

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA GIOVANA LOCATELLI

**ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA E
IVERMECTINA EM LODO DE ESGOTO DA REGIÃO OESTE DO PARANÁ**

MEDIANEIRA

2024

BRUNA GIOVANA LOCATELLI

**ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA E
IVERMECTINA EM LODO DE ESGOTO DA REGIÃO OESTE DO PARANÁ**

**Sorption and desorption study of hydroxychloroquine and ivermectin in
western region of Paraná state sewage sludge**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Tecnologias
Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do
Paraná (UTFPR).

Orientador: Dr. Adelmo Lowe Pletsch.

Coorientador: Dr. Ismael Laurindo Costa Junior.

MEDIANEIRA

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito e que licenciam as novas criações sob termos idênticos.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira**



BRUNA GIOVANA LOCATELLI

**ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DE HIDROXICLOROQUINA E IVERMECTINA EM LODO DE
ESGOTO DA REGIÃO OESTE DO PARANÁ**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 07 de Fevereiro de 2024

Adelmo Lowe Pletsch, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Marcela Boroski, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Dra. Renata Mello Giona, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 07/02/2024.

Dedico este trabalho aos meus pais e
amigos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela vida e pelas incontáveis bênçãos.

Aos meus pais Alcir e Gilda, que são minha base, agradeço pelo contínuo incentivo a alçar novos voos e pela confiança que recebo e me motiva a ir além.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Adelmo Lowe Pletsch, pela sabedoria, compreensão e confiança com que me guiou nesta trajetória.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior, pelo conhecimento compartilhado, companheirismo, pelas oportunidades, conversas e paciência durante esses anos.

Aos meus amigos do coração Daniel Vitor Mariano Bonfim, Amanda Reginatto De Pierre e, em especial, Leonardo Campestrini Furst, por todas as risadas, acolhimentos, compreensão, e principalmente por se fazerem presentes apesar da distância.

Agradeço a Mariana Souza Fengler e Igor de Souza Batista, amigos que fiz durante o mestrado e com quem pude compartilhar vivências, dúvidas e desesperos, além de muitas alegrias, gargalhadas e cafés.

Aos colegas de laboratório Larissa de Paula Lucas, Estela Sales Heilmann, Cristiano Figueiredo e Juliana Marcela Castioni, que com bom humor tornaram meus dias mais leves.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, aos técnicos, e a Central Analítica Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira.

Ao Laboratório de Desempenho, Estruturas e Materiais (LADEMA) e ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) da Universidade Federal da Integração Latinoamericana - UNILA, em especial aos técnicos Ana Paula Castro e Sandy González Hernández pelas análises realizadas.

A Companhia de Saneamento do Paraná.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 Capes, CNPQ e UTFPR, campus Medianeira.

A todos os que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa, muito obrigada!

RESUMO

A presença de fármacos nos ecossistemas é considerada uma preocupação ambiental pelo fato dessas substâncias apresentarem potenciais riscos à saúde humana e a das demais espécies. A entrada de contaminantes farmacológicos no ambiente pode ocorrer de diversas formas, sendo o efluente doméstico uma das principais rotas. Com a pandemia de COVID-19, medicamentos como hidroxicloroquina (HCQ) e ivermectina (IVM) apresentaram aumento nos padrões de consumo, e pouco se sabe sobre os impactos ambientais relacionados ao enfrentamento da doença ao redor do mundo, bem como sobre o comportamento desses fármacos no ambiente. Assim, objetivamos nessa pesquisa estudar a sorção e dessorção da hidroxicloroquina e da ivermectina em lodo de esgoto e assim contribuir para a prospecção da interação destes analitos nessa matriz ambiental. As amostras utilizadas foram coletadas em seis pontos diferentes de uma estação de tratamento de esgoto do município de Santa Helena, na Região Oeste do Paraná e caracterizadas após secagem ao ar por aproximadamente 30 dias. As medidas de concentração dos analitos em solução ocorreram por espectrometria de absorção molecular na região do ultravioleta. Os ensaios cinéticos e de equilíbrio para a sorção e dessorção ocorreram pelo método das bateladas considerando diferentes temperaturas. Os dados cinéticos para a sorção da hidroxicloroquina apresentaram ajustes adequados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,89$ a $0,99$) e pseudo-segunda ordem ($R^2=0,92$ a $0,99$), enquanto que para a ivermectina apresentaram ajuste satisfatórios aos modelos de pseudo-segunda ordem ($R^2=0,86$ a $0,99$) e Elovich ($R^2=0,90$ a $0,99$). As isotermas de sorção avaliadas à 20, 25, 30 e 35 °C foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Para ambos os fármacos foi observado melhor ajuste ao modelo de Langmuir ($R^2=0,30$ a $0,86$ para HCQ e $R^2=0,92$ a $0,98$ para IVM), indicando maior caráter químico do processo de sorção dos analitos em lodo de esgoto. A sorção específica foi de $43,3 \text{ mg g}^{-1}$ e $28,7 \text{ mg g}^{-1}$ para hidroxicloroquina e ivermectina, respectivamente. O maior percentual de dessorção obtido foi de 49,45%, obtido para a hidroxicloroquina, enquanto para ivermectina não foi observada dessorção nas condições do estudo. Assim, foi possível confirmar que ambos os fármacos são retidos pelo lodo de esgoto. A hidroxicloroquina apresentou maior interação com a amostra P3 (lodo da saída do reator) enquanto a ivermectina foi adsorvida em maiores quantidades pela amostra P1 (lodo bruto da calha Parshall). Já as interações mais fracas entre adsorvente e adsorvato foram observadas para a amostra P2 (lodo bruto seco da caixa de limpeza da calha Parshall), quando avaliada a hidroxicloroquina e amostra P4 (lodo do leite de mineralização), quando avaliada a ivermectina. O estudo termodinâmico revelou que a adsorção de hidroxicloroquina é espontânea, endotérmica e envolve o aumento da randomicidade da interface sólido-líquido para todas as temperaturas avaliadas. Resultado semelhante foi obtido para a ivermectina, em que apenas a adsorção em P4 se mostrou não espontânea, exotérmica e com variação de entropia negativa. A caracterização das amostras foi essencial para a compreensão dos resultados adquiridos no estudo cinético e de equilíbrio e colaboram com a compreensão da mobilidade desses fármacos em estações de tratamento de esgoto.

Palavras-chave: lodo de esgoto, hidroxicloroquina, ivermectina, adsorção.

ABSTRACT

The presence of pharmaceuticals in ecosystems is considered an environmental concern because these substances present potential risks to human health and that of other species. The entry of pharmacological contaminants into the environment can occur in different ways, with domestic effluent being one of the main routes. With the COVID-19 pandemic, medications such as hydroxychloroquine (HCQ) and ivermectin (IVM) have shown an increase in consumption patterns, and little is known about the environmental impacts related to combating the disease around the world, as well as the behavior of these drugs in the environment. Therefore, in this research we aim to study the sorption and desorption of hydroxychloroquine and ivermectin in sewage sludge and thus contribute to the prospect of the interaction of these analytes in this environmental compartment. The samples used were collected at six different points in a wastewater treatment plant in Santa Helena, a city in the Western Region of Paraná and characterized after air drying during 30 days. The concentration measurements of the analytes in solution took place using molecular absorption spectrometry in ultraviolet region. The kinetic and equilibrium tests for sorption and desorption occurred using the batch method considering different temperatures. The kinetic data for the sorption of hydroxychloroquine presented adequate adjustments to the pseudo-first order ($R^2=0.89$ to 0.99) and pseudo-second order ($R^2=0.92$ to 0.99) kinetic models, while for ivermectin presented satisfactory fits to the pseudo-second order ($R^2=0.86$ to 0.99) and Elovich ($R^2=0.90$ to 0.99) models. The sorption isotherms evaluated at 20, 25, 30 and 35 °C were fitted to the Langmuir and Freundlich models. For both drugs, a better fit to the Langmuir model was observed ($R^2=0.30$ to 0.86 for HCQ and $R^2=0.92$ to 0.98 for IVM), indicating a greater chemical character of the sorption process of analytes in sludge of sewage. The specific sorption was 43.3 mg g^{-1} and 28.7 mg g^{-1} for hydroxychloroquine and ivermectin, respectively. The highest percentage of desorption obtained was 49.45%, obtained for hydroxychloroquine, while for ivermectin no desorption was observed under the study conditions. Thus, it was possible to confirm that both drugs are retained by sewage sludge. Hydroxychloroquine showed greater interaction with sample P3 (sludge from the reactor outlet) while ivermectin was adsorbed in greater quantities by sample P1 (raw sludge from the Parshall flume). The weakest interactions between adsorbent and adsorbate were observed for sample P2 (dry raw sludge from the Parshall flume cleaning box), when evaluating hydroxychloroquine, and sample P4 (sludge from the mineralization bed), when evaluating ivermectin. The thermodynamic study revealed that the adsorption of hydroxychloroquine is spontaneous, endothermic and involves increasing the randomness of the solid-liquid interface for all temperatures evaluated. A similar result was obtained for ivermectin, in which only the adsorption at P4 proved to be non-spontaneous, exothermic and with negative entropy variation. The characterization of the samples was essential for understanding the results acquired in the kinetic and equilibrium study and the mobility of this pharmaceuticals in wastewater treatment plants.

Keywords: sewage sludge, hydroxychloroquine, ivermectin, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possíveis rotas de introdução de fármacos no ambiente.....	17
Figura 2 - Estruturas moleculares da (a) hidroxicloroquina e (b) cloroquina.	19
Figura 3 - Estruturas moleculares das ivermectinas B1a e B1b, respectivamente...21	
Figura 4 - Pontos definidos para coleta de lodo da ETE de Santa Helena – PR.....24	
Figura 5 - Variação de pH em função do pH inicial para amostras de lodo de esgoto	36
Figura 6 - Espectros transmitância no infravermelho por transformada de Fourier obtidos para amostras de lodo de esgoto	37
Figura 7 - Padrões de difração de raios X obtidos para amostras de lodo de esgoto	38
Figura 8 - Micrografias obtidas para amostras lodo de esgoto em magnificação de 10K sendo (a) P1, (b) P2; (c) P3, (d) P4, (e) P5 e (f) a P6.	39
Figura 9 - Micrografias (a) fibras, (b) e (c) madeiras e (d) silicatos encontrados nas amostras de lodo de esgoto	40
Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para amostras de lodo de esgoto	41
Figura 11 - Espectro de absorção molecular de soluções 10 mg L ⁻¹ de hidroxicloroquina (HCQ) e ivermectina (IVM).....	43
Figura 12 - Cinética de adsorção a 20 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	45
Figura 13 - Cinética de adsorção a 25 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda pseudo-segunda ordem e Elovich	47
Figura 14 - Cinética de adsorção a 30 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	48
Figura 15 - Cinética de adsorção a 35 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	50

Figura 16 - Cinética de adsorção a 20 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	51
Figura 17 - Cinética de adsorção a 25 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	52
Figura 18 - Cinética de adsorção a 30 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	54
Figura 19 - Cinética de adsorção a 35 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich.....	55
Figura 20 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto em diferentes temperaturas	58
Figura 21 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 20 °C e ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir	58
Figura 22 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 25 °C e ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir	59
Figura 23 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 30 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir	60
Figura 24 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 35 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir	61
Figura 25 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto em diferentes temperaturas	62
Figura 26 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 20 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir	63
Figura 27 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 25 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir	63
Figura 28 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 30 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir	64
Figura 29 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 35 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir	64
Figura 30 - Percentuais de dessorção de HCQ e IVM determinados para amostras de lodo de esgoto em diferentes temperaturas	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - pH obtidos em água e solução 1 mol L ⁻¹ de KCl para lodo de esgoto.....	32
Tabela 2 - Dados de umidade, matéria orgânica (MO) e carbono total (C) em porcentagem obtidos para amostras de lodo de esgoto.....	33
Tabela 3 - Teores de sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) obtidos para amostras de lodo de esgoto	34
Tabela 4 - Valores médios, desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV) obtidos para a análise de fósforo em amostras de lodo de esgoto	35
Tabela 5 - Dados de área superficial, raio do poro e volume total dos poros, em amostras de lodo de esgoto	42
Tabela 6 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 20 °C	46
Tabela 7 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 25 °C (continua)	47
Tabela 7 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 25 °C (conclusão).....	48
Tabela 8 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 30 °C	49
Tabela 9 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 35 °C (continua)	49
Tabela 10 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 20 °C (continua)	51
Tabela 10 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 20 °C (conclusão).....	52
Tabela 11 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 25 °C (continua)	53

Tabela 12 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 30 °C (continua)	53
Tabela 12 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 30 °C (conclusão).....	54
Tabela 13 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 35 °C ..	55
Tabela 14 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 20 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	59
Tabela 15 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 25 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	60
Tabela 16 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 30 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	61
Tabela 17 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 35 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir.....	61
Tabela 18 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir	65
Tabela 19 - Coeficientes de distribuição (Kd) e de partição (Koc) determinados para HCQ e IVM em lodo de esgoto e diferentes temperaturas	67
Tabela 20 - Logaritmo dos coeficientes de distribuição (log Kd) e de partição (log Koc) determinados para HCQ e IVM em lodo de esgoto e diferentes temperaturas (continua)	67
Tabela 21 - Parâmetros termodinâmicos determinados para adsorção de HCQ em lodo de esgoto.....	69
Tabela 22 - Parâmetros termodinâmicos determinados para adsorção de IVM em lodo de esgoto.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Fármacos como contaminantes emergentes.....	17
3.2 Hidroxicloroquina.....	19
3.3 Ivermectina.....	21
3.4 Sorção e dessorção de HCQ e IVM	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1 Local de amostragem do lodo de esgoto	24
4.2 Coleta e armazenamento das amostras.....	25
4.3 Caracterização das amostras.....	25
4.3.1 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras	26
4.3.2 Determinação da umidade.....	26
4.3.3 Determinação do teor de matéria orgânica e carbono total	26
4.3.4 Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis	27
4.3.5 Determinação de fósforo	27
4.3.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	27
4.3.7 Espectroscopia no infravermelho	28
4.3.8 Difractometria de raios-X (DRX).....	28
4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
4.3.10 Ensaio de fisissorção de N ₂	28
4.4 Estudo da sorção e dessorção de HCQ e IVM em lodo de esgoto	29
4.4.1 Preparo de soluções e procedimento analítico	29
4.4.2 Estudo Cinético	30
4.4.3 Estudo de Equilíbrio	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32

5.1 Caracterização das amostras.....	32
5.2 Estudo da sorção e dessorção de HCQ e IVM em lodo de esgoto	43
5.2.1 Estudo cinético	44
5.2.1.1 Cinética de sorção da HCQ em lodo de esgoto	45
5.2.1.2 Cinética de sorção da IVM em lodo de esgoto.....	51
5.2.2 Estudo de equilíbrio	56
5.2.2.1 Isotermas de sorção da HQC em lodo de esgoto	57
5.2.2.2 Isotermas de sorção da IVM em lodo de esgoto	62
5.2.3 Coeficientes de distribuição da HCQ e IVM em lodo de esgoto ...	66
5.2.4 Estudo termodinâmico	68
5.2.5 Estudo de dessorção	71
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos a ocorrência de contaminantes em matrizes ambientais, como águas superficiais e subterrâneas, solo e ar, aumentou em todo mundo, bem como a preocupação em relação aos efeitos nocivos dessas espécies. No ambiente aquático, substâncias relacionadas a produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, microplásticos e fármacos se destacam como contaminantes de preocupação emergente. Assim, os Contaminantes Emergentes (CEs) são compostos não legislados, ainda não inclusos nos programas de monitoramento de rotina, e que apresentam potenciais riscos aos seres humanos e ao meio. No Brasil, a legislação não dispõe de valores máximos permitidos para concentração de fármacos em corpos aquáticos, embora já se tenha ciência sobre o impacto negativo da presença de diversas substâncias dessa classe no ambiente.

A entrada de contaminantes emergentes nos compartimentos ambientais pode ser relacionada 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 nos ecossistemas está associada a persistência dessas substâncias durante o processo de tratamento de efluente ou a pseudopersistência devido a entrada contínua, além de fatores como o uso irracional e o descarte inadequado de medicamentos.

As Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) recebem o efluente doméstico gerado pela população e o principal processo empregado envolve o uso de micro-organismos para consumir a matéria orgânica (MO) presente, gerando o lodo e CO₂. Esse lodo é rico em carbono, nitrogênio e fósforo e à medida que é processado dá origem aos biossólidos, comumente utilizados na agricultura.

Situações como o enfrentamento de doenças endêmicas ou pandêmicas tem grande impacto no uso e na disposição de fármacos no ambiente. No Brasil, o consumo de hidroxicloroquina (HCQ) e ivermectina (IVM) aumentou significativamente durante a pandemia de COVID-19, devido a indicação destes para o tratamento e/ou prevenção da doença. Segundo Melo *et al.* (2021), entre 2019 e 2020 foi observado um aumento de 66,5% nas vendas de cloroquina e hidroxicloroquina no Brasil. No mesmo período, foi verificado o aumento de 829% nas vendas de ivermectina (IVM) no país.

Até o momento, pouco se conhece sobre a disposição e mobilidade desses fármacos no ambiente em termos de concentração, comportamento e riscos, em especial da hidroxicloroquina. Sabe-se, entretanto, que a presença de hidroxicloroquina e ivermectina pode ter impacto negativo em ambientes aquáticos (MENDONÇA-GOMES *et al.*, 2021; MESA *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Dessa forma, é necessário investigar o comportamento de tais espécies em matrizes ambientais, bem como o risco associado à sua disposição. Tais dados são de grande importância para futuras implementações de políticas públicas e legislações para essa classe de contaminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o processo de sorção e dessorção da hidroxicloroquina (HCQ) e ivermectina (IVM) no lodo de esgoto procedente da estação de tratamento de esgoto do município de Santa Helena – Paraná.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar o lodo bruto e tratado a partir de parâmetros físico-químicos;
- b) Avaliar o equilíbrio de sorção e dessorção da HCQ e IVM em amostras de lodo de esgoto e diferentes temperaturas;
- c) Investigar a cinética, a termodinâmica e o mecanismo de sorção para HCQ e IVM nas amostras de lodo;
- d) Comparar os dados obtidos para as diferentes amostras e relacionar os resultados as características de cada uma.

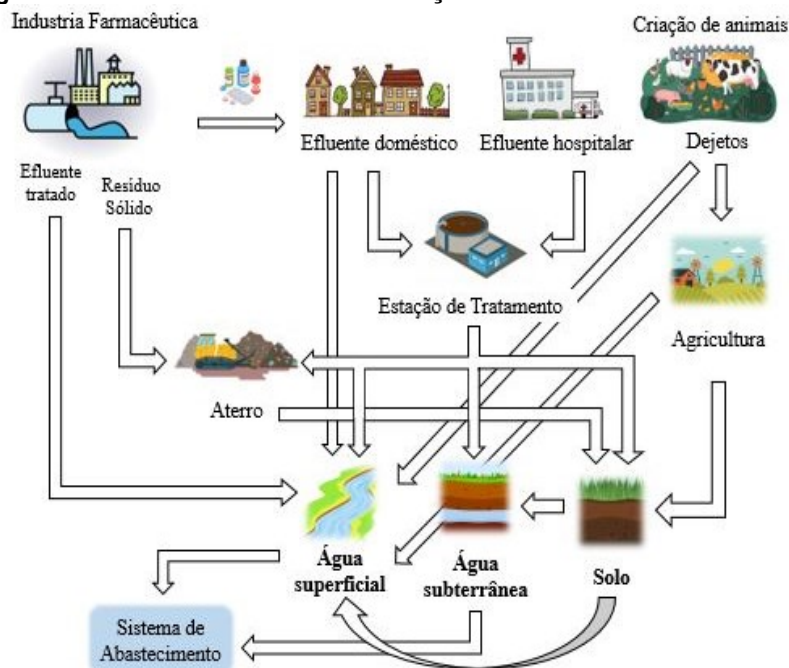
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fármacos como contaminantes emergentes

A existência de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos, como rios e lagos, aumenta a preocupação em torno da disposição dessas espécies, também já detectadas em água potável. Dentre esses, os fármacos são um problema de preocupação crescente, sendo encontrados em níveis traço em águas superficiais, subterrâneas, e efluentes brutos e tratados (KHAN *et al.*, 2022; SUNDARARAMAN *et al.*, 2022), com destaque às classes que representam maior risco ambiental, como os antibióticos, hormônios e antidepressivos.

As substâncias farmacológicas podem chegar a corpo d'água por diversas rotas, como apresentado na Figura 1. O caminho para alcançar as águas superficiais pode ocorrer por fenômenos como precipitação atmosférica e lixiviação de compostos presentes no solo. Entretanto, a entrada contínua está principalmente associada ao lançamento de efluente bruto, ou até mesmo tratado, em corpos d'água receptores (MACHADO *et al.*, 2016; TAHERAN *et al.*, 2018).

Figura 1 - Possíveis rotas de introdução de fármacos no ambiente.



Fonte: Autoria própria (2024)

Outra forma significativa da introdução dessas espécies no ambiente é pelo metabolismo pós-ingestão, proveniente do consumo humano e veterinário de medicamentos. Após o consumo, cerca de 40-90% da substância farmacológica é excretada nas fezes e urina sem sofrer alterações, ou, na forma de metabólitos ativos. Quando de origem humana, essas excreções compõe o esgoto doméstico, que é comumente destinado as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) ou lançado diretamente em ambientes aquáticos. Já os dejetos de origem animal podem ser lançados diretamente em corpos d'água, ou utilizados na agricultura, potencializando o transporte das espécies farmacológicas para o solo (BILA; DEZOTTI, 2003; COSTA JUNIOR *et al.*, 2014; VERAS *et al.*, 2019).

As estações de tratamento recebem o efluente doméstico gerado pela população e utilizam processos físicos, químicos e biológicos para, de maneira controlada, realizar os fenômenos naturais de degradação. As operações e processos empregados constituem diferentes níveis de tratamento, que são divididos em preliminar, primário, secundário e terciário (METCALF; EDDY, 2003).

O tratamento preliminar tem a função principal de remover materiais sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa a remoção de sólidos suspensos sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Nessas etapas, predomina-se o uso de processos químicos e físicos.

Já o tratamento secundário, também denominado de tratamento biológico, utiliza diversos microrganismos que consomem a matéria orgânica (MO) presente no esgoto, convertendo-a em energia para o funcionamento das células, gerando biomassa e CO₂. O tratamento terciário, quando necessário, tem por objetivo a remoção de patógenos, metais tóxicos, compostos não biodegradáveis e sólidos em suspensão remanescentes, por meio de processos químicos e físicos (METCALF; EDDY, 2003).

O tratamento convencional de efluentes é focado na remoção de contaminantes convencionais em níveis de mg L⁻¹, enquanto a remoção de fármacos necessita o uso de técnicas que alcancem níveis de µg L⁻¹ a ng L⁻¹.

Entre os fármacos com maior impacto ambiental destacam-se as classes dos antibióticos, hormônios e antidepressivos (COSTA JUNIOR *et al.*, 2014). Devido as características do lodo gerado durante o tratamento biológico do esgoto, alguns contaminantes podem ser sorvidos por essa fase, diminuindo sua concentração na fase aquosa (COSTA JUNIOR *et al.*, 2017).

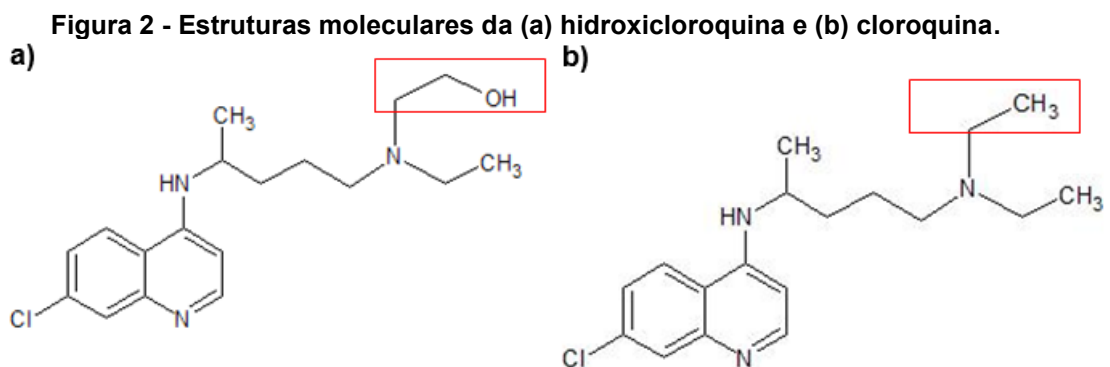
Dessa forma, a automedicação, a facilidade de aquisição e o descarte inadequado de medicamentos são fatores que contribuem para o aumento da disposição dessas substâncias no ambiente. Entre 2015 e 2020 o consumo de antibióticos, expresso em Dose Diária Definida (DDD), apresentou aumento de 65%. Estima-se que até 2030 o aumento seja de 200% em relação a DDD definida para 2015 (KLEIN *et al.*, 2018; SALGADO *et al.*, 2021).

Em adição aos fatores já mencionados, situações como o enfrentamento de doenças endêmicas ou pandêmicas, em que muitos pacientes recebem tratamentos específicos, tem impacto expressivo no uso, e, conseqüentemente, na disposição de fármacos no ambiente (MENDONÇA-GOMES *et al.*, 2021).

