

# XVII SIMPÓSIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA AMBIENTAL



DE 29 A 31 DE OUTUBRO DE 2025  
SÃO CARLOS - SP



Universidade de São Paulo  
Escola de Engenharia de São Carlos  
Diretor: Professor Fernando Martini Catalano  
Vice-Diretor: Professor Antônio Nelson Rodrigues da Silva

**Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental**  
Coordenador: Victor Eduardo Lima Ranieri

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca  
“Prof. Sergio Rodrigues Fontes” da EESC-USP

S612a.17  
2025

Simpósio do Programa de Pós-graduação em Ciências da Engenharia Ambiental (17.: 2025 : São Carlos)  
Anais do 17. Simpósio do Programa de Pós-graduação em Ciências da Engenharia Ambiental [recurso eletrônico] / coordenador: Victor Eduardo Lima Ranieri; editores: Denise Parizotto, Eliza Bezerra, Jeferson Botelho Rodrigues... [et al]. -- Dados eletrônicos. -- São Carlos : EESC-USP, 2026.  
[149] p.  
ISBN 978-65-86954-60-9

1. Ciências ambientais. 2. Engenharia ambiental.  
3. Gestão ambiental. 4. Políticas ambientais.  
5. Sustentabilidade. 6. Biotecnologia. 7. Climatologia.  
8. Ecologia. 9. Ecotoxicologia. 10. Recursos hídricos.  
I. Ranieri, Victor Eduardo Lima. II. Parizotto, Denise.  
III. Bezerra, Eliza. IV. Rodrigues, Jeferson Botelho.  
V. Andrade, Matheus Lima de. VI. Título.

Flávia Helena Cassin – CRB- 8/5812

ISBN 978-65-86954-60-9  
Número de páginas: 149  
Versão eletrônica em PDF disponível online no Portal de Eventos Científicos da  
EESC-USP – [www.eventos.eesc.usp.br](http://www.eventos.eesc.usp.br)  
Tamanho e dimensões da obra: 21 cm x 29,7 cm (padrão Folha A4)  
Obra sem cobrança ou valor monetário



# NOVOS INSIGHTS TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE O EFEITO DO pH E DA PRESENÇA DE CÁTIOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE SULFAPIRIDINA EM AMBIENTE AQUÁTICO

*Estefany Quispe Chacon*<sup>1</sup>, *José Luiz Felix Santos*<sup>2</sup>, *Felipe Guimarães de Souza*<sup>3</sup>, *Lorena Cyntia Pereira Sales*<sup>4</sup>, *Gabriel Luiz Cruz de Souza*<sup>5</sup>, *Roberto Luiz Andrade Haiduke*<sup>6</sup>, *Fernanda de Lourdes Souza*<sup>7\*</sup>

E-mails: [estefanyqch@usp.br](mailto:estefanyqch@usp.br); [jfelix@usp.br](mailto:jfelix@usp.br); [felipeguimaraes2004@usp.br](mailto:felipeguimaraes2004@usp.br); [lorenasales@usp.br](mailto:lorenasales@usp.br); [gabriellcs@ufscar.br](mailto:gabriellcs@ufscar.br); [haiduke@iqsc.usp.br](mailto:haiduke@iqsc.usp.br); [fernandalsouza@iqsc.usp.br](mailto:fernandalsouza@iqsc.usp.br)

## Eixo 4 - Monitoramento e Gestão de Sistemas Aquáticos: Estratégias para a Segurança Hídrica

**Palavras-Chave:** Sulfapiridina, degradação, fotólise, teoria do funcional da densidade, tautomerismo

### RESUMO

O uso frequente de antibióticos é motivo de preocupação na saúde humana por causa do acúmulo desses químicos no ambiente. A fotodegradação é uma alternativa eficaz para a remoção desses compostos em águas superficiais. Neste trabalho, foi estudada a fotólise da sulfapiridina sob luz UV-Vis, considerando o efeito do pH e cátions. Os resultados mostraram que a fotólise da SPD foi maior em pH = 1,8 e na presença do Ca<sup>2+</sup>. Além disso, foi constatado que as formas tautoméricas de sulfonamidas são predominantes em solução aquosa, a partir da combinação dos espectros teóricos (TD-DFT) com os dados experimentais obtidos.

