação, pois o lançamento de antibióticos pode levar ao surgimento de superbactérias. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é investigar a capacidade de adsorção do cabelo humano para remoção de fármacos em solução com vistas a minimizar os impactos desses compostos sobre o meio ambiente. As etapas de preparação das amostras de cabelo humano consistiram em: separação, lavagem, secagem, moagem, peneiração e maceração. Os ensaios de retenção envolveram estudos cinéticos e as isotermas de adsorção. O ensaio para o estudo da cinética de adsorção dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Sulfadiazina (SDZ) pelo cabelo humano foi realizado, para cada intervalo, em 3 frascos de vidros fechados contendo 0,100 g de amostra para 10 mL de solução dos fármacos com concentração 10^{-4} M, como também, foi utilizado 1 frasco contendo apenas a solução dos fármacos (o branco analítico). Para a obtenção de informações sobre a funcionabilidade em relação a remoção dos poluentes e sobre capacidade de sorção do SMZ e SDZ por cabelo humano, foi analisada a Isoterma de Adsorção no tempo de equilíbrio químico obtido nos ensaios cinéticos. Os resultados indicaram que cabelo humano se revela um adsorvente competente para os antibióticos SDZ e SMX. A eficiência na remoção desses poluentes foi considerada satisfatória, visto que, o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico para ambos poluentes foi de 24 horas. Além disso, ao investigar a cinética de sorção, confirmou-se que o modelo cinético de segunda ordem é o mais adequado para representar esse processo para ambos poluentes. Através do estudo das isotermas de adsorção, para ambos os poluentes, constatou-se que o modelo de Freundlich emergiu como o que melhor se adequa na sorção. Dessa maneira, esse estudo contribui para o entendimento e a busca por soluções eficazes no tratamento de efluentes contendo fármacos, utilizando o cabelo como um potencial adsorvente, visando a mínima contaminação ambiental por essas substâncias.

Palavras-Chave: poluição por fármacos, contaminação, adsorção.

MOITINHO, E. B. **Performance of an alternative adsorbent material in the retention process of the antibiotics Sulfamethoxazole (SMX) and Sulfadiazine (SDZ)**, 2023. Master's Dissertation in Environmental Engineering – Federal Rural University of Pernambuco, Recife-PE.

ABSTRACT

With technological advancement and the consequent increase in the exploitation of natural resources, the environment has faced significant adverse changes. In this context, the discharge of effluents, without proper treatment, becomes one of the most urgent environmental problems today. Among the various pharmaceutical substances, drugs, even in low concentrations, can contaminate aquatic ecosystems, therefore, it is crucial to develop effective technologies that prevent the disposal of drugs in the environment, avoiding their contamination, as the release of antibiotics can lead to the appearance of superbugs. In view of the above, the objective of this work is to investigate the adsorption capacity of human hair for removing drugs from solution with a view to minimizing the impacts of these compounds on the environment. The human hair sample preparation steps consisted of: separation, washing, drying, grinding, sieving and maceration. The retention tests involved kinetic studies and adsorption isotherms. The test to study the adsorption kinetics of the antibiotics Sulfamethoxazole (SMX) and Sulfadiazine (SDZ) by human hair was carried out, for each interval, in 3 closed glass bottles containing 0.100 g of sample for 10 mL of drug solution with concentration 10^{-4} M, as well as 1 bottle containing only the drug solution (the analytical blank) was used. To obtain information about the functionality in relation to the removal of pollutants and the sorption capacity of SMZ and SDZ by human hair, the Adsorption Isotherm was analyzed in the chemical equilibrium time obtained in the kinetic tests. The results indicated that human hair is a competent adsorbent for the antibiotics SDZ and SMX. The efficiency in removing these pollutants was considered satisfactory, since the time required to reach chemical equilibrium for both pollutants was 24 hours. Furthermore, when investigating the sorption kinetics, it was confirmed that the second-order kinetic model is the most appropriate to represent this process for both pollutants. Through the study of adsorption isotherms, for both impurities, it was found that the Freundlich model emerged as the best suited for adsorption. In this way, this study contributes to the understanding and search for effective solutions in the treatment of effluents containing medicines, using hair as a potential adsorbent, involving minimal environmental contamination by these substances.

Keywords: drug pollution, contamination, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Quantidade de ETEs nas cinco macrorregiões do Brasil.	19
Figura 2: Formas das curvas das Isotermas de Adsorção	23
Figura 3: Estruturas que compõem o fio de cabelo humano.	30
Figura 4: Estrutura química da Sulfadiazina ($C_{10}H_{10}N_4O_2S$)	32
Figura 5: Estrutura química do Sulfametoxazol ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$).....	33
Figura 6: Fluxograma com as etapas de preparo das amostras	36
Figura 7: Processamento das amostras, (A) cabelos coletados inferiores a 10 cm e (B) armazenamento após a secagem	37
Figura 8: Amostras sendo moídas no moinho de rotor de velocidade variável Pulverisette 14.....	38
Figura 9: Processo de Maceração e Peneiração do cabelo humano: (A) e (B) maceração em um cadinho de porcelana; (C) e (D) peneiração das amostras.....	38
Figura 10: (A) Cabelo in natura e (B) após a maceração (aspecto floculado).....	39
Figura 11: Processo de filtragem das amostras com seringa e armazenagem.....	41
Figura 12: Imagens de MEV de uma amostra de cabelo em seu estado natural. (A) Aumento de 225 vezes, (B) com aumento de 4.800 vezes.	43
Figura 13: Imagens de MEV de amostras de cabelo após o processamento. (A) Aumento de 890 vezes, (B) aumento de 2.100 vezes.....	44

LISTA DE FÓRMULAS

Equação 1: Equação de Freundlich	24
Equação 2: Modelo de Freundlich sob forma linearizada.....	24
Equação 3: Equação de Langmuir	25
Equação 4: Equação Linearizada de Langmuir.....	25
Equação 5: Parâmetro de equilíbrio R_L	26
Equação 6: Equação de pseudo-primeira ordem	27
Equação 7: Equação de pseudo-segunda ordem	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fator de equilíbrio (R_L) correspondente ao tipo de forma da isoterma de adsorção de Langmuir.....	26
Tabela 2: Resumo das principais fontes de poluição que afetam a resistência antimicrobiana no meio ambiente.....	34
Tabela 3: Valores de Capacidade de adsorção, taxa de adsorção e coeficiente de determinação do SDZ para a cinética de segunda ordem.	46
Tabela 4: Valores das capacidades de sorção do SMX em equilíbrio (S_{e1}) e (S_{e2}), das taxas de sorção (k_1) e (k_2); e dos coeficientes de determinação (R^2) do SMX.	48
Tabela 5: Parâmetros de adsorção de Freundlich, Langmuir e isoterma linear para o SDZ.....	53
Tabela 6: Parâmetros de adsorção de Freundlich, Langmuir e isoterma linear para o SMX.	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Cinética de adsorção do antibiótico Sulfadiazina (SDZ) pelo cabelo humano com variação de tempo, a temperatura ambiente.	45
Gráfico 2: Cinética de adsorção para a sulfadiazina em cabelo humano. Ajuste ao modelo de segunda ordem.....	46
Gráfico 3: Cinética de adsorção do antibiótico Sulfametoxazol pelo cabelo humano.	47
Gráfico 4: Cinética de adsorção para o Sulfametoxazol (SMX) em cabelo humano. Ajuste Segunda Ordem.	48
Gráfico 5: Isotermas de adsorção do SDZ segundo o modelo linear para o cabelo humano.	50
Gráfico 6: Isoterma de adsorção da SDZ segundo o modelo de Freundlich.	51
Gráfico 7: Isoterma de Adsorção da SDZ segundo o modelo de Langmuir.	52
Gráfico 8: Isoterma de adsorção para o SMX em cabelo humano segundo o modelo linear.	53
Gráfico 9: Isotermas de adsorção do SMX em cabelo humano segundo modelo de Freundlich.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BRP	Barreiras Reativas Permeáveis
CA	Carvão ativado
DEN	Departamento de Energia Nuclear
DNA	Ácido desoxirribonucleico
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
HPLC	High-performance Liquid Chromatography
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
NBR	Normas Brasileiras
MVE	Microscopia de Varredura Eletrônica
pH	Potencial Hidrogeniônico
RNA	Ácido ribonucleico
SDZ	Sulfadiazina
SMX	Sulfametoxazol
USEPA	United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	GERAL.....	17
2.2.	ESPECÍFICOS.....	17
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1.	ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES (ETE).....	18
3.2.	SORÇÃO	20
3.2.1.	Remoção de Poluentes do Meio Ambiente	21
3.2.2.	Fatores que influenciam a adsorção	22
3.2.3.	Isotermas de Adsorção	22
3.2.3.1.	<i>Isoterma de Freundlich</i>	24
3.2.3.2.	<i>Isoterma de Langmuir</i>	25
3.2.4.	Cinética de Adsorção	26
3.3.	MEIO ADSORVENTES	28
3.3.1.	Carvão Ativado	28
3.3.2.	Adsorventes alternativos (cabelo humano)	28
3.3.3.	Estrutura do Cabelo	30
3.4.	FÁRMACOS	31
3.4.1.	Antibióticos	31
3.4.1.1.	A sulfadiazina (SDZ)	32
3.4.1.2.	O Sulfametoxazol (SMX)	32
3.4.2.	Poluição por antibióticos	33
4.	MATERIAL E MÉTODOS	36
4.1.	PREPARO DAS AMOSTRAS	36
4.2.	ASPECTOS GERAIS DAS AMOSTRAS	39

4.3.	CARACATERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	39
4.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.4.	ENSAIOS DE RETENÇÃO	40
4.4.1.	Cinética de Adsorção	40
4.4.2.	Isotermas de Adsorção	41
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	43
5.1.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
5.2.	ENSAIOS DE RETENÇÃO	44
5.2.2.	Cinética de adsorção	44
5.2.3.	Isoterma de adsorção	49
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	56
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

Desde os avanços tecnológicos e conseqüente aumento da exploração dos recursos naturais, o meio natural vem sofrendo alterações adversas significativas. Como resultado, manifesta-se um cenário de degradação ambiental, que vem promovendo um interesse da sociedade sobre a atenuação desses impactos.

Diante dessa problemática, o despejo de efluentes, sem o devido tratamento, torna-se um dos problemas ambientais de maior urgência na atualidade. A disposição irregular de efluentes provoca a perda de qualidade de vida da população, ao passo em que, produz reflexos negativos diretos na saúde, dentre outros problemas. Por isso, torna-se necessário buscar soluções que viabilizem o tratamento de águas contaminadas por substâncias nocivas à população.

Dentre as diversas substâncias nocivas, encontram-se os fármacos, que mesmo em baixas concentrações, podem contaminar o ambiente aquático. Os fármacos vêm sendo introduzidos no ambiente há décadas, dessa forma, é importante que cada vez mais sejam realizados estudos a respeito do seu comportamento e dos possíveis impactos ao meio ambiente e à saúde dos seres vivos. Vários pesquisadores distribuídos pelo mundo detectaram muitos desses medicamentos residuais em águas naturais e em efluentes das Estações de tratamento de Esgoto (ETEs). Além disso, os fármacos são substâncias pouco biodegradáveis e resistentes no ambiente, sendo, portanto, necessários estudos criteriosos dos efeitos desses contaminantes no meio natural, desenvolvendo métodos necessários para a sua identificação e quantificação, estabelecendo também métodos para o para o descarte seguro desses poluentes (Bila & Dezotti, 2003).

Portanto, é necessário desenvolver tecnologias eficazes que impeçam a disposição de fármacos no meio ambiente, evitando sua contaminação, pois o lançamento de antibióticos pode levar o surgimento de superbactérias. Uma alternativa é estabelecer processos de atenuação natural que usam adsorventes minerais e orgânicos como elementos que complementam os sistemas de tratamento tradicionais, formando uma etapa adicional que funcionam como Barreiras Reativas Permeáveis (BRP) (Powell *et al.*, 1998; Santonastaso *et al.*, 2016; Santonastaso *et al.*, 2018).

A BRP é uma técnica passiva bastante utilizada para remediação da poluição de águas subterrâneas, em razão de sua alta eficiência, baixos custos operacionais e de manutenção. A técnica consiste essencialmente de uma parede permeável de material reativo, instalada perpendicularmente ao fluxo da água subterrânea (Liu *et al.*, 2017). Ao encher BRPs com um material reativo, mais permeável do que os solos circundantes, é possível interceptar, degradar, imobilizar ou adsorver simultaneamente os contaminantes, enquanto a água flui naturalmente sob o gradiente hidráulico local (Santonastaso *et al.*, 2018).

A seleção do material reativo de enchimento leva em consideração os tipos e concentrações de contaminantes a serem removidos, as propriedades químicas do material, a disponibilidade local e custo, facilidade de manuseio, dentre outros fatores essenciais para assegurar o desempenho eficaz do sistema. Atualmente, o adsorvente mais comumente utilizado na adsorção de contaminantes é o carvão ativado. No entanto, o carvão ativado comercial disponível costuma ser muito caro e isso impede que ele seja amplamente aplicado em escala industrial. É um grande desafio, portanto, explorar materiais alternativos e pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de substituir os carvões ativados por outros adsorventes de baixo custo (Li *et al.*, 2019).

