

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA UTILIZANDO RESÍDUO DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Ana Paula A. dos Santos¹; Erica P. Fernandes¹; Lucas dos S. Lima¹; Michael D. S. Monteiro¹; Marcos V. Quirino dos santos¹; Eliana Midori 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: contaminantes, ecotoxicidade, adsorvente

Introdução

O aumento na produção de fármacos pela indústria farmacêutica resulta na liberação de medicamentos no meio ambiente de maneira descontrolada e é agravado pelo uso indiscriminado destes pela população que descartam de maneira incorreta, ocasionando o acúmulo no meio ambiente. A presença desses contaminantes nos recursos hídricos se tornou uma preocupação para os órgãos ambientais, destacando que esses produtos representam uma nova forma de poluição. Em vista da possibilidade desses contaminantes não serem corretamente eliminados, ocasionando a absorção pelo solo (aterros domésticos, leitos de rios) e, eventualmente, podem atingir a água potável (Asif et al., 2024).

Os fármacos podem ser classificados como contaminantes emergentes e são uma preocupação pública devido à sua baixa biodegradabilidade e alta solubilidade em água, o que pode acarretar efeitos adversos no meio ambiente e na saúde humana. O sulfato de hidroxiclороquina (SHC), é um exemplo notável desse problema (Dabić et al., 2019; Kümmerer, 2010; Vaudin et al., 2022).

O SHC é um medicamento que recebeu destaque devido à sua eficácia na imunomodulação. O uso dessa substância em pacientes hospitalizados com infecção pelo coronavírus despertou interesse tanto nacional quanto internacional, apesar da sua ineficácia contra o COVID-19 (C. Wang et al., 2023). O descarte incorreto dessa substância fez com que sua detecção em ambientes aquáticos tenha se tornado mais frequente, refletindo no aumento do descarte nos últimos anos, causando impactos negativos no meio ambiente (Gao et al., 2025).

O uso excessivo deste medicamento pela população, sem uma política pública de descarte adequado, fomenta a necessidade do desenvolvimento de materiais de baixo custo para o monitoramento e remoção desses contaminantes emergentes do meio ambiente. A adsorção destaca-se como um método eficaz para a remoção de poluentes, devido à sua simplicidade e alta eficiência. Em um processo onde as moléculas dos fármacos (adsorvatos), podem aderir à superfície do adsorvente por meio de interações físicas ou químicas, facilitando sua remoção da água. Esse método mostra-se promissor na mitigação da poluição da água e continua a ser alvo de pesquisa e desenvolvimento contínuo (Dave et al., 2024).

Numerosos adsorventes foram desenvolvidos para serem utilizados no processo de remoção de contaminantes farmacêuticos, como carvão ativado, bioadsorventes, polímero, grafeno, e resíduos industriais. Os resíduos industriais apresentam potencial para serem aproveitados no desenvolvimento de adsorventes eficazes para o tratamento de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. Utilizar esses resíduos oferece vantagens, como a otimização dos recursos disponíveis, maior acessibilidade, custo reduzido e uma abordagem eficiente para o gerenciamento de resíduos, agregando valor aos que não tem aplicação (Rangappa et al., 2024).

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver um adsorvente a partir do resíduo de tratamento de água fornecido por uma termoelétrica, oferecendo uma solução econômica para

a remoção de SHC em água e agregando valor ao resíduo que é produzido em alta escala. Utilizar esse sedimento para desenvolver adsorventes não apenas reduz custos, mas também promove a sustentabilidade com seu reaproveitamento, evitando seu descarte inadequado. Além disso, tais adsorventes podem apresentar uma capacidade de adsorção superior em comparação com aqueles que exigem maior investimento no seu desenvolvimento (Nashy et al., 2022).

