



EFEITO DA CONCENTRAÇÃO E DO PH NA REMOÇÃO DE SERTRALINA A PARTIR DE ZEÓLITAS NATURAIS

V. I. Netto^{1*}, M. R. M. Costa¹, G. M. M. Demiti¹, Q. L. S. Biadola¹, R. Bergamasco¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

*E-mail de autor correspondente: vagner.netto@hotmail.com

Por se tratarem de contaminantes emergentes e devido à ineficiência de tratamentos convencionais, nota-se que os resíduos fármacos têm atraído grande atenção ultimamente devido ao seu grande potencial de contaminação e disposição no meio ambiente. Dessa forma, as estações de tratamento são ineficientes para a remoção desses poluentes da água contaminada, trazendo riscos à saúde dos seres humanos. Sendo assim, faz-se necessário o desenvolvimento de processos alternativos de tratamento de água para remoção desses contaminantes. Este projeto, está focado no desenvolvimento e avaliação de novos materiais adsorventes para tratamento de águas para consumo humano, propõe-se a aplicação de zeólitas naturais e modificadas no tratamento de água contaminada com fármacos em solução aquosa. Com a metodologia proposta, os adsorventes foram preparados, caracterizados e aplicados na remoção de fármacos da água contaminada.

Palavras-chave: Adsorção; Contaminantes emergentes; Fármacos; Tratamento de água; Zeólitas.

INTRODUÇÃO

Há anos, nota-se, no Brasil, um intenso processo de crescimento populacional desordenado em grandes centros urbanos que somado de uma vulnerabilidade de políticas públicas que visam o respeito e o bem-estar de todo ecossistema socioambiental são os responsáveis pela ineficiência dos serviços de saneamento e pela diminuição da qualidade dos recursos hídricos disponíveis. Tais fatos podem ainda serem justificados pela inexistência de qualquer tipo de planejamento estratégico que, baseado em critérios ambientais e toxicológicos, possa contribuir para melhores padrões de qualidade para a água adequada ao consumo e, consequentemente, para reverter o atual aspecto repleto de impactos negativos em decorrência da contaminação presente em lançamentos de esgoto doméstico não tratado e em resíduos industriais, ambos descartados diariamente (CARTAXO, 2020).

Hoje, a atenção em relação a essa problemática deve ser ainda maior, visto que, embora a água contaminada seja submetida a tratamento, ainda há a possibilidade de contaminação desta por meio dos chamados contaminantes emergentes, os quais mesmo em baixas concentrações podem causar sérios danos tanto à saúde humana quanto ao ecossistema aquático (MONTAGNER, 2017). Esta categoria de contaminantes se refere a compostos que podem ser encontrados no ar, água e solo podendo ser de origem antrópica ou natural e que têm um enorme potencial de danos por causa de alterações no que diz respeito à qualidade dos nossos recursos hídricos. Em contrapartida, tais substâncias ainda não possuem uma legislação que visa a diminuição de seus impactos, ou seja, são apenas objetos de estudos e futuros candidatos para alguma regulamentação (SANTOS, 2013; ALVES, 2017).

Sobre atual aspecto socioambiental, observa-se que a constante presença de fármacos residuais de diversas classes em ambientes e efluentes de Estações de Tratamento de Água (ETAs) tem gerado grande necessidade do monitoramento e tratamento desses contaminantes nos recursos hídricos, no que diz respeito ao cuidado e até mesmo prevenção em relação aos possíveis destinos dos mesmos (BILA, 2002).