O uso de adsorventes naturais para a remoção de contaminantes tem chamado a atenção e é considerado uma das opções mais atraentes devido à sua eficácia, baixo custo, por ser ecologicamente correto, reutilizável e possuir alta capacidade de sorção. Vários biossorventes naturais têm sido usados como a casca de arroz, casca de coco, palha de cevada, bagaço de cana-de-açúcar, serragem, etc. O cabelo humano (50-100 μm de diâmetro) é um biossorvente natural, de característica hidrofóbica, que tem se mostrado eficiente na adsorção de compostos orgânicos (Ifelebuegu *et al.* 2015).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é investigar a capacidade de adsorção do cabelo humano para remoção de fármacos em solução com vistas a minimizar os impactos desses compostos sobre o meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Estudar o desempenho do cabelo humano como um material adsorvente natural no processo de retenção de antibióticos.

2.2. ESPECÍFICOS

- a) Realizar ensaios de isoterma de adsorção para avaliar o poder de sorção de fármacos por cabelo humano;
- b) Avaliar, em estudos cinéticos, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio químico fármacos-cabelo humano;
- c) Avaliar, em estudos de isotermas de adsorção, a capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de fármacos por cabelo humano.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES (ETE)

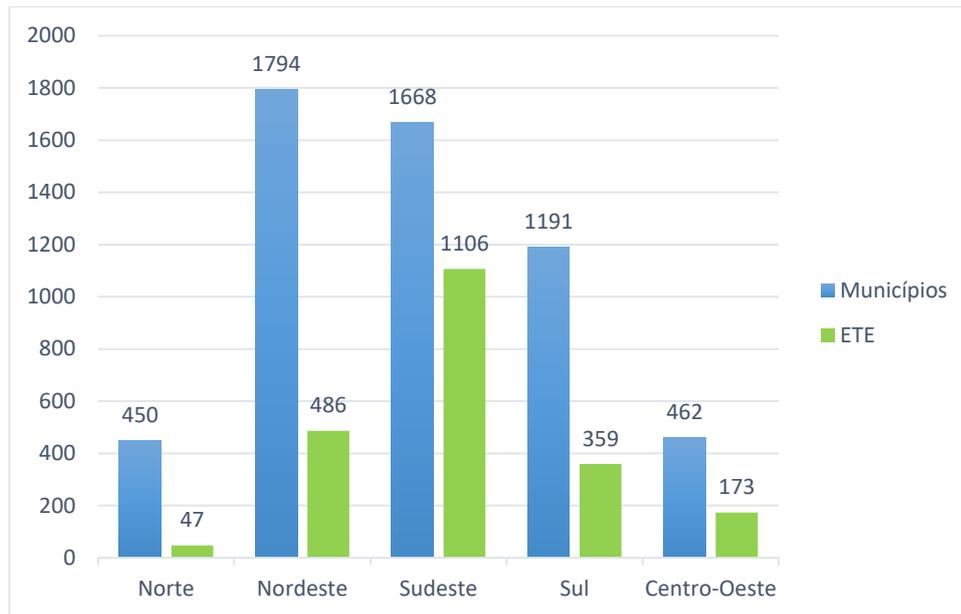
A poluição das águas configura preocupação em meio aos pesquisadores que são comprometidos com a qualidade da água para abastecimento público, já que é a substância mais importante para manutenção da vida. Além disso, esse produto é utilizado em inúmeros processos industriais, que acabam por produzir resíduos líquidos que necessitam de tratamento para que a autodepuração do sistema aquático seja restabelecida.

A Política Nacional do Meio Ambiente Lei n ° 6.938 de 31 de agosto de 1981, adota como conceito para poluição hídrica “qualquer alteração nas características físicas, químicas ou biológicas das águas que possa constituir prejuízo a saúde, segurança e ao bem estar da população e, ainda que possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais, recreativos e de geração de energia” (Brasil, 1981).

Desse modo, as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) são sistemas que recebem as águas servidas para que sejam tratadas para se adequar as características físico-químicas e biológicas da água *in natura*. A falta de tratamento dos efluentes afeta a qualidade de vida das pessoas, além de que contribui para a poluição dos ambientes aquáticos, nesse sentido, a universalização dos serviços de saneamento ainda é uma preocupação eminente para o todo o país.

Na última pesquisa Nacional de Saneamento Básico realizada pelo IBGE (2017), são expostos dados dos municípios brasileiros que possuem ETEs em que cerca de 39,7% dos municípios ainda não possuíam serviços de esgotamento sanitário e apenas 62,8% dos municípios recebiam algum tipo de tratamento dos efluentes gerados. A distribuição das estações de tratamento de efluentes existentes no país por região pode ser observado na Figura 1.

Figura 1: Quantidade de ETEs nas cinco macrorregiões do Brasil.



Fonte: IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2017.

O estudo apontou a reduzida abrangência de ETEs pelo país, como também a discrepância entre as regiões, visto que o saneamento básico é um direito garantido constitucionalmente pelas diretrizes da Lei nº 11.445/2007 (Brasil, 2007).

Durante o processo de tratamento de efluentes, o mais comum é que as ETEs utilizem processos biológicos, que são processos que priorizam a redução de poluentes orgânicos e, em alguns casos, a remoção de patogênicos. Sendo assim, a remoção de fármacos não é priorizada e em muitos casos acaba ocorrendo insuficientemente, como resultado disso, estes compostos acabam permanecendo nos efluentes mesmo após o tratamento (Li, S. *et al.*, 2019).

Tambosi *et al.* (2010) apresentaram diversos estudos que encontraram fármacos em efluentes de ETEs em diversos países, demonstrando que essas substâncias acabam não sendo completamente removidas em sistemas comuns de tratamentos. Desse modo, é de extrema urgência que ocorra a remoção efetiva de compostos farmacêuticos, antes que estes compostos sejam despejados no meio ambiente.

3.2. SORÇÃO

Sorção é um termo abrangente utilizado para definir os processos de adsorção, absorção e precipitação. Em termos gerais, a precipitação ocorre quando o sorvato deixa de ser solúvel, se depositando na forma sólida sobre a superfície do sorvente, a adsorção refere-se ao processo em que ocorre a concentração de um sorvato na superfície ou interface do sorvente. Ao passo em que no processo de absorção ocorre a penetração do sorvato (Perry, *et al.*, 1984).

É de extrema importância a utilização da tecnologia de sorção na remoção de poluentes do meio ambiente, pois esse processo permite a remoção de forma mais eficiente do que as formas convencionais de tratamento, pois possuem alto grau de purificação e eficácia em uma posterior recuperação de efluentes industriais. Para isso, é necessário o conhecimento das propriedades físico-químicas dos compostos, pois existem compostos persistentes no ambiente, como é o caso da sulfadiazina (Chowdhury, S., & Balasubramanian, R., 2014).

A sorção é considerada uma das mais importantes técnicas que é utilizada em diferentes fases da purificação e separação de soluções. Entretanto, deve ser feita uma análise rigorosa dos tipos de sólidos sorventes levando em consideração os tipos de contaminantes que devem ser removidos (Rodriguez, 2011). Na literatura tem surgido diferentes materiais alternativos como resíduos sólidos, biomassas, algas, dentre outras possibilidades, para serem utilizadas como sorventes nesse processo de sorção dos poluentes mais difíceis. Nesse sentido, a técnica é eficiente tanto para remoção de poluentes orgânicos quanto inorgânicos. Os compostos inorgânicos podem ser descritos como metais pesados, sulfato, cloro, nitrato e flúor. Enquanto que os componentes orgânicos são pesticidas, fenóis, dentre outros (Njoku *et al*, 2020).

Thiele-Bruhn *et al.* (2004) estudaram a sorção do ácido p-aminobenzóico e cinco antibióticos pertencentes ao grupo das sulfonamidas em solos fertilizados e não fertilizados. Os autores puderam constatar que a adsorção foi influenciada do pH. Além disso, a adsorção aumentou devido a fatores como: aromaticidade e a eletronegatividade dos grupos funcionais associados a sulfonil-fenilamina. Dessa maneira, são necessários estudos das variáveis que podem influenciar a sorção.

3.2.1. Remoção de Poluentes do Meio Ambiente

Em condições de equilíbrio químico, a remoção de poluentes em solução ocorre principalmente utilizando-se o processo de adsorção. O fenômeno de adsorção ocorre de maneira que, quando em contato, as moléculas presentes em um líquido são atraídas pelas moléculas presentes na superfície de um sólido, através das forças de interação molecular, como a força de Van der Waals ou pontes de hidrogênio (Rodriguez, 2011). Dessa forma, como as moléculas concentram-se na interface do sólido, quanto maior for essa superfície de contato, maior será a sua capacidade adsorviva (Pietrobelli, 2007).

Como a adsorção refere-se ao processo de separação em que os elementos de uma solução são deslocados para a superfície de um sólido adsorvente, esta pode ser utilizada para o tratamento de resíduos industriais, a remoção de corantes provenientes das águas residuais das indústrias têxteis, como também a remoção de poluentes gasosos, dentre outros (Filho, 2012).

A adsorção pode ser dividida principalmente em (RUTHVEN, 1984):

- A adsorção física (fisissorção): É causada sobretudo pelas forças de van der Waals entre as moléculas do adsorbato e os átomos que integram a superfície do adsorvente. Assim, o processo ocorre quando as moléculas do soluto são atraídas para a superfície do adsorvente, isso devido à escassez de cargas. Não ocorre transferências de elétrons, possui baixo calor de adsorção e ocorre de forma rápida e reversível.

- Adsorção química (quimissorção): Nesse processo, ocorre o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons. Possui alto calor de adsorção, ocorre de maneira que seja possível em uma ampla faixa de temperatura e é irreversível.

Para o conhecimento da capacidade adsorviva é necessário admitir o equilíbrio de fase, que é encontrado através da relação da concentração do soluto em sua fase sólida com o soluto na fase líquida. Tal efeito é denominado isoterma de adsorção, através do qual, é possível identificar características, como por exemplo, o calor de adsorção, volume de poros e a área da superfície adsorvente (Ho, Y.S. 2018).

3.2.2. Fatores que influenciam a adsorção

Diversos fatores podem influenciar diretamente o processo de adsorção. Ruthven (1984) cita alguns desses fatores:

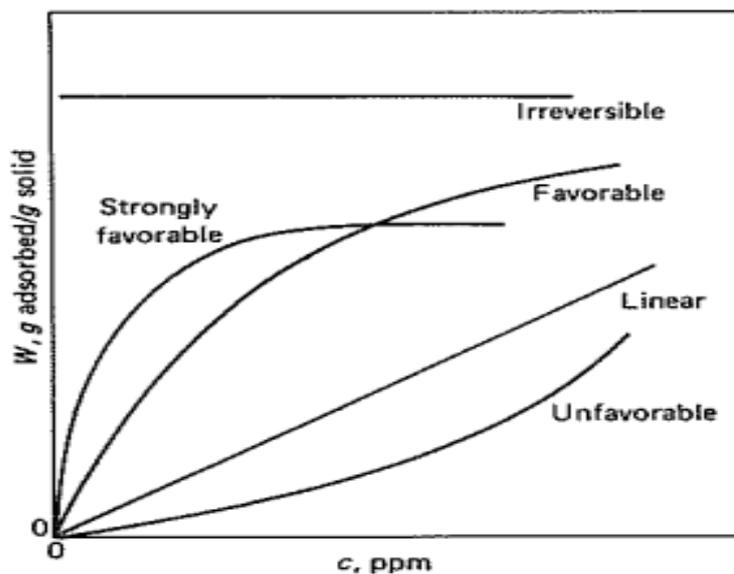
- A área superficial: a área superficial de adsorvente é um parâmetro de grande importância no processo de adsorção.
- A natureza do adsorvente e do adsorbato: nesse caso, é importante o conhecimento das características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato para o conhecimento da capacidade do sistema de realizar a adsorção.
- Temperatura: no sistema geralmente ocorre processos exotérmicos, ou seja, com liberação de calor. Dessa forma, à medida que ocorre o aumento da temperatura, a capacidade de adsorção diminui.
- pH do meio: o pH da solução pode influenciar o nível de adsorção do soluto, já que esta ocorre devido as forças intermoleculares, sendo assim a adsorção ocorre mais facilmente devido a existência de íons na solução.

3.2.3. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são relações matemáticas que descrevem a quantidade de soluto que é retida por um adsorvente em equilíbrio com determinada concentração de uma substância na fase gasosa ou líquida. As isotermas são utilizadas para avaliar a capacidade dos adsorventes em reter uma substância específica. Elas fornecem informações sobre a quantidade de soluto que será adsorvido durante esse processo, bem como a sua viabilidade econômica (Senthilkumaar *et. al.*, 2006).