### 1 INTRODUÇÃO

O uso excessivo de antibióticos e seu descarte no ambiente, por dejetos ou resíduos, leva ao acúmulo dessas substâncias em ambientes aquáticos, afeta a cadeia alimentar e favorece a resistência microbiana (Qin et al., 2020). As sulfonamidas (SA), entre os primeiros antibióticos sintéticos eficazes na medicina humana e veterinária, abrangem diversas espécies químicas. A sulfapiridina (SPD ou SPY), uma SA representativa, foi amplamente usada contra infecções e pneumonia, sendo hoje voltada aos cuidados animal (Moreno et al., 2019; Velraj; Soundharam, 2014).

A fotodegradação é uma alternativa promissora para remover esses compostos de águas superficiais, por consumir pouca energia e gerar subprodutos menos tóxicos (Yang et al., 2021). Sua viabilidade se deve às ligações- $\pi$  conjugadas nos anéis heterocíclicos das SA,

Afiliação: <sup>1-7</sup> Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos/SP – <sup>5</sup> Centro de Ciências Naturais – Campus Lagoa do Sino, UFSCar, Buri/SP – \* Email: [fernandalsouza@iqsc.usp.br](mailto:fernandalsouza@iqsc.usp.br)



2016). Xu et al. (2014) relataram que a SPD pode ser fotodegradada, e Leal, Esteves e Santos (2019) observaram que sais inorgânicos também interferem na eficiência, sendo que o  $\text{Ca}^{2+}$  favorece a degradação da oxitetraciclina, ao contrário do  $\text{Mg}^{2+}$ .

Outro aspecto relevante é o tautomerismo, especialmente o prototrópico, que na SPD envolve a transferência de próton entre nitrogênios, formando o tautômero sulfonimida (TAUT) (Woon; Dunning, 1995). O equilíbrio tautômérico é sensível ao solvente, pH e interações com íons, afetando propriedades espectroscópicas e reatividade (Miertus; Scrocco; Tomasi, 1981). Este estudo investigou a fotodegradação da SPD sob luz UV-Vis, considerando os efeitos do pH e dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Foram avaliadas barreiras de tautomerização e energias relativas entre os tautômeros em meios ácido e neutro via DFT. Espectros simulados (TD-DFT) foram comparados a dados experimentais, permitindo identificar as formas predominantes em solução.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1 Produtos químicos

A sulfapiridina (pureza >99%) adquirida da Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha). A solução tampão fosfato (50mM) preparada com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Neon Ltda, São Paulo, Brasil) foi ajustada aos pHs 1,8; 5,0; 7,0 e 11 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaOH}$ . Para as soluções contendo íons cálcio, magnésio e zinco, ajustadas ao pH 7,3 foram utilizados  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich e da Êxodo Científica, São Paulo, Brasil). A água ultrapura foi obtida com um sistema Milli-Q Millipore-Milli

### 2.2 Ensaios de fotodegradação

Os ensaios de fotodegradação foram realizados em um fotoreator encamisado com capacidade de 100 mL, contendo 40 mL de SPD em uma concentração de  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  sob agitação constante e exposto à iluminação de uma lâmpada Osram Ultra Vitalux UV de 300 W. A temperatura foi mantida constante a  $20^\circ\text{C}$ . As variáveis investigadas foram: (i) pH (1,8; 5,0; 7,0 e 11) e (ii) com a presença de cátions de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  com uma concentração de 0.001M. Todos os ensaios foram realizados em triplicada durante 200 minutos, com amostragem periódica. As amostras com íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram filtradas usando filtros nylon  $0.45 \mu\text{m}$  tipo seringa para posterior análises.

### 2.3 Métodos analíticos

As análises quantitativas foram realizadas em HPLC de marca Shimadzu, utilizando uma coluna C18 Zorbax Eclipse XDB ( $4,6 \times 150 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) e  $\lambda = 270 \text{ nm}$ . A fase móvel,

com taxa de fluxo de 1 mL/min, foi composta por 25% de Metanol 75% de água acidificada com 0,1% de ácido fórmico. Foi usado um espectrofotômetro UV-VIS da marca Shimadzu.

