



Adsorção de hidroxicloroquina em lodo bruto de estação de tratamento de esgoto

Adsorption of hydroxychloroquine in raw sludge from a sewage treatment plant

Mariana de Souza Fengler¹, Bruna Giovana Locatelli², Ismael Laurindo Costa Junior³

RESUMO

A presença de fármacos em matrizes ambientais é considerada um problema ambiental. Com a pandemia de COVID-19, medicamentos como hidroxicloroquina (HCQ) apresentaram aumento nos padrões de consumo e até o momento poucos estudos quanto a presença e comportamento desse fármaco no ambiente. Diante disso, nessa pesquisa foi estudado o processo de adsorção da HCQ em uma amostra de lodo de esgoto. O material utilizado foi o lodo bruto coletado na entrada de uma estação de tratamentos da Região Oeste do Paraná. Após a caracterização físico-química foram realizados ensaio em batelada à 25 °C utilizando 0,5 g do lodo em tubos Falcon contendo 25 mL de diferentes concentrações de hidroxicloroquina preparadas em solução tampão fosfato. Os dados obtidos foram avaliados por meio das isotermas. O modelo de Langmuir apresentou ajuste satisfatório ($R^2=0,96$) e sugere uma capacidade máxima de adsorção (q_{emax}) de 10,05 mg g⁻¹. A considerações obtidas indicam que há afinidade da HCQ pelo lodo de esgoto e que este se configura um compartimento de potencial acúmulo para este fármaco.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; contaminantes emergentes; fármacos; lodo de esgoto

ABSTRACT

The presence of drugs in environmental matrices is considered an environmental problem. With the COVID-19 pandemic, drugs such as hydroxychloroquine (HCQ) showed an increase in consumption patterns, and so far, few studies have been carried out on the presence and behavior of this drug in the environment. Therefore, this research was to study the process of adsorption of HCQ in a sewage sludge sample. The material used was the raw sludge collected at the entrance of a treatment plant in the West Region of Paraná. After the physical-chemical characterization, batch tests were carried out at 25 °C using 0.5g of the sludge in Falcon tubes containing 25 mL of different concentrations of hydroxychloroquine prepared in phosphate buffer solution. The data obtained were evaluated using the Freundlich and Langmuir isotherms. The Langmuir model showed a satisfactory fit ($R^2=0.96$) and suggested a maximum adsorption capacity (q_{emax}) of 10.05 mg g⁻¹. The considerations obtained indicate an affinity of HCQ for sewage sludge, which constitutes a potential accumulation compartment for this drug.

KEYWORDS: keyword one; keyword two; keyword three. (Keep the order of words in Portuguese)

INTRODUÇÃO

A entrada de contaminantes emergentes nos compartimentos ambientais pode ser associada a fontes naturais e antrópicas, como precipitação atmosférica, lixiviação, e lançamento de efluentes com tratamento ineficiente, ou até mesmo sem tratamento, em corpos aquáticos. A presença de fármacos no meio relaciona-se com a persistência dessas substâncias durante os processos que ocorrem nas Estações de Tratamento de Esgotos

¹ Bolsista Voluntário. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: mfengler@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4622206656263729.

² Mestranda e Bolsista CAPES. Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: brunalocatelli@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 375026474481084.

³ Docente no Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil. E-mail: ismael@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8830429960630659.



(ETEs) e de tratamento de efluente industriais, além de fatores como o uso irracional e o descarte inadequado de medicamentos (MACHADO et al., 2016; TAHERAN et al., 2018).

O tratamento convencional de efluentes nas ETEs é focado na remoção de contaminantes convencionais, como matéria orgânica e nutrientes, enquanto a remoção de fármacos necessita o uso de técnicas que alcancem níveis de concentração e eficiência capazes de atuar sobre compostos persistentes e pseudo-persistentes. Entre os fármacos com maior impacto ambiental estão aqueles que provém das classes dos antibióticos, hormônios e antidepressivos (COSTA JUNIOR et al., 2014). Estima-se que, devido à alta geração de lodo nas ETEs e a composição desses sólidos, alguns contaminantes podem ser sorvidos por essa fase que é rica em biomassa e com isso diminuindo sua concentração na fase aquosa (COSTA JUNIOR et al., 2014). Essa transferência de fase leva a falsa percepção de tratamento e dá origem a outra rota de inserção dos fármacos, uma vez que o lodo geralmente é disposto como biofertilizante em solos.

