

REMOÇÃO DE DICLOFENACO SÓDICO UTILIZANDO ADSORVENTE DESENVOLVIDO A PARTIR DE RESÍDUO DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Erica P. Fernandes¹; Lucas S. Lima¹; Ana Paula A. dos Santos¹; Eliana M. Sussuchi¹.

¹Grupo de Pesquisa em Sensores Eletroquímicos e nano(Materiais) – SENM, Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe (UFS). Avenida Marechal Rondon Jardim s/n, São Cristóvão, SE, 49100-000, Brasil.

Palavras-Chave: Adsorção, poluentes emergentes, ecotoxicidade.

Introdução

A contaminação do meio ambiente por substâncias nocivas causa impactos negativos para todos os seres vivos, em ambientes aquáticos e solos ocorre principalmente por meio do descarte inadequado de resíduos sólidos urbanos, efluentes industriais, agrotóxicos entre outros [Häder et al, 2020]. Dentre os poluentes mais detectados atualmente estão os fármacos, classificados como poluentes emergentes. A detecção de fármacos em meio aquático é extremamente preocupante, uma vez que causam desde efeitos agudos a crônicos em diferentes classes de organismos aquáticos e podem também afetar a saúde humana [Mishra, et al, 2023]. Os fármacos também podem ser prejudiciais ao solo, influenciando nas atividades microbianas, o que pode afetar negativamente a fertilidade do solo e, conseqüentemente, a produção de alimentos, acarretando problemas de saúde na população humana [Fraiha et al, 2024].

A utilização de medicamentos se intensificou mundialmente devido à diferentes fatores, como o aumento da expectativa de vida, surgimento de novas doenças, facilidade de acesso aos medicamentos [Gomes et al, 2017], porém, grande parte dos sistemas de tratamento de efluentes domésticos e hospitalares não aplicam processos eficientes para que estas substâncias sejam removidas e não contaminem os ambientes aquáticos e solos. A legislação brasileira e da maioria dos demais países não tem estabelecido os limites máximos de concentração de fármacos nos meios aquáticos e solos [Reque et al, 2017]. Contudo, no Brasil a resolução n° 430 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) [Brasil, 2011], estabelece que efluentes não devem causar efeitos tóxicos nos organismos aquáticos, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

Entre as alternativas para remover poluentes de efluentes está a utilização da técnica de adsorção, definida como um processo de transferência de massa de uma substância da fase líquida ou gasosa para a interface de uma fase condensada. É uma operação unitária utilizada para diversas finalidades, como no tratamento de água potável, tratamento de efluentes industriais, catálise, controle de poluição e tratamento dos efluentes gerados nos processos industriais [Abdullahi et al, 2023]. Existem diferentes tipos de adsorventes, podendo ser orgânicos e inorgânicos. Os adsorventes mais comuns são os carvões ativados, sílicas, poliméricos, zeólitas e resinas de troca iônica [Singh et al, 2018]. Entretanto, há ainda interesse no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, como aqueles oriundos de biomassas e resíduos industriais. A técnica de adsorção utilizando adsorventes oriundos de resíduos de diferentes fontes pode ser considerada uma das opções mais econômicas para o tratamento de efluentes, desde que os processos para desenvolvimento dos adsorventes sejam de baixo custo [De Gisi et al, 2016].

Diante do contexto, este trabalho tem por objetivo realizar um estudo de adsorção de diclofenaco sódico em meio aquoso, utilizando como adsorvente um resíduo modificado quimicamente, oriundo da estação de tratamento de água de uma termoeletrica do Estado de Sergipe.