Material e Métodos

Obtenção do Material Adsorvente

O material adsorvente foi desenvolvido a partir de resíduos gerados na estação de tratamento de água de uma termoeletrica situada no Estado de Sergipe. Após a coleta, o resíduo passou por um processo de lixiviação com água destilada para reduzir a presença de sais. Em seguida, o material foi seco a 100 °C por 2 horas em uma estufa. Após o processo de secagem, o material resultante foi macerado, caracterizado e investigado como adsorvente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para analisar a morfologia do material adsorvente, usando um microscópio eletrônico Hitachi TM 3000, que operou sob vácuo com aceleração de 15 kV. A análise forneceu informações valiosas sobre a estrutura da superfície do material, ajudando a entender sua performance e possíveis aplicações.

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) do material adsorvente foi realizada no Laboratório de Fluorescência de Raios X do CLGeo/UFS utilizando o modelo: XRF-1800 (Tubo de Rh - 4.0 kW), fabricante da XRF: Shimadzu. Nas condições analíticas: 30 kV de tensão, 60 mA de corrente, : SC(Fe, Ti, Mn, Zn) e FPC(Ca, K, P, Si, Al, Mg, Na, Cl, S) como detectadores.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A presença de grupos funcionais no adsorvente foi investigada por meio de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, utilizando o Spectrum Two FTIR da Perkin Elmer, com intervalo entre 4000 e 500 cm^{-1} . O brometo de potássio (KBr) foi utilizado como agente dispersante para a formação das pastilhas utilizadas nas análises. Todas as análises foram conduzidas no Núcleo de Energias Renováveis e Eficiência Energética de Sergipe (NEREES).

Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é o pH no qual a superfície de um material adsorvente possui carga elétrica neutra. Esse pH é essencial para determinar os intervalos em que a superfície do material adquire carga positiva ou negativa. No experimento, foram utilizadas soluções aquosas com pH variando de 2,00 a 12,00 para identificar o PCZ. Para isso, adicionou-se 20,0 mg do adsorvente a 20,0 mL de cada solução, ajustando o pH previamente com SHC 0,10 mol L^{-1} ou NaOH 0,10 mol L^{-1} . Os recipientes com as soluções foram mantidos em um agitador orbital a 120 rpm durante 24 horas. Após esse período, o pH final de cada solução foi medido com um pHmetro modelo PHOX P1000.

Estudo da Adsorção com Hidroxicloroquina

Foram realizados estudos de adsorção utilizando o adsorvente derivado do resíduo do tratamento de água, avaliando os parâmetros de pH, dosagem e cinética de adsorção. Os experimentos foram conduzidos em uma incubadora Shaker, e as medições da adsorção de hidroxicloroquina foram analisadas por um espectrofotômetro UV-Visível, disponível no Laboratório de Corrosão e Nanomateriais.

Estudo de Ecotoxicidade

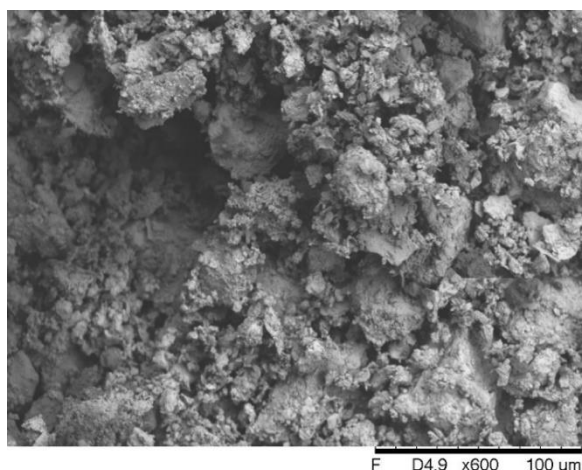
Os estudos de ecotoxicidade foram conduzidos utilizando a espécie *Daphnia similis*, tanto antes quanto após a adsorção do fármaco. Foram determinadas a concentração efetiva (CE_{50}) que causam imobilidade em 50% dos organismos. Os experimentos foram realizados conforme as recomendações da norma técnica da ABNT 16530/2016. Os ensaios foram realizados em quadruplicata, com três repetições em dias diferentes, 48 horas de exposição a uma temperatura de 22 °C.

Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do resíduo após lixiviação está apresentada na Figura 2. Observa-se uma superfície rugosa, irregular, heterogênea e com aglomerados de partículas, características morfológicas semelhantes foram observadas em lodos gerados em estação de tratamento de água oriunda de rio, como apresentado no trabalho de Martins e colaboradores que utilizaram resíduo de lodo de tratamento de água, para remoção de 17β estradiol e 17α etinilestradiol. (Martins et al., 2022)

Figura 2. Imagem de MEV da amostra de resíduo de tratamento de água.



Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Tabela 1. Composição inorgânica do material adsorvente obtida por meio da análise de fluorescência Raio-X.

Composição							
	Si	Al	Fe	K	Ca	Mg	Ti
(%)	46,837	23,104	14,289	5,977	5,454	1,727	1,599

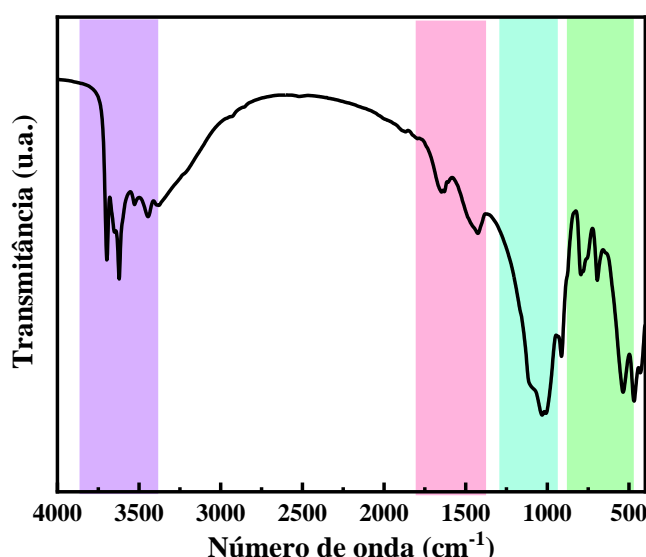
Os elementos determinados em maior percentual foram o silício (Si), alumínio (Al) e ferro (Fe). O Si está presente em maior percentual em relação aos demais elementos, possivelmente devido à presença de SiO_2 . O alumínio (Al) e o ferro (Fe) podem ser decorrentes das substâncias adicionadas nos processos de coagulação na etapa inicial do tratamento da água como $FeCl_3$ e $Al_2(SO_4)_3$ (Olzhaev et al., 2024).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados para investigar as principais bandas dos grupos funcionais presentes no material, o resultado está apresentado na Figura 3, são observadas bandas características de grupos funcionais contendo silício (Si) corroborando com a análise de FRX.

O material adsorvente apresenta banda em 1024 cm^{-1} que é atribuída a ligação Si-O-Al. A banda em 910 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Si-O. É possível notar a presença de água no composto devido a sua banda característica da hidroxila (-OH) na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} . Os grupos funcionais são importantes nos processos de adsorção, principalmente, na remoção de contaminantes orgânicos como fármacos, pois contribuem nas interações intermoleculares.

Figura 3. Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra de resíduo de Tratamento de Água em KBr.