No Brasil, durante o enfrentamento da pandemia do coronavírus, foram observados aumentos de 66,5%, 30,8% e 829% nas vendas de cloroquina e hidroxicloroquina, azitromicina, e ivermectina, respectivamente (MELO *et al.*, 2021).

3.2 Hidroxicloroquina

A hidroxicloroquina (2a) pertence ao grupo das 4-aminoquinolinas. Sua única diferença em relação a cloroquina (2b) é a presença do grupo hidroxietil no lugar do etil ligado ao nitrogênio da cadeia lateral. Tal diferença estrutural faz com que a hidroxicloroquina apresente maior solubilidade em água e menor toxicidade quando comparada a cloroquina (KUMAR *et al.*, 2021).



Fonte: Autoria própria (2024)

Assim como demais moléculas do grupo, a hidroxicloroquina foi inicialmente comercializada como antimalárico. Por possuir propriedades anti-inflamatórias e

imunomoduladoras, passou a ser utilizada no tratamento de doenças autoimunes como artrite reumatoide, lúpus eritematoso sistêmico, erupção polimorfa a luz e porfiria cutânea tardia, entre outras (BENSALAH *et al.*, 2020).

Segundo Kumar *et al.* (2021), aproximadamente 62% da hidroxiclороquina ingerida não é metabolizada pelo organismo, sendo excretada na forma de fármaco ativo. Até o momento, pouco se conhece sobre os impactos ambientais relacionados a exposição de ecossistemas a hidroxiclороquina. Sabe-se, entretanto, que por ser uma derivada de quinolona, é considerada recalcitrante, tóxica, teratogênica e carcinogênica para organismos aquáticos. O fármaco também pode deixar o organismo humano ainda na forma de seus metabólitos principais, sendo a desetilhidroxiclороquina, desetilclороquina e bisdesetilclороquina (PAN *et al.*, 2024; BROWING, 2014).

Mendonça-Gomes *et al.* (2021) avaliou os possíveis efeitos neurotóxicos induzidos em peixes zebra pela exposição a diferentes concentrações de hidroxiclороquina e azitromicina isoladas e combinadas. O estudo revelou a diminuição dos níveis totais de proteínas e aumento do estresse oxidativo relacionado a exposição simultânea aos fármacos por 72 h. Tanto no grupo exposto a combinação de hidroxiclороquina e azitromicina, quanto no exposto apenas a azitromicina, foi observada a degradação de células que desempenham função mecanossensorial nos peixes zebra.

Luz *et al.* (2021) estudou os efeitos da exposição de girinos de *Physalaemus cuvieri*, popularmente conhecida por rã-cachorro, a hidroxiclороquina e azitromicina isoladas e em conjunto. Os ensaios revelaram que a exposição a azitromicina pura ou combinada a hidroxiclороquina pelo período de 72 h, resultou numa resposta fisiológica adaptativa dos girinos. Entretanto, o estudo aponta para a importância da avaliação dos efeitos da exposição a médio e longo prazo, pois o crescimento e desenvolvimento dos animais podem ser comprometidos.

Ali *et al.* (2021) averiguou o efeito da exposição de nematoides marinhos de vida livre a diferentes concentrações de hidroxiclороquina, e verificou a diminuição na diversidade e quantidade de espécies após 30 dias. Possivelmente pode ocorrer o bioacúmulo de hidroxiclороquina nas espécies predominantes após a exposição. Por serem parte da dieta de frutos do mar, nematoides marinhos de vida livre podem ser usados como biomarcadores. Os resultados revelaram que a presença de

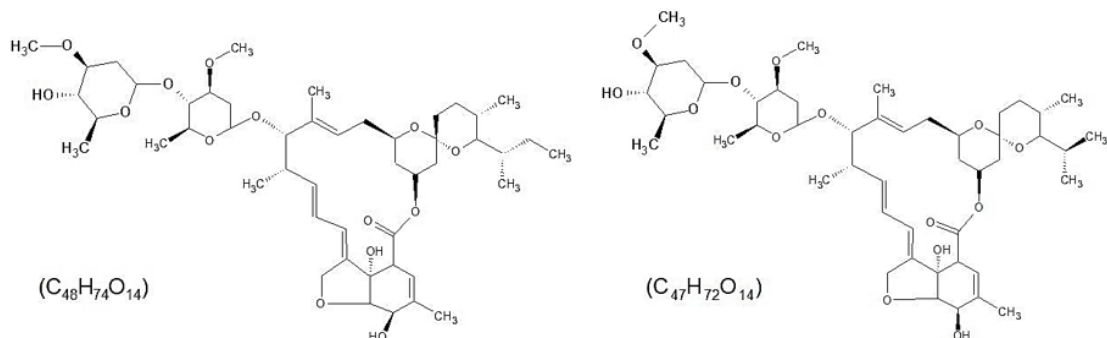
hidroxicloroquina em altas concentrações em dada região pode representar um risco potencial para os consumidores de frutos do mar.

3.3 Ivermectina

A ivermectina é um medicamento antiparasitário, e se apresenta como uma mistura de duas avermectinas, representadas na Figura 3, sendo aproximadamente 80% de ivermectina B1_a (C₄₈H₇₄O₁₄) e 20% ivermectina B1_b (C₄₇H₇₂O₁₄).

A ivermectina foi inicialmente comercializada em 1981, e por apresentar potente atividade contra endo e ectoparasitas em doses relativamente baixas, é muito utilizada desde então. Seu uso pode ser humano e veterinário, sendo amplamente utilizada em gado, suínos, peixes e animais domésticos (CANGA *et al.*, 2009; PRASSE *et al.*, 2009). A farmacocinética da ivermectina é fortemente relacionada a via de administração, que pode ser oral, subcutânea, intramuscular ou tópica. De maneira geral, sabe-se que grande parte do medicamento ingerido é excretado sem sofrer alterações. Por ter forte caráter hidrofóbico, aproximadamente 90% da ivermectina excretada está presente nas fezes, sendo encontrada em baixas proporções na urina. Por ser lipofílica, a ivermectina também pode ser encontrada no leite dos animais em fase de lactação (CANGA *et al.*, 2009).

Figura 3 - Estruturas moleculares das ivermectinas B1_a e B1_b, respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2024)

Quando disposta no ambiente, a ivermectina possui grande afinidade com o solo. Estudos de lixiviação utilizando diferentes variedades de solo demonstraram que aproximadamente 99% do fármaco fica retido, e o percolado contém metabólitos menos tóxicos da ivermectina.

O medicamento não possui atividade antifúngica e antibacteriana, e, portanto, não ocasiona mortalidade dos microrganismos presentes no solo. Entretanto, alguns organismos aquáticos são sensíveis a substância (HALLEY *et al.*, 1989).

Mesa *et al.* (2017) investigou a toxicidade da ivermectina proveniente do esterco bovino a *Salvinia* sp, uma macrófita, e aos invertebrados aquáticos *Ceriodaphnia dubia*, *Hyalella* sp. E *Pomacea* sp. O estudo verificou a alta sensibilidade a ivermectina das populações de *C. dubia* e *Hyalella* sp., que apresentaram alta taxa de mortalidade quando expostas ao fármaco.

Também foi observado o acúmulo da ivermectina proveniente dos dejetos animais nas raízes de *Salvinia* sp, indicando uma possível rota de transferência da substância para espécies herbívoras. Peixes zebra também apresentam alta sensibilidade ao medicamento, principalmente no estágio juvenil, faixa em que foram observadas as maiores taxas de mortalidade (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Prasse, Löffler e Ternes (2009) investigaram o comportamento da ivermectina em um sistema aeróbio composto por água/sedimento. Foi verificado que a alta afinidade da ivermectina pelo sedimento resultou na migração de 75% do fármaco inserido na fase aquosa para a fase sólida em menos de 24 h. O estudo indica que a ivermectina é persistente no ambiente. Sua degradação, entretanto, é favorecida pela exposição a luz.

3.4 Sorção e dessorção de HCQ e IVM

Estudos de sorção e dessorção são ferramentas importantes para ampliar o conhecimento em torno da distribuição e persistência de contaminantes emergentes dispostos em compartimentos ambientais. É possível, a partir desses estudos, determinar o coeficiente de partição e avaliar o possível acúmulo de contaminantes emergentes em matrizes ambientais como solo, sedimento e lodo.

A sorção pode ser reversível ou irreversível, e compreende o processo de adsorção superficial baseado nas características do adsorvente e adsorvato. Fatores como a estrutura molecular, estado de ionização e grupos funcionais presentes nos fármacos podem ser determinantes para o processo de sorção, bem como o pH do meio. Quanto mais hidrofóbica a substância maior será sua tendência em se aportar na fase sólida, enquanto substâncias com maior caráter hidrofílico apresentam forte

tendência em permanecer no meio aquoso (BITTENCOURT *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2003). O estudo de dessorção auxilia a estimar a reversibilidade dos processos de sorção. Estimar a dessorção de contaminantes propicia a maior compreensão quanto a qualidade ambiental, pois esse processo está relacionado a biodisponibilidade e toxicidade dos compostos (CORNELISSEN *et al.*, 2005).

Algumas características dos processos de sorção podem ser obtidas pela interpretação de isotermas de adsorção, que fornecem informações importantes sobre o equilíbrio de contaminante em solução e adsorvido, e podem auxiliar a descrever o mecanismo de sorção de algumas espécies com base em modelos matemáticos. Para matrizes ambientais como lodo e sedimento os modelos mais empregados são os de Langmuir e Freundlich (WANG; GUO, 2020; COSTA JUNIOR *et al.*, 2022; KROGH *et al.*, 2008; BENDJEFFAL *et al.*, 2021).

As isotermas de adsorção podem ser divididas em quatro grupos principais, sendo S, L, H e C, que se dividem em quatro subgrupos cada, de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1960). As isotermas mais conhecidas são do tipo L, caracterizadas pelo aumento expressivo da quantidade adsorvida com o aumento do analito em solução e do longo platô. Isotermas do tipo L estão relacionadas a uma forte interação entre adsorvente e adsorvato, e também indicam que a saturação dos sítios de adsorção ocorre de forma rápida e em baixas concentrações.

A avaliação da sorção e dessorção de substâncias também permite a determinação de parâmetros termodinâmicos do processo, além do coeficiente de partição (K_d), cujo valor é utilizado para avaliar distribuição ambiental e bioconcentração de contaminantes (COSTA JUNIOR *et al.*, 2022). A literatura não reporta valores de coeficiente de partição de referência para espécies farmacológicas. Nippes *et al.* (2022) determinou experimentalmente o K_d de HCQ em zeólita clinoptilolita para as temperaturas de 25, 30 e 35 °C. Os valores foram de 1,02, 1,74 e 1,88 respectivamente. Já Bendjeffal *et al.* (2021) determinou K_d de 3,56, 2,38 e 1,61 para as temperaturas de 25, 30 e 35 °C no estudo que avaliou a sorção de HCQ em caulim argelino. Em ambos os estudos as isotermas obtidas foram ajustadas ao modelo de Langmuir. Para a ivermectina, Krogh *et al.* (2008) determinou valores de K_d de 57, 109 e 396 para diferentes solos a 20 °C. O estudo avaliou solos coletados nas cidades de Madri e York e um solo artificial, e os dados obtidos foram ajustados ao modelo de Freundlich.

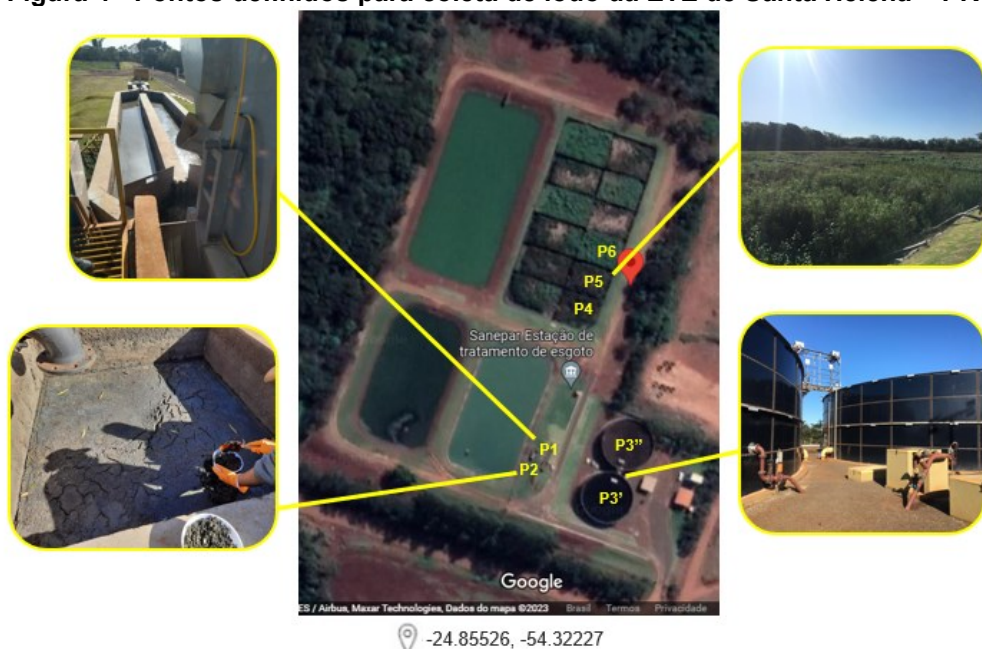
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Local de amostragem do lodo de esgoto

As amostras de lodo de esgoto foram coletadas na estação de tratamento de efluente do município de Santa Helena, na Região Oeste do Paraná. De acordo com os dados do Censo de 2022, a população do município é de 25.492 habitantes e possui área territorial de 754,701 km² (IBGE, 2022).

A ETE de Santa Helena tem vazão média de tratamento de 30 L s⁻¹ e coleta 82% do esgoto gerado no município. O sistema de tratamento, implementado na ETE em 2020, é de lodo ativado com Reatores Sequenciais em Bateladas, sigla SBR (do inglês *Sequencing Batch Reactors*). A estação conta com dois reatores SBR com capacidade máxima de 2282,9 m³ por tanque. O lodo gerado nos reatores é direcionado aos canteiros de mineralização, que ocupam 4334 m² e tem capacidade de receber 260 toneladas de lodo por ano, durante 10 anos. Nesses canteiros se encontram espécies nativas que promovem a mineralização do lodo gerado na estação (Agência Estadual de Notícias, 2023). A Figura 4 apresenta os pontos definidos para coleta das amostras analisadas no presente trabalho.

Figura 4 - Pontos definidos para coleta de lodo da ETE de Santa Helena – PR



Fonte: Google Maps, adaptado (2024)

No ponto de coleta 1 (P1) foi coletado lodo bruto e fresco da calha Parshall. Já no ponto de coleta 2 (P2) foi coletado lodo bruto e seco, composto pelo material recolhido na limpeza da calha. A amostra do ponto de coleta 3, (P3), foi composta pelas amostras dos pontos P3' e P3'', coletadas na saída dos reatores SBR, no horário em que o lodo era removido dos reatores e encaminhado aos leitos de mineralização. Foram coletadas amostras dos dois horários de drenagem dos reatores durante o dia, às 11h00 e às 15h00. A coleta das amostras do canteiro de mineralização foi realizada nos três primeiros canteiros (P4, P5 e P6). As espécies cultivadas em cada canteiro são Papiro (*Cyperus giganteus*), Taboa (*Typha domingensis*) e Cavalinha (*Equisetum*), respectivamente.

4.2 Coleta e armazenamento das amostras

A coleta foi realizada em dezembro de 2022. As amostras, com exceção de P3, foram coletadas em recipientes de isopor com capacidade de 850 mL, previamente descontaminados com ácido nítrico 10% e água destilada, de acordo com o manual da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (FERRACINI *et al.*, 2006). A amostra P3, por ser mais líquida, foi coletada em galões de polietileno de 5 L previamente descontaminados. Em laboratório, as amostras secaram a temperatura de 30 ± 5 °C para posteriores análises.

4.3 Caracterização das amostras

A etapa inicial da caracterização das amostras para os ensaios físico-químicos foi o preparo das mesmas. Após secarem todas as amostras foram maceradas com auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana. Após esse procedimento, as amostras foram peneiradas em Tyler 32 (0,5 mm) e armazenadas em frascos de vidro previamente descontaminados para posteriores análises. Os testes estatísticos de Kruskal-Wallis foram realizados com o *Software Package for Education and Data Analysis* - PAST versão 4.03 (Hammer *et al.*, 2001).

4.3.1 Determinação do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras

A um recipiente foram adicionadas aproximadamente 1 g de amostra e 25 mL de água deionizada. A mistura foi agitada, mantida em repouso por 1 h, e agitada novamente para leitura do pH. A análise foi feita em triplicata e o mesmo procedimento foi realizado substituindo a água deionizada por KCl 1 mol L⁻¹ (DONAGEMA *et al.*, 2011).

4.3.2 Determinação da umidade

Inicialmente, os cadinhos utilizados foram calcinados, identificados e pesados. Após, aproximadamente 5 g de amostras foram transferidas aos cadinhos previamente separados. As amostras foram encaminhadas à estufa e mantidas a temperatura de 60 ± 5 °C. Após 16 h, as amostras foram transferidas para o dessecador, e após atingirem temperatura ambiente foram pesadas. A umidade da amostra foi determinada pela diferença de massa inicial e final, e expressa em porcentagem (KIEHL, 1985).

4.3.3 Determinação do teor de matéria orgânica e carbono total

Após a determinação da umidade, o cadinho com a amostra foi levado novamente à estufa, a temperatura de 105 ± 5 °C. Após 3 h, os cadinhos foram retirados e resfriados em dessecador. A massa foi aferida, e foi obtido P1. Os cadinhos foram levados para a mufla a 550 °C por 1 hora, sendo posteriormente resfriados e pesados para obtenção de P2.

O teor de matéria orgânica foi expresso em porcentagem, e calculado pela diferença entre P2 e P1, subtraindo também o teor de umidade da amostra, determinado na etapa anterior.

A porcentagem de carbono total das amostras foi determinada com base no teor de matéria orgânica, sendo: C (%) = % matéria orgânica total ÷ 1,8 (KIEHL, 1985).

4.3.4 Determinação de sólidos totais, fixos e voláteis

Os cadinhos utilizados foram calcinados, identificados e pesados. Para cada cadinho, foram transferidas de 25 a 50 g de amostra, e o sistema foi mantido em estufa entre 100 ± 2 °C por 12 h. Após atingirem a temperatura ambiente em dessecador, os cadinhos foram pesados e o teor de sólidos totais foi determinado pela diferença entre a massa inicial e final do sistema.

Após a determinação dos sólidos totais, as amostras foram submetidas à calcinação em mufla a 550 ± 50 °C por 1h. Ao atingirem temperatura ambiente, os cadinhos foram pesados e o teor de sólidos totais fixos foi obtido pela diferença entre o peso final e inicial.

Os sólidos totais voláteis foram determinados pela diferença entre os teores de sólidos totais e fixos (ABNT, 1989).

4.3.5 Determinação de fósforo

Com auxílio de pipeta volumétrica, 25 mL de solução Mehlich foram adicionados a aproximadamente 0,5 g de lodo. A mistura foi agitada por 5 min e deixada em repouso por 16 h. Após a extração, o sobrenadante foi filtrado e 1 mL foi transferido para tubo de polipropileno, ao qual foi adicionado 10 mL da solução de molibdato e uma pitada de ácido ascórbico. A solução foi agitada até a dissolução total do ácido e após 30 minutos a absorbância foi medida no comprimento de onda de 660 nm. A análise determina o teor de fósforo disponível e foi realizada em triplicata (PAVAN *et al.*, 1992).

4.3.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada por potenciometria. Foram adicionados 25 mL de solução de cloreto de sódio 0,1 mol L⁻¹ a aproximadamente 0,25 g de lodo. O pH foi ajustado para valores de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 mediante adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio 1,0 M. As amostras foram mantidas sob agitação a 110 rpm à 25°C. O pH foi medido em intervalos de 1 h, até atingir valor constante e

ao final de 24 h. O pH_{PCZ} foi determinado graficamente pela variação de pH final e inicial (COSTA JUNIOR et al., 2022).

4.3.7 Espectroscopia no infravermelho

Para aquisição dos espectros de infravermelho foi utilizado o método de disco de KBr em concentração aproximada de 1%. A amostra homogeneizada foi comprimida a alta pressão em molde evacuado para formar uma pastilha. A janela espectral foi de 4400 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras em espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo FT-IR Spectrum 100S acoplado a um registrador automático.

4.3.8 Difratometria de raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) foram obtidas em Difratômetro Empyrean $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), que opera de 5 a 90 graus, com um tempo de permanência de 9 min. Os auto-orientadores foram colocados em amostras de vidro neutro e as medições serão realizadas no modo de reflexão.

4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10 com detector de elétrons secundários (para alto e baixo vácuo) e detector de elétrons retroespalhados. Em pó, as amostras foram depositadas sob uma fita de carbono dupla-face e recobertas com ouro para análise.

4.3.10 Ensaio de fisissorção de N_2

As propriedades texturais das amostras 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 desgaseificação 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 (1951) e área específica e volume total de poros.

4.4 Estudo da sorção e dessorção de HCQ e IVM em lodo de esgoto

Foram selecionadas 4 amostras de diferentes pontos de coleta da ETE para o estudo de sorção e dessorção dos fármacos, sendo elas P1, P2, P3 e P4 (Figura 4).

4.4.1 Preparo de soluções e procedimento analítico

Para o estudo da hidroxicloroquina, foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ em HCl 0,1 mol L⁻¹ de acordo com Singh *et al.* (2016). 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.

Para a ivermectina, foi preparada uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ em metanol, conforme descrito por Olu-Owolabi *et al.* (2021). 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 e 20 mg L⁻¹ de IVM em água ultrapura. Às soluções de trabalho de ambos os fármacos foi adicionado tampão fosfato, conforme descrito por Berthod *et al.* (2016). O tampão fosfato foi preparado pela adição de 8,5 g dihidrogenofosfato de potássio anidro (KH₂PO₄), 21,75 g de hidrogenofosfato de potássio (K₂HPO₄) e 33,4 g de hidrogenofosfato de sódio (Na₂HPO₄) solubilizados em 1 L de água ultrapura e armazenado a aproximadamente 3 °C. Nas soluções de trabalho foi utilizada a diluição de 1:100 do tampão para manter o pH de trabalho próximo a 6,8.

A concentração dos analitos 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 e IVM para determinação do comprimento de onda de absorção máxima dos fármacos.

A quantificação dos fármacos em solução nos estudos cinéticos e de equilíbrio foi realizada pela curva analítica de cada substância, construída com soluções padrão em tampão fosfato nas concentrações de 1, 2,5, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L⁻¹ para a HCQ e nas concentrações de 1, 2,5, 5, 10, 20 e 30 mg L⁻¹ para a IVM. Antecedente as análises dos ensaios, a absorvância dos padrões era determinada, e uma curva analítica foi construída para cada dia de trabalho.

4.4.2 Estudo Cinético

O estudo de sorção foi realizado de maneira individual para cada fármaco, e foi aplicado o método de bateladas. Para avaliar a cinética de sorção da hidroxicloroquina, 500 mL de solução de HCQ 30 mg L⁻¹ em tampão fosfato foi adicionada a aproximadamente 1,0 g de lodo. Para o estudo da ivermectina foram adicionados 500 mL de solução 20 mg L⁻¹ de IVM em tampão fosfato a aproximadamente 0,1 g de lodo. Os sistemas permaneceram a temperatura de 25 °C e 120 rpm de agitação, e as concentrações de fármaco em solução foram avaliadas durante o intervalo de 120 min (COSTA JUNIOR et al., 2022; HAMON; VILLAIN; MARROT, 2014).

O branco das amostras foi avaliado de forma simultânea, em que 500 mL de solução tampão fosfato foram adicionados a massa de lodo equivalente e a absorvância foi avaliada nos mesmos intervalos de tempo. Os experimentos foram realizados em triplicata e com auxílio do software Excel, os dados obtidos foram ajustados a modelos cinéticos para interpretação dos resultados.

4.4.3 Estudo de Equilíbrio

O estudo de equilíbrio foi realizado de acordo com o disposto pela OECD (2000) e USEPA (1998). Para ambos os fármacos o equilíbrio de sorção e dessorção foi avaliado nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C. Para o estudo da hidroxicloroquina, 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

de 120 rpm por 60 minutos. As amostras foram filtradas com auxílio de filtros de seringa de nylon com poro de 0,45 μm e a absorbância foi medida.

O procedimento adotado para a avaliação do equilíbrio da ivermectina foi semelhante ao realizado para a HCQ. Foram transferidos 25 mL das soluções de 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5, 15,0 e 20,0 mg L^{-1} de IVM em tampão fosfato para tubos de polipropileno contendo aproximadamente 0,01 g de lodo. O sistema foi mantido em agitação de 120 rpm por 40 minutos. As amostras foram centrifugadas a 6000 rpm por 5 minutos e a absorbância do sobrenadante foi determinada. Para a determinação de IVM em solução as amostras não foram filtradas pois o fármaco ficava retido nos filtros disponíveis de nylon e politetrafluoroetileno.

Os ensaios foram realizados em quadruplicata e a quantidade de fármaco sorvida foi determinada com auxílio do software Excel, bem como o ajuste dos dados aos modelos de isotermas de adsorção.