Material e Métodos

O adsorvente foi desenvolvido a partir de um resíduo gerado em uma estação de tratamento de água do mar de uma termoelétrica. Os experimentos foram realizados no laboratório de corrosão e Nanotecnologia (LCNT) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Foram pesados 10,0 g do resíduo em um béquer e adicionados 200,0 mL de água destilada. Os componentes foram agitados por 30 minutos utilizando um agitador magnético. Após esse procedimento, o sobrenadante foi retirado e o processo foi repetido por mais 5 vezes. Após essa etapa, o resíduo foi seco por 2 horas à 100 °C em uma estufa. O material resultante foi então macerado e modificado com cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC). A dosagem do modificante para 1,0 g de resíduo foi de 0,2 g. Os materiais pesados foram adicionados a 10,0 mL de água destilada e agitados por 4 horas. O material resultante foi seco a 100 °C por 2 horas em estufa e denominado RMQ.

A morfologia do adsorvente foi avaliada por meio da microscopia eletrônica de varredura, a análise foi conduzida em um microscópio eletrônico. A estrutura cristalina do material foi investigada por meio da análise de difratometria de raios-X utilizando um difratômetro. A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de monitorar a variação da massa em função da temperatura. A presença de grupos funcionais superficiais no adsorvente e no modificante químico foi investigada por meio da obtenção de espectros de absorção na região do infravermelho.

A análise para determinar o ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente foi realizada. Foram utilizadas soluções aquosas com pH variando de 2,00 a 12,00 para determinar o PCZ. Foi avaliada também influência do pH na adsorção do diclofenaco, em uma faixa de pH que variou de 2,0 a 11,0. O tempo de contato foi de 24 horas sob agitação constante a 120 rpm em temperatura ambiente.

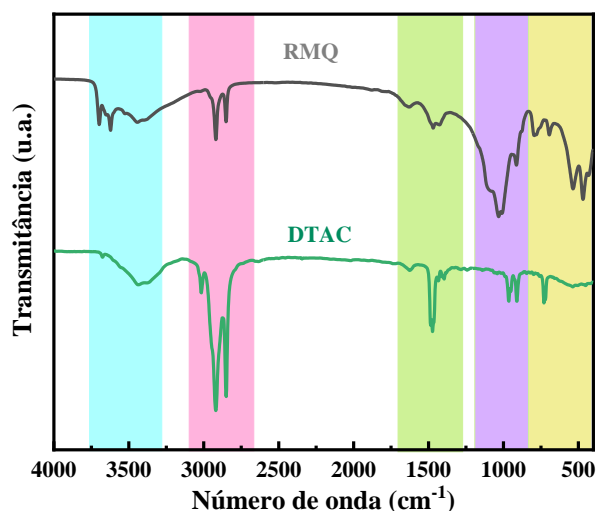
O efeito da dosagem foi analisado para avaliar a eficiência de remoção do fármaco em diferentes condições de massa de adsorvente, para isso, foram pesadas massas definidas de adsorvente (0,005 g, 0,010 g, 0,020 g, 0,030 g, 0,040 g, 0,050 g e 0,060 g) e adicionado a 20,0 mL de uma solução de diclofenaco sódico (20,0 mg L⁻¹). O tempo de contato foi de 24 horas, sob agitação de 120 rpm em uma incubadora *Shaker*. Após esse período, a concentração do fármaco no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria UV-VIS. O estudo cinético foi realizado utilizando as condições de pH e dosagem otimizadas, variando-se o tempo de contato de 5 a 540 min.

A influência da temperatura na remoção do fármaco foi avaliada empregando diferentes temperaturas (25, 30, 35 e 40 °C). As concentrações avaliadas variaram de 20,0 a 600,0 mg L⁻¹ utilizando as condições de pH, dosagem e tempo de contato otimizadas nas etapas anteriores. Os estudos de ecotoxicidade foram realizados utilizando a espécie *Daphnia similis* como organismo-teste, os ensaios foram realizados conforme a recomendação da norma técnica da ABNT 16530/2016.

Resultados e Discussão

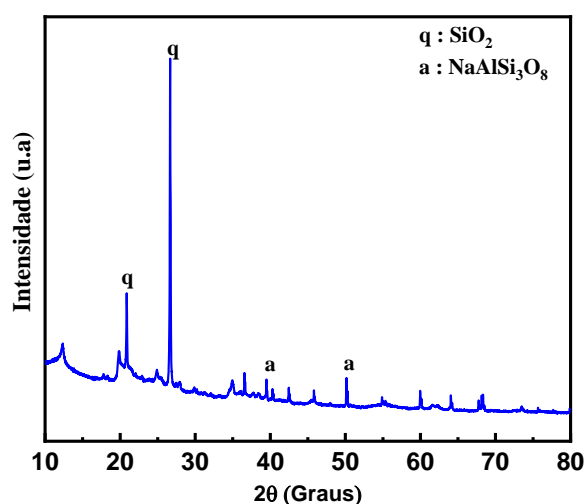
Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do adsorvente modificado (RMQ) e do modificante (DTAC) são apresentados na Figura 1. O espectro do adsorvente RMQ apresenta bandas em 2850 e 2917 cm⁻¹ que podem ser atribuídas ao alongamento simétrico e assimétrico de CH₂, evidenciando a presença do modificante na estrutura do material, visto que o espectro do DTAC apresentou bandas idênticas, porém com maior intensidade na mesma região. A banda em aproximadamente 1089 cm⁻¹ pode ser atribuída a ligação Si-O-Si. Resultados semelhantes foram observados no trabalho de Yang e colaboradores onde prepararam uma emulsão com mineral de argila modificada com diferentes sais de amônio quartenário [Yang et al, 2019].

Figura 1. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier do adsorvente, em KBr. RMQ: resíduo modificado quimicamente, DTAC: dodeciltrimetilamônio.



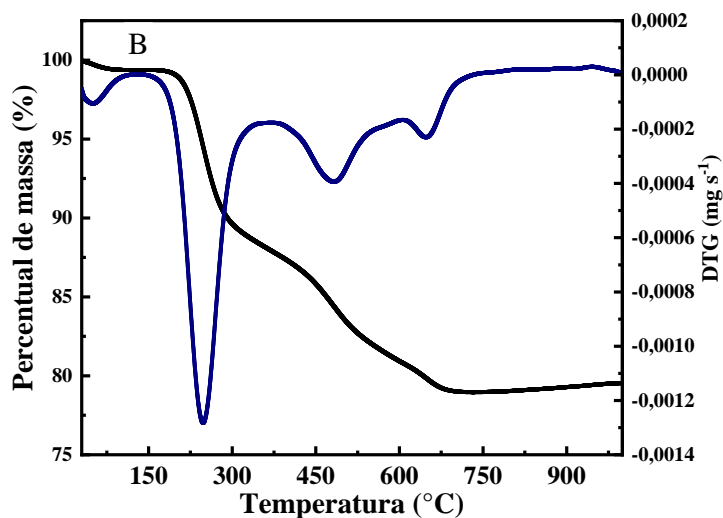
O adsorvente desenvolvido, foi caracterizado pela técnica de difração de raios X, o resultado está apresentado na Figura 2. Os picos de maior intensidade podem ser atribuídos a presença de SiO_2 . A presença do grupo de SiO_2 também foi evidenciada pelo FTIR, a presença de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) foi detectada também, porém em menor intensidade, a albita e quartzo são componentes de argilominerais, materiais que apresentam potencial como adsorvente. Os resultados na Figura 2 corroboram com o trabalho de Areias e colaboradores [Areias et al, 2023], que obtiveram cerâmica vermelha a partir de resíduos de estação de tratamento de água, as análises de DRX mostraram a composição química de SiO_2 na estrutura cerâmica.

Figura 2. Difratomogramas de raios X do adsorvente.



A análise termogravimétrica contribuiu para identificar a faixa de estabilidade térmica do adsorvente. As curvas TG /DTG estão apresentadas na Figura 3. A perda de massa em entre 30 e 100 °C corresponde a voláteis e tem valor inferior à 1,0%. Entre as temperaturas de 100 e 400 °C ocorre uma perda de massa de 11,27 %, que é atribuída à decomposição das moléculas do modificante químico (DTAC), o que confirma a presença do modificante na estrutura do material corroborando com as análises de FTIR. A perda de massa entre 400 e 670 °C é de 7,28 % que estar relacionada a decomposição de matéria orgânica presente no resíduo advindo do tratamento de água.

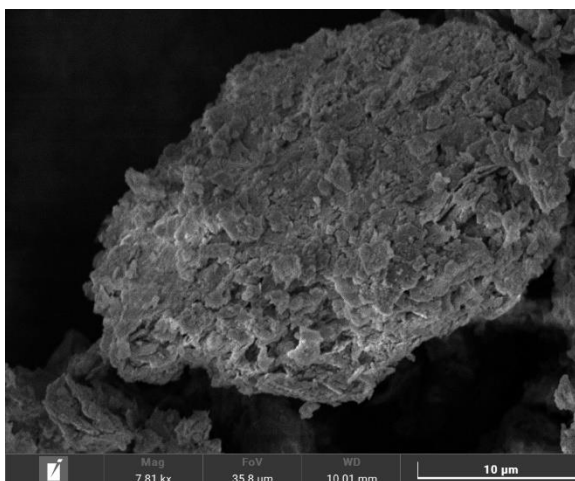
Figura 3. Curva termogravimétrica do adsorvente.



As análises elementares (CHN) foram realizadas para as amostras do resíduo e do adsorvente (RMQ) desenvolvido, o teor de C, H e N no resíduo foi de 1,80, 0,86 e 0,29 % respectivamente, que podem ser decorrente de matéria orgânica oriunda da água, já no RMQ foi o teor de C, H e N foi de 8,19, 2,60 e 0,52 % , esse aumento em relação ao precursor é devido ao tratamento químico utilizando o sal de quaternário de amônio, corroborando com as análises de FTIR e TG.

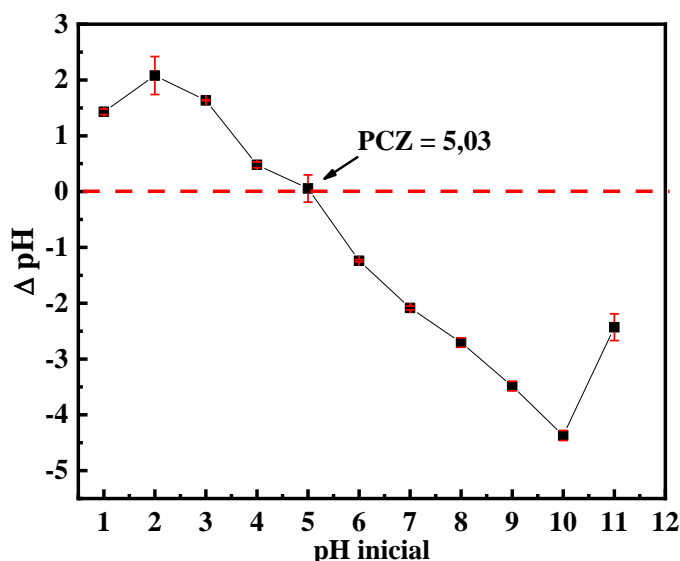
A Figura 4 apresenta a imagem do adsorvente obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A superfície do material é rugosa, irregular, heterogênea e com aglomerados de partículas, características que favorecem o processo de adsorção, morfológicas semelhantes foram observadas em lodos gerados em estação tratamento de água oriunda de rio [Martins et al, 2022].

Figura 4. Imagem da superfície do adsorvente por MEV.



O ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente foi obtido com a finalidade de determinar a faixa de pH favorável para realização dos ensaios de adsorção. O PCZ é definido como o pH onde a carga na superfície de um material é nula, ou seja, possui as mesmas quantidades de cargas positivas e negativas, é determinado no pH em que a variação de pH (pH final – pH inicial) é igual a zero. O resultado é apresentado na Figura 5.

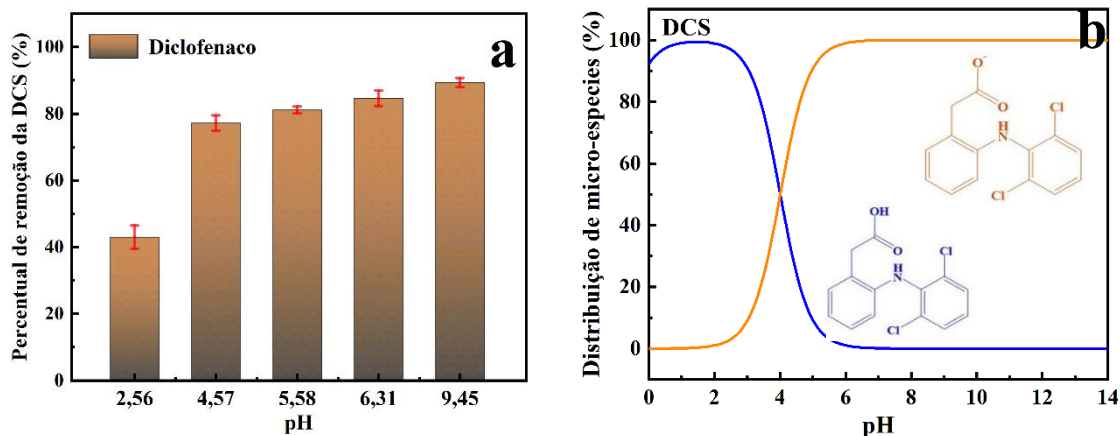
Figura 5. Ponto de carga zero (PCZ) do material adsorvente.



O adsorvente apresentou o PCZ de 5,03, a superfície estará carregada positivamente em pH inferior ao valor de PCZ e apresentará carga negativa em pH acima do PCZ.

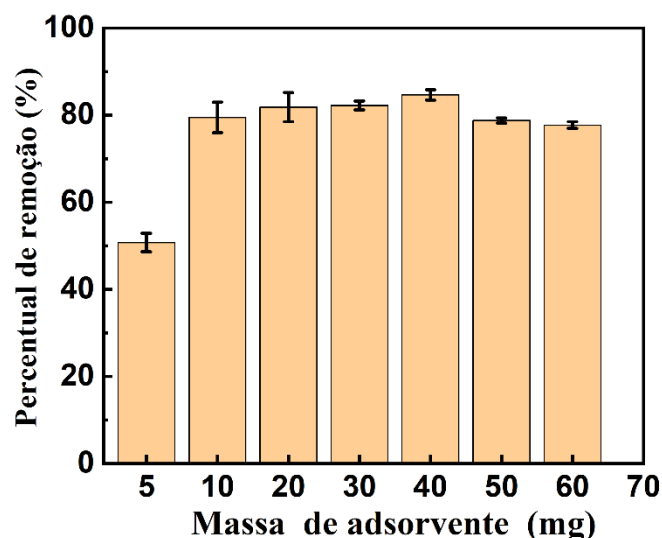
A adsorção do diclofenaco sódico e a especiação em diferentes pH estão apresentadas na Figura 6a, b. O maior percentual de remoção de diclofenaco sódico ocorreu no pH 9,45 obtendo 89,35% de remoção. O aumento do pH resultou no aumento de percentual de remoção, o adsorvente apresenta o valor de PCZ igual a 5,03 obtendo o aumento da carga negativa com pH acima do PCZ, já a molécula de diclofenaco sódico apresenta carga negativa em pH acima de 6,0 evidenciando que a atração eletrostática não é a responsável pelas interações entre o adsorvente e o adsorvato, podem ter ocorrido outros tipos de interações, como complexação ou ligação de hidrogênio, entretanto análises do adsorvente após o processo de adsorção deverão ser realizadas para explicar as interações, com a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS).

Figura 6. Influência do pH na remoção do diclofenaco sódico (DCS) a) em 24 h de contato sob agitação a 120 rpm, dosagem de 20,0 mg, e concentração de 20,0 mg L⁻¹ dos fármacos e b) especiação do diclofenaco sódico em diferentes pH.



Os resultados da avaliação da influência da massa de adsorvente na remoção do diclofenaco, está apresentado na Figura 7.

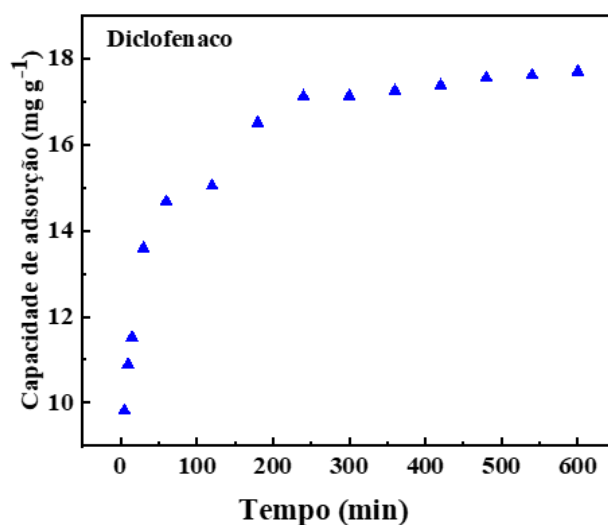
Figura 7. Percentual de remoção de diclofenaco em função de diferentes dosagens de adsorvente, em 24 h de contato, agitação à 120 rpm. Concentração de 20,0 mg L⁻¹ e pH 9,5,



Na Figura 7 é observado que o percentual de remoção entre as massas de 10,0 e 40,0 mg L⁻¹ para o diclofenaco sódico foi em média 82,1 %, porém o aumento da massa para 50,0 e 60,0 mg L⁻¹ diminuiu o percentual de remoção, isso pode ser devido à redução na área de superfície causada pela agregação de partículas e sobreposição de sítios ativos.

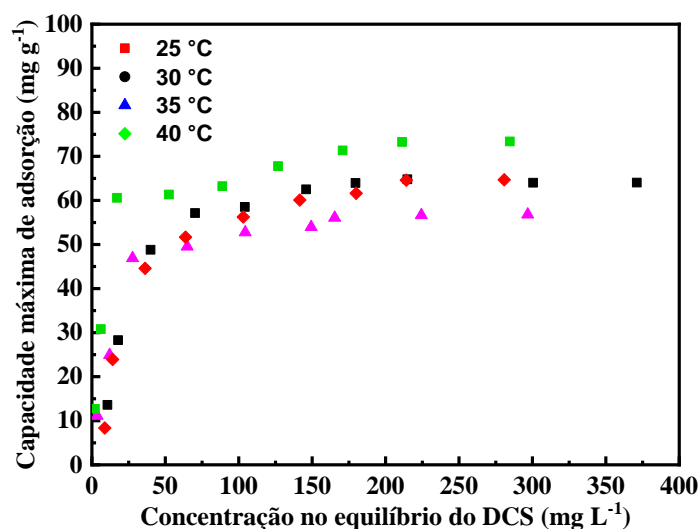
Os resultados da influência do tempo de contato na remoção do fármaco, estão apresentados na Figura 8. É possível observar que o tempo de equilíbrio para adsorção foi de 360 min. Nos tempos de contato até 15 min é observado uma baixa capacidade de adsorção, possivelmente, devido a não ocupação de todos os sítios ativos do adsorvente, à medida que é aumentado o tempo de contato a capacidade adsorptiva aumenta até o equilíbrio ser alcançado.

Figura 8. Cinética de adsorção em 24 h de contato, agitação á 120 rpm, concentração de 20,0 mg L⁻¹. pH 9,5.



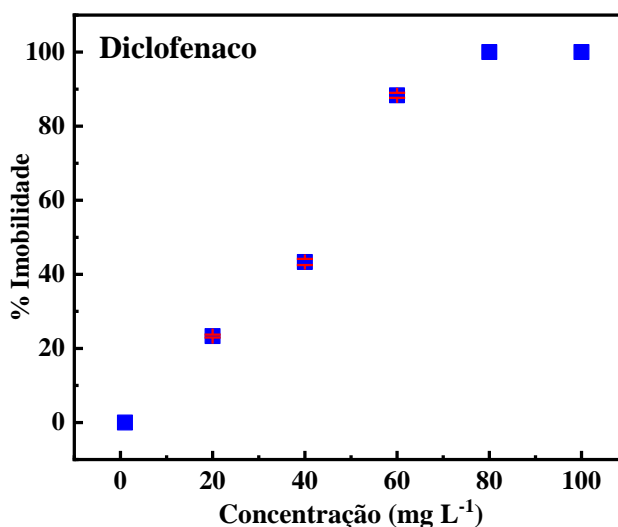
Os resultados da influência da temperatura na remoção do diclofenaco, foram expressos por meio das isotermas de adsorção, na Figura 9. A capacidade adsorptiva do diclofenaco sódico aumentou de 56,82 para 73,77 mg g⁻¹ quando a temperatura subiu de 25 °C para 40 °C. No trabalho de Al-Hazmi e colaboradores [Al-hazmi et al, 2024], o adsorvente de aerogel de alginato de cálcio carregado com carvão ativado derivado da semente de goiaba foi utilizado para a adsorção de diclofenaco, a capacidade de adsorção aumentou de 1,60 mmol g⁻¹ em 25 °C para 2,08 mmol g⁻¹ em 45 °C.

Figura 9. Isotermas de adsorção de diclofenaco sódico, 360 min de contato, agitação à 120 rpm, concentração de 20,0 a 500,0 mg L⁻¹, pH 9,45, dosagem 40,0 mg.



O estudo de ecotoxicidade do diclofenaco sódico utilizando a espécie *Daphnia similis*, resultou numa CE₅₀ de 44,42 mg L⁻¹, o coeficiente de variação foi de 16,61%, desvio padrão de 7,15 e o R² de 0,9577, o valor de EC₅₀ é classificado como nocivo para organismos aquáticos de acordo com Diretiva da UE 93/67/ECC sobre Avaliação de Riscos para Substâncias, a curva de dose-resposta está apresentada na Figura 10.

Figura 10. Curva de dose resposta para *Daphnia similis* exposta por 48 h ao fármaco diclofenaco.



No estudo realizado com a *Daphnia magna* por Du e colaboradores [Du et al, 2016], os valores de CE₅₀ foi de 18,01 mg L⁻¹, valores considerados como tóxicos para organismos aquáticos, o estudo com a espécie *Salmo trutta fario*, onde o contato com o diclofenaco sódico por 25 dias, resultou em um aumento do percentual de imobilidade, esses resultados com

diferentes organismos, demonstram que o diclofenaco sódico possui um risco ambiental, sendo necessário a diminuição de seu descarte em ambientes aquáticos. Os bioensaios realizados com o valor da CE_{50} encontrado para o diclofenaco sódico resultou na imobilidade de 65% dos neonatos, após o tratamento por adsorção o percentual de imobilidade reduziu para 20%, evidenciando que, após o processo de adsorção do fármaco o efeito agudo aos neonatos foi diminuído.

Conclusões

O presente estudo apresentou uma aplicação promissora para o resíduo gerado em uma estação de tratamento de água de mar, foi desenvolvido um material adsorvente utilizando uma metodologia simples e matéria prima sem custo de aquisição. O adsorvente RMQ apresentou capacidade de adsorção $73,77 \text{ mg g}^{-1}$ para o diclofenaco sódico. O estudo realizado, poderá servir como referência para pesquisas envolvendo resíduos de estações de tratamento de água destinada ao abastecimento residencial.

As isotermas de adsorção obtidas mostraram que a adsorção é favorecida em maiores temperaturas, enquanto os ensaios de ecotoxicidade com a espécie *Daphnia similis* mostraram que o diclofenaco é nocivo para esta espécie, apresentado um valor de CE_{50} de $44,42 \text{ mg L}^{-1}$. Os estudos iniciais de ecotoxicidade após adsorção complementaram os estudos de adsorção e evidenciaram uma diminuição na toxicidade após o tratamento.

Apesar dos fármacos estarem sujeitos a diversos processos bióticos e abióticos no ambiente aquático que não são reproduzidos no laboratório, os testes realizados são muito importantes para predizer possíveis efeitos tóxicos no meio ambiente. Em resumo, os estudos realizados mostram a viabilidade de aplicação do adsorvente desenvolvido nesta pesquisa para o tratamento de efluentes contaminados com fármacos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CLQM, LCNT, SergipeTec e ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e FAPITEC.

Referências

- Abdullahi, S. S. ad; Mohammad, R. E. A.; Jagaba, A. H.; Musa, H.; Birniwa, A. H., Natural, Synthetic, and Composite Materials for Industrial Effluents Treatment: A Mini Review on Current Practices, Cost-Effectiveness, and Sustainability. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, p. 100570, 2023.
- Al-hazmi, G. A. A. M.; Alayyafi, A. A.; El-desouky, M. G.; El-bindary, A. A., Guava Seed Activated Carbon Loaded Calcium Alginate Aerogel for the Adsorption of Diclofenac Sodium: Characterization, Isotherm, Kinetics, and Optimization via Box-Behnken Design. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, p. 129995, 2024.
- Areias, I. O. R.; Manhães, R. da S. T.; Colorado, H. A.; Sánchez Rodríguez, R. J.; Souza, D.; Monteiro, S. N.; Vieira, C. M. F., Recycling of Sewage Treatment Plant (STP) Waste in Red Ceramics. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 23, p. 53-63, 2023.
- BRASIL, Ministério Do Meio Ambiente. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. Resolução CONAMA No. 420, de 28 de Dezembro de 2009. **Diário Oficial da União**, 2011.
- De Gisi, S.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M., Characteristics and Adsorption Capacities of Low-Cost Sorbents for Wastewater Treatment: A Review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.
- Du, J.; Mei, C. F.; Ying, G. G.; Xu, M. Y., Toxicity Thresholds for Diclofenac, Acetaminophen and Ibuprofen in the Water Flea *Daphnia Magna*. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 97, p. 84-90, 2016.
- Fraiha, O.; Hadoudi, N.; Zaki, N.; Salhi, A.; Amhamdi, H.; Akichouh, E. H.; Mourabit, F.; Ahari, M., Comprehensive Review on the Adsorption of Pharmaceutical Products from Wastewater by Clay Materials.



Water, 317, 2024.

Gomes, V. P.; Silva, M. T.; Galvão, T. F., Prevalence of medicine use among Brazilian adults: a systematic review. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 2615-2626, 2017.

Häder, D. P.; Banaszak, A. T.; Villafañe, V. E.; Narvarte, M. A.; González, R. A.; Helbling, E. W., Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. **Science of the Total Environment**, v. 713, p. 136586, 2020.

Martins, D. S.; Estevam, B. R.; Perez, I. D.; Américo-Pinheiro, J. H. P.; Isique, W. D.; Boina, R. F., Sludge from a water treatment plant as an adsorbent of endocrine disruptors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 4, p. 108090, 2022.

Mishra, R. K.; Mentha, S. S.; Misra, Y.; Dwivedi, N., Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. **Water-Energy Nexus**, 2023.

Reque, R.; Carneiro, R. D.; Yamamoto, F. Y.; Ramsdorf, W. A.; Martins, L. R.; Guiloski, I. C.; de Freitas, A. M., Ecotoxicity of Losartan Potassium in Aquatic Organisms of Different Trophic Levels. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 87, p. 103727, 2021.

Singh, N. B.; Nagpal, G.; Agrawal, S., Water purification by using adsorbents: a review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187-240, 2018.

Yang, Z.; Wang, W.; Tai, X.; Wang, G., Preparation of Modified Montmorillonite with Different Quaternary Ammonium Salts and Application in Pickering Emulsion. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 29, p. 11543-11548, 2019.