Otimizações do Processo de Adsorção

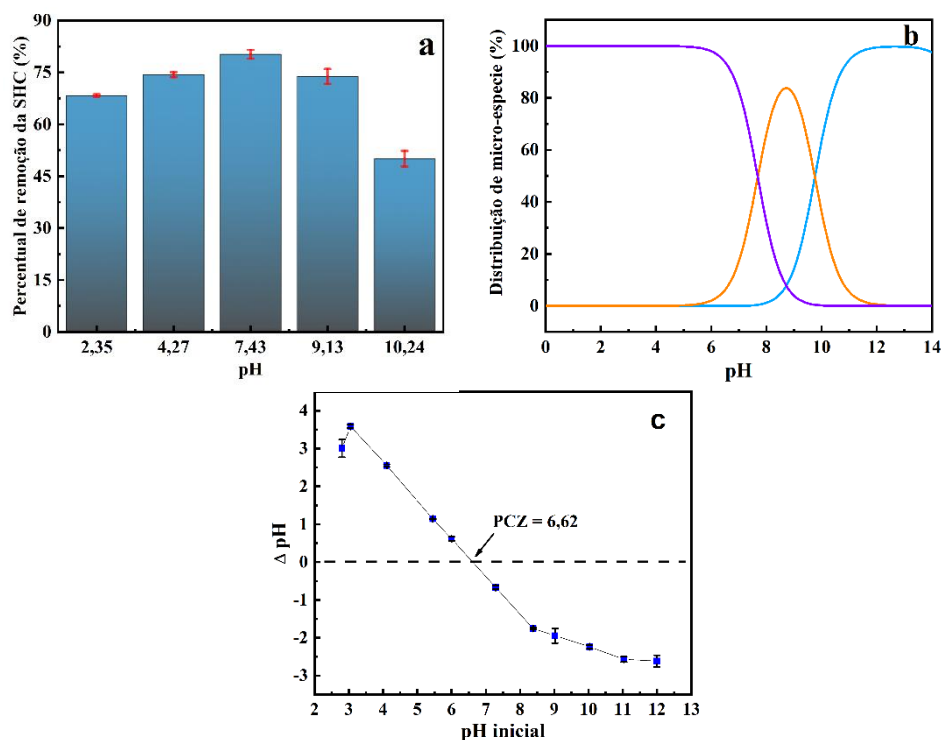
Influência do pH

O ponto de carga zero (PCZ) é definida como a carga líquida nula, onde as cargas na superfície do adsorvente positiva e negativa são iguais (Baldotto and Velloso, 2014). O PCZ dos materiais adsorventes foram obtidos com a finalidade de conhecer a faixa de pH favorável para realização dos ensaios de adsorção, e o método consistiu em avaliar a variação do pH (Figura 4 c), o PCZ é definido no pH em que a variação de pH (pH final – pH inicial) é igual a zero (M. Wang et al., 2023). O PCZ do resíduo após lixiviação foi de 6,62.

O adsorvente apresentou maior percentual de adsorção em pH 7,43. Possivelmente devido a atração eletrostática, a superfície do material adsorvente apresenta cargas negativas, de acordo com o PCZ de 6,62 apresentado na Figura 4c, já a hidroxiclороquina, conforme mostrado na Figura 4b, apresenta em sua estrutura cargas positivas, em pH 7,43 (Nippes et al., 2022). Bendjefal e colaboradores encontraram valor de pH ótimo de 7,00 para remoção do sulfato de hidroxiclороquina usando pó caulinita (Bendjefal et al., 2023), um material de composição parecida com o resíduo.

O estudo de otimização do pH avaliou condições ácidas a básicas no processo de adsorção da hidroxiclороquina. Além disso, a análise para determinar a carga na superfície do adsorvente foi realizada a partir do ponto de carga zero (PCZ), os resultados são apresentados na Figura 4.

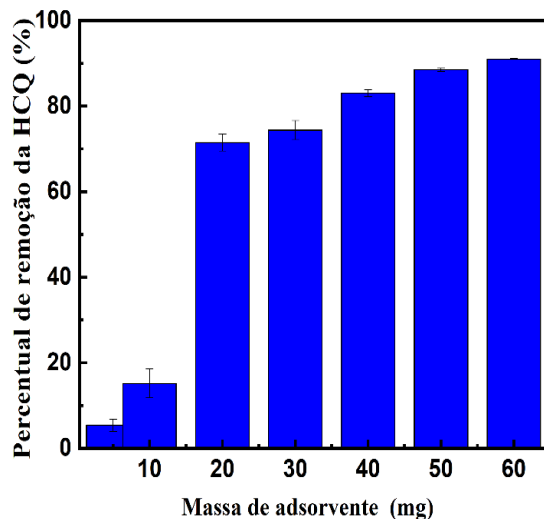
Figura 4. Influência do pH na remoção da hidroxicloroquina a) especiações da hidroxicloroquina em diferentes pH b) e ponto de carga zero do material adsorvente c).