A situações de enfrentamento da pandemia COVID-19 teve grande impacto no uso e na disposição de fármacos no ambiente. No Brasil, o consumo de hidroxiquina (HCQ) aumentou significativamente. Segundo Melo et al. (2021), entre 2019 e 2020 foi observado um aumento de 66,5% nas vendas de cloroquina e hidroxiquina no Brasil. Diante disso, visando contribuir com o entendimento de como a HCQ interage com o lodo de esgoto, esta pesquisa tem como objetivo estudar o processo de sorção desse fármaco em amostras de lodos procedentes de uma ETE que opera por tratamento biológico.

METODOLOGIA

As amostras de lodo de esgoto foram coletadas na estação de tratamento de efluente do município de Santa Helena, na Região Oeste do Paraná. O material escolhido foi o lodo bruto acumulado na calha Parshall e drenado pelo sistema de tratamento preliminar. A coleta foi realizada em dezembro de 2022 e as amostras secaram a temperatura ambiente (25 ± 3 °C) durante 15 dias. Posteriormente foram maceradas com auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana, peneiradas em malha Tyler 32 (0,5 mm) e armazenadas em frascos de vidro previamente descontaminados para posteriores utilização na caracterização e ensaio de sorção.

As amostras de lodo foram caracterizadas inicialmente quanto aos parâmetros físico-químicos. O pH e a determinação do pH_{PCZ} foram realizadas pelo método potenciométrico (DONAGEMA et al., 2011), a umidade, matéria orgânica, carbono orgânico total e cinzas por gravimetria em perda de massa (KIEHL, 1985). As propriedades texturais do lodo foram avaliadas por isotermas de fisissorção de N_2 , as quais foram medidas na faixa de pressão relativa de 10^{-4} a 1, à temperatura de 77,350 K (NOVA 3200e, Quantachrome). A degaseificação das amostras foi realizada a 120°C por um período de 2 horas. A área superficial foi determinada pela técnica multiponto BET, o volume total de poros pelo método de ponto único em $P/P_0 = 0,99$, o diâmetro médio dos poros de Barrett-Joyner-Halenda e área específica e volume total de poros.

Foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de hidroxiquina (HQC) a partir do padrão analítico 99% (Sigma-Aldrich). As soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições da solução estoque para as concentrações de 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 25, 30 e 35 mg L⁻¹ de HCQ avolumadas em tampão fosfato. A concentração dos fármacos em solução foi determinada por espectroscopia UV-Vis. A absorbância das amostras foi obtida em espectrofotômetro de absorção molecular feixe duplo Thermo



Scientific Evolution 260 Bio UV-Vis. Inicialmente foram realizadas varreduras espectrais empregando soluções de 10 mg L⁻¹ de HCQ para determinação do comprimento de onda de absorção máxima dos fármacos. A quantificação de HCQ em solução nos estudos cinéticos e de equilíbrio foi realizada pela curva analítica do fármaco, construída com soluções padrão nas concentrações de 1, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹.

O estudo de adsorção foi realizado por meio do método em bateladas, de acordo com o disposto pela OECD (2000) e USEPA (1998). Aproximadamente 0,5 g de lodo foram transferidos para tubos de polipropileno e foram adicionados 25 mL de soluções de 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 20, 25, 30, 35 e 40 mg L⁻¹ de HCQ em tampão fosfato. O sistema foi mantido em agitação por 60 minutos a 25 °C e agitação de 120 rpm.

Figura 1 - Modelos de Isotermas de equilíbrio utilizados na adsorção da HCQ em lodo

Isoterma	Equação	Parâmetros
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K _F : constante de Freundlich – Capacidade de adsorção (L.g ⁻¹); q _e : quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g ⁻¹); C _e : concentração de equilíbrio em solução (mg.L ⁻¹); 1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície.
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} C_e}{1 + K_L C_e}$	K _L : constante de Langmuir - relacionada com a interação do adsorvato/adsorvente (L.mg ⁻¹); q _{max} : capacidade máxima de adsorção (mg.g ⁻¹); q _e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g ⁻¹).