Dentro dessa situação, deve-se reconhecer, infelizmente, que graves quadros depressivos têm assumido elevados graus de prevalência ao redor de todo o mundo. Em termos globais, estima-se que há a ocorrência deste tipo de adversidade em aproximadamente 14% da população mundial, em contrapartida, nota-se no Brasil o valor de 18,5%, maior valor percentual encontrado em relação a todos os países em desenvolvimento e sendo o terceiro maior em escala mundial (ANTUNES, MONICO, 2015). Como consequência, é possível entender que o uso



exacerbado de medicamentos classificados como antidepressivos é um grave problema de saúde pública na sociedade atual, que por sua vez, tem gerado intensa preocupação entre as autoridades tendo em vista a ocorrência de inúmeros e perigosos efeitos colaterais, que provocam a dependência química e, ainda, possuem um grande potencial de contaminação de ecossistemas animais e vegetais e recursos hídricos (BRASIL, 2017).

Os principais métodos adotados para tratamento de água são dependentes das características das águas de coleta e da sua finalidade. Esses processos de tratamento podem ser destinados para produção de água para consumo humano, utilização em indústrias de alimentos e bebidas, indústrias farmacêuticas, entre outros; e, além disso, exigem rígido controle da dosagem dos produtos químicos utilizados, além de alto monitoramento dos padrões de qualidade (DI BERNARDO, 1993).

Com isso, assumindo que a adsorção é um método de baixo custo de operação e simples de ser realizado devido aos diversos materiais disponíveis para serem utilizados como adsorventes, têm-se, diante da problemática apontada, que este assunto tem sido objeto de estudo dos pesquisadores para proporem alternativas eficientes e viáveis no tratamento das águas contaminadas com fármacos (FONSECA, 2020).

Vinculadas à adsorção, comenta-se sobre as zeólitas, minerais compostos, em sua estrutura interna, por altas concentrações de elementos com o silício (Si) e alumínio (Al) e caracterizados por sua estrutura porosa com pequenas cavidades tridimensionais e irregulares que corroboram para as trocas de cátions entre os próprios sítios intercristalinos e as soluções aquosas sobre as quais estes minerais estão submetidos (MAGALHÃES, 2022). Sendo assim, nota-se que as zeólitas possuem um grande potencial adsortivo e, por isso, possuem inúmeras aplicações nos mais diversos segmentos. Dessa forma, observa-se grande convergência acerca dos problemas apontados com os objetivos propostos para a pesquisa, a qual visa maiores estudos a respeito do processo de adsorção de fármacos na água a partir da utilização de zeólitas (QUINTEL, 2011).

METODOLOGIA

Experimentos preliminares para o processo adsortivo

Para o processo de adsorção, com o intuito de otimizar os resultados e alavancar o estudo específico em uma tal espécie ainda desconhecida, foram dispostos inicialmente para testes iniciais três diferentes materiais zeolíticos. Com isso o material que se apresenta, em condições pré-estabelecidas, com maior capacidade de adsorção foi estudado em diferentes condições para o processo.

Escolha de adsorvente

Para a realização do teste preliminar a fim de se determinar o tipo de material adsorvente a ser utilizado para todo o projeto de pesquisa, foram pré-selecionadas três zeólitas: ZN 600/425, SFM 600/425 e ZF 600/425 sendo estas natural, modificada com Ferro (Fe) e Manganês (Mn) e modificada com Ferro, respectivamente. Partindo de 0,03 L de uma solução de sertralina ($C_{17}H_{17}Cl_2N$, Farmácia Catanduvas, Astorga, Paraná, Brasil) com uma concentração inicial de 20,86 mg/L e sob condições iniciais de 150 RPM, temperatura ambiente de 25°C e 0,015 g de zeólitas.

Todas as análises foram feitas em duplicata com o intuito de minimizar possíveis erros experimentais de natureza prática. Os resultados foram obtidos e analisados após 24 horas em agitação no shaker, os valores das concentrações finais de cada amostra (C_f 1 e C_f 2). Além das concentrações finais, também foi observado a porcentagem de remoção com base nas quantidades iniciais e finais de sertralina em água, pré e pós adsorção, respectivamente, e, por fim, fez-se um estudo da capacidade adsorptiva (q_e) visando definir a quantidade de contaminante foi adsorvido para cada 1 g de zeólita presente na solução, definida matematicamente pela Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Sendo esta caracterizada por variáveis como: C_i conhecido como a concentração inicial da solução de água e sertralina, em mg/L; C_e , a concentração final obtida após a atividade adsorptiva das zeólitas, também em mg/L; V o volume de solução utilizado, em L e m sendo a massa de zeólitas utilizada, em g.