Efeito da dosagem

Os resultados apresentados na Figura 5 foram obtidos variando-se a dosagem de 5 a 60 mg do adsorvente em pH 7,43 para avaliar o efeito da dosagem na remoção de hidroxicloroquina. Verificou-se que o percentual de remoção aumentou com o aumento da dosagem do resíduo, indicando que a área superficial do resíduo aumento as interações eletrostáticas com a hidroxicloroquina, assim a dosagem de 60,0 mg foi estabelecida como a dosagem de melhor percentual de remoção do adsorvato.

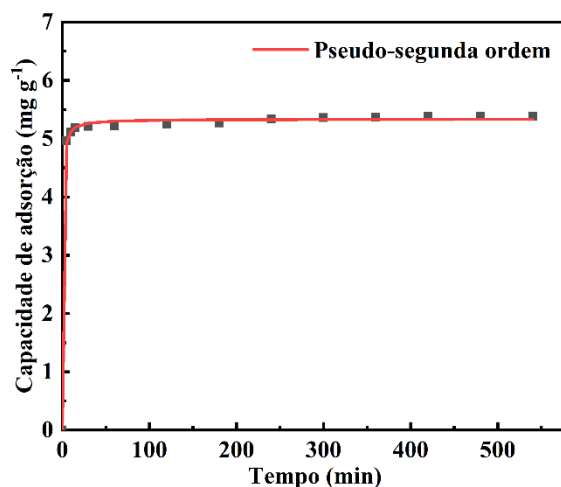
Figura 5. Efeito de dosagem na remoção de hidroxicloroquina com resíduo de tratamento.



Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi conduzido mantendo-se a temperatura e a agitação constantes, empregando o pH 7,43 e a massa do adsorvente de 60 mg que mostraram a maior eficiência de remoção e variando o tempo de 0 a 600 minutos. A taxa de adsorção aumentou até o tempo de 120 minutos ($5,27 \text{ mg g}^{-1}$) e depois aumento até 240 minutos ($5,35 \text{ mg g}^{-1}$). Considerando a diferença de adsorção ($0,08 \text{ mg g}^{-1}$), a taxa de adsorção de equilíbrio da SHC foi obtida no tempo de 120 minutos de contato apresentado na Figura 6. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais com $R^2 = 0,9400$, os valores dos parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem foram $q_e = 5,33 \text{ mg g}^{-1}$, $K_2 0,46 \text{ min}^{-1}$ e erro médio relativo de 10,23. De acordo com as hipóteses para as quais este modelo foi formulado, pode-se sugerir que a etapa limitante da taxa de adsorção é influenciada pela interação dos sítios de adsorção na superfície do adsorvente com o adsorvato ao longo do processo de adsorção (Wang et al., 2022).

Figura 6. Cinética de adsorção do sulfato de hidroxicloroquina utilizando o resíduo, com agitação a 120 rpm, concentração inicial de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, dosagem de $60,0 \text{ mg}$ e pH 7,43 para o adsorvente.

