

## REMOÇÃO DE FÁRMACOS POR ADSORÇÃO EM PÉROLAS DE MCM-41

Raffaella Bandeira Rodrigues (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jean César Marinozi Vicentini (coorientador), Mara Heloisa N. Olsen Scaliante (Orientador), e-mail: ra112420@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

**30000009 Engenharias – 30600006 Engenharia Química**

**Palavras-chave:** tratamento água, adsorventes, hidroxicloroquina

### Resumo:

A pandemia devido a COVID-19 causou impacto mundial e o uso excessivo de medicamentos gera preocupação com risco ambiental iminente, pois, a ineficiência das estações de esgoto pode resultar em sua persistência no ambiente com sérios risco à saúde pública. Dentre os vários medicamentos utilizados, a hidroxicloroquina (HCQ) pode ser excretada em até 25% de forma inalterada, podendo ocasionar aumento da sua concentração em matrizes aquáticas. Este trabalho teve por objetivo avaliar a remoção de hidroxicloroquina mediante a adsorção em MCM-41 previamente sintetizada. Os testes de adsorção foram conduzidos em pH natural e temperatura ambiente por um período de 300min. Os resultados mostraram o efeito da temperatura e que o modelo cinético é de segunda ordem. O material adsorvente produzido é promissor para remoção de fármacos.

### Introdução

O manejo inadequado de efluentes industriais e de estações de tratamento de esgoto são as principais fontes de aparecimento dos contaminantes de preocupação emergente no meio ambiente (SOUZA, 2020). Com advento da pandemia de COVID-19, a hidroxicloroquina (HCQ) se tornou um contaminante emergente de grande preocupação, pois esse fármaco apresenta absorção oral na faixa dos 74% e é distribuído pelo organismo com retenção prolongada. A principal via de excreção é a renal, com até 25% do composto excretado em sua forma inalterada, juntamente com os metabólitos.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são conhecidos pela sua peculiar estrutura porosa altamente ordenada com arranjo hexagonal de poros uniformes que lhe confere elevada área superficial específica entre 1000 e 1200 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, dimensões adaptadas de canal entre 1,5 e 10 nm e elevada habilidade adsorviva (COSTA et al., 2020).

O objetivo principal foi a remoção de hidroxicloroquina empregando a peneira molecular MCM-41 na forma de esferas a partir da adição de alginato de sódio.

### Materiais e Métodos

## *Materiais*

Hidroxiclороquina ( $C_{18}H_{26}ClN_3O$ ), alginato de sódio ( $(C_6H_7NaO_6)_n$ , Dinâmica), cloreto de cálcio ( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ , Synth), MCM-41 e água destilada.

## *Métodos*

### *Síntese das pérolas de MCM - 41*

A imobilização do MCM - 41 utilizando o alginato de sódio como matriz polimérica foi inspirada na metodologia de Dalponte (2016). Primeiramente o MCM-41, foi sintetizado conforme metodologia descrita por Vicentini et al. (2020), de modo a atingir a concentração desejada em solução de  $0,2 \frac{mg}{L}$ . Posteriormente, adicionou-se alginato de sódio 2% ( $\frac{m}{V}$ ) solução de cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ) em 50 mL de água deionizada sob agitação até a homogeneização total, formando uma solução. Esta solução foi gotejada com auxílio de uma bomba peristáltica, operando a uma vazão de  $1,5 mL \cdot min^{-1}$ , em solução de cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ) 2% ( $\frac{m}{V}$ ), em banho termostático a  $15^\circ C$ , formando instantaneamente hidrogéis de MCM-14 em forma de esferas. A solução  $CaCl_2$  contendo as esferas foram mantidas sob refrigeração a  $4^\circ C$  durante 24 horas para maturação. Por fim, foram lavadas abundantemente com água deionizada para remoção do cloreto de cálcio não incorporado.

### *Procedimento de adsorção em batelada*

Inicialmente foi avaliado a melhor dosagem de MCM-41 nas esferas por meio de testes cinéticos iniciais. Para tanto foi estipulado as dosagens de 0,1, 0,15 e 0,2 g de MCM-41 em 2% de alginato, para um tempo total de adsorção de 300 min, a uma temperatura em torno de  $30^\circ C$  em pH natural.

A dosagem que apresentou melhor desempenho foi escolhida para a etapa seguinte na qual testes de adsorção foram conduzidos nas temperaturas de 30, 35 e  $40^\circ C$ , afim de determinar os ajustes aos modelos cinéticos e isotérmicos. Para os ensaios a solução de hidroxiclороquina contendo as esferas de MCM-41 foi colocada em Erlenmeyer de 125 mL e posteriormente agitada em incubadora com velocidade de agitação constante de 150 rpm em aproximadamente  $30^\circ C$ . Após o tempo de contato, as amostras foram coletadas, filtradas em membranas de nitrato de celulose de  $0,22 \mu m$  e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS, modelo Shimadzu UV1800.