Para avaliar o processo de dessorção, as amostras do estudo de sorção foram centrifugadas por 10 min a 6000 rpm, e o sobrenadante foi descartado. Então, foram adicionados 25 mL de solução tampão fosfato ($\text{pH} \approx 6$) as amostras de lodo e o sistema foi mantido em agitação a 120 rpm e temperatura constante. Após 60 min as amostras foram filtradas e a absorbância foi lida em 333 nm para determinação da HCQ em solução. Para avaliação da dessorção de IVM as amostras foram mantidas em agitação a e temperatura constante por 24 h e a absorbância foi lida no comprimento de onda de 242 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras

A Tabela 1 apresenta os valores de pH determinados para as amostras de lodo em água e KCl, e para ambos os meios foram obtidos valores próximos a neutralidade. A escala de pH aponta o potencial hidrogeniônico do meio e varia de 0 a 14, sendo que pH = 7 indica neutralidade do meio. Valores abaixo de 7 indicam acidez do meio, ou excesso de íons H_3O^+ , enquanto valores superiores a 7 correspondem a um meio alcalino, ou excesso de íons OH^- .

Tabela 1 - pH obtidos em água e solução 1 mol L⁻¹ de KCl para lodo de esgoto

Amostras	Água			KCl		
	Média	±	SD	Média	±	SD
P1	5,15 ^a	±	0,18	5,59 ^a	±	0,08
P2	5,05 ^a	±	0,09	5,67 ^a	±	0,01
P3	6,54 ^{bc}	±	0,18	6,34 ^{bc}	±	0,08
P4	6,95 ^{bc}	±	0,09	6,56 ^{bc}	±	0,04
P5	6,70 ^{abc}	±	0,11	6,42 ^{abc}	±	0,07
P6	6,26 ^{ab}	±	0,05	6,15 ^{ab}	±	0,09

Fonte: Autoria própria (2024)

Os valores de pH das amostras variaram entre 5,05 e 6,95 para as medidas em água e 5,59 e 6,56 para as determinações em KCl. Pelo teste de Kruskal-Wallis os valores observados para as amostras apresentam diferença significativa ($p = 0,058$). O pH do meio influencia a atividade microbológica dos organismos e, condições muito ácidas ou muito alcalinas, afetam diretamente a produção do lodo e a eficiência da remoção de determinadas espécies do meio (YAN *et al.*, 2013; FERNANDES; SOUZA, 2001). É possível verificar que o pH das amostras P1 e P2, referentes ao lodo bruto, se apresentam levemente mais ácidas que as demais.

De acordo com Fernandes e Souza (2001), o lodo bruto tende a apresentar maior acidez, enquanto o lodo ativado e o digerido apresentam valores mais elevados de pH, se aproximando mais da neutralidade. O aumento do pH é um dos indicativos do processo de mineralização do lodo.

A Tabela 2 apresenta os valores determinados de umidade, matéria orgânica e carbono total para as amostras avaliadas. Tais parâmetros físico-químicos podem

ser indicativos do processo de digestão e mineralização que ocorre nas diferentes etapas do tratamento do lodo de esgoto (ANDREOLI *et al.*, 2001).

Os maiores níveis de umidade da amostra P5 podem estar relacionados a idade do lodo coletado. Comparando os valores de umidade obtidos pelas amostras do canteiro de mineralização, de P4 a P6, é possível observar que o valor de P5 se aproxima ao de P3, que é a amostra coletada na saída do reator, indicando o lodo coletado no ponto P5 é mais novo em relação a P4 e P6. Se as demais amostras do leito de mineralização apresentassem teores próximos de umidade, o alto valor poderia estar relacionado à um período de chuvas.

Tabela 2 - Dados de umidade, matéria orgânica (MO) e carbono total (C) em porcentagem obtidos para amostras de lodo de esgoto

	Umidade ± SD		MO ± SD		C ± SD	
	%		%		%	
P1	3,2 ^{abcd}	± 0,20	72,2 ^{adf}	± 1,01	40,1 ^{ad}	± 0,56
P2	4,3 ^{abcef}	± 0,08	54,5 ^{bce}	± 0,70	30,3 ^{bc}	± 0,39
P3	7,4 ^{abef}	± 0,23	65,3 ^{cdef}	± 0,36	36,3 ^{bcd}	± 0,36
P4	2,3 ^{acdf}	± 0,09	66,2 ^{acdf}	± 0,42	36,8 ^{acd}	± 0,23
P5	7,7 ^{bcf}	± 0,17	61,1 ^{bcef}	± 0,28	33,9 ^{bce}	± 0,15
P6	3,1 ^{abcd}	± 0,12	65,6 ^{acdef}	± 0,27	36,4 ^{acde}	± 0,15

Fonte: Autoria própria (2024)

A diminuição da matéria orgânica e do carbono total das amostras P3, P4, P5 e P6 em relação ao lodo bruto, amostra P1, pode ser associada a formação de CO₂ no processo de digestão do lodo. A amostra P2 apresenta os menores teores de MO e C, o que pode estar relacionado a natureza da amostra, que representa o material coletado na caixa de limpeza da calha e pode apresentar maior fração inorgânica. Os valores dos três parâmetros são estatisticamente diferentes entre si, com $p = 0,0153$, $p = 0,0058$ e $p = 0,0058$ para umidade, MO e C respectivamente.

A variação dos teores de MO acompanha a dos teores de C, visto que o carbono total é determinado com base no teor de matéria orgânica. O fator de van Bemmelen estabelece a relação entre MO e C, se baseando na premissa de que 58% da matéria orgânica do solo é composta por carbono (CARMO; SILVA, 2012).

A Tabela 3 apresenta os teores de sólidos totais (ST), fixos (SF) e voláteis (SV) para as amostras analisadas. Pelo teste de Kruskal-Wallis, os resultados apresentam diferença significativa, com $p = 0,0063$, $p = 0,0058$ e $p = 0,0065$ para cada parâmetro, respectivamente. A relação entre a presença de sólidos totais, fixos e voláteis pode auxiliar na compreensão do estágio de maturação do lodo.

Tabela 3 - Teores de sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF) e sólidos voláteis (SV) obtidos para amostras de lodo de esgoto

	ST ± SD g kg ⁻¹		SF ± SD g kg ⁻¹		SV ± SD g kg ⁻¹	
P1	946,2 ^{abcd}	± 0,59	234,7 ^{ace}	± 10,89	711,5 ^{adf}	± 11,42
P2	939,7 ^{abcde}	± 1,12	402,0 ^{bdf}	± 6,54	537,7 ^{bce}	± 7,43
P3	906,6 ^{abce}	± 0,40	262,4 ^{acde}	± 1,69	644,1 ^{bcdef}	± 0,62
P4	953,7 ^{abdf}	± 3,87	296,4 ^{bcdef}	± 1,54	657,3 ^{acdef}	± 5,17
P5	900,3 ^{bce}	± 4,42	291,9 ^{acdef}	± 0,86	608,4 ^{bcdef}	± 3,79
P6	953,8 ^{abdf}	± 1,22	299,0 ^{bdef}	± 1,65	654,8 ^{acdef}	± 2,88

Fonte: Autoria própria (2024)

As amostras da ETE avaliadas apresentam valores de sólidos totais maiores que a média obtida por Costa Junior et al. (2022) na análise de lodo, de 834 g kg⁻¹. De acordo com Jordão e Pessoa (2005) a razão SV/ST de lodos gerados em estações de tratamento doméstico devem estar entre 75 – 85% para lodo bruto, enquanto amostras de lodo digerido devem apresentar proporção SV/ST próxima a 45%. Já Sperling (2007) apresenta que a razão SV/ST para lodos digeridos varia entre 60 – 65%. Para as presentes amostras, a razão SV/ST do lodo bruto corresponde ao valor referenciado por Jordão e Pessoa, enquanto para as amostras de lodo digerido, os valores se aproximam aos estabelecidos por Sperling (2007).

A amostra P1 apresentou maior quantidade de sólidos voláteis. A diminuição dos sólidos voláteis indica a degradação da matéria orgânica do lodo digerido em relação ao bruto (FRANCIOSO *et al.*, 2010), como também pode ser observado nos dados de MO da Tabela 2. A amostra P2 tem maior quantidade de sólidos fixos, pois se refere ao lodo proveniente da limpeza da calha Parshall, que tende apresentar maior concentração de matéria inorgânica, corroborando também com os dados da Tabela 2, por ser a amostra com menor percentual de MO. É também a amostra com menor teor de sólidos voláteis.

Dentre as amostras do leito de secagem, a P5 se apresenta com menor quantidade de sólidos totais, o que vai de acordo com os dados de umidade da Tabela 2, em que a amostra P5 apresenta níveis de umidade, semelhante a P3.

O fósforo pode ser encontrado no esgoto nas formas de ortofosfatos, polifosfatos e em formas orgânicas (SILVA *et al.*, 2016). De acordo com Metclaf e Eddy (2003), a concentração de fósforo no efluente doméstico depende da cultura dos indivíduos daquela sociedade e de suas fontes de entrada no esgoto. A Tabela 4 apresenta os valores de fósforo total determinados para as amostras utilizadas nos estudos de sorção/dessorção.

Tabela 4 - Valores médios, desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV) obtidos para a análise de fósforo em amostras de lodo de esgoto

	Média g kg⁻¹	±	SD g kg⁻¹	CV %
P1	2,31 ^{ab}	±	0,13	5,64
P2	1,76 ^{ab}	±	0,08	4,79
P3	9,89 ^c	±	0,84	8,49
P4	4,82 ^{ac}	±	0,16	3,30

Fonte: Autoria própria (2024)

Os teores de fósforo variaram de 1,76 a 9,89 g kg⁻¹ para as amostras analisadas. Os valores obtidos encontram-se próximos a faixa de 1,07 g kg⁻¹ a 7,78 g kg⁻¹, obtida por Lopes *et al.* (2018), que avaliou ETEs de dois municípios do oeste do Paraná.

É possível observar que P3 apresenta o maior teor de fósforo dentre as amostras. Tal dado pode ser compreendido pelo mecanismo de remoção biológica do fósforo do efluente doméstico, que ocorre pela passagem do fósforo da fase aquosa para o lodo. Em processos aeróbios existem micro-organismos capazes de absorver o fósforo disponível na fase líquida (SILVA *et al.*, 2016; METCLAF; EDDY, 2003; LEVIN; SHAPIRO, 1965). Portanto, o lodo gerado durante o tratamento do efluente no processo com lodo ativado retém grandes quantidades de fósforo na biomassa gerada.

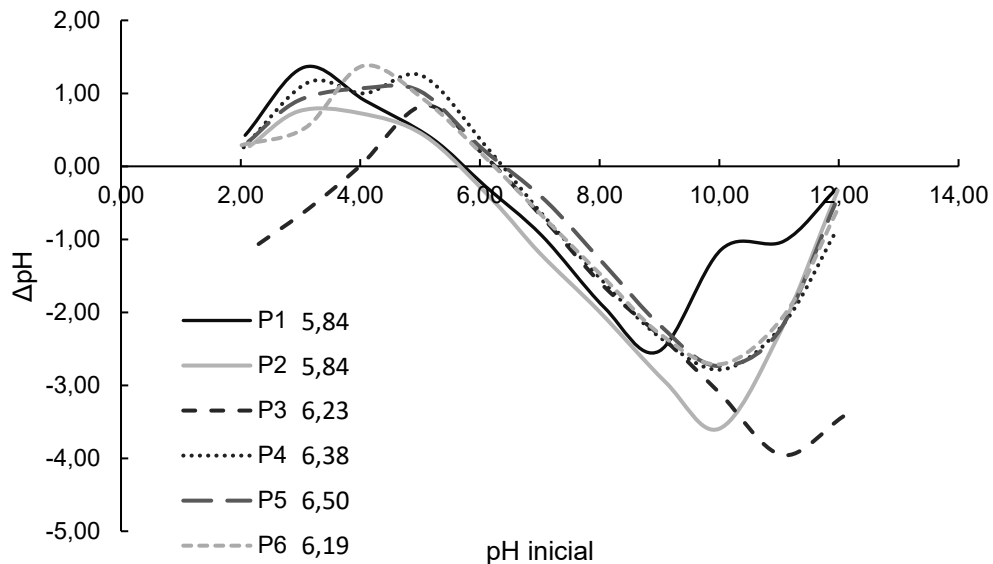
Portanto, as amostras iniciais de lodo, P1 e P2, apresentam menores teores de fósforo pois o mesmo se encontra em maior concentração na fase líquida do efluente. Entretanto, a concentração aumenta na saída do reator, pois a retirada do fósforo da fase aquosa se dá pela sua transferência ao lodo gerado no reator. Na amostra P4, referente ao lodo de um dos leitos de secagem, se observa diminuição no teor de fósforo, que pode ser justificada pela idade do lodo e consumo pelas plantas presentes na lagoa. As amostras apresentaram diferença estatística entre os teores de fósforo pelo teste de Kruskal-Wallis ($p = 0,016$).

Para compreender melhor os dados obtidos pelo estudo de sorção e dessorção, é necessário avaliar os fatores que afetam esse processo. O pH é um fator de alta relevância para o entendimento do equilíbrio de sorção/dessorção das espécies, pois irá influenciar na 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} (ponto de carga zero). A Figura 5 apresenta o gráfico de variação de pH vs. pH inicial, pelo qual é possível determinar

o pH_{PCZ} das amostras de lodo, definido pelo ponto em que o gráfico intercepta o eixo X.

Figura 5 - Variação de pH em função do pH inicial para amostras de lodo de esgoto



Fonte: Autoria própria (2024)

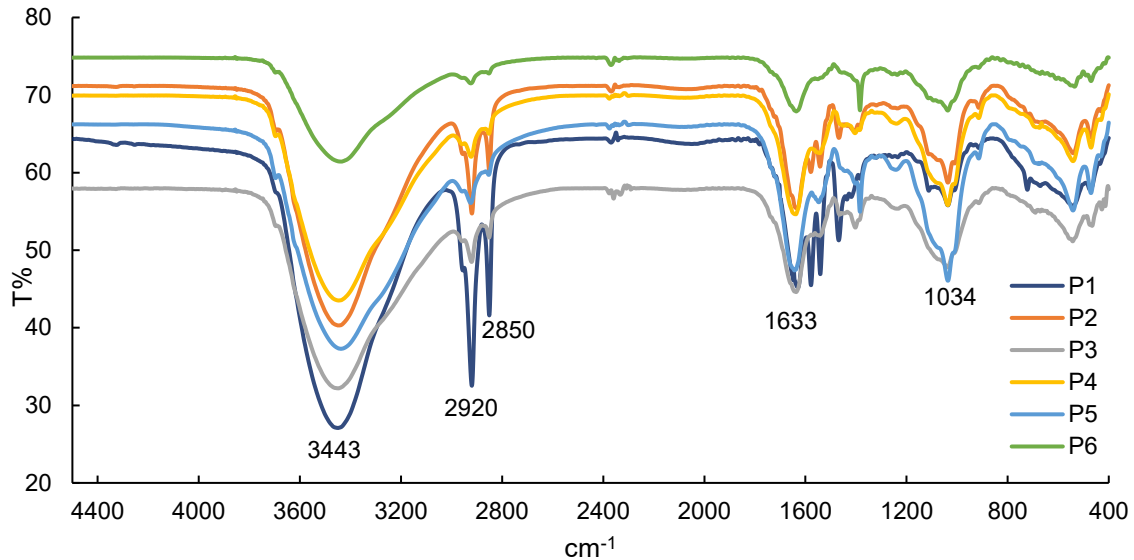
Determinar o ponto de carga zero do material se faz necessário para entender o mecanismo de adsorção, principalmente quando é influenciada por interação eletrostática. Quando em meio com $pH < pH_{PCZ}$, o lodo apresenta carga superficial positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Já em $pH > pH_{PCZ}$ a superfície do lodo se encontra negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas.

Os valores de pH_{PCZ} determinados para as amostras de lodo são muito próximos entre si. Entretanto, é possível observar que as amostras P1 e P2 apresentam valores sutilmente menores, o que pode ser atribuído a sua composição de natureza mais ácida, por serem amostras de lodo bruto, que contém maiores níveis de matéria orgânica ainda não estabilizada. De maneira geral, o pH_{PCZ} das amostras variou de 5,84 a 6,50 e, portanto, sabe-se que a adsorção de espécies catiônicas será favorecida quando o pH do meio de trabalho for superior a 6,50.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica capaz de identificar a presença de diferentes grupos funcionais, e fornece informações químicas valiosas sobre a composição dos materiais de interesse. A

Figura 6 apresenta a sobreposição dos espectros de transmitância para amostras de lodo de esgoto na região do infravermelho.

Figura 6 - Espectros transmitância no infravermelho por transformada de Fourier obtidos para amostras de lodo de esgoto



Fonte: Autoria própria (2024)

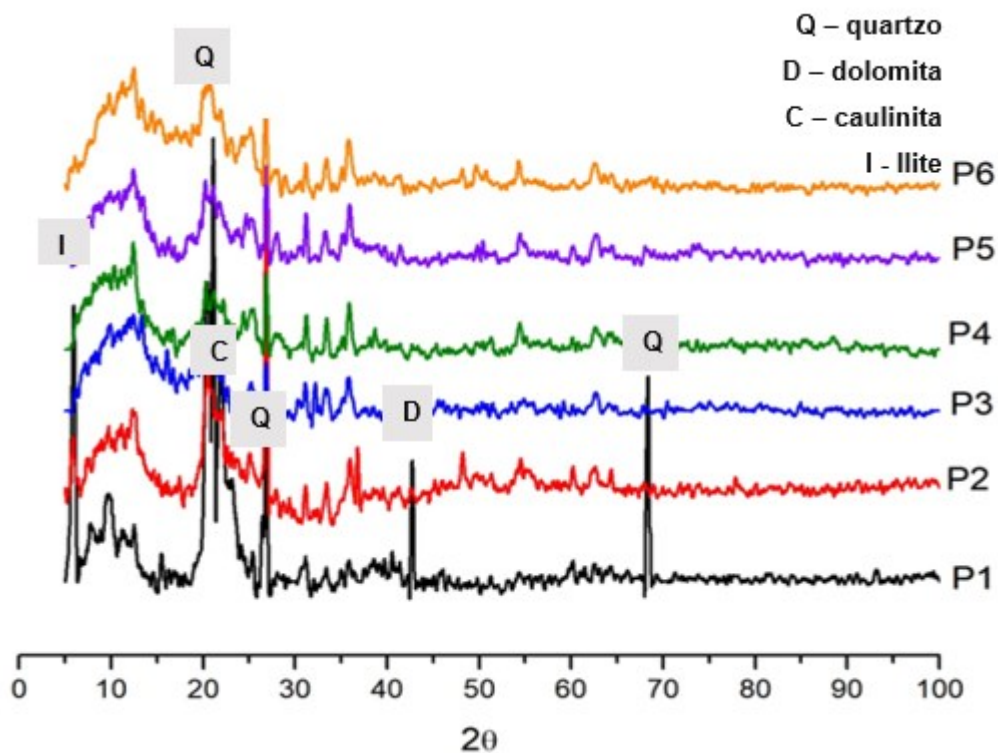
Para amostras de lodo, as bandas observadas entre 1080 – 1030 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento C-O de polissacarídeos ou substâncias similares presentes na matriz (GRUBE *et al.*, 2006). As bandas em 1627 e 1542 cm^{-1} , que se destacam na amostra P1, correspondem ao estiramento C=O de amidas presentes em proteínas, e por isso não são observadas nas demais amostras. Na região de 2925 - 2855 cm^{-1} podem ser observadas bandas características de grupos metileno presentes em lipídeos (RÉVEILLÉ *et al.*, 2003). Para as amostras P3 e P5 observam-se bandas intensas entre 1100 e 1000 cm^{-1} , que podem ser relacionadas a maior presença de carboidratos (GRUBE *et al.*, 2006). No intervalo de 3600 a 3000 cm^{-1} podem ser observadas correspondentes ao estiramento O-H presentes em álcoois e ácidos. As bandas na região de 3400 cm^{-1} também podem ser atribuídas ao estiramento N-H de amidas, cujo estiramento C=O também aparece no espectro para amostra P1 (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

De acordo com Grube *et al.* (2006) e Provenzano *et al.* (2001) a intensidade das bandas diminui ao longo do processo de maturação do lodo, devido a transformação dos componentes orgânicos da amostra. Nota-se que as amostras mais intensas são P1 e P3, sendo de lodo bruto e lodo coletado da saída do reator,

enquanto as amostras do leito de secagem exibem intensidades menores. Uma possível explicação para a menor intensidade apresentada por P2 pode ser a composição da amostra, que é coletada na caixa de limpeza da calha e apresenta os menores teores de matéria orgânica e carbono total, conforme apresentado na Tabela 1. A maior intensidade do espectro de transmitância da amostra P5 corrobora com o proposto pela análise de umidade e de sólidos, de que o lodo nesse ponto de coleta apresente idade menor em relação as demais amostras do leito de mineralização.

A difração de raios X permite a análise cristalográfica da amostra. A figura 7 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras de lodo, sendo possível identificar picos característicos de fases cristalinas nas amostras P1 e P2.

Figura 7 - Padrões de difração de raios X obtidos para amostras de lodo de esgoto



Fonte: Autoria própria (2024)

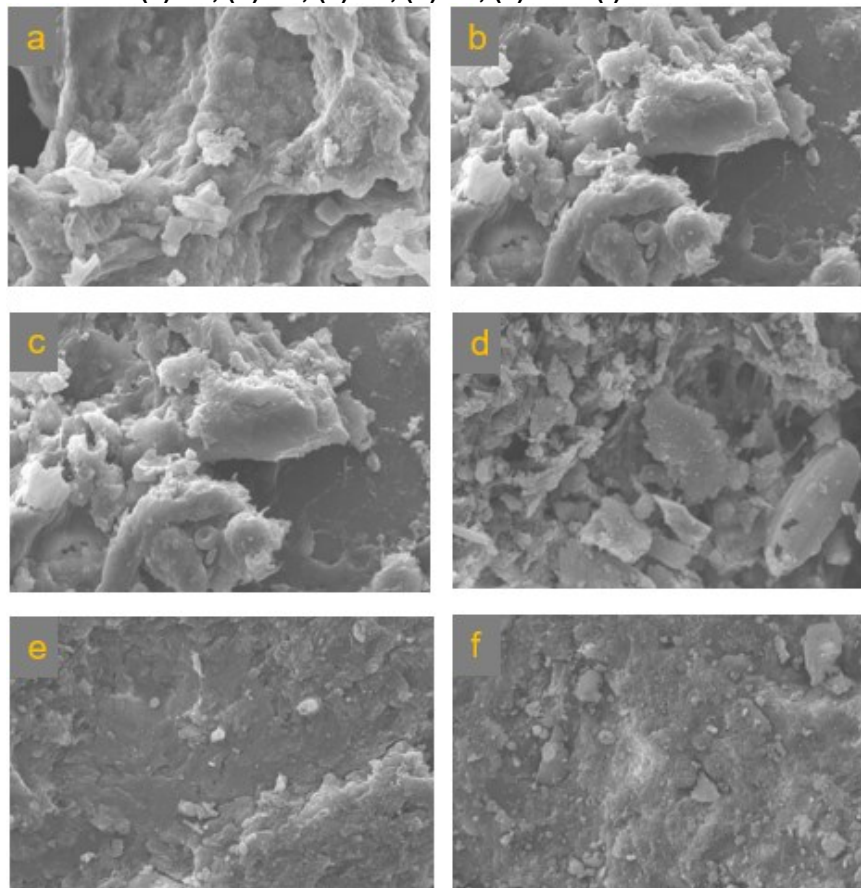
Com auxílio do software X'Pert High Score Plus foi possível verificar a correspondência dos difratogramas dessas amostras com o óxido de silício (SiO_2). Para as demais amostras não foram encontradas correspondências na base de dados. De acordo com Aliakbari *et al.* (2018) o quartzo, principal mineral do grupo dos silicatos, é um dos minerais mais comuns em lodo de esgoto. A análise de DRX permitiu identificar a presença desse mineral nos dois primeiros pontos de coleta. As

demais amostras, referentes ao lodo do reator e das lagoas de mineralização, não apresentaram perfil cristalográfico, podendo indicar que os minerais que chegam a ETE são decantados na primeira etapa do tratamento.

Sígolo e Pinheiro (2010) analisaram o lodo de esgoto de uma ETE de Barueri – SP. A análise de DRX confirmou a presença de SiO_2 na composição mineralógica do material, bem como nos estudos de Pedroza e Vieira (2011), que identificaram a presença de caulinita, quartzo, gibsita, albita, magnetita, dolomita e rutilo no lodo gerado em uma ETE de Palmas – TO por meio da difração de raios X.

A microscopia eletrônica de varredura permite observar a morfologia das amostras de lodo em diferentes ampliações. A Figura 8 apresenta as imagens de todas as amostras em ampliação de 10000x.

Figura 8 - Micrografias obtidas para amostras lodo de esgoto em magnificação de 10K sendo (a) P1, (b) P2; (c) P3, (d) P4, (e) P5 e (f) a P6.



