

MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE FLUOROQUINOLONA EM ÓXIDOS DE Fe PARA A QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO ADSORVIDA PELO MECANISMO DE ESPERA INTERNA.

GABRIELA C. PERUSIN FLORES¹, DEISE PALUDO², GEAN DELISE L. PASQUALI³

1 Introdução

O uso de fármacos para o tratamento de doenças humanas e animais, tem crescido muito, destacando-se os antibióticos, que são usados para o tratamento de infecções bacterianas (KÜMMERER, 2008). Os antibióticos, são absorvidos em taxas que variam de 30 a 70% da dose administrada (RIAZ et al., 2018), dessa forma, o restante é excretado em forma de urina ou fezes, e ocasionando a propagação em solos e águas. (ZHAO et al., 2010; VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015; GROS et al., 2019). A liberação de antibióticos no ambiente favorece o surgimento de microrganismos resistentes, que representam riscos para a saúde humana por meio da cadeia alimentar (PICÓ; ANDREU, 2006; HU et al., 2010; ZHAO et al., 2019). Moléculas orgânicas, como as dos antibióticos, possuem a capacidade de se manter na superfície de minerais e compostos do solo. Entre eles, os óxidos de Fe, como a ferrihidrita e a hematita, eles possuem a capacidade de formar complexos estáveis com antibióticos da classe das fluoroquinolonas, com a ciprofloxacina (CIPRO) e, dessa forma, reduzem a capacidade de contaminação de recursos hídricos (RATH et al., 2019; ZHU et al., 2020).

2 Objetivos

Avaliar a eficiência de diferentes métodos para extração de ciprofloxacina adsorvida por esfera interna em óxidos de Fe.

3 Metodologia

O experimento foi preparado em tubos Falcon (50 mL), envoltos em papel alumínio para evitar fotodegradação. Para saturação dos óxidos de Fe, foram adicionados 0,1 g de óxidos de Fe (Fh= ferrihidrita e Hm= hematita) e 30 mL de solução de CIPRO com

¹Graduanda em Engenharia Ambiental e Sanitária, UFFS, *campus Erechim*, Grupo de Pesquisa em Resíduos e Geotecnia Ambiental – REGEOAMB, contato: gabriela.perusin@uffrs.edu.br

²Doutora em Ciência do Solo, UFFS, *campus Erechim*

³Doutora em Engenharia Química, Orientadora - UFFS, *campus Erechim*

concentração (100 mg L^{-1}). O pH da solução foi ajustado para três níveis (5,7; 6,5; pH 7,9) usando soluções de HCl ou NaOH ($0,1 \text{ M}$). Os tubos foram agitados por 24h para alcançar o equilíbrio (ZHU et al., 2020). Após a saturação, os tubos foram centrifugados a 9000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante foi coletado e filtrado (filtro de seringa PTFE - $0,45 \mu\text{m}$) para determinar a concentração de ciprofloxacina em equilíbrio (C_e) por cromatografia líquida. A massa total adsorvida (q_e , mg g^{-1}) foi calculada através da Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Após a saturação foi realizada a remoção da fração adsorvida na camada difusa, com água ultrapura, denominada Extração 1. Em seguida, a fração de CIPRO adsorvida pelo mecanismo de esfera externa foi extraída adicionando 30 mL de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 12) ao óxido de Fe precipitado (Extração 2). Após uma hora de agitação, o tubo foi centrifugado e o sobrenadante filtrado. A concentração de CIPRO na solução foi usada para calcular a massa de CIPRO utilizando a Equação 2. A massa de CIPRO adsorvida na esfera interna foi determinada subtraindo a massa extraída da massa total adsorvida (Equação 3).

$$q_{ext} = \frac{C_{ext} \times V_i}{m_i} \quad \text{Equação 2}$$

$$q_{int} = q_e - q_{ext} \quad \text{Equação 3}$$

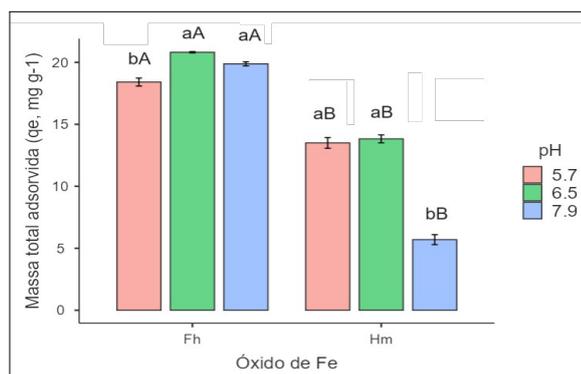
A extração de CIPRO adsorvida por esfera interna foi realizada usando solução de fosfato monopotássico (Extração 3). A alta eletronegatividade do oxianion H_2PO_4^- faz com que essas moléculas sejam consideradas um extrator potencial, por meio do mecanismo de troca de ligantes e promovendo a remoção das moléculas de CIPRO adsorvidas. Foi adicionado 30 mL de KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) ao precipitado da extração anterior e agitado por uma hora, seguido de centrifugação e filtragem do sobrenadante para quantificação de CIPRO. Para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}), utilizou-se uma solução tampão de NaCl a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH ajustado de 5 a 10), em triplicata. Foram adicionados 50 mg dos óxidos a tubos Falcon com a solução tampão, agitados por 48 horas e centrifugados a 9.000 rpm por 10 minutos e realizada a leitura do pH final no sobrenadante (OFOMAJA; HO, 2007).