As isotermas podem ser classificadas de acordo com as formas de suas curvas que demonstram a relação entre a quantidade de soluto retido no adsorvente (mg. g^{-1}) pela concentração de adsorbato em equilíbrio (mg. L^{-1}). Na Figura 2 estão ilustradas as formas mais comuns das isotermas de adsorção.

Figura 2: Formas das curvas das Isotermas de Adsorção



Fonte: McCabe *et al.* (2011).

Por meio da Figura 2 é possível observar que as isotermas côncavas são favoráveis, isso devido as quantidades significativas que são adsorvidas com baixas concentrações de adsorvato. As isotermas convexas são desfavoráveis, pois não possuem capacidade relevante de remoção em baixas concentrações. As isotermas lineares que saem da origem indicam que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração do fluido. Por fim, a isoterma horizontal superior refere-se a um processo irreversível (McCabe *et al.* 2011).

As isotermas são ferramentas de grande importância para a escolha dos adsorventes mais adequados para diversas aplicações, como o tratamento de efluentes e a purificação da água. Elas são essenciais para compreender como a adsorção é influenciada pelas condições e pela natureza do sistema.

Existem dois modelos de isotermas de adsorção que são amplamente utilizados para ajuste dos resultados que são representadas por equações simples e propostos por Freundlich e Langmuir.

3.2.3.1. *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich é um modelo matemático desenvolvido empiricamente que estabelece a relação entre a quantidade do material sorvido por unidade de adsorvente e a concentração desse material presente na solução. Esse modelo considera o sólido com heterogeneidade na sua superfície e não prevê sua saturação (Suzuki, 1990).

A equação não linear de Freundlich é descrita pela Equação 1:

$$S = K_f \cdot (C_{eq})^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Em que:

S = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg. g⁻¹)

K_f = constante de Freundlich

C_{eq} = concentração de soluto em equilíbrio na solução

n: coeficiente de afinidade

A forma linearizada da Equação de Freundlich é descrita da seguinte maneira (Equação 2):

$$\ln(S) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) \quad (2)$$

Em que:

O expoente $\frac{1}{n}$ serve como indicador se a isoterma é favorável ou desfavorável.

Os valores do Logaritmo natural (ln) entre 0 e 1 representam condições de sorção favoráveis, assim quanto mais próximo de 1 forem os resultados, mais favorável é o processo de adsorção. Quando n admite um valor negativo, isso indica que o solvente tem mais afinidade com o adsorvente ao invés do adsorbato (Suzuki, 1990).

3.2.3.2. *Isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir é um modelo matemático isotérmico que demonstra a adsorção de solutos adsorvidos na superfície de sólidos. Para esse modelo, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são consideradas desprezíveis e considera-se que as moléculas do soluto e do solvente constituem na mesma área durante o processo de adsorção. Assim, a isoterma de Langmuir é baseada na hipótese de que está limitada a uma única camada de moléculas do soluto em contato com a superfície dos sólidos adsorventes (Kumar *et al.*, 2005).

A equação de Langmuir é descrita pela equação 3:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Em que:

q_e = Quantidade sorvida no equilíbrio (mg. g⁻¹)

q_m = Constante de capacidade máxima de sorção, expressa em mg. g⁻¹

K_L = Constante de Langmuir (L. mg⁻¹)

C_e = Concentração do soluto em equilíbrio (mg. L⁻¹)

Os parâmetros de adsorção Q_m e K_L podem ser obtidos a partir da forma linearizada descrita na Equação 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (4)$$

Devido algumas restrições da Equação de Langmuir, principalmente devido a heterogeneidade da superfície, pode ser utilizado o parâmetro de equilíbrio R_L permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou não. Esse parâmetro pode ser calculado pela equação 5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_m} \quad (5)$$

Na Tabela 1 está exposto a relação entre o valor R_L e a possibilidade de adsorção.

Tabela 1: Fator de equilíbrio (R_L) correspondente ao tipo de forma da isoterma de adsorção de Langmuir.

Fator de Separação (R_L)	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.2.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade em que o processo de remoção do adsorbato ocorre. Os estudos cinéticos são importantes, pois através da cinética de adsorção é obtido a eficiência da adsorção.

Um processo cinético de adsorção depende da velocidade relativa descrita nos seguintes passos (Rudzinski e Plazinski, 2007):

- Transporte no seio da solução: Refere-se ao movimento do material que deve ser adsorvido através do seio do líquido para a faixa limite que permanece ao redor da porção sólida do adsorvente
- Transporte por difusão ao redor do adsorvente (difusão externa): Corresponde ao transporte do adsorbato por difusão da molécula até a entrada nos poros do adsorvente
- Transporte por difusão nos poros do adsorvente (difusão interna): Refere-se ao transporte do adsorbato por intermédio dos poros da partícula por difusão molecular através da solução presente no interior dos poros, nas extensões da superfície do adsorvente.
- Adsorção: Ocorre na superfície sólida, onde o adsorbato se liga a um sítio do adsorvente.

Os dados cinéticos podem ser obtidos usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.

A forma linearizada da equação de pseudo-primeira ordem está exposta na equação 6:

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10}(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (6)$$

Em que:

q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg. g⁻¹)

q_t = Capacidade de adsorção do sistema em um tempo qualquer (mg. g⁻¹)

K_1 = Constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

t = tempo (min)

A constante K_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico log ($q_e - q$) versus o tempo t (minutos).

A forma linearizada da equação de pseudo-segunda ordem está exposta na equação 7:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Onde:

K_2 = Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min.g.mg⁻¹)

q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg. g⁻¹)

q_t = Capacidade de adsorção do sistema em um tempo qualquer (mg. g⁻¹)

t = tempo (min)

3.3. MEIO ADSORVENTES

3.3.1. Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é composto basicamente de carbono e por porções menores de heteroátomos como hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio ligados ao carbono. Esse material passa pelo processo de aumento da sua porosidade. Dessa forma, é um dos materiais mais utilizados no processo de sorção para o tratamento de efluentes líquidos e gasosos, ao passo em que possui uma elevada área superficial e alta porosidade (Zanella, 2012).

Os CAs podem ser produzidos a partir de diferentes insumos como madeira, petróleo, polímeros, sementes, pneus e até ossos de animais. Ruthven (1984) enuncia que as moléculas do carvão ativado normalmente são polares, dessa forma, possuem característica hidrofóbicas.

O Carvão ativado é comumente utilizado no tratamento de água, já que as impurezas ficam retidas em seus poros através de forças físicas. Assim, esses produtos agem como adsorvente na retenção dos poluentes (Letterman, 1999). Entretanto, desde a antiguidade (por volta de 1550 a. C.) o CA é utilizado pelos egípcios em processos de purificação de água. É um produto com alta capacidade adsortiva, pois podem ser removidos diversos poluentes, como íons metálicos, contaminantes orgânicos, corantes, fármacos e toxinas (Masschelein, 1992).

O elevado custo do carvão ativado comercial é uma barreira que impossibilita que esse material seja largamente utilizado. Dessa forma, torna-se imprescindível as constantes pesquisas sobre adsorventes alternativos de baixo custo e ecologicamente corretos, assim como é o caso do cabelo humano. Esse material costuma ser encontrado com facilidade, possibilitando o reaproveitamento, além de possuírem capacidade de adsorção satisfatória.

3.3.2. Adsorventes alternativos (cabelo humano)

O cabelo humano representa uma quantidade bastante significativa dos resíduos gerados pelos salões de beleza que possui poucas alternativas para a sua

reutilização. Dentre as possibilidades para aproveitamento desse resíduo, há a confecção de perucas e apliques, no entanto, para fios menores que 15 cm e dispersos não ocorre o reaproveitamento da mesma forma.

O cabelo é composto basicamente de proteína, sendo a queratina a que apresenta maior quantidade, que é composta de aminoácidos, e estes, de elementos químicos: 51% de carbono, 21% de oxigênio, 6% de hidrogênio, 17% nitrogênio e 5% de enxofre (Halal, 2011).

Um dos primeiros estudos sobre a capacidade de adsorção do cabelo foi realizado em 1996 e tinha como objetivo estudar a adsorção de elementos como Na, K, Cl, Br. O procedimento adotado nesse estudo consistia em colocar amostras de cabelo em uma solução contendo uma certa quantidade de um elemento e um radiofármaco, após a remoção da amostra da solução, percebeu-se que a radioatividade que permaneceu foi uma medida da quantidade de elemento adsorvido. Como resultado, a maior parte dos elementos estudados foram adsorvidos (Bate, 1966)

Diefenbach *et al.* (2019) visaram a utilização do cabelo humano como adsorvente alternativo, de forma natural e calcinado para o tratamento de efluentes industriais com o poluente azul de metileno. Nesse estudo são utilizados os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich para o cabelo natural e também para o calcinado. O cabelo humano foi caracterizado através da microscopia óptica e espectroscopia no Infravermelho com Transformada em Fourier (FTIR). Portanto, os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que, a adsorção através do cabelo humano teve eficiência de 42,24% do adsorbato, como também, houve um aumento de 2% para o cabelo calcinado. Portanto, os autores confirmaram as vantagens da utilização desse produto com baixos custos, o que é uma vantagem em relação aos outros adsorventes comerciais.

Em um estudo conduzido por Paz *et al.* (2019), a adsorção do corante Rodamina B utilizando o cabelo humano foi investigada, com resultados satisfatórios. Foi observada uma redução de 40,45% desse poluente, com bons ajustes dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir.

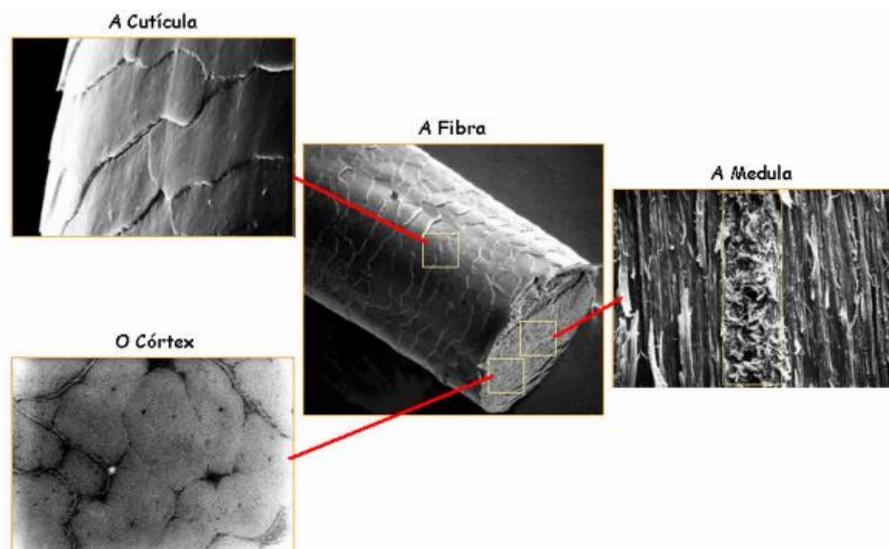
3.3.3. Estrutura do Cabelo

De acordo com Halal (2011) a estrutura capilar é composta por três camadas principais:

- Medula: É localizado na parte mais interna do fio de cabelo sendo geralmente presente nos fios mais grossos. Normalmente a medula é descontínua ou ausente, e quando presente corresponde a uma pequena porção da massa total do cabelo;
- Córtex: é a camada intermediária que ocupa a maior parte da largura do fio de cabelo, compõe aproximadamente até 90% do total da sua massa total. O córtex é feito de cadeias polipeptídicas e é responsável pelas propriedades que definem o cabelo humano: cor, elasticidade, forma e quantidade de água nos fios;
- Cutícula: Camada externa que recobre o córtex e age como barreira de proteção que impede a penetração de produtos químicos no interior da fibra capilar.

Na Figura 3 está ilustrado as diferentes estruturas que compõem um fio de cabelo humano através de imagens de microscopia eletrônica de varredura

Figura 3: Estruturas que compõem o fio de cabelo humano.



Fonte: Torres (2005).

3.4. FÁRMACOS

3.4.1. Antibióticos

Antibióticos representam a maior categoria de fármacos que são utilizados no tratamento de doenças infecciosas que foram descobertos no século XX, mais precisamente na década de 1928, causando grande revolução na medicina.

Esses medicamentos agem contra infecções bacterianas de duas maneiras: na inibição do crescimento ou eliminação da população bacteriana. Dessa maneira, para que os antibióticos possuam eficácia no tratamento das doenças, é de extrema importância que a sua concentração seja suficiente, para o seu uso adequado (Pankey & Sabath, 2004).

De acordo com Guimarães *et al.* (2010) Os antibióticos podem ser categorizados pelas suas origens:

- Antibióticos naturais: são produzidos através de organismos vivos;
- Antibióticos semissintéticos: são obtidos de forma natural por organismos vivos, mas são submetidos a processos laboratoriais;
- Antibióticos sintéticos: são produzidos exclusivamente em laboratórios.

Assim como são caracterizados quanto a suas ações sobre as bactérias (bacteriostáticos ou bactericidas) e também pelos seus mecanismos farmacodinâmicos: Inibição da síntese de parede celular, da síntese proteica, inibição da síntese de ácidos nucleicos, desorganização da membrana celular e interferência no metabolismo celular (Guimarães *et al.* 2010).