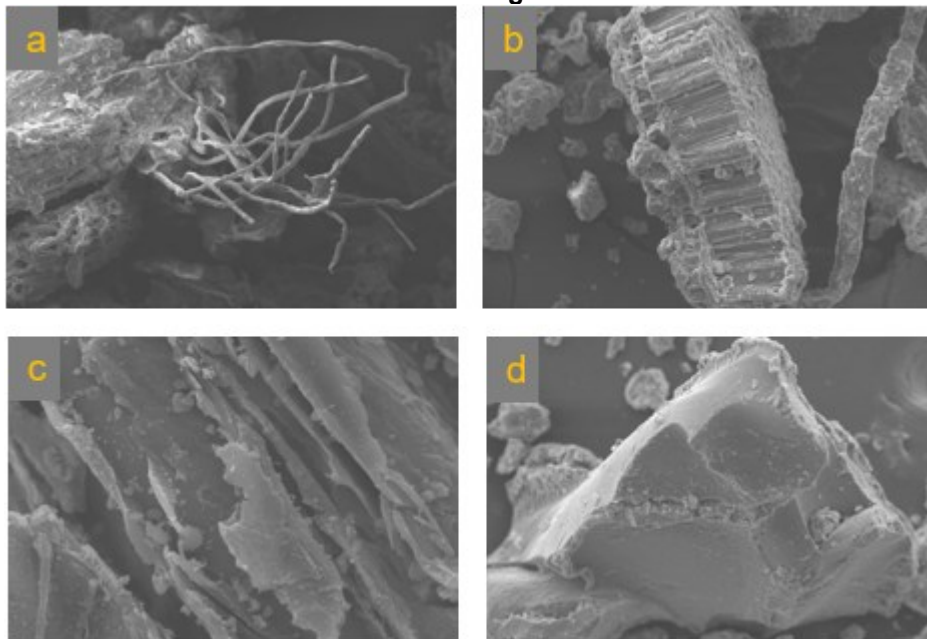
Fonte: Autoria própria (2024)

A observação por microscopia eletrônica de varredura permitiu a verificação de diferentes porosidades entre as amostras, além da diferença entre o tamanho dos aglomerados formados pelo material em cada ponto de coleta. A amostra P3, figura

8c, se distingue por apresentar maior porosidade, além de maior homogeneidade entre o tamanho visualizado dos poros do material, que foram os menores dentre todas as amostras. Também é possível observar aglomerados de lodo dispostos entre fibras de madeira, recobrando partes de sua superfície. Para os demais pontos de coleta foram observadas maiores variações no tamanho dos aglomerados formados, além de heterogeneidade no tamanho e no número de poros identificados na superfície das amostras.

Também foi possível identificar a presença de fibras de madeiras, raízes, folhas, de materiais plásticos e de silicatos em algumas amostras, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Micrografias (a) fibras, (b) e (c) madeiras e (d) silicatos encontrados nas amostras de lodo de esgoto



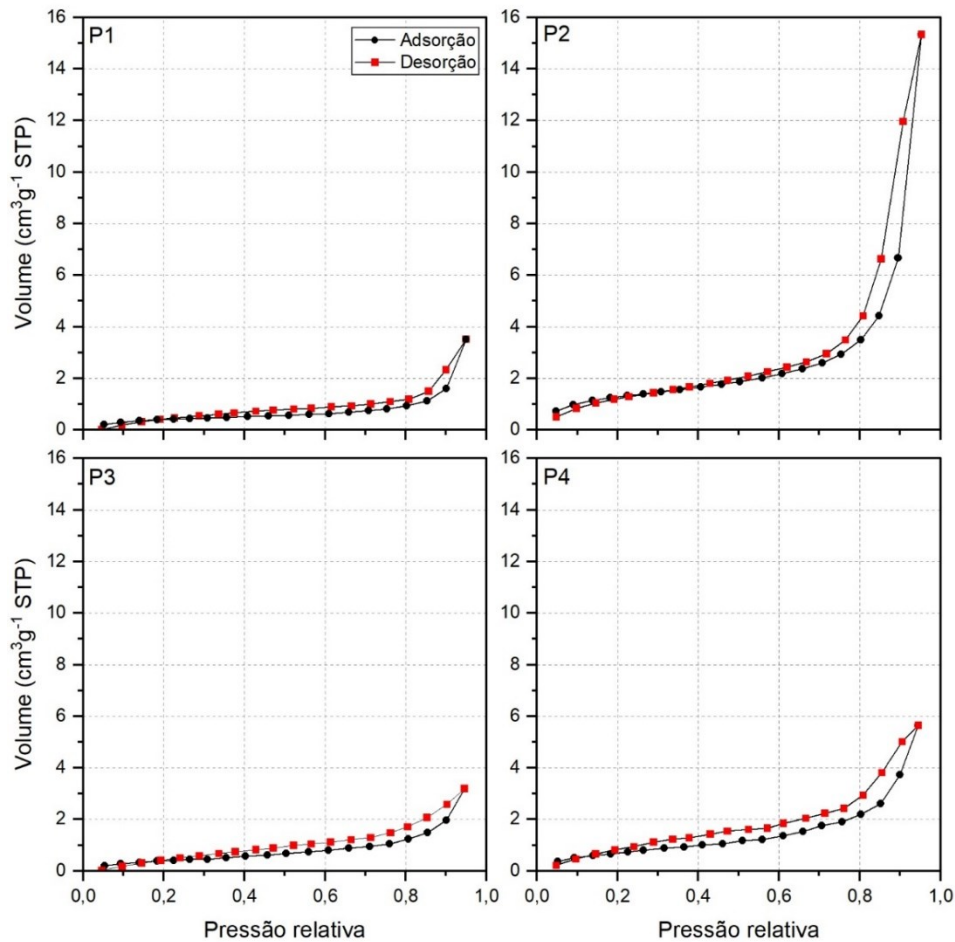
Fonte: Autoria própria (2024)

As amostras P1 e P2 apresentaram maior heterogeneidade na natureza dos materiais observados com auxílio por MEV. As figuras 9 a, b e d, com magnificação aproximada de 1000x, apresentam diferentes componentes que foram observados em grande quantidade nas amostras. Nessas, foi possível identificar a presença de partículas de silicato (figura 9d), corroborando com os resultados obtidos por DRX (LIN *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2012). O pó fino de lodo, em aglomerados de diferentes tamanhos, em torno e dentro de estruturas de madeira foi identificado nas três

amostras coletadas nos leitos de mineralização, e pode ser justificado pela presença das culturas plantadas no leito de secagem.

A área superficial de um material sólido, na forma de pó, pode ser determinada pelo ensaio de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que consiste na adsorção de N_2 pela amostra a temperatura constante. A Figura 10 apresenta as isotermas obtidas para as amostras de lodo de esgoto.

Figura 10 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para amostras de lodo de esgoto



Fonte: Autoria própria (2024)

É possível observar na Figura 10 isotermas do tipo IV para as quatro amostras avaliadas. Histereses do tipo H4 podem ser observadas para as amostras, com exceção da amostra P2, que apresentou histerese tipo H3. De acordo com a literatura, isotermas do tipo IV indicam que o material tem poros na faixa de 1,5 a 100 nm. Quanto as histereses, o tipo H3 indica que, em grande parte, os poros da amostra apresentam forma de fenda, comumente presentes em argilas. Já histereses do tipo H4 indicam poros estreitos, que sugerem a presença de compostos de carbono

micromesoporosos na constituição da amostra (THOMMES *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2019; TSAI *et al.*, 2002).

Os dados de fisissorção de N₂ também permitiram determinar a área superficial pelo método BET, o raio médio dos poros pelo método de BJH, e o volume total dos poros pelo método de ponto único em P/Po = 0,99, contidos na tabela 5.

Tabela 5 - Dados de área superficial, raio do poro e volume total dos poros, em amostras de lodo de esgoto

	Área superficial m ² g ⁻¹	Raio do poro nm	Volume total dos poros cm ³ g ⁻¹
P1	1,541	15,20	0,00544
P2	4,756	8,42	0,02367
P3	1,577	1,54	0,00494
P4	2,923	3,36	0,00873

Fonte: Autoria Própria (2024)

Diante disso, é possível relacionar as informações da Figura 10 e da Tabela 5 com os demais dados de caracterização. A histerese obtida pela amostra P2 corrobora com o menor teor de matéria orgânica e carbono total determinado para a amostra, bem como, se relaciona com as informações obtidas pelas análises de DRX e FT-IR.

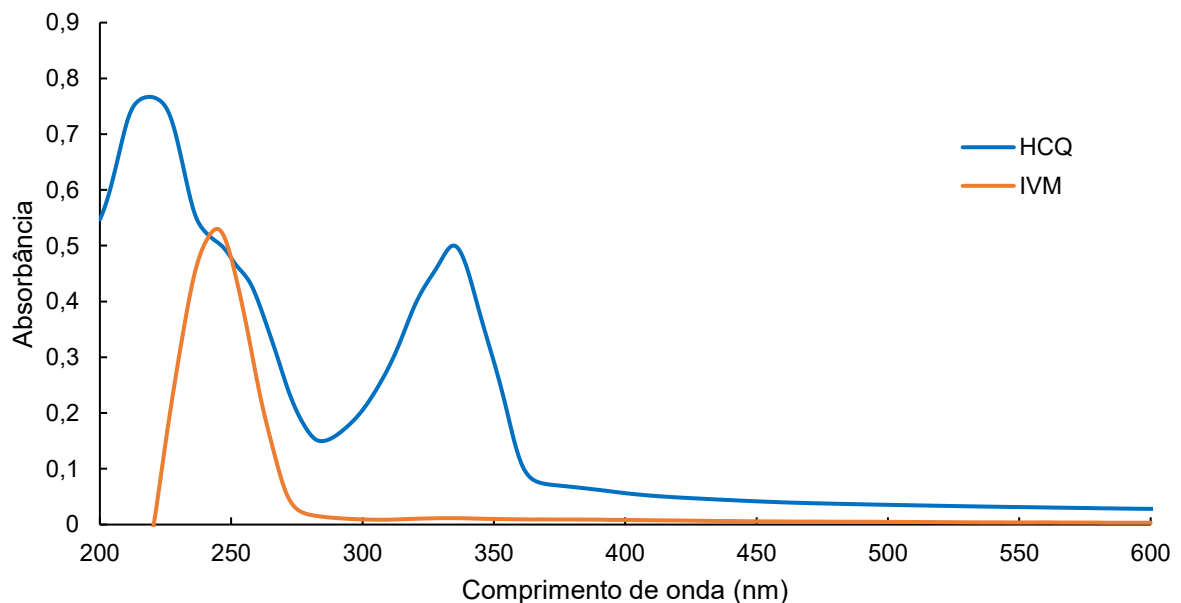
Em relação ao raio dos poros das amostras (Tabela 5), os valores determinados apresentaram variação expressiva. A amostra P3 apresentou poros com menor raio, de acordo com o observado nas imagens de MEV. A amostra P2 apresenta volume dos poros aproximadamente 4 vezes maior que o determinado para P1, enquanto o raio dos poros de P2 é aproximadamente metade do observado para P1, corroborando com a informação de que os poros de P2 possuem formato de fenda. A amostra P2 também apresentou maior área superficial, seguida de P4, enquanto P1 e P3 apresentaram valores muito próximos.

A área superficial de um material pode ser um parâmetro utilizado na avaliação de seu possível uso como adsorvente. A literatura reporta a aplicação de tratamentos térmicos e químicos como meio de aprimorar a superfície de materiais a base de lodo de esgoto para futura aplicação como adsorvente, em muitos casos, visando a remoção de contaminantes emergentes. Essas modificações resultam no aumento da área superficial dos materiais a base de lodo de esgoto (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2022; RIO *et al.*, 2005; SMITH *et al.*, 2009, CHEN *et al.*, 2019; IHSANULLAH *et al.*, 2022).

5.2 Estudo da sorção e dessorção de HCQ e IVM em lodo de esgoto

Para determinar o comprimento de onda de máximo de absorção para os fármacos HCQ e IVM utilizados foi realizada varredura espectral de 200 a 600 nm para soluções de hidroxicloroquina e ivermectina nas concentrações de 10 mg L⁻¹, apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Espectro de absorção molecular de soluções 10 mg L⁻¹ de hidroxicloroquina (HCQ) e ivermectina (IVM)



Fonte: Autoria própria (2024)

O comprimento de onda de máxima absorção (λ_{\max}) determinado para a HCQ foi de 333 nm, enquanto para IVM foi de 242 nm. Os valores obtidos estão próximos aos descritos na literatura, de 343 e 245 nm, respectivamente (LIU *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2016). Ambas substâncias absorvem radiação na região do ultravioleta, que vai de 200 a 400 nm. A absorção de energia na faixa do UV é observada em moléculas que apresentam em sua estrutura grupos cromóforos: grupos funcionais como álcoois, carbonilas, carboxilas, éteres, entre outros, ou que apresentam elétrons deslocalizados cuja diferença de energia entre dois orbitais moleculares está contida nessa faixa de energia (SHUKLA *et al.*, 2012). A estrutura da HCQ apresenta um par de anéis condensados e grupos funcionais álcool e amina, enquanto a IVM possui diversas insaturações na cadeia além de grupos funcionais como álcoois, éteres, carbonila e éster. Essas características que possibilitam a detecção de ambas na região do UV.

5.2.1 Estudo cinético

Os dados cinéticos de sorção da HCQ nas amostras de lodo de esgoto foram obtidos pela quantificação da concentração do fármaco em solução durante 180 min. A partir da quantidade do fármaco em solução (C_e), foi possível determinar a adsorção específica (q_e) em mg g^{-1} pela equação 1.

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

sendo C_i a concentração inicial do fármaco em solução (mg L^{-1}), V o volume de solução utilizado no ensaio (L), e m a massa de adsorvente utilizada (g).

A literatura reporta o ajuste dos dados experimentais de adsorção de fármacos em soluções aquosas por lodo de esgoto e materiais sintetizados a partir de lodo de esgoto majoritariamente a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, sendo o ajuste ao modelo de Elovich menos frequente (IHSANULLAH *et al.*, 2022, CHENG *et al.*, 2009, COSTA JUNIOR *et al.*, 2022). Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich são descritos pelas equações 2, 3 e 4, respectivamente:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Equação 2}$$

$$q = k_2 t \left(\frac{q_e^2}{1 + k_2 q_e t} \right) \quad \text{Equação 3}$$

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad \text{Equação 4}$$

Em que:

q = quantidade adsorvida em determinado tempo (mg g^{-1});

q_e = adsorção específica (mg g^{-1});

t = tempo (min);

k_1 = constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

k_2 = constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

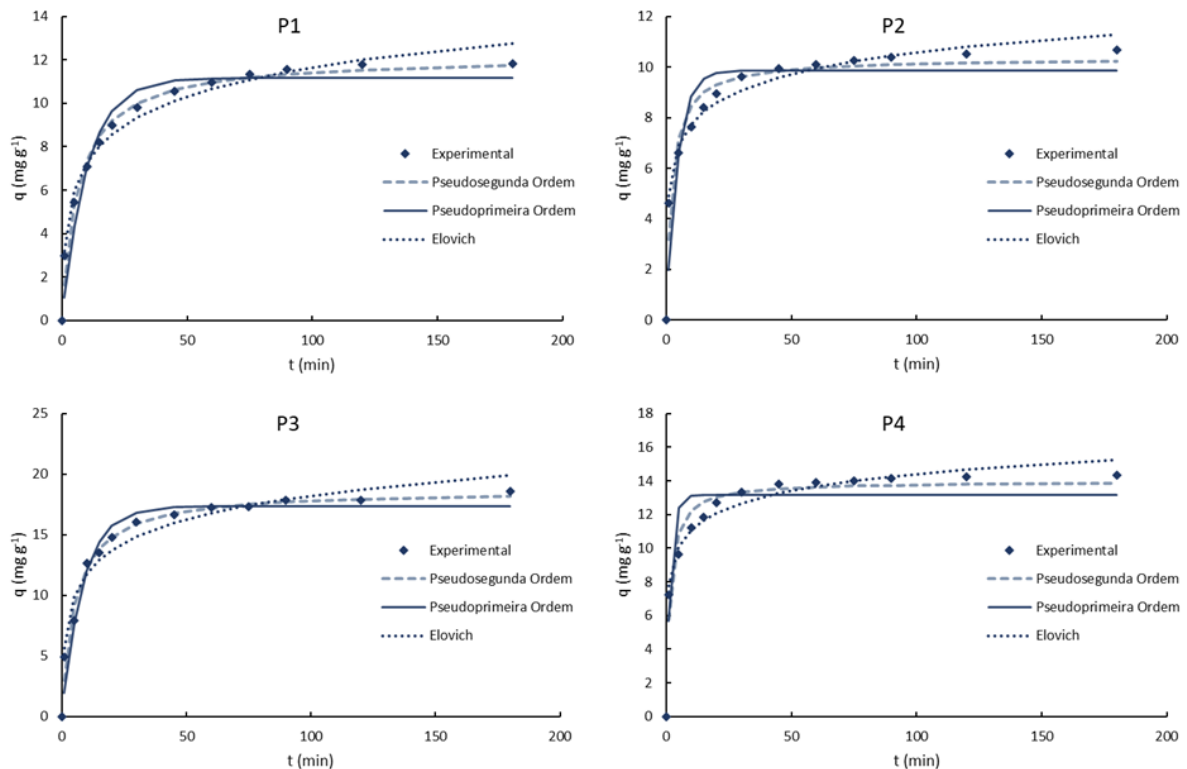
α = taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

β = constante de dessorção (mg g^{-1}).

5.2.1.1 Cinética de sorção da HCQ em lodo de esgoto

A Figura 12 apresenta dados experimentais ajustados aos três modelos de cinéticos a 20 °C, e a Tabela 6 fornece os parâmetros dos modelos.

Figura 12 - Cinética de adsorção a 20 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autoria própria (2024)

Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich apresentaram os melhores ajustes para os dados analisados, com pequena diferença entre os coeficientes de determinação obtidos, apresentando valores de R^2 faixa de 0,98 a 0,99 e 0,97 a 0,999 respectivamente.

O modelo de primeira ordem assume que a adsorção ocorre prioritariamente por difusão externa, e independe da quantidade de adsorvato. Esse modelo considera que a velocidade de adsorção é proporcional ao número de sítios de adsorção livres, caracterizando um processo de fisissorção. Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem propõe um processo de quimissorção, que depende das interações físico-químicas entre o adsorvato e o adsorvente (BASTOS, 2015; DA SILVA *et al.*, 2018).

Tabela 6 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 20 °C

	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R²	0,95	0,99	0,99	0,89	0,96	0,99
RMSE	0,86	0,48	0,45	1,09	0,63	0,35
q_e (mg g⁻¹)	11,2	12,2	-	9,86	10,35	-
K₁ (min⁻¹)	0,10	-	-	0,22	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,013	-	-	0,043	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	8,24	-	-	65,62
β (mg g⁻¹)	-	-	0,52	-	-	0,81
	P3			P4		
R²	0,96	0,98	0,97	0,89	0,97	0,98
RMSE	1,18	0,76	1,06	1,44	0,80	0,52
q_e (mg g⁻¹)	17,3	18,7	-	13,2	13,95	-
K₁ (min⁻¹)	0,12	-	-	0,56	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,01	-	-	0,05	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	17,7	-	-	306,9
β (mg g⁻¹)	-	-	0,35	-	-	0,69

Fonte: Autoria própria (2024)

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem permite determinar o valor de q_e para os dados obtidos. Os valores de q_e segundo a partir o modelo de pseudo-segunda ordem foram superiores aos obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem (Tabela 6). A amostra P3 apresentou maior adsorção específica ($q_e=18,7 \text{ mg g}^{-1}$) enquanto o menor ($q_e=10,35 \text{ mg g}^{-1}$) foi obtido para amostra P2. Isso pode ser justificado pelas interações entre adsorvente e adsorvato, sugerindo menor afinidade por P2 que apresenta menor quantidade de sítios para interação.

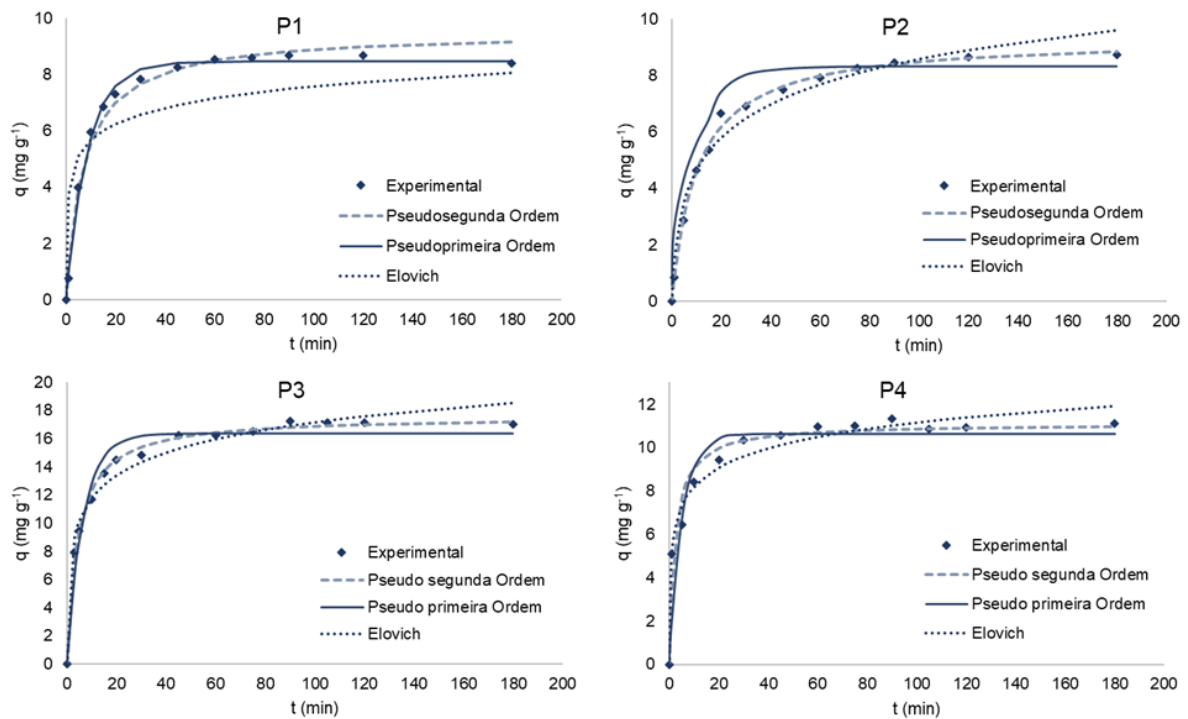
Conforme já discutido, a amostra P2 apresenta maior caráter inorgânico em relação as demais, que possuem maior concentração de carbono. A hidroxicloroquina, por sua vez, terá maior interação com adsorvente que apresente maior caráter apolar, devido a estrutura química da molécula. Portanto, embora seja a amostra com maior área superficial, a adsorção da HCQ não é favorecida, visto se tratar de um processo de quimissorção, dependente das interações entre o fármaco e lodo. Por outro lado, é possível inferir a forte interação entre a HCQ e a amostra P3.

O modelo de Elovich admite a superfície heterogênea do material, em que a adsorção ocorre em sítios específicos e há interação entre as espécies adsorvidas. Os parâmetros determinados pelo modelo de Elovich são α e β , sendo esses a taxa

de adsorção inicial e a constante de dessorção, respectivamente (DA SILVA *et al.*, 2018; LARGITTE; PASQUIER, 2016; KEERTHANAN *et al.*, 2020). A maior taxa de adsorção inicial, de $306,9 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ foi obtida para amostra P4. A menor taxa de adsorção inicial determinada foi para a amostra P1, de $8,24 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Já a amostra P3 apresentou a menor constante de dessorção, de $0,35 \text{ mg g}^{-1}$, corroborando com a proposição da maior interação entre a espécie adsorvida e essa amostra de lodo.

A Figura 13 apresenta os dados da cinética a 25°C e os ajustes dos modelos, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 7.

Figura 13 - Cinética de adsorção a 25°C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 7 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 25°C (continua)

	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R^2	0,99	0,99	0,80	0,98	0,99	0,97
RMSE	0,22	0,36	1,16	0,36	0,18	0,52
q_e (mg g^{-1})	8,45	9,52	-	8,32	9,34	-
K_1 (min^{-1})	0,11	-	-	0,07	-	-
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	-	0,01	-	-	0,010	-
α ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	-	-	73,6	-	-	2,28

Tabela 8 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 25 °C (conclusão)

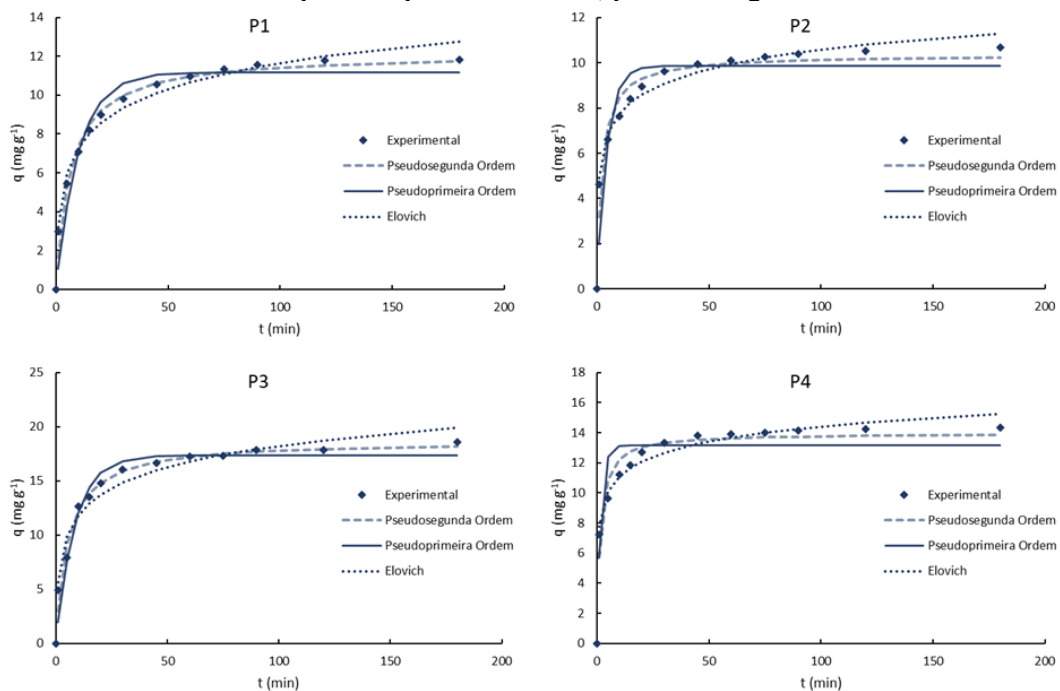
β (mg g ⁻¹)	-	-	1,20	-	-	0,57
	P3			P4		
R²	0,96	0,99	0,94	0,90	0,96	0,94
RMSE	1,05	0,37	0,82	1,09	0,70	0,52
q_e (mg g⁻¹)	16,4	17,6	-	10,6	11,1	-
K₁ (min⁻¹)	0,15	-	-	0,19	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,013	-	-	0,039	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	35,19	-	-	71,61
β (mg g⁻¹)	-	-	0,42	-	-	0,77

Fonte: Autoria própria (2024)

A amostra P3 apresentou maior adsorção específica, de 17,58 mg g⁻¹, e o menor valor foi obtido para amostra P2, de 9,34 mg g⁻¹. As maiores taxas de adsorção inicial e de dessorção foram obtidas para amostra P1, de 73,59 mg g⁻¹ min⁻¹ e de 1,20 mg g⁻¹, respectivamente. A menor taxa de adsorção inicial determinada foi para a amostra P2, de 2,28 mg g⁻¹ min⁻¹. A amostra P3 apresentou a menor constante de dessorção, de 0,42 mg g⁻¹, semelhante ao observado na isoterma de 20 °C.

