

AValiação DA INFLUÊNCIA DE MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO NA ADSORÇÃO DE FÁRMACO EM ÓXIDO DE FERRO

NICOLAS JONAS BIOLCHI^{1,2*}, MAICON CESAR CHINAZZO

BAÚ³, GIOVANNA DE MELO SANTIAGO⁴, DEISE PALUDO⁵, GEAN DELISE

LEAL PASQUALI⁶

1 Introdução

Dentre os fármacos desenvolvidos na sociedade moderna destacam-se os antibióticos usados para o tratamento de infecções bacterianas, cujos subprodutos metabólicos podem ser excretados na forma ativa e, conseqüentemente, detectados em matrizes ambientais, como águas superficiais e subterrâneas, solos e sedimentos (KUMMERER, 2008). Antibióticos são projetados para serem eficazes em baixas doses e são resistentes à biodegradação, causando efeitos na biomassa e atividade das bactérias do solo (GIRARDI et al., 2011), além disto, podem ser absorvidos por plantas e introduzidos na cadeia alimentar, gerando risco à saúde humana (KUMAR et al., 2020). Antibióticos da classe fluoroquinolonas são eficazes contra as bactérias Gram-negativas, sendo a ciprofloxacina uma das mais utilizadas na prática clínica (KUMMERER, 2008). Quando presentes no solo, as fluoroquinolonas interagem com a matéria orgânica e óxidos metálicos, que possuem a capacidade de reter e complexar essas moléculas, reduzindo a biodisponibilidade. Em solos intemperizados de clima subtropical, os óxidos de Fe, entre os quais a hematita, estão entre os minerais mais comuns e vêm sendo testado como adsorvente em diversos estudos, pois são difundidos na natureza e podem ser sintetizados em laboratório (GUSAIN et al., 2019). Outro poluente emergente com destino final em ecossistemas terrestres são os microplásticos, pode ocorrer simultaneamente com contaminantes orgânicos. Pesquisas indicam que a combinação e interação de MP com contaminantes podem afetar a saúde e função do solo (YANG et al., 2022).

¹ Graduando em Ciências Biológicas, UFFS *Campus* Erechim, contato: nicolasbiolchi2002@gmail.com

² Grupo de Pesquisa Resíduos, Geotecnia Ambiental e Poluição Atmosférica (GPRGAEPA).

³ Graduando em Ciências Biológicas, UFFS *Campus* Erechim.

⁴ Graduada em Engenharia Ambiental e Sanitária, UFFS *Campus* Erechim.

⁵ Doutora, UFFS, *Campus* Erechim.

⁶ Doutora, UFFS, *Campus* Erechim, **Orientadora.**

2 Objetivos

Avaliar a influência do microplástico de polietileno (PE) na adsorção do antibiótico ciprofloxacina (CIPRO) em óxido de Fe, hematita (Hm), em função da variação do pH.

3 Metodologia

Para avaliar o efeito do microplástico de polietileno (PE), na adsorção de CIPRO, diferentes doses (0, 5, 10 e 15%) de PE (40-48 μm , Sigma-Aldrich) foram adicionadas a 0,1 g de Hm. As unidades foram preparadas em tubos Falcon (polipropileno, 50 mL). Os adsorventes foram saturados com 30 mL de solução 100 mg L^{-1} de CIPRO em 3 pH: 2,9; 4,3 e 6,5 (médias das triplicatas após homogeneização). Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 24h até atingir equilíbrio (ATUGODA et al., 2020; ZHU et al., 2020). Em seguida, foram centrifugados e o sobrenadante coletado e filtrado para leitura da concentração remanescente em solução por UV-vis comprimento de onda 270 nm, obtido pelo método de varredura.

O efeito de matriz foi avaliado para garantir que componentes presentes na amostra não interferiam na quantificação, comparando-se as inclinações das curvas analíticas de CIPRO em água e na matriz contendo Hm. A quantificação foi realizada calculando o índice C% (Equação 1) que compara as inclinações das curvas analíticas em água e na matriz (CERQUEIRA et al. 2011). Onde: C% = Efeito matriz; S_m = inclinação da curva obtida pela leitura das soluções na matriz com Hm; S_s = inclinação da curva obtida pela leitura das soluções preparadas em água.

$$C\% = 100 \times \left(1 - \left(\frac{S_m}{S_s} \right) \right) \quad \text{Equação 1}$$

Os resultados de massa adsorvida (Equação 2) foram avaliados por análise de variância (ANOVA), verificados os pressupostos de normalidade (teste Shapiro-Wilk) e homogeneidade das variâncias (teste Bartlett). Havendo diferenças significativas entre os tratamentos, os resultados foram comparados entre si por teste de médias (Tukey). Os testes estatísticos foram realizados no software Jamovi (JAMOVI, 2021) com nível de significância de 5%.