## 2.4 Métodos computacionais

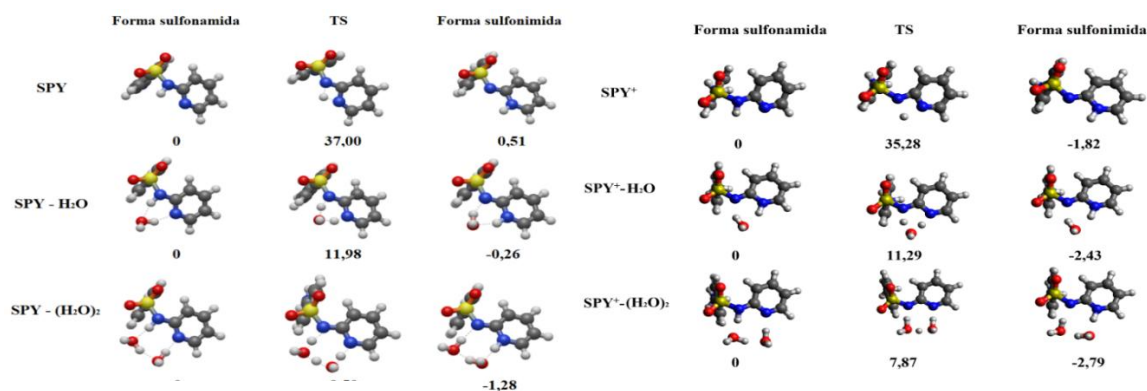
As otimizações de geometria e os cálculos de frequência vibracional foram realizados no nível de teoria PBE-D3/cc-pVTZ (Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996; Woon; Dunning, 1995), em água, utilizando o modelo de contínuo polarizável (PCM)(Miertus; Scrocco; Tomasi, 1981). Em alguns sistemas, até duas moléculas de água explícitas foram adicionadas para representar interações locais no mecanismo de tautomerização. Esses cálculos foram feitos com o pacote Gaussian09 (Inc; CT; 2009). Para obtenção precisa das energias livres de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ) e energias livres de reação ( $\Delta Gr$ ) para o mecanismo de tautomerização, foram realizados cálculos singlepoint com CAM-B3LYP-D3(BJ)/def2-QZVPP (Yanai; Tew; Handy, 2004) usando o modelo de solvatação baseado na densidade (SMD) (Marenich; Cramer; Truhlar, 2009), com correções quasi-harmônicas aplicadas aos modos vibracionais abaixo de  $100\text{cm}^{-1}$ . As energias livres foram obtidas com o programa Goodvibes 5.0 a temperatura e concentrações padrões (298,15 K e 1 mol. L<sup>-1</sup>) (Luchini et al., 2020). As geometrias otimizadas foram utilizadas nos cálculos dos espectros UV-Vis da SPY, TAUT e suas formas iônicas com CAM-B3LYP/def2-TZVP em água (C-PCM) (Neese, 2022), considerando 20 estados singleto e tripleto. Todos os cálculos dos espectros UV-Vis foram realizados no pacote ORCA 5.0.4. (Neese, 2012).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Efeito do pH e das formas tautoméricas nos espectros de absorção UV-Vis da SPD.

As barreiras de interconversão para o mecanismo de tautomerismo da SPY em solução aquosa são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Perfis de energia de Gibbs para a reação de tautomerização da SPY neutra e protonada (SPY<sup>+</sup>) obtidos a partir dos resultados CAM-B3LYP/QZ//PBE/TZ em solução aquosa e com a inclusão de até duas moléculas de solvente explícito (em kcal.mol<sup>-1</sup>).

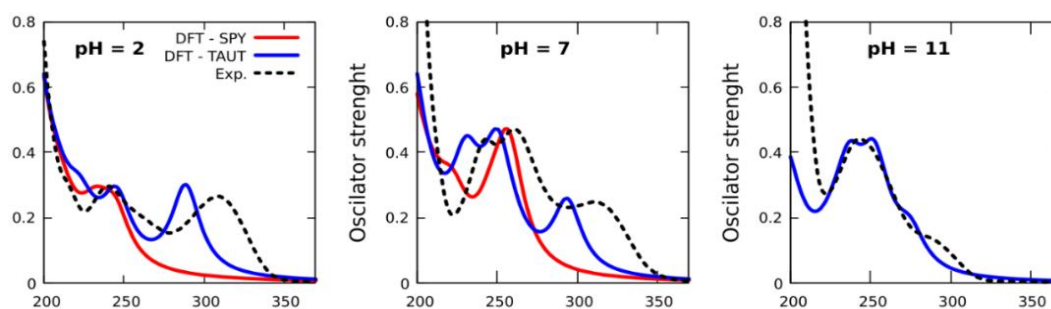


Fonte: autoria própria, 2025.