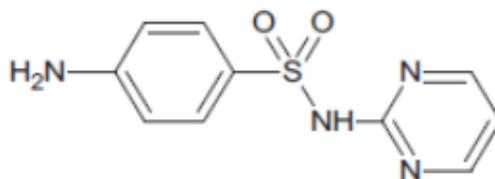
Devido os diversos usos dos antibióticos, muitas vezes esse tipo de medicamento não é totalmente metabolizado no organismo animal, portanto, esses resíduos têm sido detectados em águas superficiais e subterrâneas. Além disso, é de extrema importância que haja a devida remoção de antibióticos de sistemas de tratamento de efluentes, pois a não remoção viabiliza o desenvolvimento da resistência bacteriana (Pereira *et al.*, 2012).

3.4.1.1. A sulfadiazina (SDZ)

A Sulfadiazina (SDZ) é um antibiótico sintético pertencente ao grupo sulfanamidas, que possuem atividade antimicrobiana, comumente utilizada em tratamentos de doenças infecciosas causadas por microrganismos (Sarmah, *et al.*, 2006).

A SDZ é um composto que possui característica hidrófila, ou seja, apresenta alta dispersão no ambiente, os seus resíduos não são facilmente extraídos do solo, ou completamente removidas nas convencionais ETEs (Rosendahl *et al.*, 2011). Caracteriza-se como praticamente insolúvel em água, mas é solúvel em etanol. Possui fórmula molecular $C_{10}H_{10}N_4O_2S$. Na Figura 4 está representada a estrutura química da SDZ.

Figura 4: Estrutura química da Sulfadiazina ($C_{10}H_{10}N_4O_2S$)



Fonte: Costa, 2019.

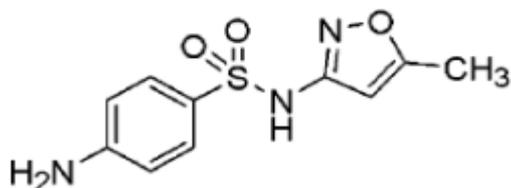
A Sulfadiazina age inibindo a síntese de ácido fólico nas bactérias. O ácido fólico desempenha um papel fundamental na produção de DNA, RNA e proteínas, os quais são importantes para o crescimento e reprodução das células bacterianas. Dessa forma, ao inibir essa síntese, a SDZ impede o crescimento e a multiplicação das bactérias, ajudando a controlar a infecção (Rosendahl *et al.*, 2011).

3.4.1.2. O Sulfametoxazol (SMX)

O Sulfametoxazol (SMX) é um antibiótico sintético pertencente ao grupo das sulfonamidas e muito consumido em todo o mundo. É denominado pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) como 4-amino-N-(5-metil-3-

isoxazolil) benzenossulfonamida e possui fórmula molecular $C_{10}H_{11}N_3O_3S$. Na Figura 5 está representada a estrutura química do SMX.

Figura 5: Estrutura química do Sulfametoxazol ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$)



Fonte: Dantas et al., 2008.

O SMX é frequentemente utilizado em combinação com a trimetoprima, um antibiótico do grupo das pirimidinas, chamado de Cotrimoxazol, indicado no tratamento de infecções bacterianas, fúngicas e por protozoários. Entretanto, o uso desse fármaco passou a ser bastante restrito em diversos países, devido a preocupações referentes ao surgimento de superbactérias (Ferreira, 2017).

3.4.2. Poluição por antibióticos

O uso de antibióticos começou a se intensificar a partir do século XX, devido ao desenvolvimento da indústria química e farmacêutica, ao passo em que ocorreu o surgimento de novos medicamentos e produtos fitossanitários devido ao crescimento do setor agroindustrial. Como resultado disso, a ocorrência desses poluentes nos solos e recursos hídricos tem sido constatada.

Diferentes tipos de fármacos vêm sendo encontrados em águas superficiais, não só devido ao descarte da indústria farmacêutica, como também pelo uso desenfreado desses compostos pela pecuária, para a melhora na taxa de produtividade e crescimento dos animais. Assim, grandes quantidades de antibióticos são excretadas por humanos e animais em sistemas de esgotamento sanitário, tendo como consequência a poluição ambiental, bem como o aumento da possibilidade de desenvolvimento de bactérias resistentes. Além de que, ocorre o aumento dos riscos ecológicos para o ambiente aquático (Batista, 2012).

Depois de ingeridos, os fármacos sofrem algumas mudanças em sua composição proveniente das reações bioquímicas do organismo. O produto resultante dessas reações, quando lançado no ambiente, pode comprometer a existência de

outros organismos vivos. Ao passo que, esses produtos costumam ser pouco biodegradáveis e muito persistentes.

O contínuo lançamento desses compostos no ambiente acaba tendo efeitos ecológicos imprevisíveis, visto que, esses poluentes interagem de diversas maneiras na natureza. Além de que estes compostos acabam não sendo devidamente monitorados no ambiente. O que causa efeitos adversos significantes no meio ambiente (Li, 2014).

Estudos sobre as consequências causadas pelo lançamento de antibióticos ao meio natural têm sido desenvolvidos por diversos pesquisadores em todo o mundo. Em suma, o lançamento de antibióticos no meio natural pode resultar no surgimento de bactérias resistentes, em desequilíbrio ecológico, como também são gerados impactos negativos na vida aquática.

As superbactérias são organismos vivos que adquiriram resistência aos antibióticos, principalmente devido ao uso inadequado desses medicamentos, sem critérios de dosagem, duração ou prescrição correta. Isso resulta em uma aceleração dos mecanismos de defesa das bactérias, levando a perda de eficácia dos medicamentos.

Na Tabela 2 estão expostas as principais fontes de poluição que afetam a resistência antimicrobiana no relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA).

Tabela 2: Resumo das principais fontes de poluição que afetam a resistência antimicrobiana no meio ambiente.

Principais fontes	Tipo e natureza de possíveis liberações ambientais
Saneamento, Tratamento de efluentes precários	<ul style="list-style-type: none">• Uso evitável de antimicrobianos devido à carga de doenças causadas por falta de condições adequadas de saneamento;• Falta de saneamento, mau funcionamento de saneamento ou sistemas fragmentados (latrinas mal contidas, fossas sépticas e esgotos) que contamina fontes de água e espalha resistência antimicrobiana;• Efluentes de fossas sépticas e estações de tratamento de esgoto;• Lamas fecais e biossólidos de águas residuais;• Liberações de medicamentos não utilizados descartados em banheiros, lixeiras ou depósitos de lixo;• Lixiviação de depósitos de lixo a céu aberto;• Escoamento urbano.
Efluentes e resíduos de indústria farmacêutica	<ul style="list-style-type: none">• Altas concentrações de antimicrobianos em efluentes não tratados;

- Resíduos sólidos contaminados por antimicrobianos residuais descartados de produtos farmacêuticos;
 - Micróbios resistentes a tratamentos de efluentes;
- Efluente e resíduos de centro de saúde**
- Bactérias resistentes e resíduos antimicrobianos (particularmente compostos antimicrobianos de último recurso) em águas residuais/ efluentes hospitalares;
 - Produtos antimicrobianos e resíduos hospitalares.
- Uso de antimicrobianos e estrume em produção agrícola**
- Fungicidas, herbicidas, metais pesados e antibióticos utilizados na produção de alimentos, rações e matérias primas;
 - Estrume não tratado e águas residuais que podem conter resíduos farmacêuticos, genes antimicrobianos de resistência e micróbios resistentes aplicados intencionalmente ao solo e às culturas;
 - Descarte inadequado de antimicrobianos não utilizados (Por exemplo, fungicidas).
- Liberações da produção animal**
- Estrume e efluentes da produção de animais aquáticos e terrestres que podem conter resíduos farmacêuticos, genes antimicrobianos de resistência e micróbios resistentes.
 - Aplicação de antibióticos e parasiticidas na aquicultura que vão diretamente para o ambiente.
 - Descarte inadequado de medicamentos não utilizados.

Fonte: Relatório do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), (2022).

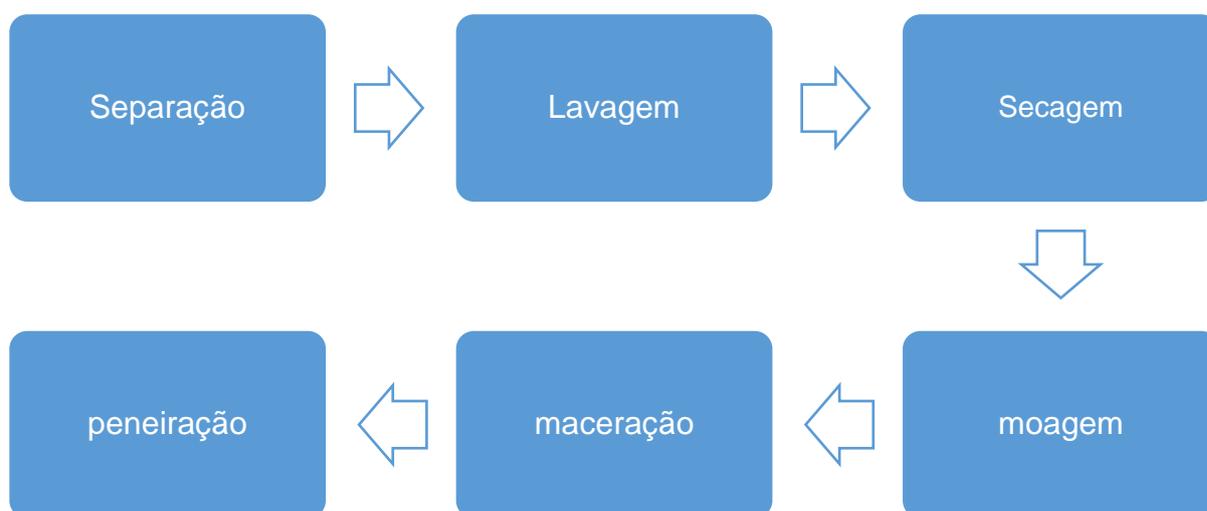
A contaminação resultante do uso veterinário, costuma ser mais acentuada, devido ao lançamento ocorrer diretamente no solo sem o tratamento prévio e adequado, pois os antibióticos permanecem presentes na excreção dos animais (Zapparoli; Camara; Beck, 2011). Dessa forma, de extrema importância que ocorra o combate à poluição causada pelo lançamento de fármacos no ambiente através de efluentes industriais e de serviços médicos, efluentes domésticos e da medicina veterinária, pois se não, torna-se inviável a redução do surgimento e disseminação da resistência antimicrobiana.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. PREPARO DAS AMOSTRAS

Os procedimentos sequenciais adotados para o preparo das amostras de cabelo humano pautaram-se em 6 etapas principais como apresentado na Figura 6.

Figura 6: Fluxograma com as etapas de preparo das amostras



Fonte: A autora (2023).

Os cabelos foram coletados em um salão de beleza especializado localizado no município de Irecê – Bahia, durante o período de 10 a 15 de fevereiro de 2022. Nesse período, foram coletados os resíduos de corte de cabelo inferiores a 10 cm. Ilustrados na Figura 7(A). As amostras foram retiradas sem um padrão específico, já que foram coletados cabelos de diferentes texturas, etnias e pertencentes a indivíduos de diferentes gêneros.

O experimento foi conduzido no Departamento de Energia nuclear (DEN), localizado na Universidade Federal de Pernambuco em Recife- PE. Os fios de cabelo foram separados de acordo com a NBR 10007:2004 seguindo o processo de obtenção de amostragem proposta para os resíduos sólidos. Posteriormente, as amostras em forma de fios foram embebidas em água destilada e lavadas várias vezes com

detergente neutro. Em seguida, foram enxaguadas com água destilada quente e secas na estufa a 65° C por aproximadamente 2 horas. Após a secagem, as amostras foram armazenadas em um recipiente de vidro fechado. Processo ilustrado pela Figura 7(B).

Figura 7: Processamento das amostras, (A) cabelos coletados inferiores a 10 cm e (B) armazenamento após a secagem



Fonte: A autora (2022).

Para a obtenção das amostras em forma de pó, os fios de cabelos foram cortados com tesoura em aproximadamente 2 cm de comprimento, em seguida, cada amostra foi embebida por nitrogênio líquido por aproximadamente 2 minutos para o resfriamento do adsorvente, dessa forma, a facilitar a moagem das amostras. Após as amostras permanecerem imersas no nitrogênio líquido, elas foram transportadas para o moinho de rotor modelo Pulverisette 14 e de marca FRITSCH, moídas e guardadas em um recipiente de vidro. Na figura 8 está ilustrado esse processo.

Figura 8: Amostras sendo moídas no moinho de rotor de velocidade variável Pulverisette 14



Fonte: A autora (2022).

Para a obtenção de uma amostra ainda mais homogênea, o material obtido passou pela maceração em um cadinho de porcelana, posteriormente, todo o material foi peneirado em um milímetro. Na Figura 9, estão ilustrados os processos de maceração e peneiração das amostras de cabelo.