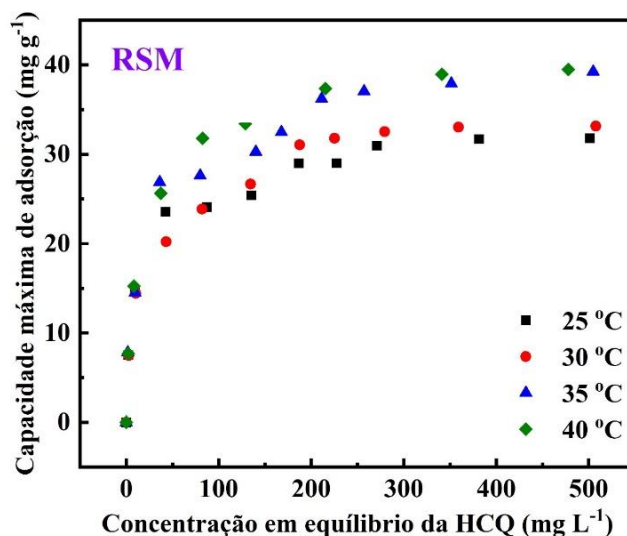


Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção correlacionam a quantidade de adsorvato adsorvida e a concentração no equilíbrio a uma temperatura constante, por meio das isotermas é possível observar a influência da temperatura além de terminar a capacidade máxima de adsorção (Wang and Guo, 2020). As isotermas de adsorção do sulfato de hidroxicloroquina utilizando o adsorvente RPL estão apresentadas na Figura 7.

A capacidade máxima de adsorção a 40°C foi de $39,3 \text{ mg g}^{-1}$. O aumento da temperatura de 25°C para 40°C favoreceu a adsorção da hidroxicloroquina. No trabalho de Nippes e colaboradores (Nippes et al., 2022). O material adsorvente de zeólita clinoptilolita utilizado na adsorção de sulfato de hidroxicloroquina apresentou um aumento da capacidade máxima de adsorção com a temperatura empregada de 25°C a 35°C , obtendo valores de $5,0$ a $7,5 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Figura 7. Isotermas de adsorção do sulfato de hidroxicloroquina com o Resíduo foram realizadas com 120 minutos de contato, agitação a 120 rpm, e concentrações variando de 20,0 a 550,0 mg L⁻¹. A pH foi ajustado para 7,43, e a dosagem do adsorvente foi de 60,0 mg. RPL refere-se ao resíduo após lixiviação.



Os dados experimentais das isotermas de adsorção na Figura 7, foram ajustados aos modelos de isotermas de Redlich-Peterson. Os parâmetros do modelo estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do modelo de isoterma de Redlich-Peterson obtidos a partir da aplicação aos dados experimentais.

PARÂMETROS	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
K_R (L g ⁻¹)	5,743	5,556	4,445	6,878
a_R (L/mg) ^β	0,3693	0,448	0,207	0,448
β	0,881	0,833	0,894	0,843
R^2	0,9928	0,9896	0,9979	0,9875
EMR	2,625	3,407	2,468	5,283

O modelo de Redlich-Peterson é um modelo híbrido que combina características dos modelos de Langmuir e Freundlich, os valores do parâmetro β do modelo varia entre 0 e 1 e fornecem uma ideia sobre a natureza do processo de adsorção. Quando β se aproxima de 1 como nesse caso, o comportamento do sistema de adsorção tende a seguir o modelo de Langmuir, que assume a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente (Wang and Guo, 2020).

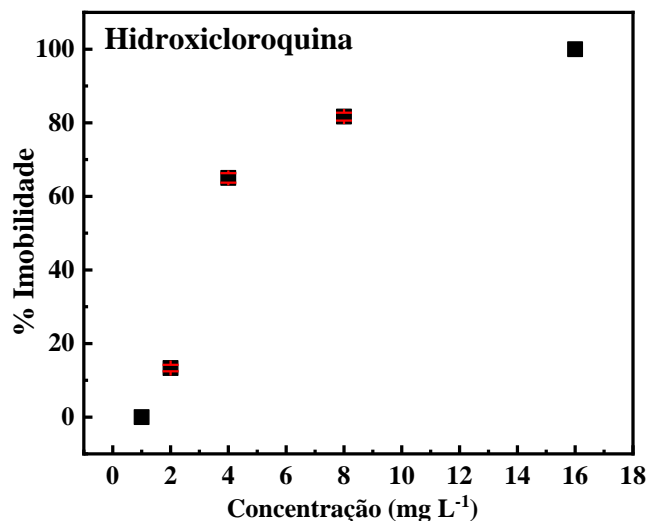
Testes de ecotoxicidade utilizando organismo *Daphnia similis*

A avaliação da ecotoxicidade de poluentes como também de adsorventes sobre determinado organismo é uma ferramenta importante para os estudos de adsorção, pois contribuem com informações sobre os riscos ambientais dos poluentes (Fantke et al., 2018).