As curvas cinéticas foram obtidas na concentração inicial de 10 mg. L<sup>-1</sup> em intervalos de tempo pré-determinados sob as diferentes temperaturas. Em meio aos testes cinéticos foram realizados também a avaliação do tempo de adsorção em que se atinge o equilíbrio, bem como a porcentagem de remoção do contaminante ao longo desse processo por meio da Equação 1. A capacidade de adsorção para todos os testes experimentais foi calculada pela Equação 2.

$$\%Remoção = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1) \quad \text{e} \quad q_t = q_e = \frac{V.(C_0 - C)}{m} \quad (2)$$

onde  $q_t$  e  $q_e$  são a capacidade de adsorção no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente (mg.g<sup>-1</sup>),  $C_0$ ,  $C_t$  e  $C_e$  são a concentração inicial e as concentrações no tempo  $t$  e em equilíbrio respectivamente,  $V$  é o volume da solução aquosa contendo a HCQ (mL) e  $m$ , a massa do adsorvente utilizado nos testes de adsorção.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 (a) apresenta as curvas cinéticas - capacidade de adsorção ( $q_t$ ) da hidroxicloroquina em função do tempo de contato ( $t$ ) para concentrações de MCM-41 nas esferas de 0g a 0,2g a temperatura pré-determinada. É possível verificar que a maior remoção de contaminante no equilíbrio foi obtida nas concentrações de 0,15g de MCM-41 e 0,2g sendo o equilíbrio atingido aos 300 minutos de tempo de contato. Portanto, a concentração de MCM – 41 nas esferas foi fixado em 0,15g para os estudos seguintes já que 0,15g e 0,2g adsorveram valores parecidos, mas 0,15g utilizava menos material.

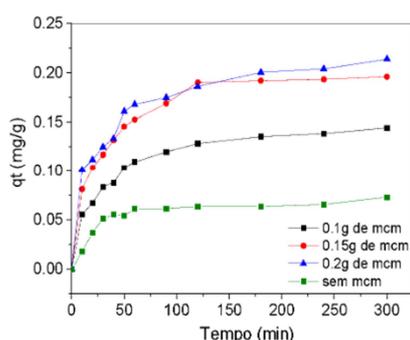


Figura 1a: Capacidade de adsorção, em função do tempo, para diferentes concentrações de MCM-41.

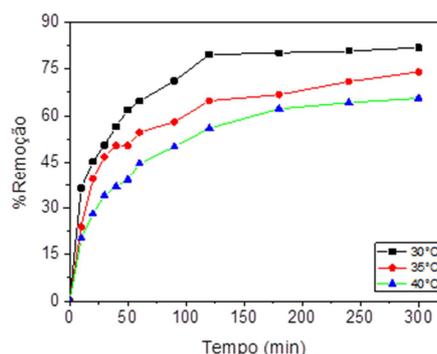


Figura 1b - Porcentagem de remoção, em função do tempo, para diferentes temperaturas.

Observa-se pela Figura 1(b) que as capacidades de adsorção de Hidroxicloroquina em MCM-41 diminuíram com o aumento da temperatura de 30°C

para 40°C, ou seja, a temperatura exerce influência negativa na remoção de Hidroxicloroquina, caracterizando o processo de adsorção como exotérmico.

Conforme pode ser observado na Figura 2, o modelo cinético de pseudo segunda ordem forneceu melhor ajuste em todas as temperaturas indicando que o processo de adsorção é controlado por uma quimissorção, ou seja, pela velocidade de troca iônica que ocorre na superfície do adsorvente (PLANZINSK et al, 2009).

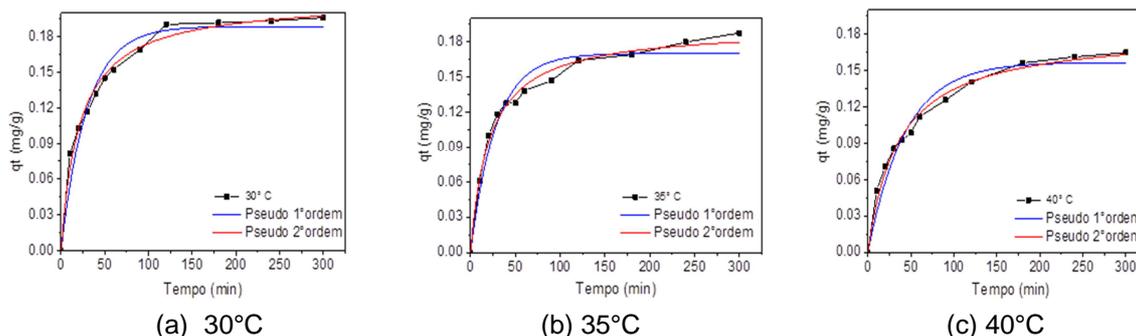


Figura 2: Ajustes dos dados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em diferentes Temperaturas.

A confecção das isotermas indicaram processo exotérmico. Para as diferentes temperaturas utilizadas a isoterma é do tipo favorável, e que o aumento da concentração de HCQ leva ao aumento da capacidade de adsorção, por gerar uma maior força motriz.

## Conclusões

A adsorção de HCQ em perólas de MCM-41 imobilizadas em alginato é uma boa possibilidade de adsorção e estudos cinéticos indicam o efeito da temperatura na adsorção e também, que o modelo de pseudo segunda ordem forneceu melhor ajuste.

## Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem ao PIBIC/CNPq/FA/UEM.

## Referências

- COSTA, J. A. S.; JESUS, R. A. DE; SANTOS, D. O.; MANO, J. F., ROMÃO, L. P. C., PARANHOS, C. M. Recent progresses in the adsorption of organic, inorganic, and gas compounds by MCM-41-based mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 291, (2020).
- DALPONTE, I.; Mathias, A.L.; Jorge, R.M.M.; Weinschutz, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO<sub>2</sub> imobilizado em esferas de alginato. *Química Nova*. v. 39, p. 1165-1169, 2016

- PLANZINSK, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, p. 2-13, 2009.
- SOUZA, F. M.; SANTOS, O. A. A. Adsorption of diuron from aqueous solution onto commercial organophilic clay: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Environmental Technology*, v. 41, n. 5, p. 603–616, 2020.
- VICENTINI, J. C. M. et al. Photocatalytic water splitting with noble-metal free cocatalysts for a comprehensive study of two nonidentical photoreactors designs. *Environmental Progress & sustainable energy – AIChE*, v. 40, 2021. <https://doi.org/10.1002/ep.13557>