Figura 9: Processo de Maceração e Peneiração do cabelo humano: (A) e (B) maceração em um cadinho de porcelana; (C) e (D) peneiração das amostras.



Fonte: A autora (2022).

4.2. ASPECTOS GERAIS DAS AMOSTRAS

As amostras de cabelos coletadas para a pesquisa não seguiram um padrão específico. Havia cabelos quimicamente tratados (com tintura e descolorante) e naturais que foram tratados (apenas com o uso de shampoo e condicionador). Nos ensaios, buscou-se realizar um estudo apenas das amostras em forma de fio e em pó (aspecto floculado) para o aprimoramento dos resultados.

Na Figura 10 apresentam-se fotografias do (A) cabelo *in natura* e o (B) cabelo macerado com aspecto floculado (processado).

Figura 10: (A) Cabelo *in natura* e (B) após a maceração (aspecto floculado)



Fonte: A autora (2022).

4.3. CARACATERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram adquiridas utilizando amostras de cabelo, tanto em seu estado natural quanto após o processo de maceração, que conferiu um aspecto floculado às amostras. Para a preparação das amostras, estas foram depositadas em

uma fita de cobre de dupla face. O instrumento utilizado para a obtenção das imagens foi o microscópio modelo MIRA3, com filamento FEG, da fabricante *TESCAN* e sensor de EDS da fabricante *Oxford* acoplado, pertencente ao Departamento de Engenharia Química na Universidade Federal de Pernambuco.

A MEV é uma técnica avançada que permite a visualização de detalhes microscópicos com alta resolução. Neste estudo, ela foi aplicada para analisar as características estruturais do cabelo, tanto em sua forma natural quanto após o processo de maceração, proporcionando esclarecimentos importantes sobre as mudanças ocorridas nas amostras

A fita de cobre de dupla face foi escolhida como substrato para a fixação das amostras devido à sua capacidade de condução elétrica e estabilidade, o que é essencial para a análise por MEV. Essa escolha assegurou que as amostras permanecessem adequadamente posicionadas durante a aquisição das imagens.

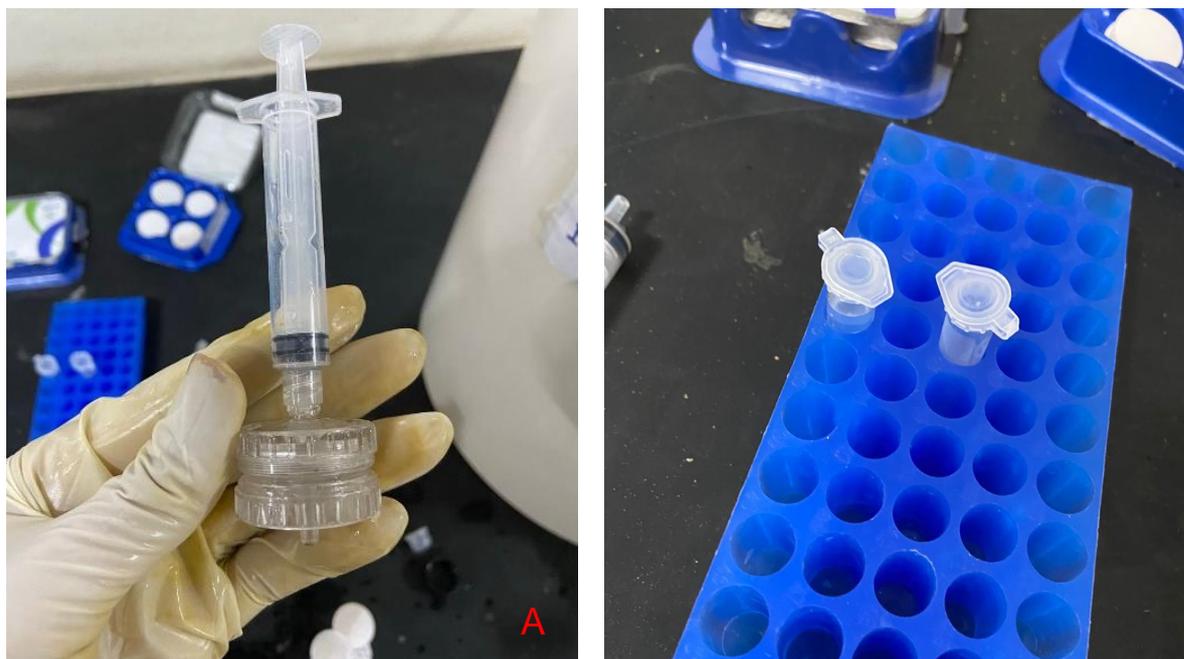
4.4. ENSAIOS DE RETENÇÃO

4.4.1. Cinética de Adsorção

O ensaio para o estudo da cinética de adsorção dos antibióticos Sulfametoxazol (SMX) e Sulfadiazina (SDZ) pelo cabelo humano foi realizado, para cada intervalo, em 3 frascos de vidros fechados contendo 0,100 g de amostra para 10 mL de solução dos fármacos com concentração 10^{-4} M, como também, foi utilizado 1 frasco contendo apenas a solução dos fármacos (o branco analítico).

Os frascos foram mantidos na mesa agitadora em aproximadamente 200 rpm, em temperatura ambiente por intervalos de tempos de: 0; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 10; 12; 24; 36; e 48 horas. Os teores dos fármacos foram quantificados analisando-se a solução, após o contato desta com o cabelo humano. Em seguida, foi realizada a filtração com seringas que representa um dos métodos mais fáceis e rápidos e com maior precisão na remoção das partículas. Na figura 11 apresentam-se fotografias deste processo.

Figura 11: Processo de filtragem das amostras com seringa e armazenagem.



Fonte: A autora (2022).

Os resultados foram utilizados para se estimar os parâmetros cinéticos e a quantificação das constantes cinéticas de sorção. O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado com quatro repetições. As concentrações de equilíbrio foram determinadas através de leituras das absorvâncias no aparelho de HPLC (High-performance liquid chromatography).

4.4.2. Isotermas de Adsorção

Para a obtenção de informações sobre a funcionabilidade em relação a remoção dos poluentes e sobre capacidade de sorção do SMZ e SDZ por cabelo humano, foi analisada a Isoterma de Adsorção no tempo de equilíbrio químico obtido nos ensaios cinéticos.

Os estudos de isoterma de adsorção seguiram o método de batelada (batch) de laboratório, procedimento experimental bem estabelecido e amplamente utilizado. Para obtenção da isoterma de adsorção foi estabelecido o tempo de equilíbrio químico

para a SDZ e para o SMX, a temperatura ambiente (mesmas condições dos ensaios de cinética).

As amostras de cabelo humano foram pesadas em 0,100 g para serem colocadas nos frascos com concentrações iniciais diferentes e conhecidas das soluções de SMX e de SDZ diluídas. Transcorrido o tempo de equilíbrio, as amostras das soluções aquosas foram retiradas e as concentrações de equilíbrio SMX e SDZ foram alcançadas. Após o equilíbrio, separou-se o adsorvente da solução utilizando o filtro de seringa, para então realizar as de leituras das absorbâncias no aparelho de HPLC.

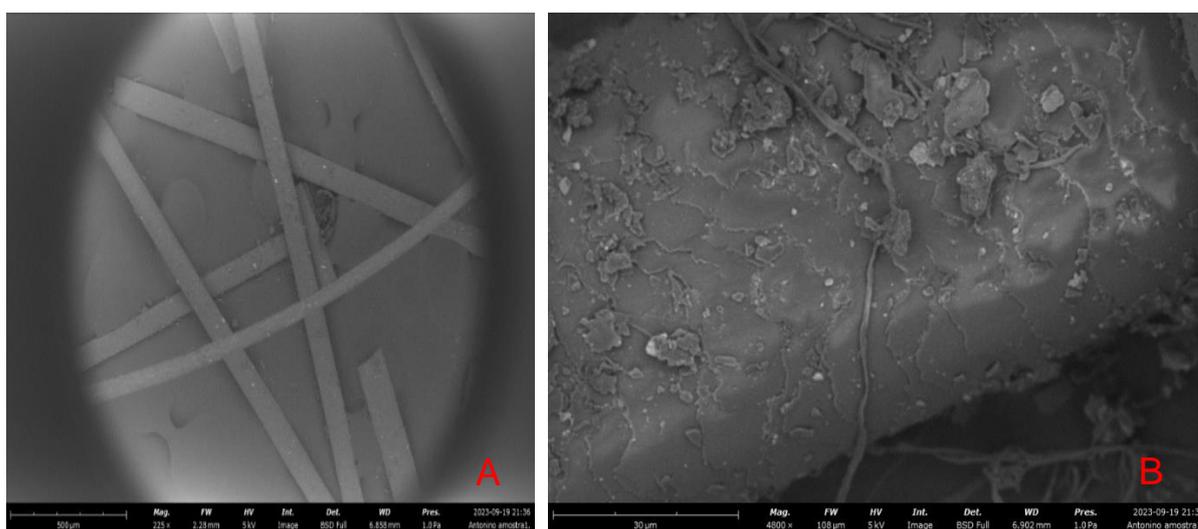
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 12 ilustra as imagens de MEV da amostra de cabelo *in natura*. Em 12(A), a imagem foi obtida com o aumento de 225 vezes e em (B) 4.800 vezes. Na imagem 12(B) é possível observar a cutícula capilar conservada, embora ela apresente algum grau de fragilidade, provavelmente em decorrência de processos químicos anteriores, como a aplicação de tintura no cabelo.

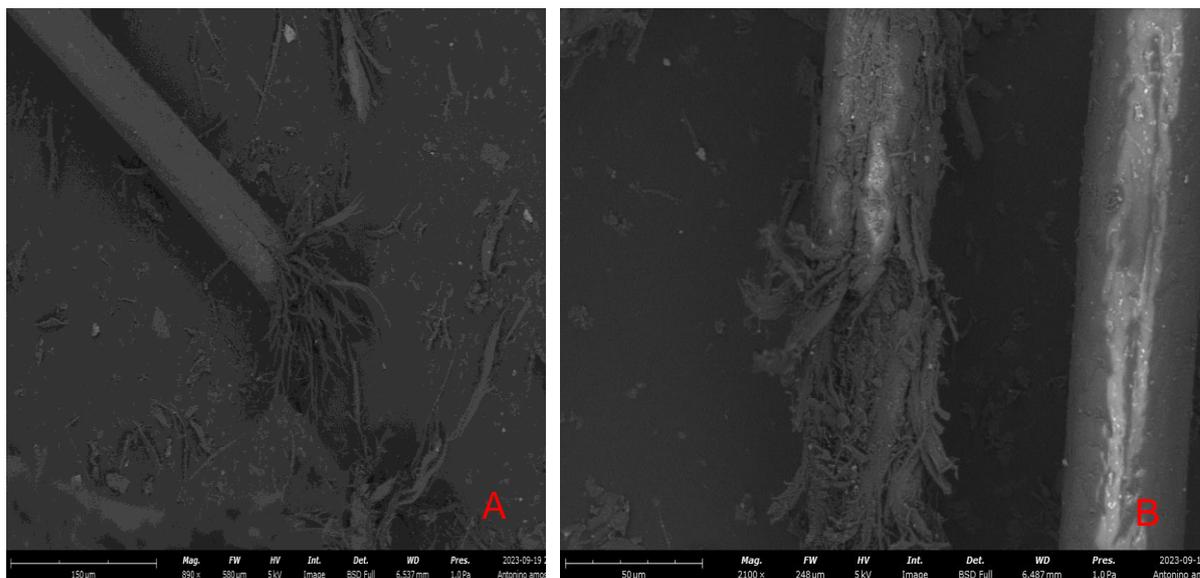
Figura 12: Imagens de MEV de uma amostra de cabelo em seu estado natural. (A) Aumento de 225 vezes, (B) com aumento de 4.800 vezes.



Fonte: A autora (2023).

A Figura 13 ilustra as imagens de MEV da amostra de cabelo após o processamento. Em 13(A), a imagem foi obtida com o aumento de 890 vezes e em (B) 2.100 vezes. Esta amostra de cabelo apresenta uma estrutura fragilizada com escamas quebradas. O processo de moagem fragmentou as fibras capilares em partículas menores, resultando em um aumento significativo na área superficial específica. Além disso, as microfissuras são visíveis, indicando um aumento de porosidade da amostra.

Figura 13: Imagens de MEV de amostras de cabelo após o processamento. (A) Aumento de 890 vezes, (B) aumento de 2.100 vezes.