Os resultados dos testes de toxicidade do sulfato de hidroxicloroquina estão apresentados na Figura 8. A concentração que ocasionou a imobilidade de 50% dos organismos testes (CE₅₀) do sulfato de hidroxicloroquina foi de 3,96 mg L⁻¹, o desvio padrão foi de 1,61, R² de 0,9046 e o coeficiente de variação foi de 33,16%. Os estudos de ecotoxicidade do sulfato de hidroxicloroquina ainda são limitados na literatura, mas os resultados disponíveis sugerem que essa substância pode ocasionar efeitos nocivos no ambiente aquático, mesmo em baixas concentrações, como no estudo realizado com *Artemia salina* em que a CE₅₀ foi de 2,15 mg

L⁻¹ em um tempo de exposição de 24h (Nippes et al., 2022). A exposição de peixes da espécie *Danio rerio* a uma concentração de 2,5 µg L⁻¹ do sulfato de hidroxiclороquina por 72 h resultou em efeitos subletais nos organismos-teste, como redução nos níveis de proteína total (Mendonça-Gomes et al., 2021).

Figura 8. Curva de dose resposta para a espécie *Daphnia similis* exposta por 24 h à hidroxiclороquina.



Conclusões

Este estudo apresentou aplicação inovadora para resíduos gerados por estações de tratamento de água, utilizando-os como adsorventes para produtos farmacêuticos. O adsorvente demonstrou uma capacidade adsorptiva de 39,25 mg g⁻¹ para a hidroxiclороquina.

Ensaio de ecotoxicidade com a espécie *Daphnia similis* revelaram que a hidroxiclороquina é um fármaco tóxico, com um valor de CE₅₀ de 3,96 mg L⁻¹. Adicionalmente, os estudos iniciais de ecotoxicidade realizados após o processo de adsorção mostraram uma redução na toxicidade do fármaco, confirmando a eficácia do tratamento.

Embora os fármacos sejam sujeitos a diversas interações ecológicas no ambiente aquático que não podem ser totalmente replicadas em laboratório, os testes realizados são essenciais para prever possíveis efeitos tóxicos no meio ambiente. Em resumo, os estudos comprovam a eficácia dos materiais adsorventes desenvolvidos nesta pesquisa para o tratamento de efluentes contaminados por fármacos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PETROBRAS pelo fornecimento da infraestrutura e aos laboratórios CLQM-UFS, NEREES, GEEA-UFS, LCNT-UFS, LAPA. Este trabalho foi apoiado pelo CNPq e CAPES.

Referências

Asif, M.; Lakhani, A.; Ayub, K. Self-Assembled Belt[12]Pyridine Nanotube for the Adsorption and Removal of Anti-TB Drugs from Wastewater. **Diam. Relat. Mater.**, 111527, 2024.

Baldotto, M. A.; Velloso, A. C. X. Eletroquímica de Solos Modais e de Sua Matéria Orgânica Em Ambientes Tropicais. **Rev. Ceres**, 61, 1012–1021, 2014.

Bendjeffal, H.; Ziati, M.; Aloui, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Djebli, A.; Bouhedja, Y. Adsorption and Removal of Hydroxychloroquine from Aqueous Media Using Algerian Kaolin: Full Factorial Optimisation, Kinetic,



Thermodynamic, and Equilibrium Studies. **Int. J. Environ. Anal. Chem**, 103, 1982–2003, 2023.