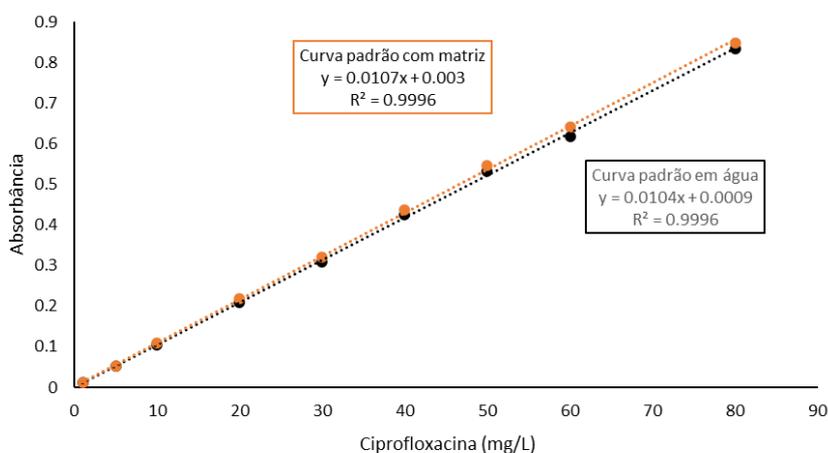
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde q_e é a massa adsorvida (mg g^{-1}), C_0 (mg L^{-1}) é a concentração na solução inicial, C_e (mg L^{-1}) é a concentração em equilíbrio na fase aquosa, v é o volume da solução (L) e m a massa do adsorvente (g).

4 Resultados e Discussão

O coeficiente comparação das curvas analíticas em água e na matriz foi estimado em $C = -2,9\%$, considerado baixo (CERQUEIRA et al. 2011), indicando que a matriz com Hm não interfere significativamente na quantificação da CIPRO (Figura 1).

Figura 1. Comparação das curvas padrão em água e com efeito matriz.

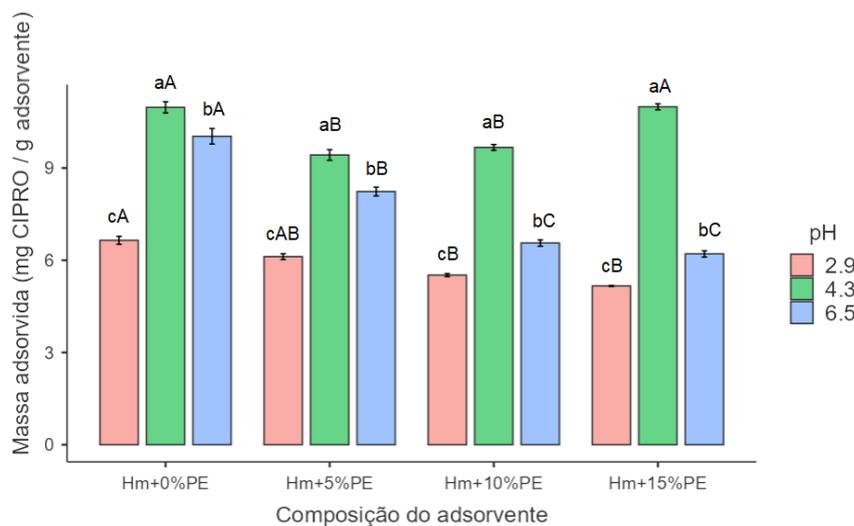


As interações eletrostáticas entre os óxidos de Fe e a CIPRO são afetadas pelo pH da solução, devido a combinação de efeitos do pH sobre (1) a especiação do fármaco, que possui constantes de dissociação $pK_{a1} = 6,1$ e $pK_{a2} = 8,7$; (2) na carga superficial dos óxidos de ferro (ZHU et al., 2020). Houve diferença significativa na massa adsorvida em função dos diferentes pH com adsorção em $pH\ 4,3 > 6,5 > 2,9$, independente da dose de PE adicionada ao sistema (Figura 2). Com o aumento do pH os óxidos passam a adsorver mais CIPRO, visto que o antibiótico já ocorre parcialmente na forma zwitterionica (CIPRO[±]) a partir do pH 4,00 (JALIL et al., 2015), promovendo maior adsorção em relação ao pH 2,9. Em pH próximo da neutralidade, é possível que o óxido apresente redução no potencial de cargas positivas, resultando na diminuição da capacidade de adsorção da CIPRO (KOSMULSKI, 2016).