Efeito da dosagem de adsorvente

Após a seleção do material a ser utilizado, foi estudado o efeito da massa de adsorvente presente no sistema. Para tal, foi disposto três quantidades de massas diferentes no estudo, sendo essas, em gramas, do material zeolítico: 0,01; 0,02 e 0,03. As variáveis impostas no procedimento são análogas às do teste anterior, sendo a água contaminada com sertralina sob uma concentração inicial de 20,04 mg/L e as diferentes concentrações de zeólita selecionada e como citadas anteriormente sob as condições iniciais de 0,03 L de solução de água contaminada para cada amostra, 150 RPM e temperatura ambiente de 25°C.

Efeito do pH do adsorvente na adsorção

O estudo do efeito do pH do adsorvente no procedimento de adsorção, traz muito do quanto podemos otimizar o processo, uma vez que o pH está diretamente ligado a interação de cargas positivas e negativas do meio que se está trabalhando. Desta forma, utilizou-se os valores de 4,0 (ácido); 6,09 (valor natural encontrado para a solução de sertralina); 7,0 (neutro) e 10,0 (básico) para cada pH analisado. Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH para o estabelecimento dos pHs ácido e básico, respectivamente. E assim utilizando uma concentração inicial de 20,00 mg/L para a solução de sertralina, volume de 0,03 L de uma solução de água contaminada para cada amostra com 150 RPM, temperatura ambiente de 25°C e 0,015 g de zeólitas, por 24h.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Escolha de adsorvente

Após a aplicação do método esquematizado anteriormente, e utilizando a Equação 1 como referência para os resultados obtidos, foram estabelecidos os seguintes resultados para o teste preliminar (Tabela 1):

Tabela 1. Resultados para o teste preliminar de escolha do tipo de zeólita.

Fármaco	Tipo de Zeólita	C_i (mg/L)	C_{f1} (mg/L)	C_{f2} (mg/L)	$C_{f\text{média}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
Sertralina	ZN 600/425	20,86	12,68	9,09	10,885	19,95	47,82
	SFM 600/425	20,86	15,83	18,38	17,105	7,51	18,00
	ZF 600/425	20,86	10,93	13,30	12,115	17,49	41,92

Por fim, pôde-se notar que o maior valor de q_e obtido foi para a zeólita natural ZN 600/425, desse modo, determinou-se que este seria o tipo de material adsorvente a ser utilizado nos próximos testes que o projeto exige.

Efeito da dosagem de adsorvente

Como segundo teste, foi realizado o teste de concentrações, onde utilizou-se diferentes valores de massas, em g, e, consequentemente de concentrações de zeólitas do tipo ZN 600/425. Tal experimentação foi realizada com o objetivo de encontrar qual seria a concentração em que a atividade adsorptiva das zeólitas estaria sendo realizada de maneira eficiente, evitando o desperdício de material adsorvente para concentrações maiores que a concentração ideal encontrada e a falta dele para concentrações menores que a concentração ideal encontrada.