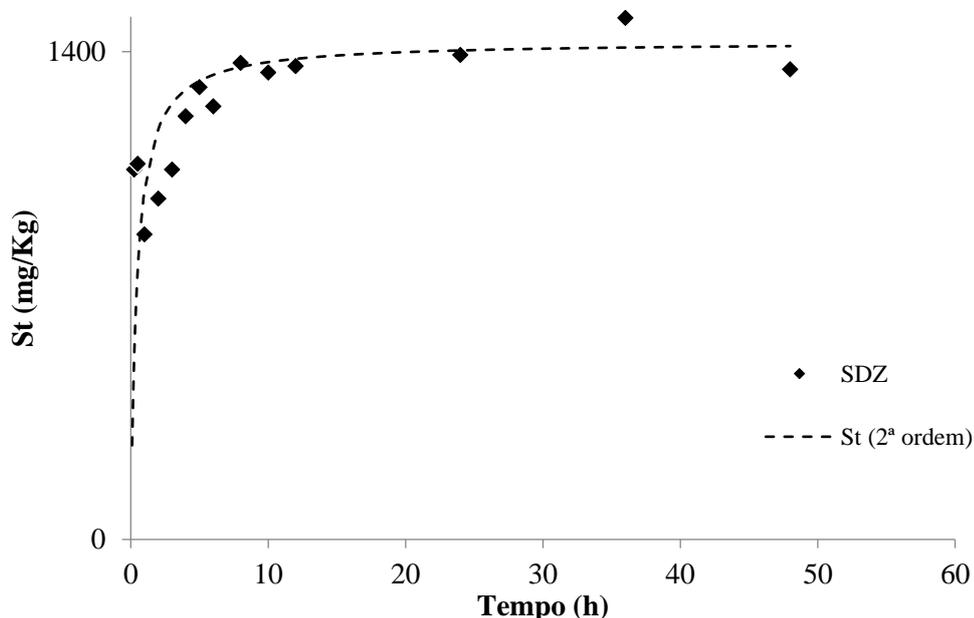
Fonte: A autora (2023).

5.2. ENSAIOS DE RETENÇÃO

5.2.2. Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado para melhor compreender os mecanismos que regem os fenômenos de adsorção dos antibióticos Sulfadiazina (SDZ) e Sulfametoxazol (SMX) pelo cabelo humano, estabelecendo-se um melhor tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato. O estudo do tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio de adsorção do SDZ pelo cabelo é ilustrado pelo Gráfico 1.

Gráfico 1: Cinética de adsorção do antibiótico Sulfadiazina (SDZ) pelo cabelo humano com variação de tempo, a temperatura ambiente.

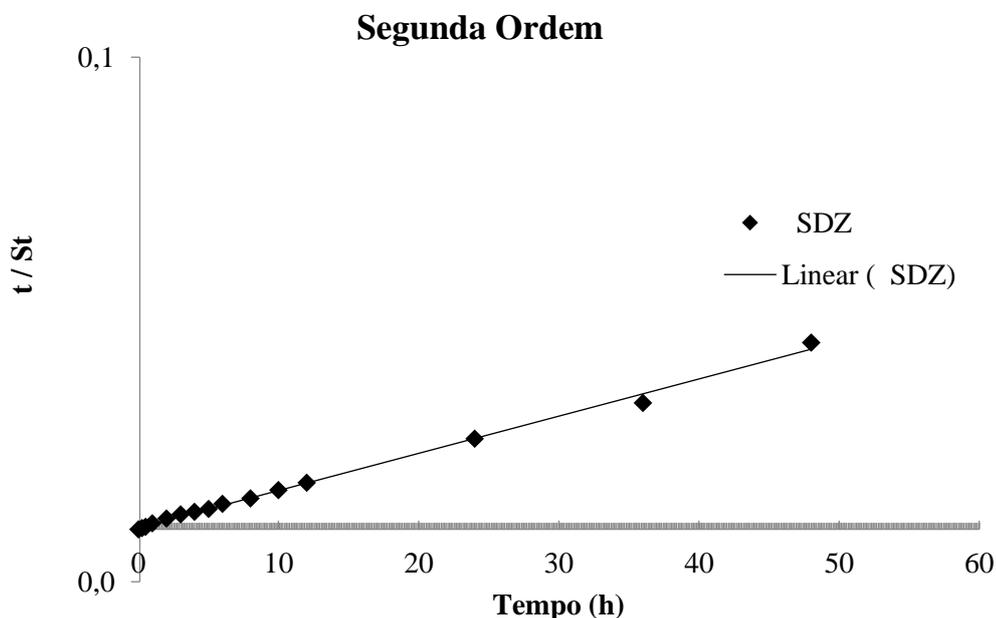


A curva cinética de adsorção do SDZ em função do tempo revelou que a adsorção ocorreu de forma rápida nos estágios iniciais, ou seja, nas primeiras 10 horas de agitação. O equilíbrio de adsorção do SDZ foi alcançado dentro de um período de 24 horas, com uma adsorção de uma quantidade de SDZ $S_e=1496,7 \text{ mg kg}^{-1}$, a temperatura ambiente e permaneceu constante a partir desse momento. Portanto, esse foi o intervalo de tempo estabelecido como referência para os ensaios de isoterma.

O equilíbrio de adsorção encontrado se demonstra condizente com os valores encontrados por Silva Júnior (2016) em análise realizada para a Sulfadiazina em um solo urbano na cidade do Recife, para a camada de quarente a sessenta centímetros.

No Gráfico 2 e está demonstrada a cinética de sorção do SDZ pelo cabelo humano e o ajuste com a cinética de segunda ordem.

Gráfico 2: Cinética de adsorção para a sulfadiazina em cabelo humano. Ajuste ao modelo de segunda ordem.



Fonte: A autora.

O Gráfico 2, que mostra a relação linear de t/St em função do tempo, revela resultados satisfatórios para a sulfadiazina. Após a análise abrangente dos parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 3, constata-se que o modelo de segunda ordem é o mais adequado para representar a cinética de sorção, pois, o melhor ajuste foi observado. Isso é apontado pelo valor do coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9$), além da capacidade máxima de adsorção para a segunda ordem que foi de $Se_2 = 1428,6 \text{ mg.kg}^{-1}$. Uma vez que o modelo de primeira ordem apresenta ajuste insatisfatório, com gráfico ficando inclusive fora de escala.

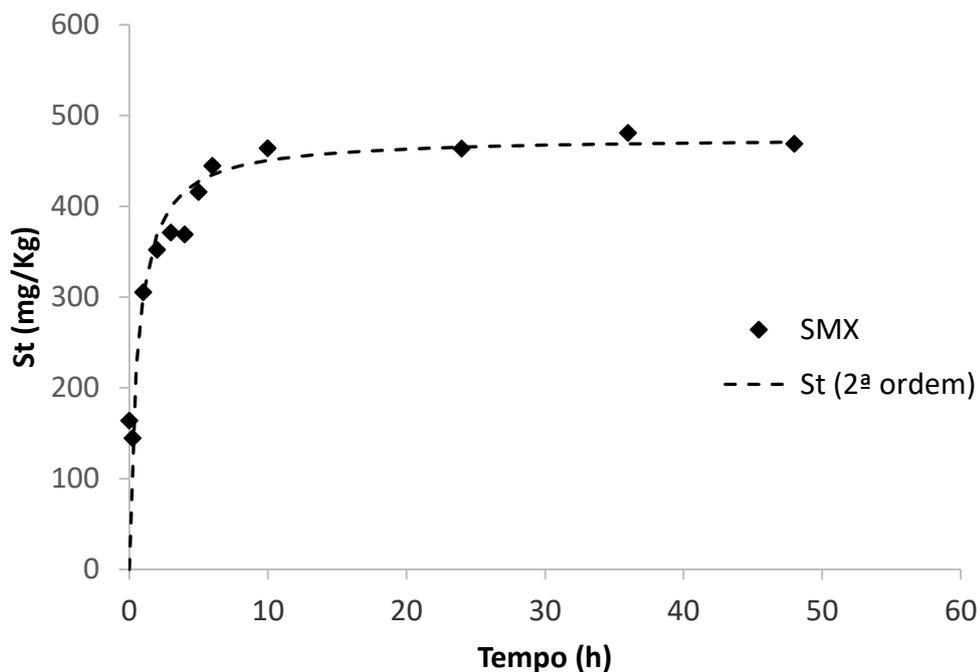
Tabela 3: Valores de Capacidade de adsorção, taxa de adsorção e coeficiente de determinação do SDZ para a cinética de segunda ordem.

Poluente	Cinética de Segunda ordem		
	Capacidade de sorção (Se_2)	Taxa de sorção (k_2)	Coeficiente de determinação (R^2)
SDZ	1428,6	0,00163	0,9963

Fonte: A autora.

No Gráfico 3 apresenta-se a curva cinética para a adsorção do Sulfametoxazol pelo cabelo humano em função do tempo.

Gráfico 3: Cinética de adsorção do antibiótico Sulfametoxazol pelo cabelo humano.

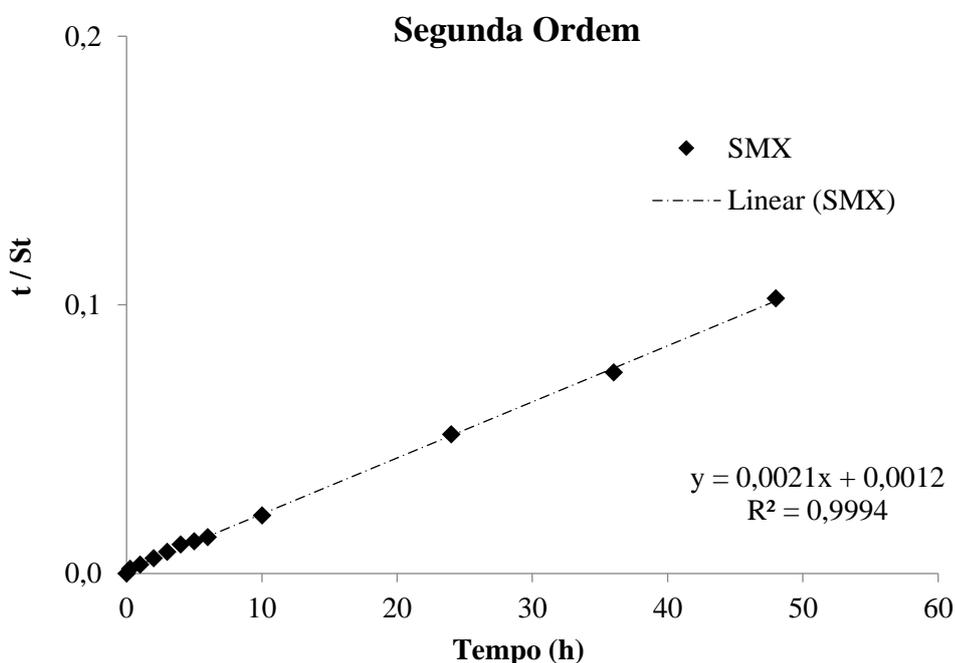


. Fonte: A autora.

A análise da curva cinética de adsorção do Sulfametoxazol revelou uma rápida retenção nas primeiras horas. O estudo do tempo de contato necessário para alcançar o equilíbrio de adsorção do SMX pelo cabelo foi de aproximadamente em 24 horas de agitação, em temperatura ambiente, mantendo-se constante nos momentos seguintes. Portanto, esse período foi estabelecido como referência para os ensaios das isotermas.

No Gráfico 4 está demonstrada a cinética de adsorção do Sulfametoxazol pelo cabelo humano ajustado a cinética de Segunda ordem.

Gráfico 4: Cinética de adsorção para o Sulfametoxazol (SMX) em cabelo humano. Ajuste Segunda Ordem.



Fonte: A autora.

O Gráfico 4, que apresenta uma relação linear de t/St em função do tempo, indica a maior adequação do modelo de segunda ordem para o Sulfametoxazol. A análise dos parâmetros encontrados na Tabela 4 corrobora essa conclusão, indicando que os dados se ajustaram de forma mais precisa ao modelo de segunda ordem. Essa afirmação é apoiada pelo valor do coeficiente de determinação de segunda ordem ($R^2 > 0,9$), o qual é considerado satisfatório, ao contrário do R^2 do modelo de primeira ordem, que não atinge esse padrão.

Tabela 4: Valores das capacidades de sorção do SMX em equilíbrio (S_{e1}) e (S_{e2}), das taxas de sorção (k_1) e (k_2); e dos coeficientes de determinação (R^2) do SMX.

Cinética de Primeira ordem			
Poluente	Capacidade de sorção (S_{e1})	Taxa de sorção (k_1)	Coefficiente de determinação (R^2)
SMX	733,67	0,0769	0,7256
Cinética de Segunda ordem			
Poluente	Capacidade de sorção (S_{e2})	Taxa de sorção (k_2)	Coefficiente de determinação (R^2)

SMX	476,1905	0,003675	0,9994
-----	----------	----------	--------

Assim, a adaptação do modelo de Segunda ordem se destacou como a mais apropriada para representar os dados experimentais, alinhando-se aos resultados obtidos por Gondim (2014). Em sua análise, para os tipos de solos investigados, o modelo de primeira ordem revelou-se inadequado para descrever a cinética de sorção para o SMX.

Os resultados obtidos nos ensaios apontam para uma compreensão da complexidade que é o processo de adsorção e como ela evoluiu ao longo do tempo. Na fase inicial, pode ter existido uma grande quantidade de sítios vazios na superfície do sólido prontos para receber as moléculas do adsorbato. Isso representa um momento de alta afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, onde as forças atrativas predominam, permitindo uma adsorção eficiente.

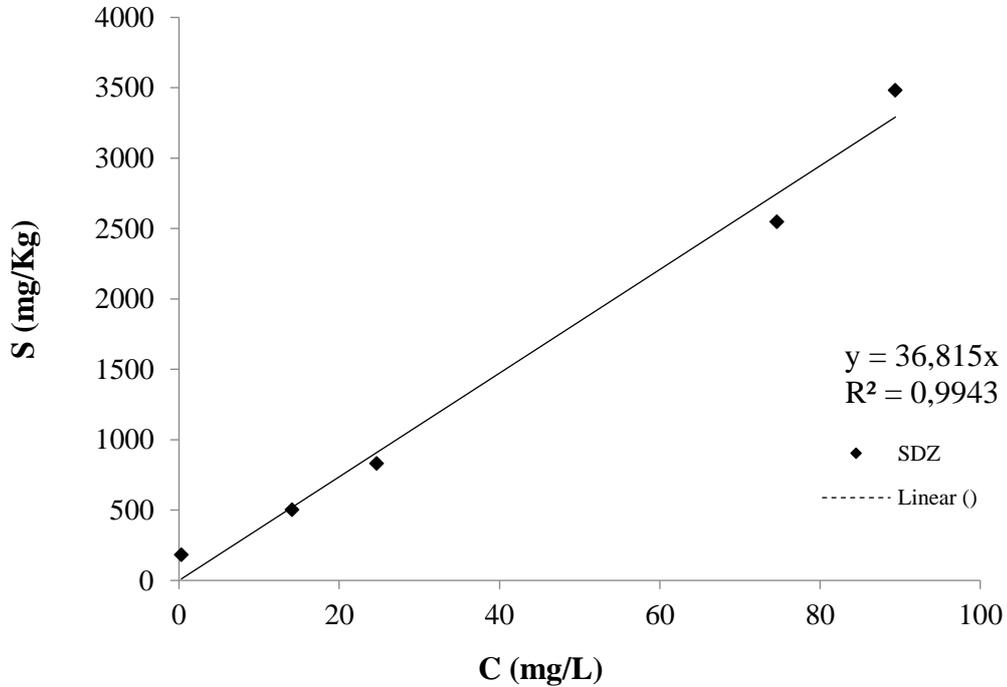
No entanto, à medida que o tempo avançou, o número de sítios vazios começou a diminuir, além da atuação das forças repulsivas entre as moléculas. Esse fenômeno sutil, mas significativo, ilustra a complexidade da adsorção e como ela é influenciada pela dinâmica das interações intermoleculares. Por isso, é necessária a compreensão dessa dinâmica para otimizar o uso do cabelo humano e outros materiais alternativos no processo de retenção dos poluentes.

5.2.3. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é importante, pois descreve a interação dos adsorbatos com os adsorventes. A partir dos resultados experimentais foram obtidas as concentrações de equilíbrio para a Sulfadiazina e o Sulfametoxazol e a quantidade desses antibióticos adsorvidos na superfície do adsorvente (cabelo humano). O tratamento destes dados experimentais foi realizado através do modelo linear, e dos modelos de Freundlich e de Langmuir, sendo ajustado utilizando a forma linearizada (Equação 3 e Equação 4, respectivamente).

A isoterma de adsorção da SDZ segundo o modelo linear pode ser observada no Gráfico 5.

Gráfico 5: Isotermas de adsorção do SDZ segundo o modelo linear para o cabelo humano.

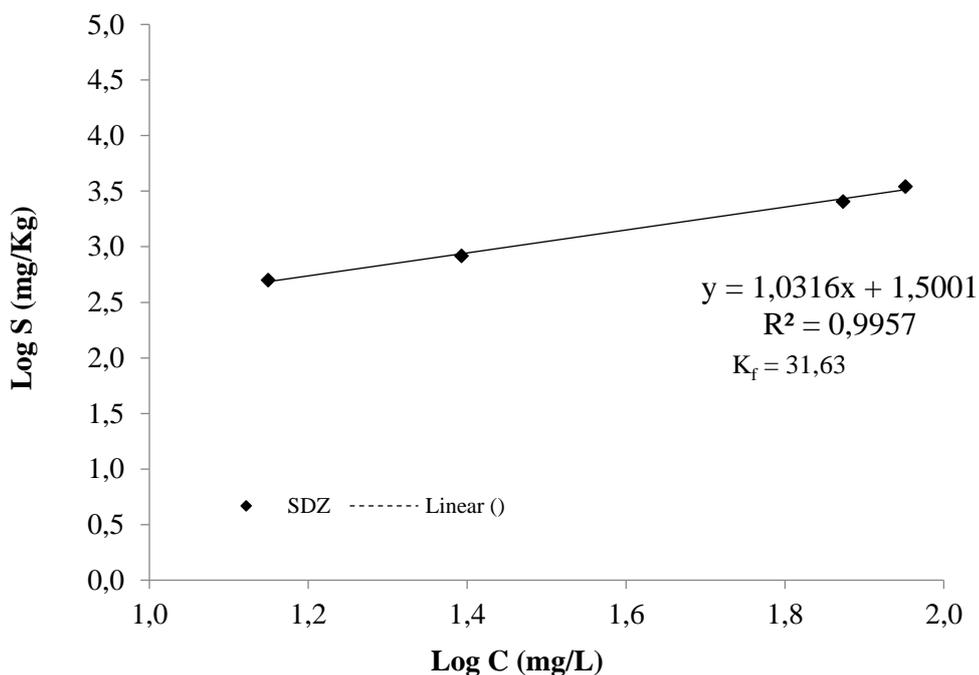


Fonte: A autora.

O modelo de isoterma linear apresentou um coeficiente de determinação satisfatório, com $R^2=0,9943$.

A isoterma de adsorção do SDZ segundo o modelo de Freundlich podem ser observadas no Gráfico 6.

Gráfico 6: Isoterma de adsorção da SDZ segundo o modelo de Freundlich.

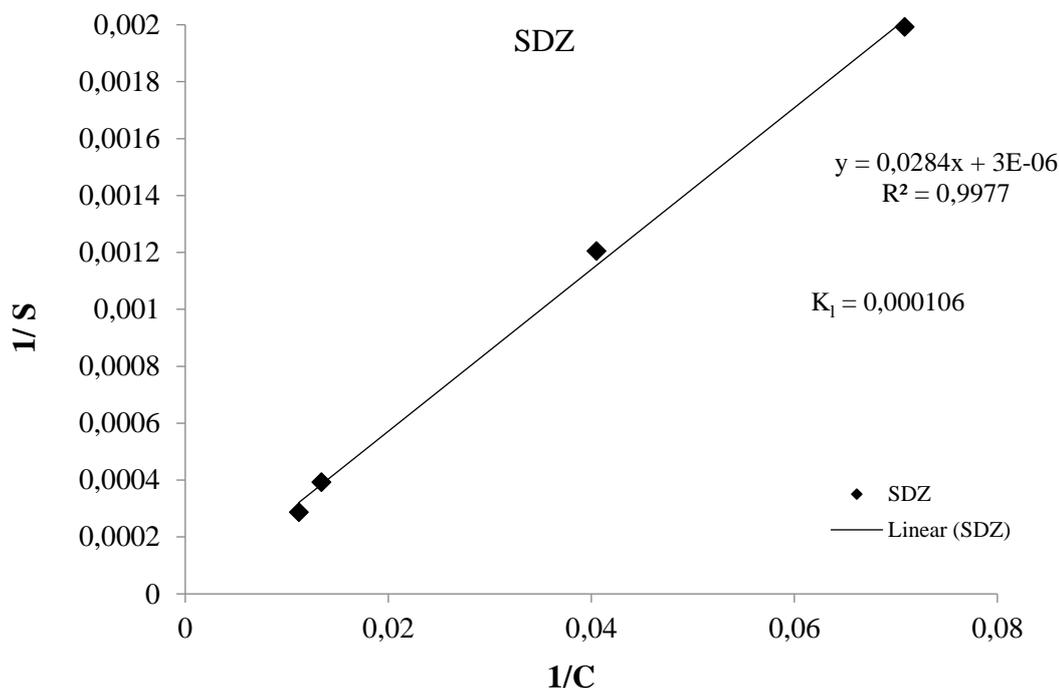


Fonte: A autora

A isoterma de adsorção do SDZ segundo o modelo de Freundlich apresentou $K_f = 31,63$ e $R^2 = 0,9957$ satisfatórios.

Através da equação de Langmuir na forma linearizada foram determinados constante de afinidade (K_L), a capacidade máxima de adsorção ($S_{MÁX}$), o coeficiente de correlação (R) e o fator adimensional de separação/fator de equilíbrio (R_L). A isoterma de adsorção da SDZ segundo o modelo de Langmuir pode ser observada no Gráfico 7.

Gráfico 7: Isoterma de Adsorção da SDZ segundo o modelo de Langmuir.



Fonte: A autora

O parâmetro de equilíbrio (R_L) apresentou um valor igual a 1, indicando uma isoterma linear (Erdogan *et al.*, 2005).

A forma da isoterma linear nos indica que a quantidade de adsorvato retira por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Em outras palavras, quanto maior a concentração do adsorvato na fase líquida, maior será a quantidade adsorvida pelo adsorvente (Moreira, 2008).

O modelo de isoterma de Langmuir e de Freundlich apresentaram uma correlação satisfatória, com $R > 0,90$ em relação aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do antibiótico pelo cabelo humano. Constatou-se o valor de $K_F = 31,63$, demonstrando dessa forma, uma melhor relação de afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (Tabela 5). O que pode indicar que os sítios de adsorção foram preenchidos rapidamente à medida que a concentração da substância aumenta. Sendo assim, o modelo de Freundlich o que melhor se adequa na adsorção para o poluente SDZ.

De acordo com Reia (2013), o modelo de Freundlich é o mais apropriado para descrever as isotermas de adsorção, evidenciando a não linearidade da adsorção da Sulfadiazina, mas sim um comportamento mais complexo.

Isso sugere que as interações entre a SDZ e o cabelo humano podem ser influenciadas por fatores não ideais, como heterogeneidade da superfície do adsorvente.

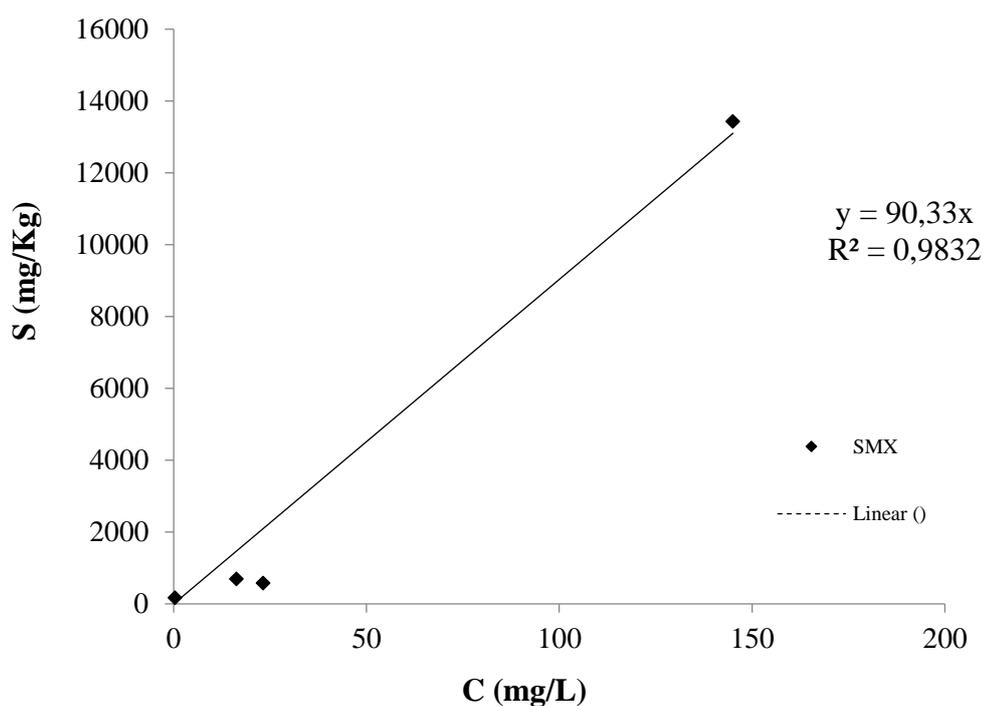
Na Tabela 5 estão expostos os parâmetros de adsorção Freundlich, Langmuir e isoterma linear para a Sulfadiazina.

Tabela 5: Parâmetros de adsorção de Freundlich, Langmuir e isoterma linear para o SDZ

Modelo	Parâmetros	
	K(mg/kg)	R ²
Ajuste Linear	--	0,9943
Freundlich	31,63	0,9957
Langmuir	0,000106	0,9977

No Gráfico 8 está apresentada a isoterma de adsorção do SMX pelo cabelo humano.