Adicionando-se crescentes doses de MP para composição da fase adsorvente, foi observada redução significativa da massa de CIPRO adsorvida nos pH 2,9 e 6,5, enquanto no pH 4,3, onde se observa a maior capacidade de adsorção, houve redução até a dose de 10% de PE (Figura 2). Pesquisas anteriores sugerem que a adição de MP em solos pode resultar em efeito de diluição, reduzindo a massa adsorvida pelo sistema, devido à menor capacidade de adsorção do MP em relação ao solo puro (LI et al., 2021). Além do efeito de diluição, os MPs podem inibir a adsorção por meio de efeito competitivo, no qual o MP bloqueia os locais de

adsorção (LI et al., 2021). Por outro lado, pesquisas indicam que também ocorre adsorção de moléculas orgânicas na superfície de microplásticos e que as interações também são governadas pelo pH do meio que, além de determinar a especiação do fármaco, exerce influência sobre a reatividade superficial do polímero (ATUGODA et al., 2020).

Figura 2. Adsorção de ciprofloxacina em hematita pura (Hm+0%PE) e crescentes doses de microplástico de polietileno (5, 10 e 15%) em diferentes pH.



Legenda: médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes tratamentos no mesmo pH.

5 Conclusão

A adição de crescentes doses de microplástico de polietileno na composição do adsorvente com hematita, provocou predominantemente o efeito de redução da adsorção de ciprofloxacina em comparação com hematita pura, especialmente nos pH 2,9 e 6,5. Em pH 4,3 no qual ocorreu a maior capacidade de adsorção, houve redução significativa até a dose de 10% de microplástico de polietileno, enquanto na maior dose, 15%, não houve diferença significativa.

Referências Bibliográficas

ATUGODA, T.; VITHANAGE, M.; WIJESSEKARA, H.; BOLAN, N.; SARMAH, A. K.; BANK, M. S.; YOU, S.; OK, Y. S.. Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: implications for vector transport. **Environment International**, [S.L.], v. 149, p. 106367, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>.

CERQUEIRA, Maristela Barnes Rodrigues et al. Validação de método para determinação de ácidos orgânicos voláteis em efluentes de reatores anaeróbios empregando cromatografia

líquida. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 1, p.156-159, 2011. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n1/v34n1a29.pdf>.

GIRARDI, C.; GREVE, J.; LAMSHÖFT, M.; FETZER, I.; MILTNER, A.; SCHÄFFER, A.; KÄSTNER, M.. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 198, p. 22-30, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.004>.

GUSAIN, R., GUPTA, K., JOSHI, P., & KHATRI, O. P.. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 272, 102009. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>.

JALIL, M. E. R.; BASCHINI, M.; SAPAG, K.. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 114, p. 69-76, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>.

JAMOVI. (2021). **The jamovi project**. Version 2.2. [Computer Software]. Retrieved from <https://www.jamovi.org>.

KOSMULSKI, M.. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after parks' review. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 238, p. 1-61, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.

KUMAR, S. B.; ARNIPALLI, S. R.; ZIOUZENKOVA, O.. Antibiotics in Food Chain: the consequences for antibiotic resistance. **Antibiotics**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 688, 13 out. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antibiotics9100688>.

KÜMMERER, K.. Antibiotics in the Environment. In: KÜMMERER, K.. **Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks**. 3. ed. Germany: Springer, 2008.

LI, J.; GUO, K.; CAO, Y.; WANG, S.; SONG, Y.; ZHANG, H.. Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 269, p. 116151, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116151>.

YANG, H.; DONG, H.; HUANG, Y.; CHEN, G.; WANG, J.. Interactions of microplastics and main pollutants and environmental behavior in soils. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 821, p. 153511, mai 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153511>.

ZHU, Y.; YANG, Q.; LU, T.; QI, W.; ZHANG, H.; WANG, M.; QI, Z.; CHEN, W.. Effect of phosphate on the adsorption of antibiotics onto iron oxide minerals: comparison between tetracycline and ciprofloxacin. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 205, p. 111345, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111345>.

Palavras-chave: ciprofloxacina, microplástico de polietileno, hematita.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2022-0324

Financiamento UFFS