A inclusão de moléculas de solvente explícitas diminui a altura da barreira de forma significativa no mecanismo de tautomerização em pH neutro (de 37,00 para 9,59 kcal.mol<sup>-1</sup>) e ácido (35,28 para 7,87 kcal.mol<sup>-1</sup>), enquanto as energias de Gibbs relativas mais negativas demonstraram uma maior espontaneidade na formação das formas TAUT e TAUT<sup>+</sup> à medida que o solvente explícito foi adicionado, -1,28 e -2,79 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Figura 2 são apresentados os espectros de absorção UV-Vis para SPD, TAUT, as formas protonadas (SPD<sup>+</sup> e TAUT<sup>+</sup>) e a forma aniônica (SPD<sup>-</sup>) em fase aquosa (C-PCM).

Figura 2 - Espectros UV-Vis da SPY (vermelha), TAUT (azul) e de suas respectivas formas em meio ácido (SPY<sup>+</sup> e TAUT<sup>+</sup>) e básico (SPY<sup>-</sup>) determinados no nível de teoria TD-DFT/CAM-B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVP em água (C-PCM). Os resultados experimentais também estão plotados no gráfico (preto tracejado).



Fonte: autoria própria, 2025.

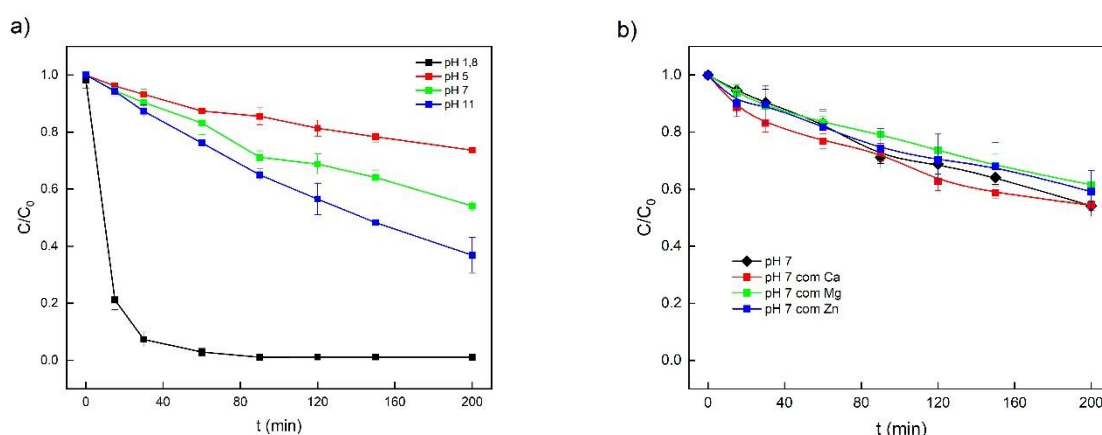
Interessantemente, os espectros de absorção obtidos experimentalmente (Figura 2) para a SPD em pH neutro e ácido, estão em concordância qualitativa com resultados via TD-DFT para as formas TAUT e TAUT<sup>+</sup> e não com a SPD e SPD<sup>+</sup>. Isso é um forte indicativo de que em solução aquosa as formas tautoméricas sulfonamidas ocorrem predominantemente.

### 3.1 Fotodegradação da SPD

Nessa etapa do estudo, foi analisado o efeito do pH (Figura 3a) e dos cátions (Figura 3b) na fotodegradação de uma solução aquosa de SPD com concentração de 5 mg. L<sup>-1</sup>. Foi percebido que em solução de pH = 1,8 a degradação foi mais eficaz, possivelmente pela predominância das formas tautoméricas nas soluções aquosas ácidas, conforme os cálculos TD-DFT para o comportamento da SPD examinado anteriormente. Em pH = 11, embora a literatura mostre que a fotólise aumenta em pHs altos, devido à presença da forma desprotonada, e diminuiu em pHs baixos Challis et al. (2013) e Xiao et al. (2023) também mencionaram que em pH = 5 a fotólise é menor, porém sugere que as diferentes espécies

da SPD em função do pH afetam significativamente sua degradação (Xu et al., 2014). Quanto a influência dos cátions de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , presentes em ambientes aquáticos, observou-se que uma maior degradação ocorreu na presença de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este efeito pode ser atribuído à interação dos complexos e pôr o rendimento quântico de  $\text{Ca}^{2+}$  (Leal; Esteves; Santos, 2019). Isso reforça a hipótese de que a complexação entre SPD e certos cátions favorece sua degradação.