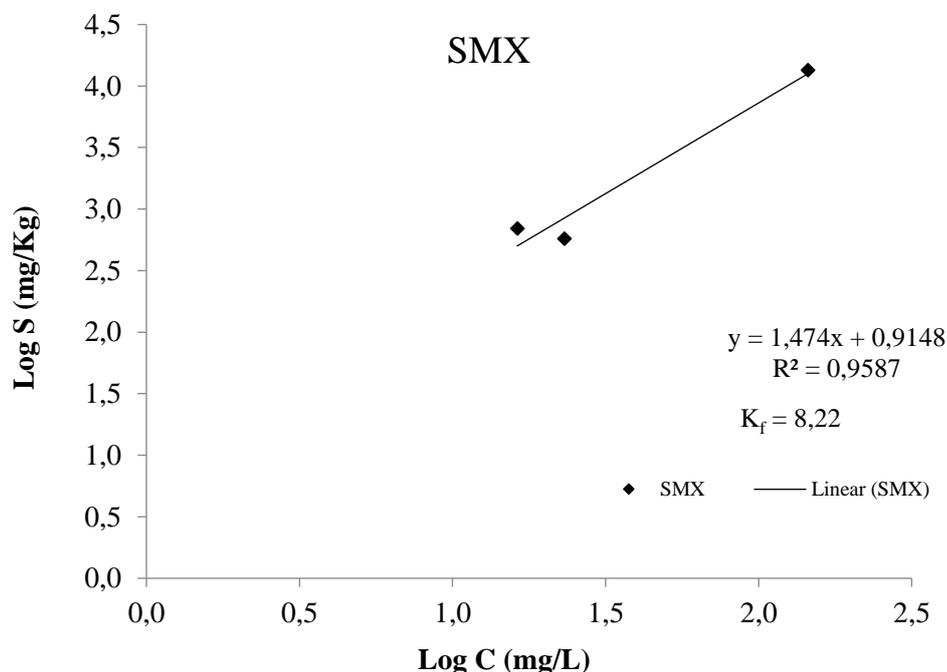
Gráfico 8: Isoterma de adsorção para o SMX em cabelo humano segundo o modelo linear.



Fonte: A autora.

As isotermas de adsorção do SMX segundo o modelo de Freundlich podem ser observadas no Gráfico 9.

Gráfico 9: Isotermas de adsorção do SMX em cabelo humano segundo modelo de Freundlich.



Fonte: A autora.

De acordo com os parâmetros de cada modelo e no coeficiente de determinação, o modelo que melhor se adequa na adsorção do SMX pelo cabelo humano foi o modelo de Freundlich, pois possui o maior coeficiente de determinação $R^2 > 0,90$ e uma melhor relação de afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato $K_f = 8,22$. A isoterma de adsorção do SMX segundo o modelo de linear apresentou $R^2 = 0,9932$, enquanto que o modelo de Langmuir $K_L = 0,0588$ e $R^2 = 0,9207$. O modelo de Langmuir apresentou ajuste insatisfatório, com gráfico fora de escala, dessa forma seu gráfico não foi apresentado. Os parâmetros podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de adsorção de Freundlich, Langmuir e isoterma linear para o SMX.

Modelo	Parâmetros	
	K(mg/kg)	R ²
Ajuste Linear	--	0,9932
Freundlich	8,22	0,9587
Langmuir	0,0588	0,9207

O modelo de Freundlich emergiu como o mais adequado para representar os dados experimentais, concordando com os resultados obtidos por Gondim (2014) em sua análise de transferências e transformações do antibiótico Sulfametoxazol em solos em um contexto tropical e temperado.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente estudo, foi realizada uma análise do processo de adsorção dos poluentes Sulfadiazina (SDZ) e Sulfametoxazol (SMX) pelo cabelo humano. As principais conclusões apontam sobre a capacidade do cabelo humano como adsorvente eficaz para esses antibióticos.

Primeiramente, foi demonstrado que cabelo humano se revela um adsorvente competente para os antibióticos SDZ e SMX. A eficiência na remoção desses poluentes foi considerada satisfatória, visto que o tempo necessário para atingir o equilíbrio químico para ambos poluentes foi de 24 horas. Além disso, ao investigar a cinética de sorção, confirmou-se que o modelo cinético de segunda ordem é o mais adequado para representar esse processo para ambos poluentes.

A análise das isotermas de adsorção desempenhou um papel fundamental na compressão das interações entre os adsorbatos e o adsorvente. Para ambos os poluentes, constatou-se que o modelo de Freundlich emergiu como o que melhor se adequa na adsorção.

Dessa forma, esse estudo contribui para o entendimento e a busca por soluções eficazes no tratamento de efluentes contendo fármacos, utilizando o cabelo humano como um potencial adsorvente, visando minimizar a contaminação ambiental por essas substâncias.

Como sugestões para trabalhos futuros, observa-se a importância de realização de estudos complementares, principalmente para uma melhor caracterização do cabelo humano, visto que a adsorção de antibióticos pode depender da estrutura do cabelo, como sua porosidade, textura e estado (cabelo saudável ou danificado). Neste contexto propõe-se:

- Avaliar as características do sorvente e da solução ao longo de todo o processo, incluindo balanços de massa abrangendo todos compostos envolvidos no sistema.
- Explorar a aplicação do processo de adsorção com soluções aquosas contendo diferentes espécies de íons, bem como investigar os efeitos da variação de temperatura do sistema.

- Investigar a viabilidade de incorporar esse processo em uma estação de tratamento de efluentes, visando sua aplicação prática.
- Realizar estudos de Ponto de Carga Zero para uma compreensão mais profunda das interações superficiais.
- Conduzir análise econômicas para avaliar a viabilidade da produção do adsorvente em larga escala
- Estudar as opções para o descarte do responsável do material sorvente após a sorção dos antibióticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10007:2004 - Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BATE, L. C. Adsorption and Elution of Trace Elements on Human Hair. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* p. 417- 423. Jul 1996.

BATISTA, A. P. S. Degradação de antibióticos sulfonamidas por processo foto-Fenton: identificação de intermediários. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara. 85 f. 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova (Impresso) JCR*, v. 26, n.4, p. 523-530, 2003.

BRASIL. Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico. Brasília, DF: Presidência da República, 2007.

BRASIL. Lei nº 6.938 de 1981: Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. 1981.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. (2014). Recent advances in the use of graphene-based nanomaterials for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 204, 35-56.

COSTA, B. S. R. Avaliação da estabilidade de formulações líquidas orais de sulfadiazina obtidas a partir de comprimidos. 2019. 92 f. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Norte CCS- UFRN. 2019.

DANTAS G. et al. Bacteria Subsisting on Antibiotics. *Science*. v. 320, p. 100 - 103, Apr. 2008.

DIEFENBACH, S. S.; SILVA, W. L.; LOURENÇO, J. B. Adsorção de azul de metileno utilizando cabelo humano natural e calcinado. *Disciplinarum Scientia, Santa Maria*. V. 20, n.1, p. 85-98, 2019.

ERDOGAN, E. et al. Statistical models for unequally spaced times series. In: SIAM INTERNACIONAL CONFERENCE DATA MINING, 2005, Newport Beach, California.

Proceedings of the Fifth SIAM International Conference on Data Mining, 2005. p. 626-630.

FERREIRA, M. Estudo da interação do sulfametoxazol (smx) em solos de pastagem do município de São João – PE. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Recife – PE. 2017.

FILHO, GMR; Adsorção do Corante Amarelo Reativo BF-4G 200% por Argilas Esmeclita. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2012.

Gondim, Manuella Virginia Salgueiro. Estudo das transferências e transformações do antibiótico sulfametoxazol em solos no contexto tropical e temperado. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2014.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância Terapêutica e Perspectivas para a Descoberta de Novos Agentes. Química Nova, v. 33, n. 3, p. 667- 679, 2010.

HALAL, J. Tricologia e a química cosmética capilar. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

HO, Y. S. (2018). Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. Water Research, 42(15), 4095-4103.

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2017.

IFELEBUEGU, A.O., NGUYEN, T.V.A., IKWUT, P.U., 2015. Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2), 938-943.

KUMAR, K.V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. Journal Colloid Interface Science, v. 284, p. 14-21, 2005.

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1 v.

LI, H., HU, J., WANG, X., AN, L., 2019. Development of a bio-inspired photo-recyclable feather carbon adsorbent towards removal of amoxicillin residue in aqueous solutions *Chemical Engineering Journal* 373, 1380–1388.

Li, S. et al. (2019). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in wastewater and sewage sludge: Environmental risk assessment in the United States. *Chemosphere*, 214, 682-691.

LI, W.C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, v.187, p.193-201, 2014.

LIU, S., YANG, Q., YANG, Y., et al., 2017. In situ remediation of tetrachloroethylene and its intermediates in groundwater using an anaerobic/aerobic permeable reactive barrier. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 26615–26622.

MASSCHELEIN, W. J. "Adsorption." In: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. p. 321-363, 1992.

McCABE, W. L. ; SMITH, J. C. ; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. MacGraw Hill International Ed., 6th ed., 2011.

MOREIRA, S. de A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

Njoku, V. O., Kim, B. J., Kim, K. H., & Cao (2020) Waste-derived materials as potential sorbents for removing contaminants of emerging concern in water. *Science of The Total Environment*, 703, 134883.

PANKEY GA, SABBATH LD. Clinical relevance of bacteriostatic versus bactericidal mechanisms of action in the treatment of Grampositive bacterial infections. *Clin. Infect. Dis.* 38:2004. 864–870.

PAZ, V. K.; LOURENÇO, J. B.; SILVA, W. L.; BRUM, L. F.; SANTOS, C. Adsorção do corante Rodamina B usando cabelo humano. *Santa Maria*, v. 2, p. 157-165, 2019.

PEREIRA, L. A., JARDIM, I. C. S. F., FOSTIER, A. H., & RATH, S. Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solos. *Química Nova*, 2012.

PERRY, R. H. ; GREEN, D.W. ; MALONEY, J.O. Chemical engineer ' handbook. 6th ed. New York : McGraw- Hill, 1984.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu. Biosorption potential study for Cd (II), Cu (II) e Zn (II) by aquatic macrophytes *Egeria densa*. 2007. 98 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007.

POWELL R.M., PULS R.W, BLOWES, D.W., VOGAN, J.L., GILHAM, R.W., POWELL, P.D., SCHULTZ, D., SIVAVEC, T., LANDIS, R., 1998. Permeable Reactive Barrier technologies for contaminant remediation. US Environmental Protection Agency, report, EPA/600/R- 98/125, Washington DC.

REIA, M. Y. Comportamento ambiental de sulfadiazina em solos brasileiros. Dissertação. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2013.

RODRIGUEZ, G. Y. Estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção da cefamicina C em resina de troca iônica e simulação do processo contínuo. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

ROSENDAHL, I.; SIEMENS, J.; GROENEWEG, J.; LINZBACH, E.; LAABS, V.; HERRMANN, C.; AMELUNG, W. Dissipation and sequestration of the veterinary antibiotic sulfadiazine and its metabolites under field conditions. *Environmental science & technology*, 45(12), p. 5216-5222. 2011.

RUDZINSKI, Wladyslaw; PLAZINSKI, Wojciech. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces. On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 13 SPEC. ISS., p. 5827–5840, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038>.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SANTONASTASO, G.F., BORTONE, I., CHIANESE, S., et al., 2016. Application of a discontinuous permeable adsorptive barrier for aquifer remediation. A comparison with a continuous adsorptive barrier. *Desalin. Water Treat.* 57, 23372–23381.

SANTONASTASO, G.F., BORTONE, I., CHIANESE, S., et al., 2018. Discontinuous permeable adsorptive barrier design and cost analysis: a methodological approach to

optimisation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (27), 26793–26800. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0220-y>.

SARMAH, A. K.; MEYER, M.T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (vAs) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, n. 5, p. 725-759, 2006.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; PORKODI, K.; VARADARAJAN, P.R.; SUBBURAAM, C.V. Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*. v. 97, p.1618-1625, 2006.

Silva Júnior, Emídio Dias da. Interação da sulfadiazina em solo urbano na cidade do Recife-PE. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. Elsevier Applied Science: Amsterdam, p. 278, 1990.

US-EPA – United States Environmental Protection Agency, 2014. Priority Pollutant List. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>

TAMBOSI, J. L.; YAMANAKA, L. Y.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Recent Research data on removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). *Química Nova*, v. 33, 2010.

TORRES, B. B. Bioquímica da beleza. In: Curso de Verão. Instituto de Química, Departamento de Bioquímica, Universidade de São Paulo, 2005.

THIELE-BRUHN, S.; SEIBICKE, T.; SCHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions. *Journal of Environmental Quality*, 33 (4), p. 1331-1342. 2004.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater from Nine Publicly Owned Treatment Works. Washington D. C., EUA, 2009.

ZAPPAROLI, I. D.; CAMARA, M. R. G.; BECK, C. Medidas Mitigadoras para a Indústria de Fármacos Comarca de Londrina – PR, Brasil: Impacto Ambiental do Despejo de Resíduos em Corpos Hídricos. Londrina. UEL, 2011.

ZONELLA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl_2 : Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre. 135 f. 2012.