Para mais, também pode-se dizer que tal procedimento também foi feito em duplicata a fim de se minimizar possíveis erros experimentais de ordem prática, como resultados foram observados os valores de C_{f1} e C_{f2} , obtidos após 24 horas de realização para o processo de adsorção das zeólitas nas soluções de água e sertralina 20,04 mg/L para cada massa de zeólita natural utilizada. Assim sendo, assumindo as condições iniciais pré-estabelecidas fez-se possível encontrar os seguintes resultados para este experimento (Tabela 2):

Tabela 2. Concentração de adsorvente para a zeólita natural ZN 600/425.

m (g)	C_{ads} (mg/L)	C_{f1} (mg/L)	C_{f2} (mg/L)	$C_{f\text{média}}$ (mg/L)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
0,01	0,33	10,32	12,17	11,245	26,39	43,90
0,02	0,67	6,34	6,80	6,570	20,21	67,20
0,03	1,00	3,69	3,69	3,690	16,35	81,60

Para determinação da concentração ideal de adsorvente observou-se que a maior massa de zeólita utilizada resultou na maior remoção de contaminante. Tal fato se deve ao motivo pelo qual maiores concentrações normalmente possuem maiores porcentagens de remoção devido a maior quantidade de material adsorvente utilizado (maior quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção), mas nem sempre com um interessante para se tornar viável em um contexto prático de utilização, promovendo o desperdício do adsorvente (DEMITI, 2022). Em contrapartida, para concentrações menores, ocorreu o inverso, apesar de apresentarem um alto valor de q_e , não obteve-se uma porcentagem de remoção tão eficiente. Por fim, determinou-se que a melhor massa e concentração de zeólitas a serem utilizadas seriam de, respectivamente, 0,67 mg/L e 0,02 g.

Graficamente, tem-se a Figura 1:

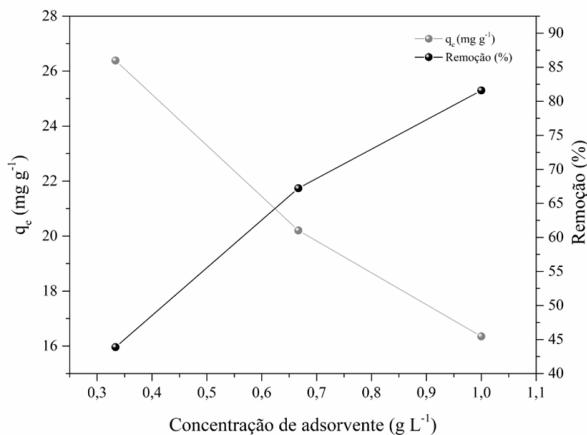


Figura 1. Gráfico para a relação entre q_e e remoção em função do valor de concentração de adsorvente.

Notou-se, de fato, a partir do ponto de intersecção entre q_e e remoção que a concentração ideal de adsorvente se encontra muito próximo do valor de 0,67 mg/L utilizado na prática. Sendo assim, observou grande correspondência das análises e estudos feitos na teoria com os valores utilizados e encontrados durante a execução prática.

Efeito do pH do adsorvente na adsorção

Como terceiro e último teste realizado, foi feito o teste de pH. Para tal, utilizou-se diferentes valores de pH para a solução de água contaminada com sertralina a fim de se observar em qual meio: ácido, natural, neutro ou básico, a atividade adsorptiva estaria sendo favorecida.

Além disso, também pode-se dizer que tal processo, assim como os demais, também foi feito em duplicita como resultados foram observados os valores de C_{f1} e C_{f2} , obtidos após 24 horas de realização do processo de adsorção das zeólitas nas soluções de água contaminada com sertralina para cada valor pH. Sequencialmente, assumindo, a priori, uma concentração inicial de 20,00 mg/L para a solução de água contaminada com sertralina, um pH natural/inicial de 6,09, volume de 0,03 L de uma solução de água contaminada para cada amostra com 150 RPM, temperatura ambiente de 25°C e 0,015 g de zeólitas naturais do tipo ZN 600/425. Subsequentemente, pôde-se anotar os seguintes resultados (Tabela 3):

Tabela 3. Resultados para o teste de pH das soluções de sertralina.