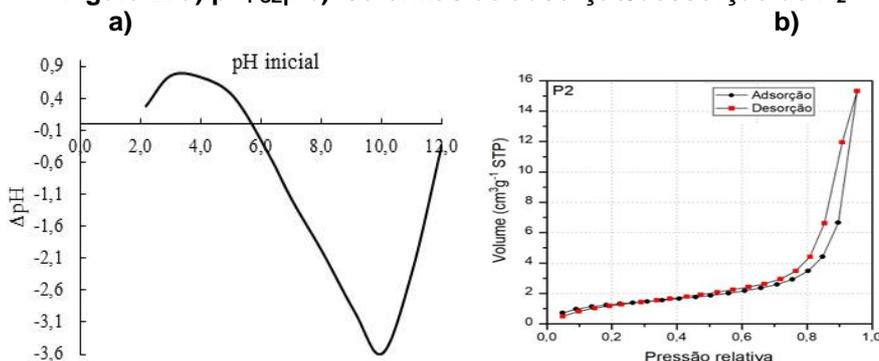
Fonte: Autoria própria (2023)

As amostras foram filtradas com auxílio de filtros de seringa com poro de 0,45 µm e a absorbância foi medida. Os ensaios foram realizados em quadruplicata e a quantidade de HCQ adsorvida foi determinada. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram usados para ajustar os dados experimentais (Figura 1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH médio das amostras de lodo bruto foi igual a 5,05 em água e 5,67 em KCl indicando que o material apresenta características ácidas. Em termos de composição, foi verificado o predomínio de material orgânico, sendo este da ordem 54,48% contra aproximadamente 41,24% de cinzas que representam materiais minerais e inertes como silicatos e argila de origem inorgânica. Na fração orgânica o teor de carbono orgânico foi de 30,27%.

Figura 2. a) pH_{PCZ}. b) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂



Fonte: Autoria própria (2023)

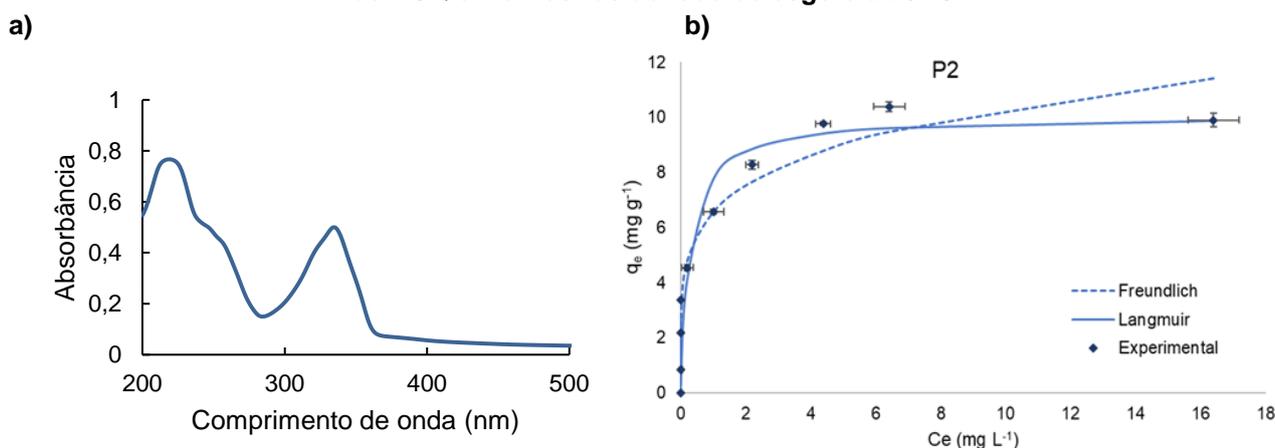


O pH é um fator de alta relevância para o entendimento do equilíbrio de adsorção, pois influencia a carga superficial do adsorvato e do adsorvente. É possível conhecer a carga superficial que um material apresenta em determinado pH se conhecermos seu pH_{PCZ} . Neste estudo, o lodo utilizado apresentou pH_{PCZ} igual a 5,84 (Figura 2a), indicando que para pHs do meio inferiores a este valor a carga superficial será positiva e para valores superiores carga superficial será negativa

Observa-se na Figura 2b uma isoterma do tipo III e conseqüentemente uma histerese tipo H3. De acordo Thommes et al. (2015) o tipo H3 indica que, em grande parte, os poros da amostra apresentam forma de fenda, comumente presentes em argilas. A análise de BET indicou que o lodo amostrado possui área superficial de $4,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, poros com raio médio de $8,42 \text{ nm}$ e volume total de poros na faixa de $0,024 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Para determinar o comprimento de onda de máxima absorção da HCQ foi empregada uma solução de trabalho na concentrações de 10 mg L^{-1} na faixa de 200 a 800 nm (Figura 3a)

Figura 3 - Espectro de absorção molecular de soluções 10 mg L^{-1} de HCQ a). Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a $25 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Autoria própria (2023)

O comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) determinado para a HCQ foi de 333 nm. Os valores obtidos estão próximos aos descritos na literatura, de 343 nm (Liu et al., 2005). Os dados de adsorção da HCQ nas amostras de lodo de esgoto (adsorção específica (q_e) em mg g^{-1}) foram obtidos pela quantificação da concentração do fármaco em solução (C_e) por meio da equação 1.

$$q_e = \frac{(C_e - C_i) \times V}{m}$$

Equação 1

Sendo C_i a concentração inicial de HCQ em solução, V o volume de solução utilizado no ensaio, em L, e m a massa de adsorvente utilizada, em g.