4 Resultados e Discussão

Foram observadas diferenças significativas para a massa total adsorvida considerando tipo de mineral e pH de saturação (Figura 1). A Fh é um óxido de Fe de baixa

crystalinidade e elevada área superficial específica (ASE) $308,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, nesse óxido a massa total adsorvida na saturação foi crescente em relação ao pH de saturação: $\text{pH } 5,7 < \text{pH } 6,5 \approx \text{pH } 7,9$, com máxima adsorção de $20,82 \pm 0,09 \text{ mg g}^{-1}$. Para Hm, que é um óxido de Fe cristalino com ASE de $42,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a máxima adsorção foi de $13,82 \pm 0,56 \text{ mg g}^{-1}$, sendo que a massa adsorvida no meio básico foi menor $\text{pH } 5,7 \approx \text{pH } 6,5 > \text{pH } 7,9$. Resultados nessa ordem de grandeza também foram publicados por URDIALES et al. (2020) e ZHU et al. (2020). Considerando a adsorção de CIPRO por unidade de ASE obtém-se: Hm ($0,33 \text{ mg m}^{-2}$) > Fh ($0,068 \text{ mg m}^{-2}$), essa razão indica que a Hm foi o óxido com maior quantidade de grupos reativos por unidade de área superficial para a adsorção da CIPRO, apesar da adsorção quantitativamente menor por massa de adsorvente, que foi maior na Fh devido a elevada ASE.

Figura 1. Massa total de ciprofloxacina adsorvida em ferrihidrita (Fh) e hematita (Hm).

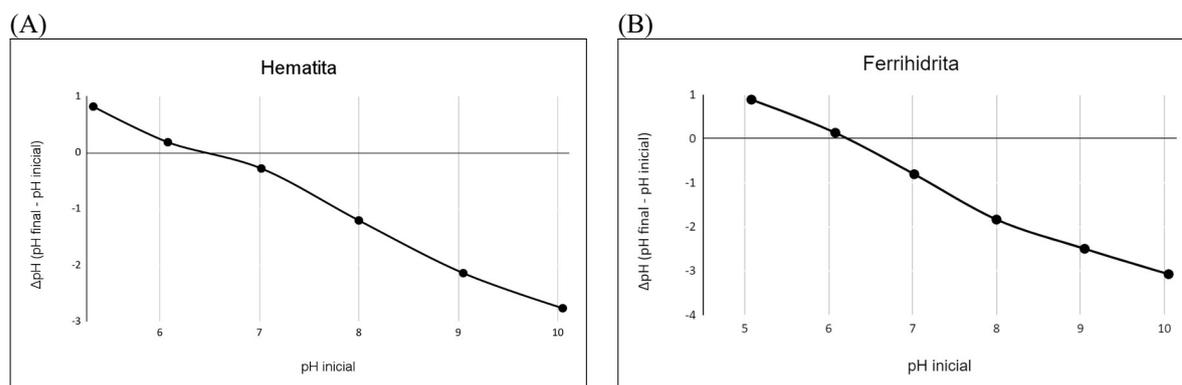


Legenda: médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes tratamentos no mesmo pH.

A Figura 2 apresenta o ponto de carga zero (ΔpH), que indica do balanço de cargas na superfície do adsorvente em função do pH do meio, estes foram plotados em relação ao pH inicial. Quando o pH da solução foi maior que o pH_{pzc} do óxido de Fe, observou-se a diminuição no pH da solução quando adicionada à amostra, indicando que a superfície estava carregada negativamente. No entanto, se o valor de pH da solução for menor que o pH_{pzc} da amostra, um aumento no valor de pH ocorreria na adição da amostra, indicando que a superfície possui carga positiva (OFOMAJA; HO, 2007). No caso dos óxidos de Fe, ocorre excesso de cargas positivas em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, sendo que o pH_{pzc} determinado para Fh foi de aproximadamente 6,3 e para Hm de aproximadamente 6,5. Isso favorece a adsorção de CIPRO que apresenta-se com o grupo carboxílico desprotonado ($\text{pK}_a \sim 6,1$) (RIAZ et al., 2018). Com o aumento do pH da solução, espera-se aumento da repulsão entre a superfície

dos óxidos de Fe e a molécula de CIPRO com carga negativa.