Dabić, D.; Babić, S.; Škorić, I. The Role of Photodegradation in the Environmental Fate of Hydroxychloroquine. **Chemosphere**, 230, 268–277, 2019.

Dave, P. N.; Chopda, L. V.; Kamaliya, B. P. Adsorption of Metformin Hydrochloride and Sodium Diclofenac over Gum Ghatti-g-Poly(NIPAM-Co-AA)/-o-MWCNT. **Next Mater**, 4, 100190, 2024.

Fantke, P.; Aurisano, N.; Bare, J.; Backhaus, T.; Bulle, C.; Chapman, P. M.; De Zwart, D.; Dwyer, R.; Ernstoff, A.; Golsteijn, L.; et al. Toward Harmonizing Ecotoxicity Characterization in Life Cycle Impact Assessment. **Environ. Toxicol. Chem**, 37, 2955–2971, 2018.

Gao, B.; Liang, H.; Wang, J.; Huang, Y.; Wang, J.; Song, J.; Hu, P.; Hu Yang; Ma, S. Efficient Adsorption of Hydroxychloroquine by Carboxylated Lignin-Based Sponge: Quantification of the Adsorption Contribution of Interactions. **Sep. Purif. Technol**, 354, 129359, 2025.

Kümmerer, K. Pharmaceuticals in the Environment. **Annu. Rev. Environ. Resour.** 35, 57–75, 2010.

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. **J. Environ. Chem. Eng.** 10, 108090, 2022.

Mendonça-Gomes, J. M.; da Costa Araújo, A. P.; da Luz, T. M.; Charlie-Silva, I.; Braz, H. L. B.; Jorge, R. J. B.; Ahmed, M. A. I.; Nóbrega, R. H.; Vogel, C. F. A.; Malafaia, G. Environmental Impacts of COVID-19 Treatment: Toxicological Evaluation of Azithromycin and Hydroxychloroquine in Adult Zebrafish. **Sci. Total Environ**, 790, 148129, 2021.

Nashy, E.-S. H. A.; Elhadad, A. M. A.; El-Khateeb, M. A. Application of Solid Hide Waste as an Adsorbent for the Treatment of Industrial Wastewater. **Desalin. Water Treat**, 274, 76–82, 2022.

Nippes, R. P.; Macruz, P. D.; Molina, L. C. A.; Scaliante, M. H. N. O. Hydroxychloroquine Adsorption in Aqueous Medium Using Clinoptilolite Zeolite. **Water, Air, Soil Pollut**, 233, 2022.

Rangappa, H. S.; Herath, I.; Lin, C.; Ch, S. Industrial Waste-Based Adsorbents as a New Trend for Removal of Water-Borne Emerging Contaminants. **Environ. Pollut**, 343, 123140, 2024.

Vaudin, P.; Augé, C.; Just, N.; Mhaouty-Kodja, S.; Mortaud, S.; Pillon, D. When Pharmaceutical Drugs Become Environmental Pollutants: Potential Neural Effects and Underlying Mechanisms. **Environ. Res**, 205, 112495, 2022.

Wang, C.; Xing, Y.; Zhang, K.; Zheng, H.; Zhang, Y.; Zhu, X.; Yuan, X.; Qu, J. Evaluation of Photocathode Coupling-Mediated Hydroxychloroquine Degradation in a Single-Chamber Microbial Fuel Cell Based on Electron Transfer Mechanism and Power Generation. **J. Power Sources**, 559, 232625, 2023.

Wang, J.; Guo, X. Adsorption Isotherm Models: Classification, Physical Meaning, Application and Solving Method. **Chemosphere**, 258, 127279, 2020.

Wang, M.; Chen, Y.; Zhang, Y.; Zhao, K.; Feng, X. Selective Removal of Cr(VI) by Tannic Acid and Polyethyleneimine Modified Zero-Valent Iron Particles with Air Stability. **J. Hazard. Mater.**, 458, 132018, 2023.