pH	C_i (mg/L)	C_{f1} (mg/L)	C_{f2} (mg/L)	$C_{fmédia}$ (mg/L)	q_e (mg/g)	Remoção (%)
4,00	20,00	10,04	8,18	9,110	16,33	54,40
6,09	20,00	5,77	5,79	5,780	21,33	71,10
7,00	20,00	5,92	5,57	5,745	21,38	71,30
10,00	20,00	7,14	7,14	7,140	19,29	64,30

Para determinação do pH ideal observou-se os maiores valores de q_e e remoção obtidos. Como pode ser notado na Tabela 3, os valores de q_e e porcentagem de remoção são muito próximos para os pHs de 6,09 (natural) e 7,0



(neutro), com isso, percebe-se que a atividade adsorptiva da zeólita já está sendo favorecida sob o pH natural da solução de água e sertralina, não havendo a necessidade de transformação do pH do meio para que esta seja ainda mais favorecida, visto que os valores são muito próximos e diferem apenas nos decimais.

Graficamente, tem-se a Figura 2:

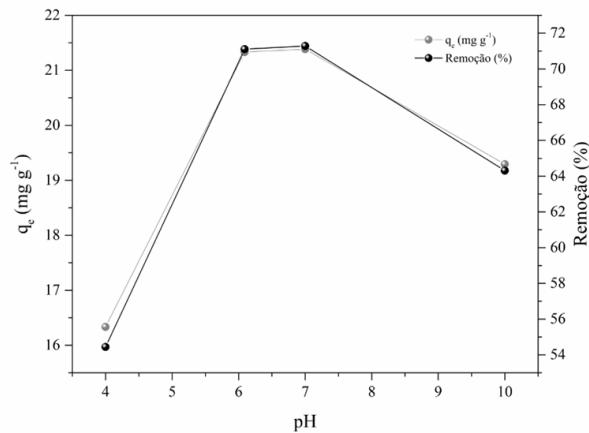


Figura 2. Relação entre q_e e remoção em função do valor do pH da solução de sertralina.

Por fim, observou-se efetivamente que os melhores valores para q_e de remoção se encontram muito próximos dos valores de pH 6,09 e 7,0. A zeólita natural possui cargas negativas em sua estrutura na faixa de pH 2 – 12 e, uma vez que o pH da sertralina é de 9,48, em valores de pH menores que o pK_a , o fármaco fica carregado negativamente (KHOSROKHAVAR, 2020). Dessa forma, a maior capacidade adsorptiva em pH natural da solução pode ser explicada em razão das interações eletrostáticas entre as cargas superficiais das zeólitas e do contaminante estudado.

CONCLUSÃO

O estudo feito no processo de adsorção de sertralina por zeólitas se mostrou muito vantajoso. Inicialmente, foram obtidos bons resultados para dois dos três materiais utilizados, sendo assim em uma nova pesquisa ainda pode-se estudar os efeitos das variáveis de processo em relação a ZF 600/425. Falando um pouco mais sobre a principal espécie estudada, a sua remoção no teste inicial, sem nenhuma modificação nas variáveis mostrou muita eficácia ao passo de que quase houve uma remoção de metade da concentração do contaminante da solução. Ao seguir com o procedimento, nos testes de massa, o processo mostrou-se muito eficiente com uma razão intermediária de massa/volume para solução, assim o tratamento com uma fração de 0,67 de massa é suficiente para bons resultados. Seguindo então para o teste de influência do pH, pode-se notar que a zeólita se comporta melhor com o pH natural da solução proposta de contaminante, o que simplifica muito o processo do tratamento. Por fim, concluiu-se que a pesquisa apresenta potencial no estudo do tratamento de águas contaminadas com sertralina, uma vez que, a partir de zeólitas naturais, foi possível remover até 71% do antidepressivo do meio aquoso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, à Prof. Dra. Rosangela Bergamasco por ter me dado a oportunidade de poder desenvolver toda a pesquisa em seu laboratório junto de toda a sua estrutura no que diz respeito ao laboratório físico e às pessoas que foram essenciais para o desenvolvimento profissional e até mesmo pessoal em todos os momentos em que estivemos compartilhando este ambiente.