Figura 3 - Decaimento da concentração normalizada da SPD em função do tempo em: a) diferentes pHs, b) cátions de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$



Fonte: autoria própria, 2025.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente estudo foi capaz de evidenciar que a fotodegradação da SPD sob luz UV-Vis é influenciada pelo pH da solução e pela presença de cátions. Foi observada uma maior degradação da SPD em  $\text{pH} = 1,8$ , com provável ação das formas tautoméricas e distintas especiações da SPD em função do pH. A presença do cátion  $\text{Ca}^{2+}$  também aumentou a fotólise, sugerindo que a interação iônica influencia no processo de fotodegradação da SPD. Também foi constatado que as formas tautoméricas da sulfonamidas são predominantes em solução aquosa, a partir da combinação dos espectros teóricos (TD-DFT) com os dados experimentais obtidos.

#### REFERÊNCIAS

CHALLIS, J. K. et al. Aquatic photochemistry of the sulfonamide antibiotic sulfapyridine. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], vol. 262, p. 14–21, Jun. 2013.

INC, M. F.-; CT, W.; 2009, gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. cir.nii.ac.jp, [s. l.], [s. d.]. Available at: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1370298757422456580>. Accessed on: 9 Jul. 2025.



LEAL, J. F.; ESTEVES, V. I.; SANTOS, E. B. H. Solar photodegradation of oxytetracycline in brackish aquaculture water: New insights about effects of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [s. l.], vol. 372, p. 218–225, Mar. 2019.

LI, Y. et al. Effects of halide ions on photodegradation of sulfonamide antibiotics: Formation of halogenated intermediates. **Water Research**, [s. l.], vol. 102, p. 405–412, Oct. 2016.

LUCHINI, G.; ALEGRE-REQUENA, J.; I. F.-A.-; 2020, undefined. **GoodVibes: automated thermochemistry for heterogeneous computational chemistry data**. f1000research.com G Luchini, JV Alegre-Requena, I Funes-Ardoiz, RS Paton F1000Research, 2020•f1000research.com, [s. l.], 2020.

MARENICH, A. V.; CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface. ACS Publications AV Marenich, CJ Cramer, DG Truhlar The Journal of Physical Chemistry B, 2009•ACS Publications, [s. l.], vol. 113, no. 18, p. 6378–6396, 7 May 2009.

MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. electrostatic interaction of a solute with a continuum i. a direct utilization of a6 initio molecular potential for the prevision of solvent effects. [S. l.]: **North-Holland Publishing Company**, 1981.

MORENO, V. et al. Nanostructured hybrid surface enhancement Raman scattering substrate for the rapid determination of sulfapyridine in milk samples. **Talanta**, [s. l.], vol. 194, p. 357–362, 1 Mar. 2019.

NEESE, F. The ORCA program system—Version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 12, n. 5, p. e1606, 1 set. 2022.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, jan. 2012.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. [S. l.: s. n.], 1996.

QIN, L. T. et al. Ecological and human health risk of sulfonamides in surface water and groundwater of Huixian karst wetland in Guilin, China. **Science of the Total Environment**, vol. 708, 15 Mar. 2020.

VELRAJ, G.; SOUNDHARAM, S. Structure, vibrational, electronic, NBO and NMR analyses of 4-amino-N-[2-pyridinyl] benzene sulfonamide (sulfapyridine) by experimental and theoretical approach. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], vol. 1074, p. 475–486, Sep. 2014.

WOON, D. E.; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], vol. 103, no. 11, p. 4572–4585, 1995.

XIAO, M. et al. Indirect photodegradation of sulfadiazine and sulfapyridine: Influence of CDOM components and main seawater factors. **Chemosphere**, [s. l.], vol. 333, p. 138821, Aug. 2023.

XU, J. et al. Photodegradation of sulfapyridine under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and toxicity evolution. **Chemosphere**, [s. l.], vol. 99, p. 186–191, Mar. 2014.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, [s. l.], vol. 393, no. 1–3, p. 51–57, 21 Jul. 2004.

YANG, X. et al. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], vol. 405, p. 126806, Feb. 2021.

## RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

O(s) autor(es) é (são) os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

## FONTE FINANCIADORA E AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a agência FAPESP pelo auxílio financeiro processo nº 2024/02379-1