As curvas cinéticas a 30°C para a HCQ estão apresentadas na Figura 14 e os parâmetros de ajuste dos modelos estão contidos na Tabela 8.

Figura 14 - Cinética de adsorção a 30 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 9 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 30 °C

	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R²	0,99	0,99	0,96	0,98	0,99	0,98
RMSE	0,17	0,24	0,57	0,40	0,17	0,39
q_e (mg g⁻¹)	7,38	8,55	-	8,11	9,11	-
K₁ (min⁻¹)	0,054	-	-	0,072	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,008	-	-	0,011	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	1,12	-	-	2,40
β (mg g⁻¹)	-	-	0,56	-	-	0,60
	P3			P4		
R²	0,96	0,99	0,98	0,88	0,93	0,98
RMSE	1,08	0,50	0,78	1,32	0,83	0,49
q_e (mg g⁻¹)	16,74	18,21	-	11,35	12,01	-
K₁ (min⁻¹)	0,10	-	-	0,81	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,0087	-	-	0,070	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	21,08	-	-	475
β (mg g⁻¹)	-	-	0,39	-	-	0,85

Fonte: Autoria própria (2024)

A maior adsorção específica 18,21 mg g⁻¹ foi obtida para a amostra P3. A amostra P4 apresentou a maior taxa de adsorção inicial, de 475 mg g⁻¹ min⁻¹, enquanto o menor valor, de 1,12 mg g⁻¹ min⁻¹ foi obtido para amostra P1, que também apresentou a menor adsorção específica, de 8,55 mg g⁻¹. Assim como observado em 20 °C e 25 °C, a amostra P3 apresentou a menor constante de dessorção.

Para a temperatura de 35 °C, a Figura 15 representa a curva cinética e o ajuste dos modelos testado e na Tabela 9 são representados os parâmetros dos modelos.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 35 °C (continua)

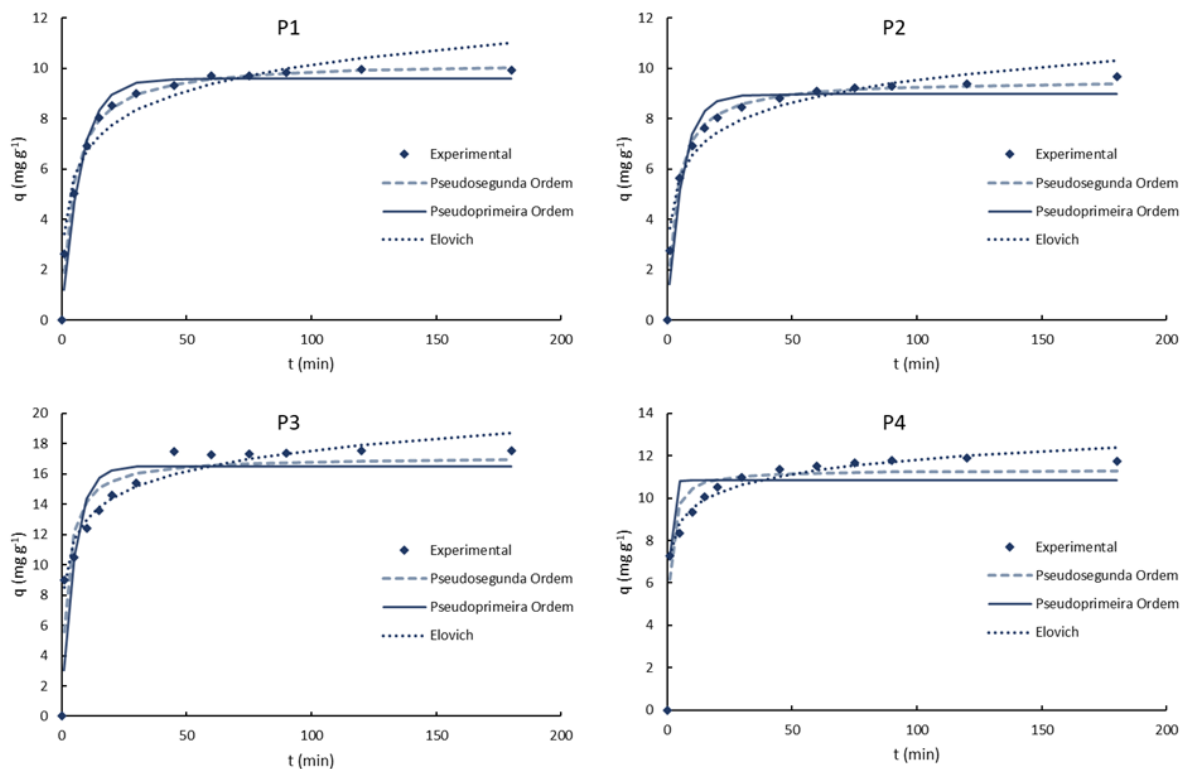
	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R²	0,98	0,99	0,96	0,96	0,99	0,98
RMSE	0,54	0,28	0,66	0,65	0,24	0,49
q_e (mg g⁻¹)	9,60	10,29	-	8,97	9,56	-
K₁ (min⁻¹)	0,14	-	-	0,17	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,022	-	-	0,031	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	13,31	-	-	20,36

Tabela 9 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de HCQ a 35 °C (conclusão)

β (mg g ⁻¹)	-	-	0,67	-	-	0,77
	P3			P4		
R²	0,83	0,92	0,97	0,90	0,95	0,99
RMSE	2,30	1,56	0,81	1,15	0,79	0,35
q_e (mg g⁻¹)	16,50	17,12	-	10,85	11,32	-
K₁ (min⁻¹)	0,20	-	-	1,06	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,028	-	-	0,10	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	144	-	-	1513
β (mg g⁻¹)	-	-	0,51	-	-	1,01

Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 15 - Cinética de adsorção a 35 °C da HCQ em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



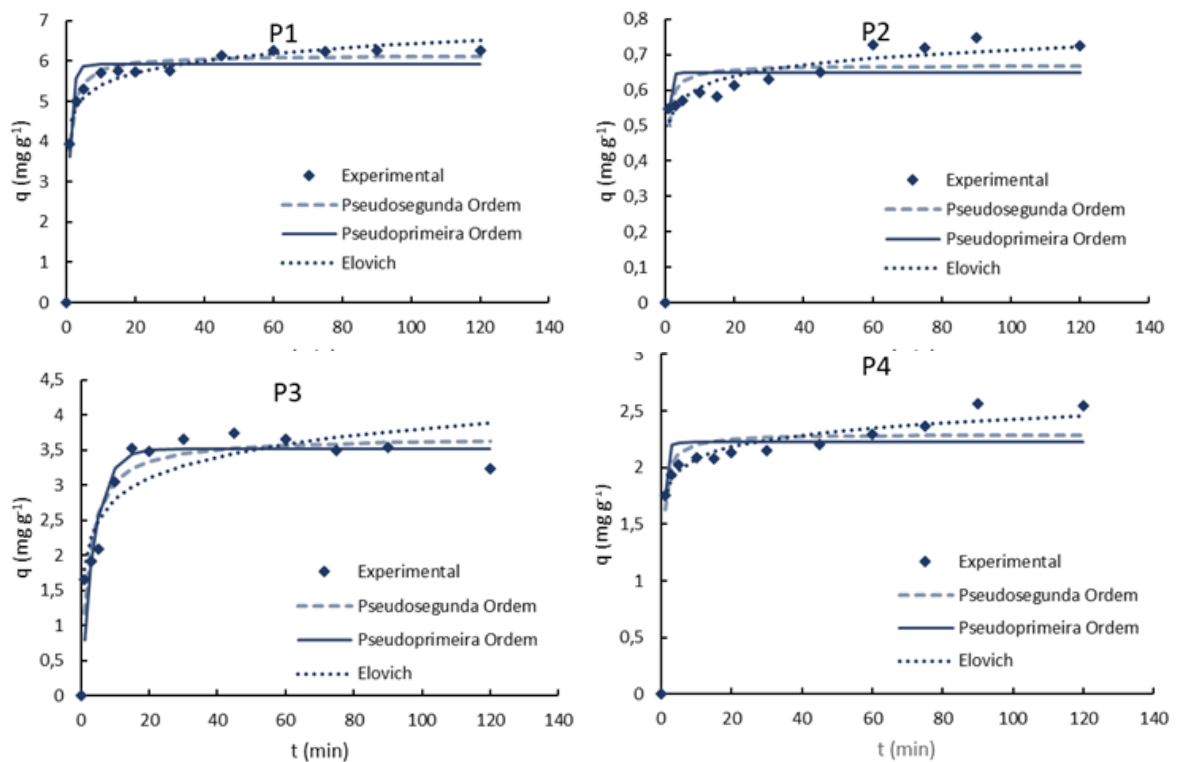
Fonte: Autoria própria (2024)

De acordo com o observado para as demais temperaturas, a tendência se manteve para 35°C. A amostra P3 apresentou maior adsorção específica, de 17,12 mg g⁻¹, além de menor constante de dessorção, corroborando com a hipótese de há uma forte interação entre adsorvente e adsorvato. A menor adsorção específica, de 9,56 mg g⁻¹, foi obtida para a amostra P2, assim como em 20 °C e 25 °C. A amostra P4 apresentou a maior taxa de adsorção inicial, de 1513 mg g⁻¹ min⁻¹, enquanto o menor valor, de 13,31 mg g⁻¹ min⁻¹ foi obtido para amostra P1.

5.2.1.2 Cinética de sorção da IVM em lodo de esgoto

Os dados obtidos no estudo cinético da adsorção de ivermectina em lodo de esgoto também foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e Elovich. A Figura 16 apresenta dados obtidos a 20°C e o ajuste aos três modelos de isoterma de cinética, e a Tabela 10 fornece os parâmetros dos modelos.

Figura 16 - Cinética de adsorção a 20 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 11 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 20 °C (continua)

	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R²	0,96	0,99	0,99	0,88	0,92	0,98
RMSE	0,37	0,18	0,21	0,07	0,060	0,031
q_e (mg g⁻¹)	5,92	6,14	-	0,65	0,67	-
K₁ (min⁻¹)	0,95	-	-	1,80	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,026	-	-	4,18	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	9,4 x 10 ³	-	-	2,9 x 10 ³
β (mg g⁻¹)	-	-	2,27	-	-	21,94

Tabela 12 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 20 °C (conclusão)

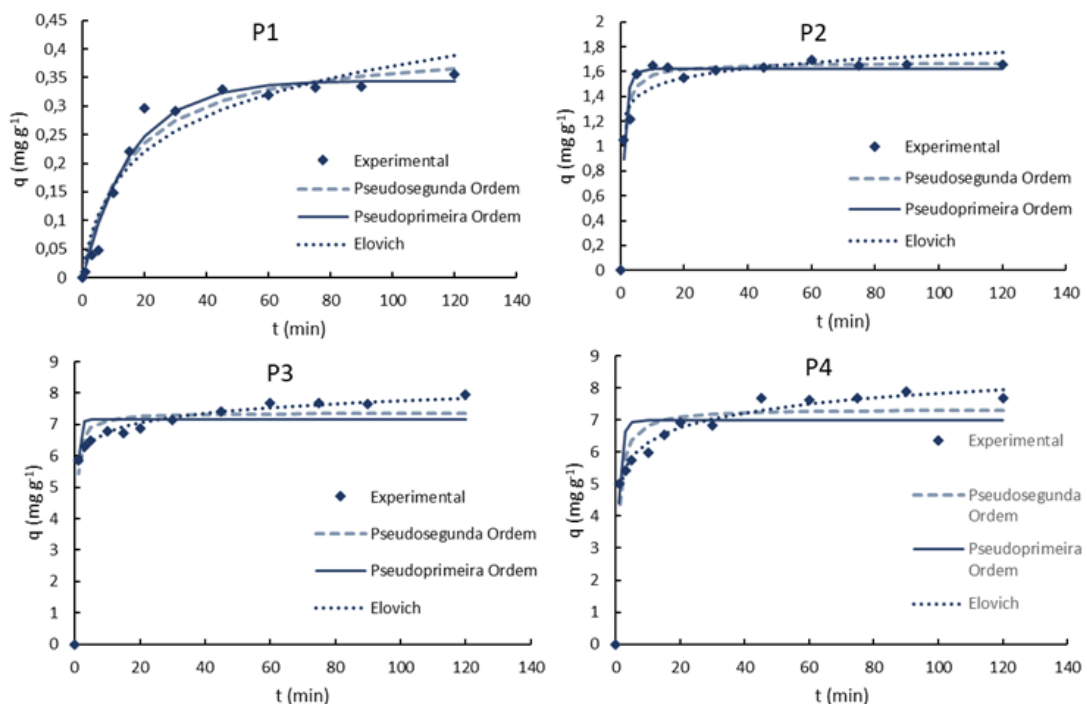
	P3			P4		
R^2	0,92	0,94	0,90	0,92	0,95	0,99
RMSE	0,34	0,30	0,39	0,20	0,16	0,082
q_e (mg g^{-1})	3,52	3,69	-	2,22	2,29	-
K_1 (min^{-1})	0,25	-	-	1,47	-	-
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	0,13	-	-	1,07	-
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	-	25,9	-	-	$1,5 \times 10^4$
β (mg g^{-1})	-	-	2,28	-	-	6,64

Fonte: Autoria própria (2024)

A amostra P1 apresentou maior adsorção específica, de $6,14 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto a menor foi obtida para a amostra P2, com valor de $0,67 \text{ mg g}^{-1}$. A maior constante de dessorção, de $21,94 \text{ mg g}^{-1}$, também foi obtida para essa amostra. As amostras P1 e P3 apresentaram os menores valores de constante de dessorção. A maior taxa de adsorção inicial, de $1,5 \times 10^4 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, foi obtido para a amostra P4. Já o menor valor, de $25,9 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ foi obtido para amostra P3.

Os dados obtidos a 25 °C e os ajustes aos modelos avaliados estão apresentados na Figura 17. Os parâmetros de ajuste aos modelos estão contidos na Tabela 11.

Figura 17 - Cinética de adsorção a 25 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 13 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 25 °C (continua)

	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R²	0,97	0,96	0,92	0,96	0,98	0,95
RMSE	0,02	0,03	0,04	0,10	0,07	0,12
q_e (mg g⁻¹)	0,41	0,34	-	1,62	1,67	-
K₁ (min⁻¹)	0,16	-	-	0,80	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,06	-	-	0,91	-

Tabela 11 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 25 °C (conclusão)

	P3			P4		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	0,04	-	-	5,3 x 10 ³
β (mg g⁻¹)	-	-	10,1	-	-	8,88
R²	0,94	0,96	0,99	0,86	0,93	0,99
RMSE	0,55	0,40	0,12	0,85	0,58	0,23
q_e (mg g⁻¹)	7,17	7,38	-	6,99	7,36	-
K₁ (min⁻¹)	1,61	-	-	0,10	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,38	-	-	0,17	-
α (mg g⁻¹ min⁻¹)	-	-	2,6 x 10 ⁵	-	-	921
β (mg g⁻¹)	-	-	2,31	-	-	1,51

Fonte: Autoria própria (2024)

Os valores de adsorção específica obtidos para as amostras P3 e P4 foram muito próximos, sendo 7,38 e 7,36 mg g⁻¹ respectivamente. Entretanto, a amostra P3 apresenta maior valor de q_e quando observado o modelo de pseudo-primeira ordem. A amostra P3 também apresenta maior taxa de adsorção inicial, de 2,6 x 10⁵ mg g⁻¹ min⁻¹, enquanto a menor taxa foi obtida para amostra P1, que também apresentou menor adsorção específica e maior constante de dessorção.

A Figura 18 apresenta as isotermas de 30 °C ajustadas aos modelos cinéticos, e a Tabela 12 os parâmetros determinados para cada modelo.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 30 °C (continua)

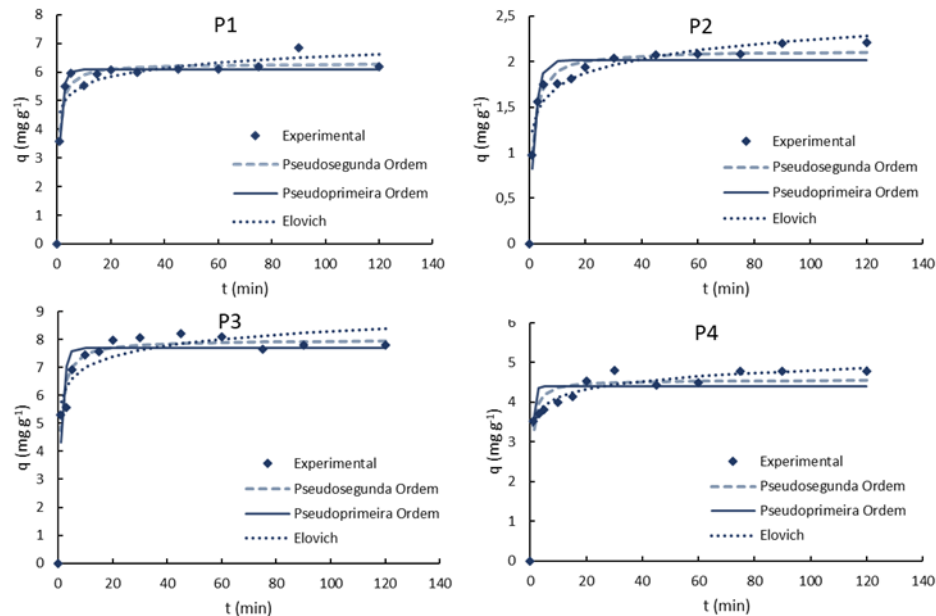
	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R²	0,97	0,98	0,94	0,95	0,98	0,97
RMSE	0,31	0,30	0,47	0,15	0,08	0,11
q_e (mg g⁻¹)	6,09	6,30	-	2,01	2,12	-
K₁ (min⁻¹)	0,86	-	-	0,53	-	-
K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	-	0,24	-	-	0,38	-

Tabela 15 - Parâmetros obtidos para o ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 30 °C (conclusão)

α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	-	-	$1,6 \times 10^4$	-	-	51,8
β (mg g ⁻¹)	-	-	2,30	-	-	4,49
	P3			P4		
R^2	0,93	0,97	0,96	0,91	0,95	0,99
RMSE	0,66	0,40	0,51	0,41	0,29	0,16
q_e (mg g ⁻¹)	7,69	7,98	-	4,40	4,56	-
K_1 (min ⁻¹)	0,83	-	-	1,50	-	-
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-	0,18	-	-	0,50	-
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	-	-	$1,3 \times 10^4$	-	-	$3,2 \times 10^4$
β (mg g ⁻¹)	-	-	1,77	-	-	3,37

Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 18 - Cinética de adsorção a 30 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich

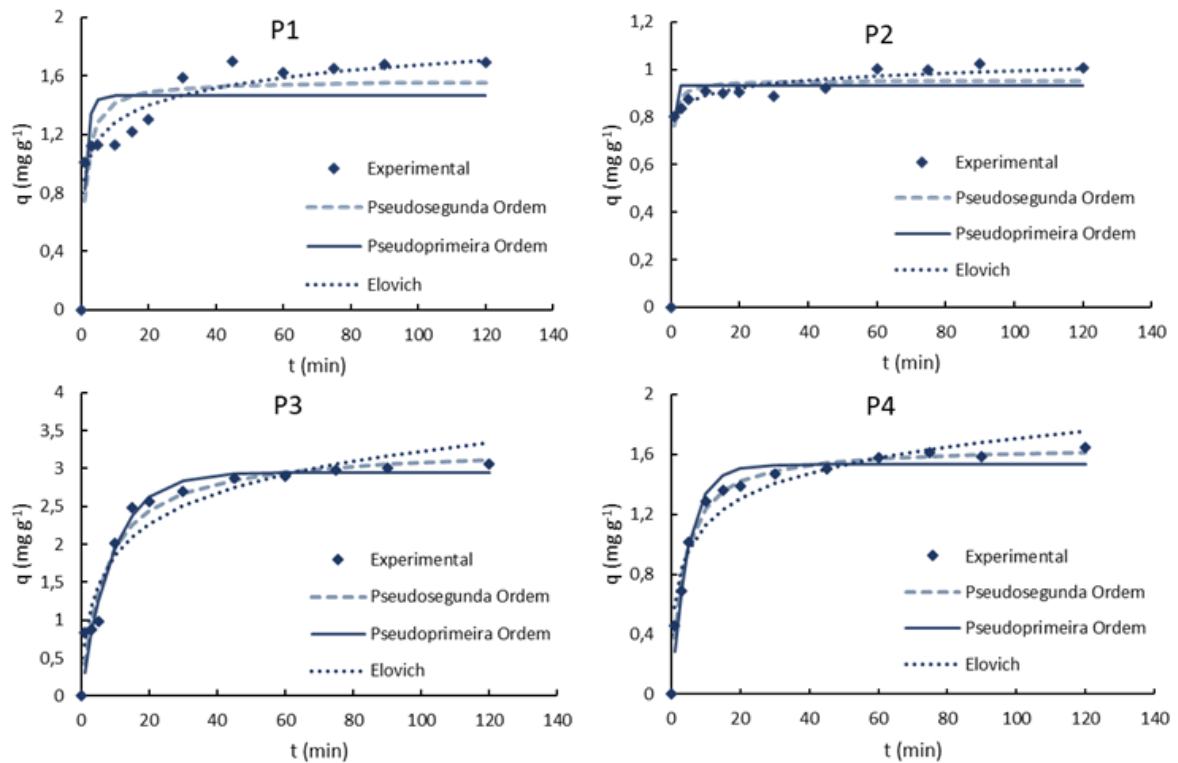


Fonte: Autoria própria (2024)

A amostra P3 apresentou maior adsorção específica, de 7,98 mg g⁻¹, e menor constante de dessorção, de 1,77 mg g⁻¹. A menor adsorção específica foi obtida para a amostra P2, que também apresentou a menor taxa de adsorção inicial.

A Figura 19 e a Tabela 13 apresentam os dados obtidos a 35 °C.

Figura 19 - Cinética de adsorção a 35 °C da IVM em amostras de lodo de esgoto ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 16 - Parâmetros obtidos para o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção de IVM a 35 °C

	P1			P2		
	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	Elovich
R^2	0,77	0,86	0,96	0,95	0,97	0,99
RMSE	0,25	0,19	0,10	0,062	0,050	0,028
q_e (mg g^{-1})	1,46	1,57	-	0,93	0,95	-
K_1 (min^{-1})	0,83	-	-	1,91	-	-
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	0,57	-	-	4,20	-
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	-	30,55	-	-	$2,2 \times 10^6$
β (mg g^{-1})	-	-	5,83	-	-	22,42
	P3			P4		
R^2	0,97	0,97	0,94	0,97	0,99	0,96
RMSE	0,20	0,21	0,28	0,093	0,048	0,10
q_e (mg g^{-1})	2,95	3,28	-	1,53	1,66	-
K_1 (min^{-1})	0,11	-	-	0,20	-	-
K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	0,044	-	-	0,18	-
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	-	-	1,23	-	-	2,28
β (mg g^{-1})	-	-	1,65	-	-	3,99

Fonte: Autoria própria (2024)

Semelhante ao observado em 25 °C e 30 °C, o maior valor de adsorção específica foi obtido para a amostra P3, bem como a menor constante de dessorção. A maior constante de dessorção foi obtida para a amostra P2, cuja adsorção específica também foi a menor observada, de 0,95 mg g⁻¹.