À Prof. Dra. Quelen Letícia Shimabuku Biadola que também foi de fundamental importância para que todo esse projeto fosse realizado. Agradeço por todas as dicas, correções e orientações para o aprimoramento do meu trabalho e por estar sempre à disposição para responder minhas dúvidas mesmo que algumas delas fossem simples.



À mestre Gabriela Maria Matos Demiti gostaria de agradecer por toda a sua didática e paciência em nos apresentar e transmitir todos os seus conhecimentos a respeito do laboratório e sobre toda a esfera acadêmica e científica sob diversas perspectivas e por compartilhar suas experiências como graduanda, mestranda e agora como doutoranda. De maneira especial, tenho gratidão por estar acompanhando de perto minha pesquisa desde o início e em todos os aspectos possíveis.

Por fim, os autores agradecem ao apoio financeiro concedido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) para a realização dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ALVES T.C.; GIRARDI R.; PINHEIRO A. Micropoluentes orgânicos: ocorrência, remoção e regulamentação. REGA, Porto Alegre, v. 14, e1, 2017.
- ANTUNES, S. M; MONICO, L. S. M. Depressão, ansiedade e stress em doentes deprimidos: estudo com a EADS-21. International Journal of Developmental and Educational Psychology INFAD Revista de Psicología, v. 02, n. 01, p. 419-428, 2015.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Pharmaceutical drugs in the environment. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ, 2002.
- BRASIL. Secretaria de Ciência, Tecnologia e Insumos Estratégicos, Departamento de Assistência Farmacêutica e Insumos Estratégicos, Ministério da Saúde. Relação nacional de medicamentos essenciais – RENAME. Ed. Brasília. Ministério da Saúde. 2017
- CARTAXO, A. S. B.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; SILVA, M. C. C. P.; RODRIGUES, R. M. M.; RAMOS, R. O.; SÁTRIO, J. R.; LOPES, W. S.; LEITE, V. D. Emerging contaminants in waters intended for human consumption: occurrence, implications and treatment technologies. Braz. J. of Develop., Curitiba, v.6, n.8, p.61814-61827, 2020.
- DEMITI, G. M. M.; BARBOSA DE ANDRADE, M.; MARCUZZO, J. S.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R. A novel magnetic adsorbent from activated carbon fiber and iron oxide nanoparticles for 2,4-D removal from aqueous medium. Environmental Technology, p. 1-19, 2022.
- DI BERNARDO, L. (1993). Métodos e Técnicas de Tratamento de Água. Rio de Janeiro. ABES, v. 1 e 2.
- FONSECA, Mateus Cottorello. Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes em Amostras Aquosas usando Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Araraquara-SP, p.17-22, fev. 2020.
- KHOSROKHAVAR, R.; MOTAHARIAN, A.; MILANI HOSSEINI, M. R.; MOHAMMADSADEGH, S. Screen-printed carbon electrode (SPCE) modified by molecularly imprinted polymer (MIP) nanoparticles and graphene nanosheets for determination of sertraline antidepressant drug. Microchemical Journal, 159, p. 105348, 2020.
- MAGALHÃES, B. S.; PEREIRA, G. C.; CAMPOS, D. V. B. Quantitative analysis of ammonia adsorption using zeolites. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.8, n.5, p. 33189-33199, may., 2022
- MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C; ACAYABA, RAPHAEL, D.; JARDIM, W; JARDIM. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in Brazilian surface and drinking waters. Analytical Methods (Print), v. 6, p. 6668-6677, 2014.
- QUINTELA, P. H. L. Síntese da zeólita ferrierita sem a utilização de direcionador orgânico a partir de sistema contendo sementes. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió. Orientador: Antonio Osimar Sousa da Silva.
- SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. The Science of the total environment, v. 461-462, p. 302–16, 2013.