Isotermas de adsorção representam a variação da concentração de equilíbrio no adsorvente, e podem fornecer informações importantes acerca do processo de adsorção, como a capacidade máxima de adsorção (q_{emax}) do adsorvente avaliado, em mg g^{-1} . As



isotermas de equilíbrio entre concentração de fármaco adsorvida (q_e) e concentração em solução (C_e) para HCQ foram obtidas a temperatura de 25°C. Os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir são os mais utilizados para ajuste de dados de adsorção de espécies em meio aquoso por lodo de esgoto e materiais derivados de lodo de esgoto (IHSANULLAH et al., 2022). A Figura 3b e a Tabela 1 apresenta os dados experimentais e o ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir.

Tabela 1- Parâmetros de adsorção da HCQ em lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir

Modelo	Parâmetros					
	R^2	$K_F (L g^{-1})$	n_F	$q_{emax} (mg g^{-1})$	$K_L (L mg^{-1})$	R_L
Freundlich	0,89	12728,47	5,03	-	-	-
Langmuir	0,96	-	-	10,05	3,34	0,0085

Fonte: Autoria própria (2023)

O melhor R^2 foi obtido pelo ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio, evidenciando o caráter químico do processo de adsorção da HCQ em lodo de esgoto. Esse modelo admite que o processo de adsorção ocorre em monocamadas, que o adsorvente possui sítios de adsorção equivalentes, que a energia de adsorção é constante e que as moléculas adsorvidas não interagem entre si. A capacidade máxima de adsorção (q_{emax}) para a HCQ em contato com o lodo, considerando o modelo de Langmuir foi de 10,05 mg g⁻¹. Em relação ao modelo de Freundlich, os valores obtidos para n foram maiores do que 1, apresentando uma afinidade favorável do adsorvato pela superfície do adsorvente.

A isoterma de Langmuir também permite avaliar o fator de separação, ou grau de equilíbrio, (R_L). Se $0 < R_L < 1$, o processo de adsorção é favorável, tendo o adsorvato maior afinidade com a fase sólida ao invés da líquida, se $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável, se $R_L = 1$ a adsorção é linear e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível. Conforme a Tabela 2 o $R_L=0,0085$ indica adsorção favorável da HCQ pelo lodo de esgoto testado.

CONCLUSÕES

A isoterma de adsorção que melhor se ajustou os dados de equilíbrio para a HCQ em contato com o lodo de esgoto estudado foi o modelo da isoterma de Langmuir, que sugere uma capacidade máxima de adsorção (q_{emax}) de 10,05 mg g⁻¹. Os resultados desta pesquisa indicam que há afinidade da HCQ pelo lodo de esgoto e que este se configura um compartimento de potencial acúmulo para este fármaco. Investigações futuras são necessárias para se verificar o potencial de mobilidade ou de dessorção da HCQ do lodo motivada por variações de pH, como por exemplo em situações de disposição junto aos solos em áreas agrícolas e com isso ter uma prospecção da migração dessa substância nos compartimentos ambientais.



Agradecimentos

À UTFPR pela oportunidade da iniciação científica voluntária.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

COSTA JUNIOR, I. L.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. Ocorrência de fármacos antidepressivos no meio ambiente-revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1408-1431, 2014.

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. D.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2011.

IBGE. Brasil, Paraná, Santa Helena: População. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/santa-helena/panorama>>. Acesso em: 29 jun. 2023.

IHSANULLAH, I et al. Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. **Chemosphere**, v. 289, p. 133196, 2022.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres Ltda.: 419 p. 1985.

LIU, X. et al. Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, p. 109-115, 2005.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138-146, 2016

MELO, J. R. R. et al. Automedicação e uso indiscriminado de medicamentos durante a pandemia da COVID-19. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, 2021.

Organisation for Economic Co-operation and Development - OECD. **Guideline 106**. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method, 2000.

TAHERAN, M. et al. Emerging contaminants: here today, there tomorrow!. **Environmental nanotechnology, monitoring & management**, v. 10, p. 122-126, 2018.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

United States Environmental Protection Agency - USEPA. **Fate, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.1220** Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm, 1998.