A amostra P3 apresentou as maiores adsorções específicas para todas as temperaturas avaliadas, exceto 20 °C, em que a maior adsorção foi obtida para a amostra P1, que apresentou a menor adsorção específica a 25 °C. Nas demais temperaturas, a amostra P2 apresentou os menores valores de q_e .

5.2.2 Estudo de equilíbrio

As 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 ($q_{e,max}$) 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 nas temperaturas de 20°C, 25°C, 30°C e 35°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, COSTA JUNIOR *et al.*, 2022).

O modelo de Freundlich assume que o processo de adsorção ocorre com a formação de multicamadas, e considera que a superfície do adsorvente possui sítios de adsorção heterogêneos. Esse modelo é descrito pela Equação 5.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação 5}$$

sendo K_F ((L g⁻¹)^{1/n}) e n_F parâmetros empíricos relacionados a capacidade de adsorção e ao coeficiente de afinidade, respectivamente. A constante n é adimensional, e quando está na faixa entre $1 < n < 10$ o processo de adsorção pode ser considerado favorável (BASTOS, 2015; DA SILVA *et al.*, 2018; KEERTHANAN *et al.*, 2020).

Já o modelo de Langmuir 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 isoterma de Langmuir é comumente empregada para descrever processos de adsorção química (WANG; GUO, 2020), e pode ser descrita pela Equação 6.

$$q_e = \frac{q_{emax}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 6}$$

sendo K_L a constante de Langmuir, em $L \text{ mg}^{-1}$, que representa a interação entre adsorbato e adsorvente, e a adsorção específica teórica máxima q_{emax} , em mg g^{-1} .

A isoterma de Langmuir também permite avaliar o fator de separação, ou grau de equilíbrio, (R_L), que reflete o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, pela Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad \text{Equação 7}$$

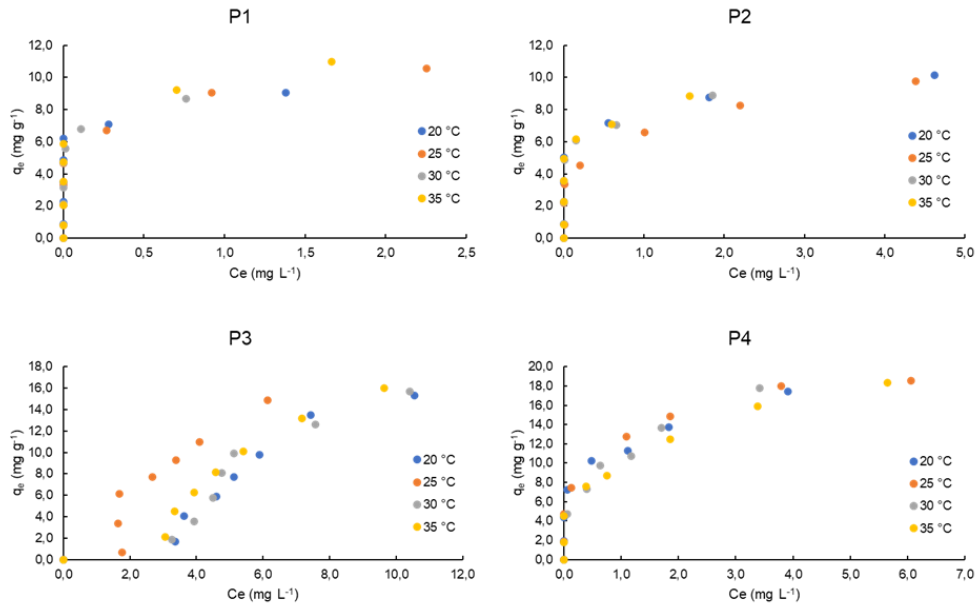
sendo C_i a maior concentração inicial utilizada nos ensaios. De acordo com Bastos (2014), se $0 < R_L < 1$, o processo de adsorção é favorável, tendo o adsorbato maior afinidade com a fase sólida ao invés da líquida, enquanto, se $R_L > 1$, a adsorção é desfavorável, se $R_L = 1$ a adsorção é linear e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível.

5.2.2.1 Isotermas de sorção da HQC em lodo de esgoto

A Figura 20 apresenta as isotermas de adsorção de cada amostra de lodo nas diferentes temperaturas avaliadas.

A sobreposição das isotermas permitiu observar que, exceto para a amostra P3, a temperatura não parece ter grande influência no processo de adsorção. Para a amostra P3 as isotermas de cada temperatura parecem ter mais diferenças entre si, entretanto não foi possível observar uma relação constante entre q_e e temperatura.

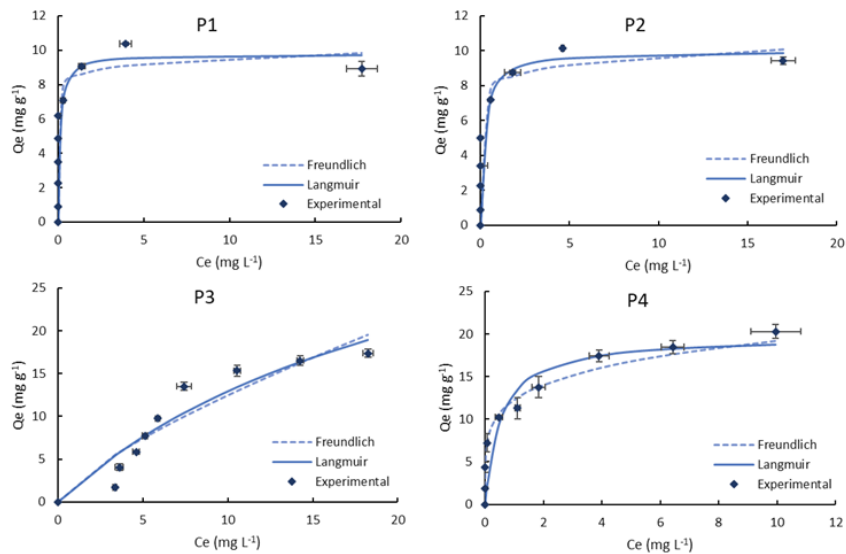
Figura 20 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto em diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 21 apresenta os dados experimentais e seus ajustes aos modelos de Freundlich e Langmuir para a temperatura de 20 °C.

Figura 21 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 20 °C e ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir



Fonte: Autoria própria (2024)

A Tabela 14 apresenta os parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos de Freundlich e Langmuir.

Tabela 17 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 20 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir

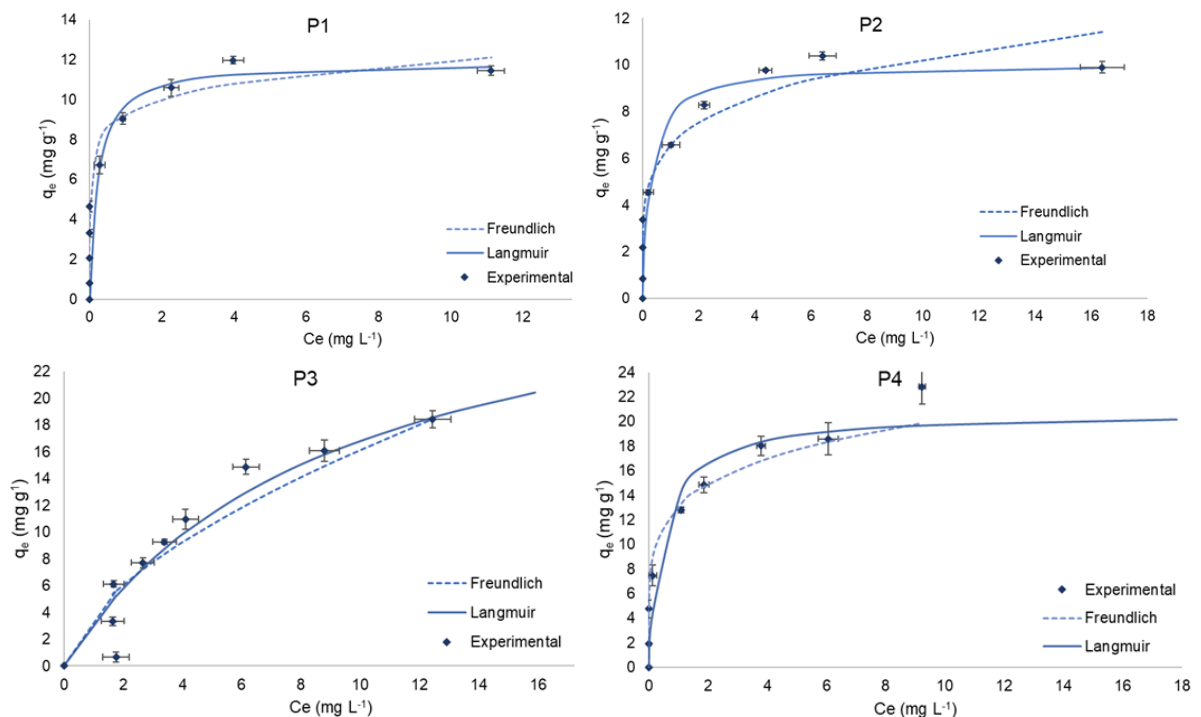
	P1		P2		P3		P4	
	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
R²	0,29	0,30	0,61	0,63	0,88	0,90	0,94	0,89
RMSE	3,45	3,41	2,73	2,69	2,50	2,25	1,97	2,69
K_F	$5,2 \times 10^{17}$	-	$1,4 \times 10^{12}$	-	2,93	-	$3,7 \times 10^5$	-
n_F	19,10	-	13,35	-	1,34	-	5,12	-
q_{emax}	-	9,75	-	9,98	-	43,28	-	19,75
K_L	-	9,81	-	4,66	-	0,043	-	1,94
R_L	-	$6,2 \times 10^{-3}$	-	$8,4 \times 10^{-3}$	-	0,20	-	$1,3 \times 10^{-2}$

Fonte: Autoria própria (2024)

Com exceção da amostra P4, os melhores R² foram obtidos pelo ajuste dos dados ao modelo de Langmuir, evidenciando o caráter químico do processo de adsorção da hidroxicloroquina em lodo de esgoto. Entretanto, é possível observar o baixo ajuste dos dados de P1 aos modelos avaliados. O maior e o menor valor de q_{emax}, de 43,28 mg g⁻¹ e 9,75 mg g⁻¹, foi obtido para a amostra P3 e P1, respectivamente. De acordo com o parâmetro R_L, o processo de adsorção se mostrou favorável para todas as amostras.

Os dados obtidos a 25 °C estão apresentados na Figura 22 e os parâmetros de ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir estão dispostos na Tabela 15.

Figura 22 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 25 °C e ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 18 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 25 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir

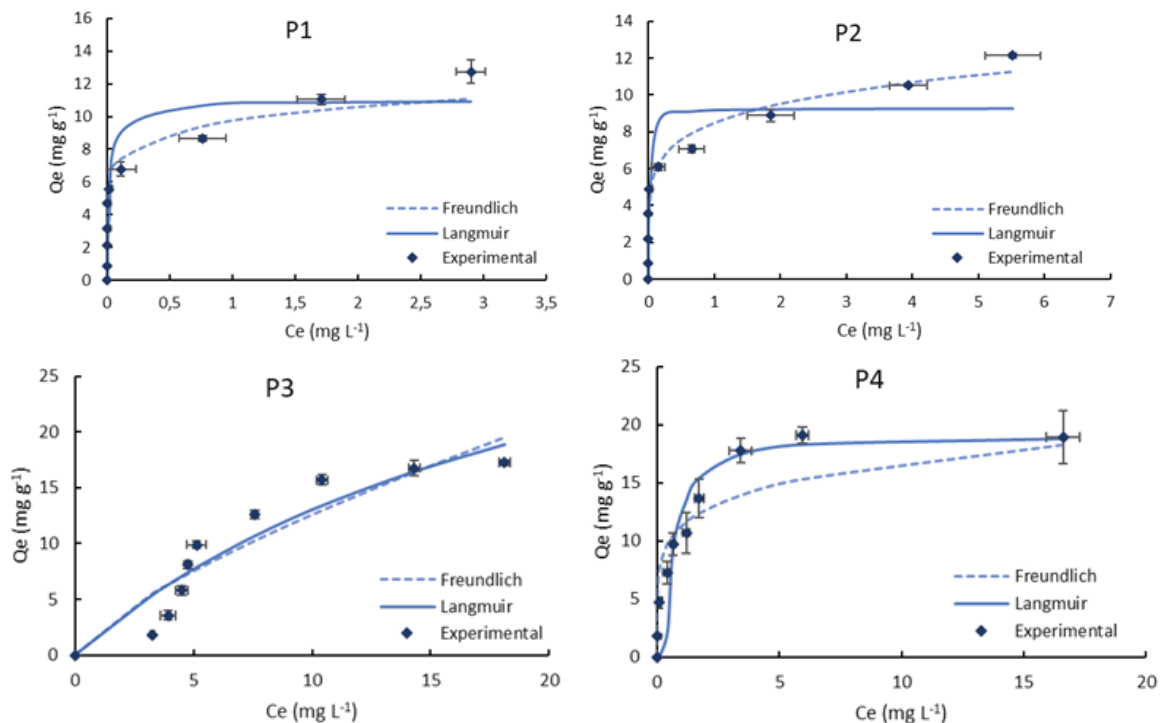
	P1		P2		P3		P4	
	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
R²	0,89	0,79	0,89	0,96	0,90	0,98	0,92	0,91
RMSE	1,68	2,33	1,41	1,56	2,40	1,96	2,60	2,69
K_F	4 x 10 ⁸	-	1,3 x 10 ⁴	-	9,63	-	7,6 x 10 ⁵	-
n_F	8,9	-	5,03	-	1,64	-	5,27	-
q_{emax}	-	11,9	-	10,05	-	32,0	-	20,7
K_L	-	4,52	-	3,34	-	0,11	-	2,03
R_L	-	6,3 x 10 ⁻³	-	8,5 x 10 ⁻³	-	2 x 10	-	1,4 x 10 ⁻²

Fonte: Autoria própria (2024)

É possível observar o melhor ajuste dos dados ao modelo de Langmuir, com exceção da amostra P1. O maior e o menor valor de q_{emax} , de 32,03 mg g⁻¹ e 10,05 mg g⁻¹, foi obtido para a amostra P3 e P2, respectivamente, corroborando com o observado no estudo cinético. De acordo com o parâmetro R_L , o processo de adsorção se mostrou favorável para todas as amostras

Do mesmo modo, a Figura 23 e Tabela 16 apresentam os dados obtidos a 30 °C, enquanto a Figura 24 e Tabela 17 contém os dados referentes a temperatura de 35 °C.

Figura 23 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 30 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir



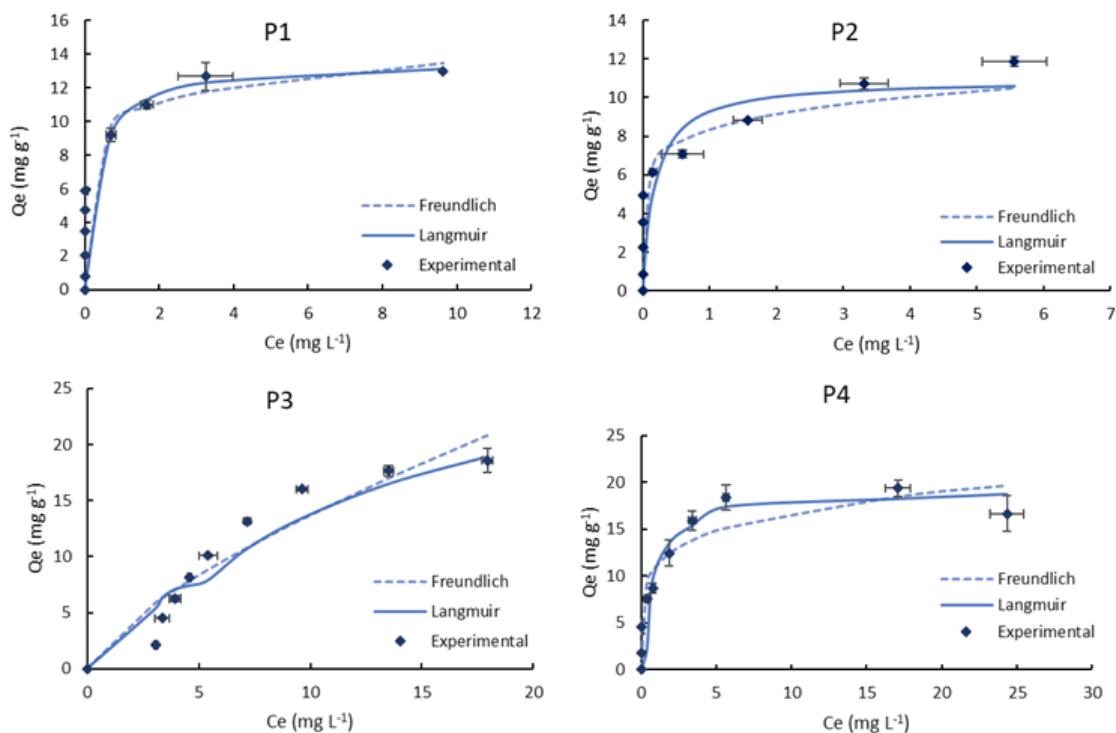
Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 19 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 30 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir

	P1		P2		P3		P4	
	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
R²	0,78	0,73	0,86	0,74	0,87	0,89	0,86	0,93
RMSE	2,28	2,60	1,72	2,36	2,56	2,32	2,86	2,04
K_F	9,8 x 10 ⁷	-	4,2 x 10 ⁵	-	3,07	-	1,2 x 10 ⁶	-
n_F	8,09	-	6,06	-	1,35	-	5,80	-
q_{emax}	-	11,02	-	9,26	-	42,3	-	18,61
K_L	-	42,42	-	77,6	-	0,044	-	1,76
R_L	-	6,7 x 10 ⁻⁴	-	3,7 x 10 ⁻⁴	-	3,9 x 10	-	1,6 x 10 ⁻²

Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 24 - Isotermas de adsorção de HCQ em amostras de lodo de esgoto a 35 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 20 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de HCQ a 35 °C em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir

	P1		P2		P3		P4	
	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
R²	0,64	0,65	0,72	0,71	0,90	0,91	0,87	0,89
RMSE	3,29	3,26	2,45	2,47	2,32	1,99	2,82	2,87
K_F	7,7 x 10 ⁶	-	4,2 x 10 ⁵	-	3,85	-	6,6 x 10 ⁵	-
n_F	7,47	-	6,06	-	1,36	-	5,57	-
q_{emax}	-	13,6	-	10,9	-	42,3	-	19,7
K_L	-	2,96	-	5,58	-	0,05	-	1,94
R_L	-	5 x 10 ⁻³	-	3,6 x 10 ⁻⁴	-	3,6 x 10	-	1,4 x 10 ⁻²

Fonte: Autoria própria (2024)

Para todas as temperaturas avaliadas a amostra P3 apresentou os maiores valores de capacidade máxima de adsorção, sendo o maior valor obtido de 42,3 mg

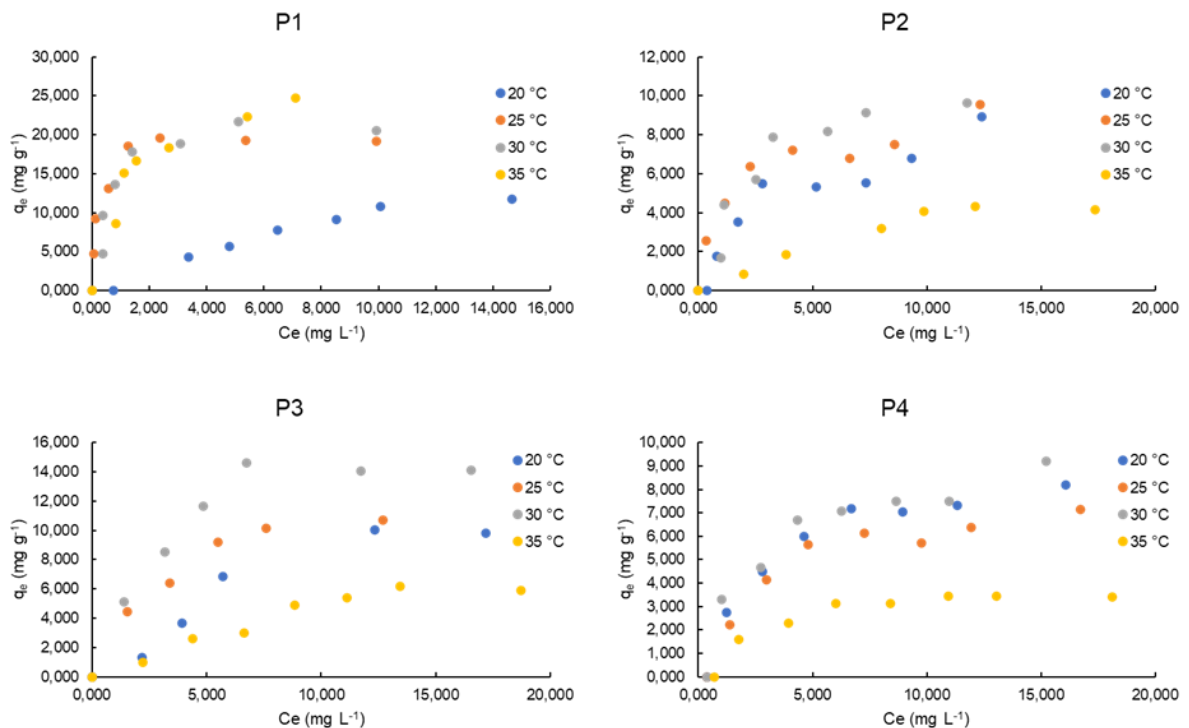
g^{-1} , para as temperaturas de 30 °C e 35 °C. Os menores valores de q_{emax} foram obtidos para a amostra P2 em todas as temperaturas, sendo o menor valor obtido a 30 °C, de 9,26 mg g^{-1} , muito próximo ao valor obtido a 20 °C, de 9,98 mg g^{-1} .

Bendjeffal *et al.* (2021) realizou um estudo de sorção de HCQ e empregou caulim argelino como adsorvente. Os q_{emax} obtidos variaram entre 45,2 e 66,2 mg g^{-1} . Nippes *et al.* (2022) avaliou a adsorção do fármaco em zeolita clinoptilolita, e os valores de q_{emax} foram de 5,81 a 6,42 mg g^{-1} .

5.2.2.2 Isotermas de sorção da IVM em lodo de esgoto

A Figura 25 apresenta as isotermas de adsorção de IVM em cada amostra de lodo nas diferentes temperaturas avaliadas.

Figura 25 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto em diferentes temperaturas

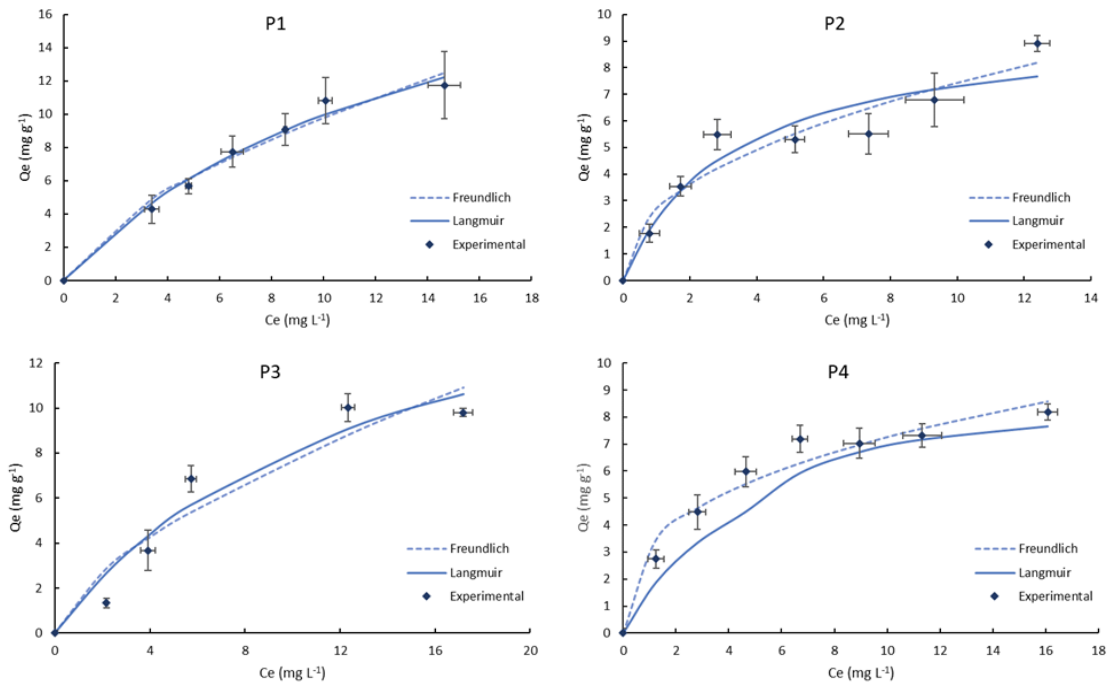


Fonte: Autoria própria (2024)

Ao contrário do observado para a HCQ (Figura 20) as isotermas de adsorção de IVM em diferentes temperaturas apresentam variação de q_e . Entretanto, também não foi possível observar uma relação existente entre q_e e temperatura.

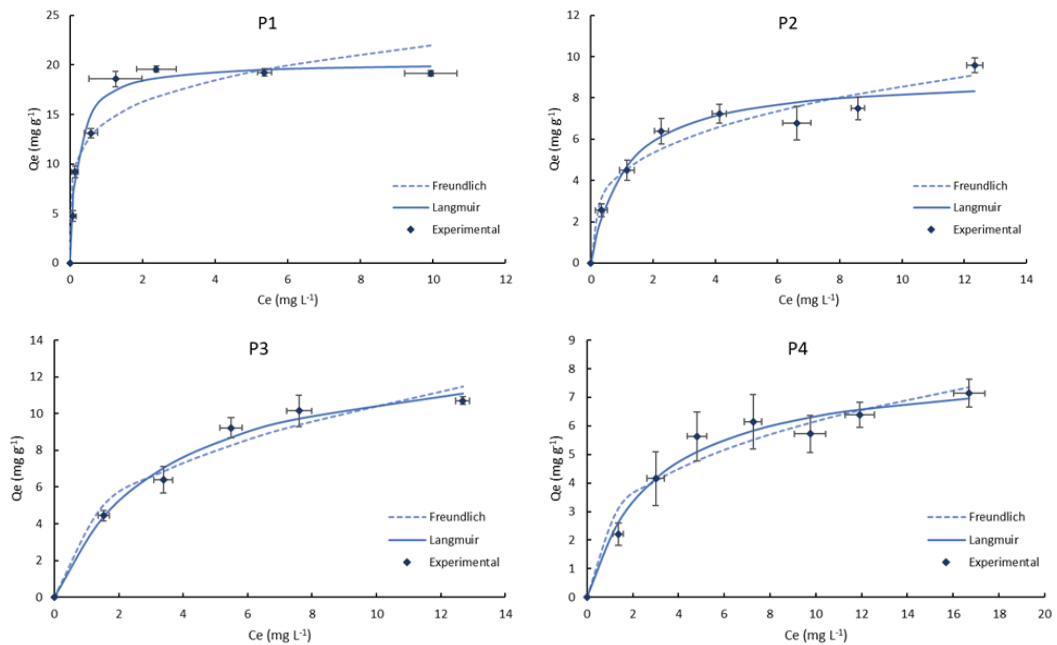
As Figuras 26, 27, 28 e 29 apresentam as isotermas de adsorção de ivermectina nas temperaturas de 20, 25, 30 e 35 °C respectivamente. Os parâmetros de ajuste dos dados aos modelos de Langmuir e Freundlich para todas as temperaturas avaliadas estão dispostos na Tabela 18.

Figura 26 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 20 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir



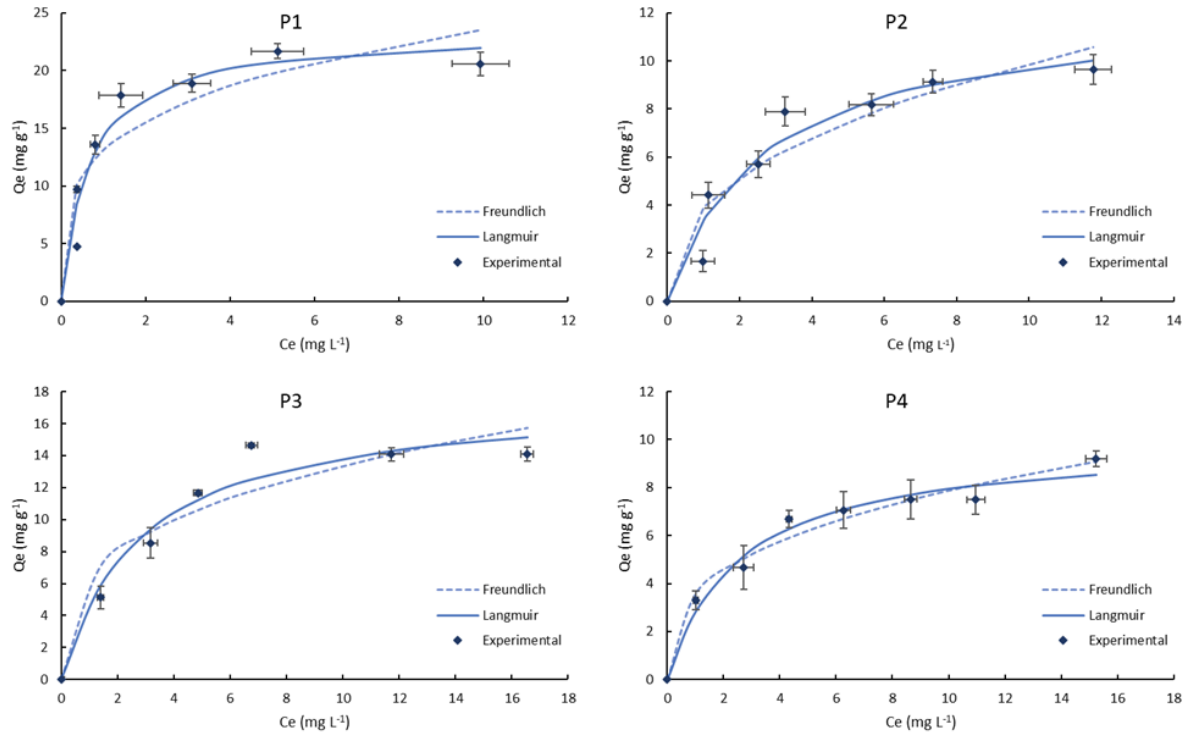
Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 27 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 25 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir



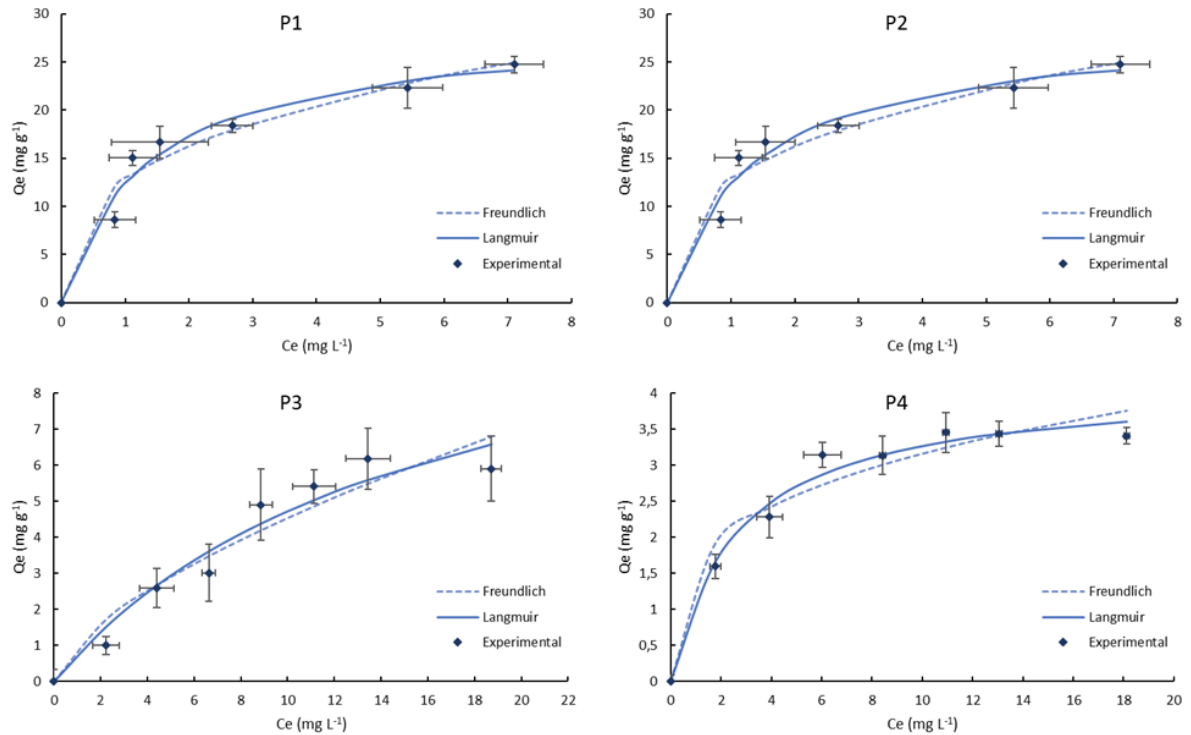
Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 28 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 30 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 29 - Isotermas de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto a 35 °C e ajuste pelos modelos de Freundlich e Langmuir



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 21 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos dados experimentais de adsorção de IVM em amostras de lodo de esgoto pelos modelos de Freundlich e Langmuir

	P1		P2		P3		P4	
	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
20 °C								
R²	0,98	0,98	0,93	0,92	0,92	0,94	0,97	0,99
RMSE	0,75	0,56	0,86	0,95	1,58	1,30	0,60	0,31
K_F	3,47	-	8,69	-	2,35	-	26,9	-
n_F	1,55	-	2,22	-	1,55	-	2,82	-
q_{emax}	-	24,2	-	9,65	-	18,7	-	9,66
K_L	-	0,07	-	0,31	-	0,08	-	0,33
R_L	-	0,29	-	8,4 x 10 ⁻²	-	0,26	-	8,4 x 10 ⁻²
25 °C								
R²	0,88	0,98	0,96	0,95	0,97	0,99	0,95	0,98
RMSE	3,04	1,26	0,75	0,79	0,93	0,59	0,65	0,44
K_F	1,2 x 10 ⁶	-	144	-	40,6	-	19,4	-
n_F	5,28	-	3,39	-	2,56	-	2,90	-
q_{emax}	-	20,2	-	9,06	-	14,0	-	8,18
K_L	-	4,87	-	0,92	-	0,30	-	0,34
R_L	-	5,8 x 10 ⁻³	-	3 x 10 ⁻²	-	8,7 x 10 ⁻²	-	7,7 x 10 ⁻²
30 °C								
R²	0,87	0,95	0,90	0,94	0,91	0,96	0,98	0,98
RMSE	3,39	2,09	1,31	0,98	2,02	1,34	0,52	0,53
K_F	2,2 x 10 ⁴	-	27,2	-	308	-	41,8	-
n_F	3,89	-	2,44	-	3,10	-	2,92	-
q_{emax}	-	23,4	-	12,3	-	17,7	-	9,96
K_L	-	1,52	-	0,37	-	0,35	-	0,40
R_L	-	1,8 x 10 ⁻²	-	7,2 x 10 ⁻²	-	7,5 x 10 ⁻²	-	6,7 x 10 ⁻²
35 °C								
R²	0,96	0,97	0,93	0,96	0,92	0,95	0,95	0,98
RMSE	2,16	1,80	0,56	0,41	0,75	0,61	0,30	0,18
K_F	1,7 x 10 ³	-	0,87	-	1,05	-	5,25	-
n_F	2,93	-	1,73	-	1,55	-	3,44	-
q_{emax}	-	28,7	-	7,27	-	11,9	-	4,12
K_L	-	0,75	-	0,10	-	0,06	-	0,37
R_L	-	3,6 x 10 ⁻²	-	0,22	-	0,32	-	7,1 x 10 ⁻²

Fonte: Autoria própria (2024)

De maneira semelhante a HCQ, os dados de adsorção da IVM apresentaram em sua maioria melhor ajuste ao modelo de isoterma de Langmuir. Entretanto, para a ivermectina, as maiores capacidades máximas de adsorção foram obtidas para a amostra P1, entre 28,7 mg g⁻¹ em 35 °C e 20,02 mg g⁻¹ em 25 °C. Os menores q_{emax} foram obtidos para a amostra P4 em todas as temperaturas, variando de 4,12 a 9,66 mg g⁻¹ nas temperaturas de 35 e 20 °C, respectivamente.

A maior adsorção da IVM pela amostra P1 indica uma boa interação entre a molécula adsorvida e o adsorvente e pode estar relacionada ao menor pH e pH_{PCZ} da

amostra, bem como da amostra P2. Entretanto, a amostra P1 apresenta maior teor de matéria orgânica quando comparada a P2, além de poros com maior raio.

A literatura reporta que a sorção e a mobilidade da ivermectina em solos são dependentes de características como pH e capacidade de troca catiônica da matriz (KROGH, *et al.*, 2008; KROGH, *et al.*, 2009). As amostras P3 e P4 apresentam valores de pH e pH_{PCZ} mais próximos da neutralidade, e também muito próximos entre si. No entanto, a amostra P4 apresenta teor de fósforo menor que P3, fator que pode estar relacionado a menor adsorção de ivermectina por essa amostra. Os valores de R_L para todas as amostras estão contidos entre 0 e 1 em todas as temperaturas, o que indica um processo de adsorção favorável.

Em processos de adsorção de ivermectina em bentonita a literatura reporta valores de q_e de 1,78 a 3,88 $mg\ g^{-1}$, e em compósitos a base de biocarvão e feldspato a adsorção específica do fármaco variou entre 0,063 e 0,111 $mg\ g^{-1}$ (NIPPES *et al.*, 2022; DIAGBOYA *et al.*, 2022).

5.2.3 Coeficientes de distribuição da HCQ e IVM em lodo de esgoto

Além da adsorção máxima específica, também foram obtidos os coeficientes de distribuição (k_d) e de partição relacionando a quantidade de matéria orgânica (k_{oc}) pelas equações 8 e 9, respectivamente.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

k_d = coeficiente de distribuição;

q_e = adsorção específica, em $mg\ g^{-1}$;

C_e = concentração de fármaco em solução, em $mg\ L^{-1}$.

$$k_{oc} = k_d \left(\frac{100}{\%CO} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

k_{oc} = coeficiente de partição;

k_d = coeficiente de distribuição;

%CO = porcentagem de carbono orgânico da amostra;

A Tabela 19 apresenta os valores de k_d e k_{oc} determinados com base nos dados experimentais para as amostras nas temperaturas avaliadas.

Tabela 22 - Coeficientes de distribuição (K_d) e de partição (K_{oc}) determinados para HCQ e IVM em lodo de esgoto e diferentes temperaturas

		20 °C		25 °C		30 °C		35 °C	
		k_d	k_{oc}	k_d	k_{oc}	k_d	k_{oc}	k_d	k_{oc}
HCQ	P1	2,28	5,68	1,43	3,56	4,49	11,19	4,12	10,27
	P2	1,96	6,48	0,89	2,94	4,63	15,30	2,57	8,49
	P3	1,26	3,47	1,56	4,30	1,27	3,50	1,40	3,86
	P4	3,07	8,35	1,71	4,65	2,15	5,85	3,07	8,35
IVM	P1	1,09	2,72	5,25	13,08	5,07	12,64	6,12	15,25
	P2	0,92	3,04	1,25	4,13	1,42	4,69	0,36	1,19
	P3	0,72	1,99	0,93	2,56	1,44	3,97	0,44	1,21
	P4	0,82	2,23	0,67	1,82	0,92	2,50	0,32	0,87

Fonte: Autoria própria (2024)

Os valores de k_d relacionam a concentração da espécie no lodo e em solução. Valores altos de k_d indicam maior tendência de uma substância ficar retida em uma fase sólida, como lodo, sedimento ou solo. Compostos hidrofílicos apresentam menores valores de k_{oc} , enquanto altos valores de coeficiente de partição são obtidos para substâncias pouco solúveis em água (COSTA JUNIOR, *et al.*, 2022). Também é um parâmetro importante na aplicação da termodinâmica como ferramenta de estudo de processos de sorção, e pode ser avaliado em escala logarítmica. Os valores de logaritmo de k_d e de k_{oc} estão contidos na Tabela 20.

A literatura não reporta valores de referência para as constantes de partição dos fármacos em lodo de esgoto. Entretanto, compostos com $\log k_{oc} > 3,5$ tendem a apresentar alta afinidade por lodo e sedimentos. Além disso, coeficiente de partição na faixa de $3,5 < \log k_{oc} < 4,4$ representa uma forte tendência a sorção (USEPA, 2012; COSTA JUNIOR, *et al.*, 2022).

Tabela 23 - Logaritmo dos coeficientes de distribuição ($\log K_d$) e de partição ($\log K_{oc}$) determinados para HCQ e IVM em lodo de esgoto e diferentes temperaturas (continua)

		20 °C		25 °C		30 °C		35 °C	
		$\log k_d$	$\log k_{oc}$	$\log k_d$	$\log k_{oc}$	$\log k_d$	$\log k_{oc}$	$\log k_d$	$\log k_{oc}$
HCQ	P1	0,36	0,75	0,16	0,55	0,65	1,05	0,61	1,01
	P2	0,29	0,81	-0,05	0,47	0,67	1,18	0,41	0,93
	P3	0,10	0,54	0,19	0,63	0,10	0,54	0,15	0,59
	P4	0,49	0,92	0,23	0,67	0,33	0,77	0,49	0,92

Tabela 20 – Logaritmo dos coeficientes de distribuição ($\log K_d$) e de partição ($\log K_{oc}$) determinados para HCQ e IVM em lodo de esgoto e diferentes temperaturas (conclusão)

IVM	P1	0,04	0,43	0,72	1,12	0,71	1,10	0,79	1,18
	P2	-0,04	0,48	0,10	0,62	0,15	0,67	-0,44	0,08
	P3	-0,14	0,30	-0,03	0,41	0,16	0,60	-0,36	0,08
	P4	-0,09	0,35	-0,17	0,26	-0,04	0,40	-0,49	-0,06

Fonte: Autoria própria (2024)

Para a HCQ, foi observado maior $\log k_{oc}$ para a amostra P2 a 30 °C. Embora tenha apresentado baixos valores de q_{emax} , o contrário pode ser observado no coeficiente de partição, que leva em consideração o teor de matéria orgânica da amostra. A amostra P2 apresentou menor teor de MO e maior área superficial, o que pode estar relacionado ao maior valor de $\log k_{oc}$. Não se evidenciou nenhuma variação uniforme dos valores de $\log k_{oc}$ em relação a temperatura. Para as amostras P1 e P2, os maiores $\log k_{oc}$ foram obtidos na condição de 30 °C, enquanto para a amostra P3 a 25 °C e P4 apresentou o mesmo valor a 20 e 35 °C.

Já os coeficientes de partição determinados para IVM aumentaram com o aumento da temperatura. Para a amostra P1, amostra com maior q_{emax} , o maior $\log k_{oc}$ foi determinado a 35 °C, enquanto para P2, P3 e P4 os maiores valores foram obtidos a 30 °C. Para essas amostras, foi observado aumento nos valores de $\log k_{oc}$ com o aumento da temperatura até 30 °C e diminuição dele a 35 °C.

Não foram obtidos valores de $\log k_{oc}$ superiores a 3,5, e o maior valor de $\log k_{oc}$, de 1,18, foi determinado para a IVM. Entretanto, comparando de maneira individual cada amostra em determinada temperatura, se observa que os valores de $\log k_{oc}$ são majoritariamente maiores para a HCQ, e representam maior afinidade dessa molécula pelas amostras. Uma possível explicação se dá pelas cargas superficiais presentes no adsorvente e adsorvato. Embora a IVM seja mais hidrofóbica e, devido a isso, apresente maior tendência a ser sorvida, em pH de 6,8, utilizado neste trabalho, ela é uma molécula neutra. Por outro lado, a HCQ apresenta carga positiva, enquanto o lodo de esgoto tem carga superficial negativa (Figura 5), favorecendo a sorção dessa molécula pela interação eletrostática (MAMONTOV *et al.*, 2020).

5.2.4 Estudo termodinâmico

A termodinâmica também pode ser utilizada para compreender os processos de adsorção. A variação da energia de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS)

podem ser determinados a partir das isotermas de adsorção, de acordo com as equações 10 e 11 (CHEN *et al.*, 2021):

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad \text{Equação 10}$$

$$\ln K_L = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Equação 11}$$

sendo K_L a constante de Langmuir e R a constante dos gases, de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Pela equação da reta gerada pelo ajuste dos dados ao modelo linear foi possível determinar a variação de entalpia pelo coeficiente angular e o valor de entropia pelo coeficiente linear. A partir desses valores, foi determinada a variação de energia de Gibbs para cada temperatura conforme a equação 12.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 12}$$

Os parâmetros determinados estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 24 - Parâmetros termodinâmicos determinados para adsorção de HCQ em lodo de esgoto

		P1	P2	P3	P4
ΔG^0 (J mol ⁻¹)	20 °C	-5189	-2337	7705	-1690
	25 °C	-4317	-5895	7723	-1598
	30 °C	-3445	-9453	7741	-1505
	35 °C	-2573	-13010	7759	-1413
	ΔH^0 (J mol ⁻¹)	-56297	206146	6643	-7109
	ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-174,4	711,5	-3,6	-18,5
	R^2	0,88	0,65	0,69	0,44

Fonte: Autoria própria (2024)

A variação de energia de Gibbs dispõe sobre a espontaneidade de uma reação. Valores de $\Delta G < 0$ indicam que o processo é espontâneo em determinada temperatura. Já a variação de entalpia representa o calor da reação. Quando $\Delta H > 0$, trata-se de uma reação endotérmica, enquanto $\Delta H < 0$ representa um processo exotérmico. A variação de entropia está relacionada a ordem/desordem do sistema. Quanto mais randômico um sistema, maior sua entropia (ARAUJO *et al.*, 2009).

De acordo com a Tabela 21, todos os processos de adsorção de HCQ em lodo de esgoto são espontâneos, exceto a reação entre o fármaco e a amostra P3. Em relação a entalpia de reação, o processo é endotérmico para as amostras P2 e P3, e o aumento da temperatura favorece a formação dos produtos, enquanto é exotérmico para as amostras P1 e P4. Já os valores de ΔS sugerem que há um aumento na

randomicidade da interface sólido-líquido durante o processo de adsorção para P3, e diminuição na randomicidade para as demais amostras.

Nippes *et al.* (2022) determinaram os parâmetros termodinâmicos da adsorção de HCQ em solução aquosa em zeolita clinoptilolita, que também foi espontâneo, endotérmico e com aumento da randomicidade do sistema. O estudo da termodinâmica de adsorção de HCQ em solução aquosa em caulim argelino foi reportado por Bendjeffal *et al.* (2023). O processo de adsorção foi espontâneo, exotérmico e apresentou diminuição da variação de entropia, indicando o aumento da organização do sistema. Tais dados demonstram que os parâmetros são dependentes do adsorvente e adsorvato envolvidos no processo.

A Tabela 22 apresentam os dados obtidos no estudo termodinâmico da adsorção de IVM em lodo de esgoto.

Tabela 25 - Parâmetros termodinâmicos determinados para adsorção de IVM em lodo de esgoto

		P1	P2	P3	P4
ΔG^0 (J mol ⁻¹)	20 °C	-6082	-2810	5699	2755
	25 °C	-3747	28	3930	2561
	30 °C	-1411	2867	2160	2366
	35 °C	924	5706	390	2172
ΔH^0 (J mol ⁻¹)		-142934	-169165	109412	14143
ΔS^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹)		-467,1	-567,8	354,0	38,9
R^2		0,98	0,99	0,83	0,86

Fonte: Autoria própria (2024)

Para a ivermectina, a amostra P1 apresentou valores de $\Delta G < 0$ em todas as temperaturas avaliadas, exceto 35 °C, representando reações espontâneas, assim como a amostra P2 a 20 °C. Os valores de ΔG para as demais amostras e temperaturas, o que sugere reações não espontâneas. A adsorção de IVM é endotérmica para as amostras P3 e P4 e exotérmica para P1 e P2. Quanto a variação de entropia, foi observado que a randomicidade do sistema aumentou para as amostras P3 e P4 e diminuiu para as amostras P1 e P2.

A literatura reporta que a adsorção de IVM em bentonita é um processo espontâneo, endotérmico e que proporciona aumento no grau de liberdade da interface sólido-líquido (NIPPES *et al.*, 2022). Já a adsorção de ivermectina em compósitos de biocarvão e feldspato se apresentou exotérmica e espontânea (DIAGBOYA *et al.*, 2022).

Os valores positivos de ΔG^0 indicam reações não espontâneas e não estão de acordo com o observado experimentalmente, em que a adsorção ocorreu para todas as amostras em todas as temperaturas avaliadas e para ambos os fármacos. Tal contraposição dos valores em relação a observação experimental sugere que o processo de adsorção de ambos os fármacos não é dependente da temperatura, o que impede que os parâmetros termodinâmicos sejam determinados com base nas isotermas. Os processos de adsorção avaliados são serem influenciados pela temperatura também justifica não ser observada nenhuma tendência nos valores de k_d e k_{oc} em relação a temperatura (Tabela 19).

5.2.5 Estudo de dessorção

Para avaliar a dessorção da hidroxicloroquina e da ivermectina, após o estudo de sorção, o lodo foi deixado em contato com solução tampão sem o analito e mantido sob as mesmas condições empregadas no estudo de sorção. A concentração do fármaco em solução (C_e) após o tempo determinado foi analisada e relacionada com a massa de lodo utilizada (m) para calcular a quantidade de HCQ dessorvida (q_d) em mg g^{-1} , de acordo com a Equação 10.

$$q_d = \frac{C_e V}{m} \quad \text{Equação 10}$$

Em que:

q_d = quantidade de fármaco dessorvida, em mg g^{-1} ;

C_e = quantidade de fármaco em solução, em mg L^{-1} ;

V = volume de solução, em L;

m = massa de lodo utilizada, em g.

Foi possível determinar a porcentagem de fármaco dessorvida, $D\%$, relacionando a q_e e q_d pela Equação 11.

$$D\% = \left(\frac{q_d}{q_e} \right) 100 \quad \text{Equação 11}$$

Sendo:

$D\%$ = a porcentagem dessorvida de fármaco;

q_d = quantidade de fármaco dessorvida, em mg g^{-1} ;

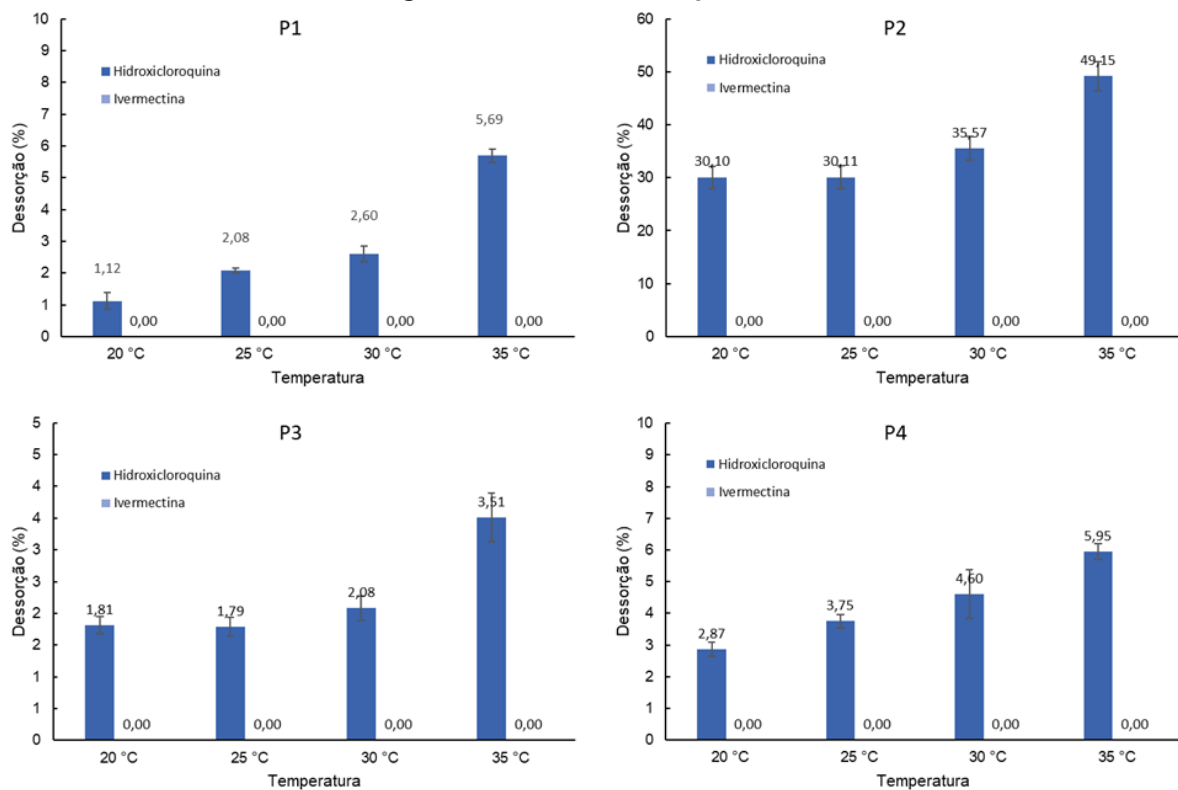
q_e = quantidade de fármaco adsorvida, em mg g^{-1} .

A Figura 30 apresenta o percentual de dessorção de HCQ e IVM para as amostras de lodo de esgoto e temperaturas utilizadas no ensaio de sorção.

Os maiores percentuais de dessorção de HCQ foram obtidos para a amostra P2, variando de 30,10 a 49,15 %, enquanto os menores para P3, de 1,81 a 3,51 %. Os dados de dessorção estão de acordo com o observado pelos parâmetros determinados no estudo de sorção, e corroboram com a maior interação entre a hidroxicloroquina e a amostra P3, enquanto a interação mais fraca ocorre entre o fármaco e a amostra P2.

Para todas as amostras é possível observar que o aumento da temperatura aumenta a transferência de HCQ do lodo para a fração aquosa. Já a dessorção de ivermectina não foi observada para nenhuma das amostras em nenhuma temperatura avaliada.

Figura 30 - Percentuais de dessorção de HCQ e IVM determinados para amostras de lodo de esgoto em diferentes temperaturas



Fonte: Autoria própria (2024)

Krogh *et al.* (2008) avaliou a dessorção de IVM em diferentes solos por HPLC-MS, técnica que permite atingir menores limites de detecção e quantificação. Foram

obtidos D% abaixo de 10% para amostras de solo de York, cidade da Inglaterra e solo artificial, que apresentaram maiores teores de matéria orgânica. Já o solo de Madrid, na Espanha, cujo teor de matéria orgânica é menor, apresentou D% de 13 a 26%.

Com exceção de P2, as demais amostras apresentaram baixos percentuais de dessorção para hidroxiclороquina, na faixa de 1,12 a 5,95 %. Embora os números percentuais sejam baixos, o q_{emax} determinado para P3 é aproximadamente 4x maior que o q_{emax} de P2, o que pode indicar a dessorção de quantidades significativas do fármaco, mesmo com D% aparentemente baixo.

A avaliação do equilíbrio de sorção e dessorção da HCQ, bem como os coeficientes de partição determinados, apontam para a mobilidade dessa molécula entre a fração aquosa e o lodo de esgoto, que pode representar potencial risco por aumentar sua disponibilidade no ambiente. O processo de sorção/dessorção de HCQ no lodo pode inferir no transporte dessa substância para demais compartimentos como águas superficiais e solos que recebam lodo previamente em contato com o fármaco.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados de caracterização das amostras permitiram investigar diferenças químicas e físicas entre elas. As análises de umidade, matéria orgânica, carbono total, sólidos, fósforo e pH_{PCZ} possibilitaram certa compreensão sobre a natureza química das amostras, bem como os resultados obtidos por FT-IR e DRX.

A microscopia eletrônica de varredura e o ensaio de BET permitiram aprofundar o conhecimento em relação a superfície das amostras, além de fornecer informações importantes de homogeneidade e porosidade da matriz.

Pelo estudo cinético e de equilíbrio de sorção foi possível verificar a maior interação da hidroxicloroquina com a amostra P3, referente ao lodo coletado na saída do reator SBR. De maneira oposta, foi observada a menor interação entre adsorvente e adsorvato para a amostra P2, coletada na caixa de limpeza da calha Parshall. Tais comportamentos podem ser atribuídos a composição dessas amostras.

Foi possível determinar que a adsorção de HCQ é um processo espontâneo e endotérmico para todas as amostras empregadas no estudo, sendo a maior adsorção específica máxima de $43,3 \text{ mg g}^{-1}$ para a amostra P3 a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados de percentual de dessorção também corroboram com tais observações, sendo os menores valores de dessorção obtidos para a amostra P3, enquanto P2 apresentou os maiores valores.

Já para a ivermectina, foi possível observar a maior interação do fármaco com a amostra P1, com adsorção específica máxima de $28,7 \text{ mg g}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, que pode estar relacionado as características superficiais da amostra, como pH_{PCZ} e raio dos poros, além de sua composição. Já a menor interação foi determinada para a amostra P4, com adsorção específica máxima de $9,9 \text{ mg g}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, que apresenta valor mais alto de pH e pH_{PCZ} quando comparada a P1. Os dados termodinâmicos corroboram com o comportamento observado. A adsorção de IVM em P1 se mostrou espontânea em todas as temperaturas, em contraste com o determinado para P4, em que a reação não foi espontânea para nenhuma temperatura avaliada.

Em relação ao percentual de dessorção, não foram obtidos dados para quantificação da ivermectina.

Em todas as amostras utilizadas foi observada adsorção de ambos os fármacos nas diferentes temperaturas avaliadas. Os valores de k_d determinados

foram, em sua maioria, maiores que 1. Tal relação indica a tendência dessas espécies em se aportarem no lodo de esgoto.

O estudo de sorção/dessorção de hidroxicloroquina e ivermectina em diferentes amostras evidenciou que tais processos variam de acordo com as espécies envolvidas, além de condições do meio. A caracterização das amostras foi essencial para a correta interpretação dos dados de cinética e equilíbrio, e os resultados obtidos contribuem para a melhor compreensão do comportamento dessas espécies no efluente doméstico e em estações de tratamento.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA ESTADUAL DE NOTÍCIAS. **Sanepar implanta solução baseada na natureza para tratar lodo de esgoto de Santa Helena**. Disponível em: <<https://www.aen.pr.gov.br/Noticia/Sanepar-implanta-solucao-baseada-na-natureza-para-tratar-lodo-de-egoto-de-Santa-Helena>>. Acesso em: 29 jun. 2023.
- ALI, M.; HEDFI, A.; ALMALKI, M.; KARACHLE, P.; BOUFAHJA, F. Toxicity of hydroxychloroquine, a potential treatment for COVID-19, on free-living marine nematodes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 167, p. 112361, 2021.
- ALIAKBARI, Z.; YOUNESI, H.; GHOREYSHI, A.; BAHRAMIFAR, N.; HEIDARI, A. Production and characterization of sewage-sludge based activated carbons under different post-activation conditions. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, p. 451-463, 2018.
- ANDREOLI, C. V. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: RiMa/ABES, 2001.
- ARAUJO, A.; SILVA, M.; GIMENES, M.; BARROS, M. Estudo termodinâmico da adsorção de zinco em argila bentonita bofe calcinada. **Scientia plena**, v. 5, n. 12, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR:10664** Águas - determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico: método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.
- BASTOS, A. C. Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino-1, 3, 4-tiadiazol-2-tiol. 2015. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais– Área: Química de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2015.
- 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. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 103, n. 9, p. 1982-2003, 2023.
- BENSALAH, N.; MIDASSI, S.; AHMAD, M. I.; BEDOUI, A. Degradation of hydroxychloroquine by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 402, p. 126279, 2020.
- BERTHOD, L.; ROBERTS, G.; WHITLEY, D. C.; SHARPE, A.; MILLS, G. A. A solid-phase extraction method for rapidly determining the adsorption coefficient of pharmaceuticals in sewage sludge. **Water research**, v. 67, p. 292-298, 2014.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Pharmaceutical drugs in the environment. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M.; AZEVEDO, J. C. R. D. Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 21, p. 43-53, 2016.

BROWNING, D. J. Pharmacology of chloroquine and hydroxychloroquine. **Hydroxychloroquine and chloroquine retinopathy**, p. 35-63, 2014.

CANGA, A. G.; PRIETO, A. M. S.; LIÉBANA, M. J. D.; MARTÍNEZ, N. F.; VEGA, M. S.; VIEITEZ, J. J. G. The pharmacokinetics and metabolism of ivermectin in domestic animal species. **The Veterinary Journal**, v. 179, n. 1, p. 25-37, 2009.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1211-1220, 2012.

CHEN, Q.; LIU, H.; KO, J.; WU, H.; XU, Q. Structure characteristics of bio-char generated from co-pyrolysis of wooden waste and wet municipal sewage sludge. **Fuel Processing Technology**, v. 183, p. 48-54, 2019.

CHEN, T.; DA, T.; MA, Y. Reasonable calculation of the thermodynamic parameters from adsorption equilibrium constant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 322, p. 114980, 2021.

CHENG, X.; HUANG, X.; WANG, X.; ZHAO, B.; CHEN, A.; SUN, D. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 958-964, 2009.

CORNELISSEN, G.; GUSTAFSSON, Ö.; BUCHELI, T. D.; JONKER, M. T.; KOELMANS, A. A.; VAN NOORT, P. C. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 18, p. 6881-6895, 2005.

COSTA A. N.; COSTA, A. F. S.; MARQUES, M. O.; SANTANA, R. C. Estudo de caso utilização de lodo de estações de tratamento de esgoto (ETEs) na cultura do mamoeiro no Norte do Estado do Espírito Santo. **Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: RiMa/ABES**, p. 189-214, 2001.

COSTA JUNIOR, I. L.; MACHADO, C. S.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R. Sorption and desorption behavior of residual antidepressants and caffeine in freshwater sediment and sewage sludge. **International Journal of Sediment Research**, v. 37, n. 3, p. 346-354, 2022.

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.

COSTA JUNIOR, Ismael Laurindo. Ocorrência de antidepressivos residuais e cafeína em sedimentos e lodos de esgoto: Desenvolvimento de metodologia analítica e estudos de fotodegradação e sorção. 2017. Tese (Doutorado em Química – Área: Química Analítica) – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2017.

DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G. D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. O. Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb (II) de banho sintético. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 5, 2018.

DIAGBOYA, P. N.; MTUNZI, F. M.; ADEBOWALE, K. O.; DÜRING, R. A.; OLU-OWOLABI, B. I. Comparative empirical evaluation of the aqueous adsorptive sequestration potential of low-cost feldspar-biochar composites for ivermectin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 634, p. 127930, 2022.

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análise de solos**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2011.

FERNANDES, F.; SOUZA, S. G. Estabilização de lodo de esgoto. **Resíduos sólidos do saneamento: Processamento, reciclagem e disposição final**, v. 1, p. 32-57, 2001.

FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. do N. de; GOMES, M. A. F. Capítulo 11: Amostragem de sedimento para análise de agrotóxicos. Em: FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. (Ed). **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006. p. 127–135.

FRANCIOSO, O.; RODRIGUEZ-ESTRADA, M. T.; MONTECCHIO, D.; SALOMONI, C.; CAPUTO, A.; PALENZONA, D. Chemical characterization of municipal wastewater sludges produced by two-phase anaerobic digestion for biogas production. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 740-746, 2010.

GILES, C. H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GRUBE, M.; LIN, J. G.; LEE, P. H.; KOKOREVICH, S. Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy. **Geoderma**, v. 130, n. 3-4, p. 324-333, 2006.

HALLEY, B. A.; JACOB, T. A.; LU, A. Y. H. The environmental impact of the use of ivermectin: environmental effects and fate. **Chemosphere**, v. 18, n. 7-8, p. 1543-1563, 1989.

HAMMER, Ø.; HARPER, D. A. T. Past: paleontological statistics software package for education and data analysis. **Palaeontologia electronica**, v. 4, n. 1, p. 1, 2001.

HAMON, P.; VILLAIN, M.; MARROT, B. **Determination of sorption properties of micropollutants: What is the most suitable activated sludge inhibition technique to preserve the biomass structure?**. *Chemical Engineering Journal*, v. 242, p. 260-268, 2014.

HUANG, W.; YU, Z.; FU, J. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. **Applied geochemistry**, v. 18, n. 7, p. 955-972, 2003.

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

IHSANULLAH, I.; KHAN, M. T.; ZUBAIR, M.; BILAL, M.; SAJID, M. Removal of pharmaceuticals from water using sewage sludge-derived biochar: A review. **Chemosphere**, v. 289, p. 133196, 2022.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4ª Edição. Rio de Janeiro: ABES, 2005.

KEERTHANAN, S.; BHATNAGAR, A.; MAHATANTILA, K.; JAYASINGHE, C.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100847, 2020.

KHAN, S.; NAUSHAD, M.; GOVARTHANAN, M.; IQBAL, J.; ALFADUL, S. M. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, v. 207, p. 112609, 2022.

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

KLEIN, E. Y.; VAN BOECKEL, T. P.; MARTINEZ, E. M.; PANT, S.; GANDRA, S.; LEVIN, S. A.; GOOSENS, H.; LAXMINARAYAN, R. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 15, p. E3463-E3470, 2018.

KROGH, K. A.; JENSEN, G. G.; SCHNEIDER, M. K.; FENNER, K.; HALLING-SØRENSEN, B. Analysis of the dissipation kinetics of ivermectin at different temperatures and in four different soils. **Chemosphere**, v. 75, n. 8, p. 1097-1104, 2009.

KROGH, K. A.; SØEBORG, T.; BRODIN, B.; HALLING-SØRENSEN, B. Sorption and mobility of ivermectin in different soils. **Journal of environmental quality**, v. 37, n. 6, p. 2202-2211, 2008.

KUMAR, R.; SHARMA, A.; SRIVASTAVA, J. K.; SIDDIQUI, M. H.; UDDIN, M. S.; ALEYA, L. Hydroxychloroquine in COVID-19: therapeutic promises, current status, and environmental implications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 30, p. 40431-40444, 2021.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical engineering research and design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

- LEVIN, G.; SHAPIRO, J. Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 37, n. 6, p. 800-821, 1965.
- LIN, D. F.; LIN, K. L.; CHANG, W. C.; LUO, H. L.; CAI, M. Q. Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar. **Waste management**, v. 28, n. 6, p. 1081-1087, 2008.
- LIU, X.; SUN, Q.; WANG, H.; ZHANG, L.; WANG, J. Y. Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system. **Biomaterials**, v. 26, n. 1, p. 109-115, 2005.
- LOPES, T. R.; PLETSCH, A. L.; PERIOTTO, F.; FELSNER, M. L.; FREDDO, A. Efficiency Physics and Chemistry in Different Sewage Treatment Systems in Environmental Contaminants Removal. **Journal of Environmental Engineering**, v. 144, n. 10, p. 04018096, 2018.
- LUZ, T. M.; COSTA, A. P. A.; ESTRELA, F. N.; BRAZ, H. L. B.; JORGE, R. J. B.; CHARLIE-SILVA, I.; MALAFAIA, G. Can use of hydroxychloroquine and azithromycin as a treatment of COVID-19 affect aquatic wildlife? A study conducted with neotropical tadpole. **Science of The Total Environment**, v. 780, p. 146553, 2021.
- MACHADO, K. C.; GRASSI, M. T.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C. R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. 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.
- MAMONTOV, E., CHENG, Y.; DAEMEN, L. L.; KEUM, J. K.; KOLESNIKOV, A. I.; PAJEROWSKI, D.; PODLESNYAK, A.; RAMIREZ-CUESTA, A. J.; STONE, M. B. Effect of hydration on the molecular dynamics of hydroxychloroquine sulfate. **ACS omega**, v. 5, n. 33, p. 21231-21240, 2020.
- MELO, J. R. R.; DUARTE, E. C.; MORAES, M. V. D.; FLECK, K.; ARRAIS, P. S. D. Automedicação e uso indiscriminado de medicamentos durante a pandemia da COVID-19. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, 2021.
- 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. M.; NÓBREGA, R. H.; VOGEL, C. F. A.; MALAFAIA, G. Environmental impacts of COVID-19 treatment: Toxicological evaluation of azithromycin and hydroxychloroquine in adult zebrafish. **Science of The Total Environment**, v. 790, p. 148129, 2021.
- MESA, L. M.; LINDT, I.; NEGRO, L.; GUTIERREZ, M. F.; MAYORA, G.; MONTALTO, L.; BALLENT, M.; LIFSCHITZ, A. Aquatic toxicity of ivermectin in cattle dung assessed using microcosms. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 144, p. 422-429, 2017.
- METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4 ed. Revisado por George Tchobanoglous, Franklin L. Burton, H. David Stensel. New York: McGraw -Hill, 2003. p. 10 – 11.

NIPPES, R. P.; MACRUZ, P. D.; COSLOP, T. F.; MOLINARI, D.; SCALIANTE, M. H. N. O. Removal of ivermectin from aqueous media using commercial, bentonite-based organophilic clay as an adsorbent. **Clay Minerals**, v. 57, n. 1, p. 21-30, 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 Pollution**, v. 233, n. 8, p. 287, 2022.

OLIVEIRA SILVA, J. de; RODRIGUES FILHO, G.; SILVA MEIRELES, C. da; RIBEIRO, S. D.; VIEIRA, J. G.; SILVA, C. V. da; CERQUEIRA, D. A. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. **Thermochimica Acta**, v. 528, p. 72-75, 2012.

OLIVEIRA, R.; GRISOLIA, C. K.; MONTEIRO, M. S.; SOARES, A. M.; DOMINGUES, I. Multilevel assessment of ivermectin effects using different zebrafish life stages. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 187, p. 50-61, 2016.

OLU-OWOLABI, B. I.; DIAGBOYA, P. N.; MTUNZI, F. M.; DÜRING, R. A. Utilizing eco-friendly kaolinite-biochar composite adsorbent for removal of ivermectin in aqueous media. **Journal of Environmental Management**, v. 279, p. 111619, 2021.

ONOFRE, S. B.; ABATTI, D.; TESSARO, A. A. Propriedades físico-químicas e microbiológicas do lodo de esgoto produzido pela Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Toledo–Paraná-Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 6., 2015, Porto Alegre, RS. **Anais eletrônicos...** Porto Alegre, RS: IBEAS – Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais, 2015. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2015/IX-009.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2024.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **Guideline 106**. Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris: 2000. Disponível em: <https://www.oecd-ilibrary.org/docserver/9789264069602-en.pdf?expires=1705528535&id=id&accname=guest&checksum=54785190F43806A8C4B55EA640DA2491>. Acesso em: 17 jan. 2024.

PAN, M.; JIN, R.; DAI, Y.; GAO, B.; LIU, Y.; PENG, X.; QIAO, J.; SHUAI, Z. **International Immunopharmacology**, v. 126, p. 111269, 2024.

PAVAN, M. A. **Manual de Análise Química de Solo e Controle de Qualidade**. Londrina: IAPAR, 1992.

PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. S.; SOUSA, J. F. de. Características químicas de lodos de esgotos produzidos no Brasil. **Revista AIDIS de ingeniería y ciencias ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. v. 4, n. 2, p. 35-47, 2011.

PRASSE, C.; LÖFFLER, D.; TERNES, T. A. Environmental fate of the anthelmintic ivermectin in an aerobic sediment/water system. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1321-1325, 2009.

PROVENZANO, M. R.; DE OLIVEIRA, S. C.; SANTIAGO SILVA, M. R.; SENESI, N. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid wastes by

fluorescence and Fourier transform infrared spectroscopies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 12, p. 5874-5879, 2001.

RANGABHASHIYAM, S.; LINS, P. V. dos S.; OLIVEIRA, L. M. de M.; SEPULVEDA, P.; IGHALO, J. O.; RAJAPAKSHA, A. U.; MEILI, L. Sewage sludge-derived biochar for the adsorptive removal of wastewater pollutants: A critical review. **Environmental Pollution**, v. 293, p. 118581, 2022.

RÉVEILLÉ, V.; MANSUY, L.; JARDÉ, É.; GARNIER-SILLAM, É. Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 4, p. 615-627, 2003.

RIO, S.; FAUR-BRASQUET, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, P. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 11, p. 4249-4257, 2005.

SALGADO, M. A.; SALVADOR, M. R.; BALDONI, A. O.; THOMÉ, R. G.; SANTOS, H. B. Evaluation of the potential environmental risk from the destination of medicines: an epidemiological and toxicological study. **DARU Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 29, n. 1, p. 61-71, 2021.

SHUKLA, R.; DUBEY, A.; PANDEY, V.; GOLHANI, D.; JAIN, A. P. Chromophore-an utility in uv spectrophotometer. **Inventi Rapid: Pharm Ana & Qual Assur**, v. 2012, n. 3, 2012.

SÍGOLO, J. B.; PINHEIRO, C. H. R.. Lodo de esgoto da ETE Barueri-SP: Proveniência do enxofre elementar e correlações com metais pesados associados. **Geologia USP. Série Científica**, v. 10, n. 1, p. 39-51, 201

SILVA, G. H. Avaliação do processo de remoção biológica de fósforo de reator em bateladas sequenciais (RBS), com diferentes condições operacionais, utilizando ensaios respirométricos e de biodesfosfatação em bancada. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

SINGH, A.; SHARMA, P. K.; GUPTA, R. Development and validation of UV-spectrophotometric method for the estimation of hydroxychloroquine sulphate. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 23, p. 237-239, 2016.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. D. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water research**, v. 43, n. 10, p. 2569-2594, 2009.

SPERLING, V. M. **Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. Biological Wastewater Treatment Series**. Volume One. Londres: IWA Publishing. 2007.

SUNDARARAMAN, S.; KUMAR, J. A.; DEIVASIGAMANI, P.; DEVARAJAN, Y. Emerging pharma residue contaminants: Occurrence, monitoring, risk and fate assessment—A challenge to water resource management. **Science of The Total Environment**, v. 825, p. 153897, 2022.

TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Emerging contaminants: here today, there tomorrow!. **Environmental nanotechnology, monitoring & management**, v. 10, p. 122-126, 2018.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. 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.

TSAI, W. T.; CHEN, H. P.; HSIEH, M. F.; SUN, H. F.; CHIEN, S. F. Regeneration of spent bleaching earth by pyrolysis in a rotary furnace. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 63, n. 1, p. 157-170, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION Agency - USEPA. **Fate, Transport and Transformation Test Guidelines OPPTS 835.1220** Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm, 1998. Disponível em: <https://www.regulations.gov/document/EPA-HQ-OPPT-2009-0152-0005>. Acesso em: 17 jan. 2024.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Sustainable futures/P2 framework manual**. Technical Report EPA-748-B12-001, 2012. Disponível em: <https://www.epa.gov/sustainable-futures/sustainable-futures-p2-framework-manual>. Acesso em: 17 jan. 2024.

VERAS, T. B.; DE PAIVA, A. L. R.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C.; CABRAL, J. J. D. S. P. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river-PE, Brazil. **Chemosphere**, v. 222, p. 961-969, 2019.

WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, L.; SKJEVRAK, G., HUSTAD, J. E.; GRØNLI, M. G. Sintering characteristics of sewage sludge ashes at elevated temperatures. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 88-97, 2012.

YAN, L.; LIU, Y.; REN, Y.; WANG, X.; LIANG, H.; ZHANG, Y. The effect of pH on the efficiency of an SBR processing piggery wastewater. **Biotechnology and bioprocess engineering**, v. 18, p. 1230-1237, 2013.