Figura 2 . Resultado do pH_{pcz} . (A) hematita (Hm); (B) Ferrihidrita (Fh)



Os teores de CIPRO adsorvidos em esfera externa também apresentaram variações em função do óxido de Fe e do pH, com taxas entre 25% (pH 5,7) e 47% (pH 7,9) para Fh e entre 5% (pH 5,7) e 30% (pH 7,9) para Hm. Essa fração corresponde a CIPRO desorvida pela solução de NaOH, pH 12, situação que promove a reversão das cargas positivas em cargas negativas nos óxidos de Fe ($-FeOH^{-0,5}$ e $-FeO^{-1,5}$) e liberação da CIPRO por repulsão de cargas. A extração com fosfato foi baseada no princípio de promover a competição do oxianion ($H_2PO_4^-$) com o grupo carboxílico da CIPRO e assim permitir a extração do antibiótico. No entanto, os baixos percentuais extraídos (menor que 3% para Fh e menor que 0,5% para Hm) sugerem que a ligação não pode ser desfeita por esse mecanismo (Tabela 1).

Tabela 1 - Percentual da massa extraído nas extrações sequenciais.

	Óxido de Fe	pH	Média	DP
% Extraído Ext1 (água ultrapura, fração trocável na dupla camada difusa)	Fh	5,7	4,93	0,79
		6,5	5,96	0,39
		7,9	8,22	1,48
	Hm	5,7	2,87	2,45
		6,5	13,07	3,89
		7,9	16,33	6,39
% Extraído Ext2 (NaOH, fração adsorvida em esfera externa)	Fh	5,7	24,93	4,15
		6,5	41,80	1,93
		7,9	46,67	1,22
	Hm	5,7	5,28	0,77
		6,5	12,12	1,25
		7,9	29,87	3,22
% Extraído Ext3 (KH_2PO_4 , fração adsorvida em esfera interna)	Fh	5,7	0,42	0,37
		6,5	1,14	1,00
		7,9	2,29	0,20
	Hm	5,7	0,11	0,20
		6,5	0,19	0,23
		7,9	0,04	0,07

5 Conclusão

Os resultados obtidos mostraram que a extração da CIPRO apresenta uma relação de dependência com o pH do meio, bem como, com o óxido de Fe utilizado na adsorção. Sendo

que as extrações em pH alcalino foram mais efetivas para ambos os óxidos (Fh e Hm) testados neste estudo. A baixa remoção na extração realizada na esfera interna sugere que o contaminante realiza reações covalentes com a superfície dos óxidos, dificultando a dessorção.

Referências Bibliográficas

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

OFOMAJA, Augustine E.; HO, Yuh-Shan. Effect of pH on cadmium biosorption by coconut copra meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, p. 356-362, jan. 2007.

PICÓ, Yolanda; ANDREU, Vicente. Fluoroquinolones in soil – risks and challenges. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, n. 4, p.1287-1299, 2006.

RATH, Susanne; FOSTIER, Anne Hélène; PEREIRA, Leandro Alves; DIONISO, Andreza Camilotti; FERREIRA, Fabrício de Oliveira; DORETTO, Keity Margareth; PERUCHI, Livia Maniero; VIERA, Alessandra; OLIVEIRA NETO, Odilon França de; BOSCO, Sandra Maria dal. Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. **Chemosphere**, v. 214, p. 111-122, 2019.

RIAZ, Luqman; MAHMOOD, Tariq; KHALID, Azeem; RASHID, Audil; SIDDIQUE, Muhammad Bashir Ahmed; KAMAL, Atif; COYNE, Mark S. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: a review on their abundance, sorption and toxicity in soil. **Chemosphere**, v. 191, p. 704-720, 2018.

ZHAO, Ling; DONG, Yuan Hua; WANG, Hui. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 5, p.1069-1075, 2010.

ZHU, Yuwei; YANG, Qingxin; LU, Taotao; QI, Wei; ZHANG, Haojing; WANG, Mengjie; QI, Zhichong; CHEN, Weifeng. Effect of phosphate on the adsorption of antibiotics onto iron oxide minerals: comparison between tetracycline and ciprofloxacin. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, p. 111345, 2020.

Palavras-chave: óxidos de ferro; ciprofloxacina; pH; adsorção

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2023-0332 - EDITAL Nº 73/GR/UFRS/2023

Financiamento Fundação do Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS