XII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA
EVENTO ON-LINE
18 A 21 DE OUTUBRO
UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

REMOÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA PRESENTE EM ÁGUAS SINTÉTICAS POR ADSORÇÃO EM ÓXIDOS DE FERRO

PAULO PEREIRA[1,2]*, DEISE PALUDO[2,3], GEAN DELISE LEAL PASQUALI[2,4]

1 Introdução

Diversos fármacos sintéticos foram desenvolvidos nas últimas décadas para tratamento da saúde humana e animal. Pesquisas indicam que os antibióticos são metabolizados ou adsorvidos, em proporções que variam entre 30 e 70% da dose aplicada (RIAZ et al., 2018). A quantia não metabolizada, é expelida via urina e fezes nos efluentes tornando-se fontes de propagação para solos e águas (VERLICCHI; ZAMBELLO, 2015). No meio ambiente, os princípios metabólicos dos antibióticos causam a evolução de populações microbianas resistentes que promovem riscos à saúde humana em razão da sua propagação pela cadeia alimentar (HU et al., 2010). A inserção dos antibióticos no solo pode provocar distúrbios nos mecanismos regulatórios naturais dos microrganismos, e pode interferir na degradação de poluentes, ciclagem de nutrientes e crescimento de plantas (JECHALKE et al., 2014).

Moléculas orgânicas como os antibióticos, podem ser adsorvidas na superfície de minerais e compostos orgânicos do solo. Essas interações reduzem sua disponibilidade na solução do solo, sendo que a presença de óxidos de Fe está correlacionada com a capacidade de complexar antibióticos da classe fluoroquinolonas, como a ciprofloxacina, diminuindo a biodisponibilidade e o risco de contaminação dos recursos hídricos (RATH et al., 2019).

2 Objetivos

Avaliar a capacidade de saturação de óxidos de ferro para o antibiótico ciprofloxacina em diferentes faixas de pH.

1Titulação acadêmica: Graduando Engenharia Ambiental e Sanitária, instituição Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Erechim,* contato: paulinho_linho17@hotmail.com

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

[3] Doutoranda em Ciências do Solo - Universidade Federal do Paraná.

[4] Doutora, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Erechim, **Orientadora.**

3 Metodologia

3.1 Saturação dos óxidos de Fe com ciprofloxacina

As unidades experimentais foram preparadas em tubos de centrífuga, tipo Falcon (50mL), de polipropileno envoltos em papel alumínio para inibir fotodegradação. Foi realizada saturação dos óxidos de Fe puros, goethita e ferrihidrita com ciprofloxacina ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$, PM: 331,34 g mol-1, Sigma-Aldrich). Em cada tubo foram pesados 0,1 g de mineral e adicionados 30 mL de solução 100 mg L^{-1} de ciprofloxacina, que corresponde a 3 mg. O pH foi testado em 3 níveis ajustado com soluções de HCl (0,10 mol L^{-1}) ou NaOH (0,10 mol L^{-1}). Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 24 h. Após, os tubos foram centrifugados e o sobrenadante coletado e filtrado em filtro de seringa PTFE (0,45 m) para leitura da concentração de remanescente em solução (Cw). A dose de ciprofloxacina adsorvida (Cs) em mg/g foi determinada a partir da concentração aplicada (Ci) menos a concentração em equilíbrio (Cw), considerando a relação sólido: solução.

3.2 Métodos analíticos: determinação de ciprofloxacina por HPLC

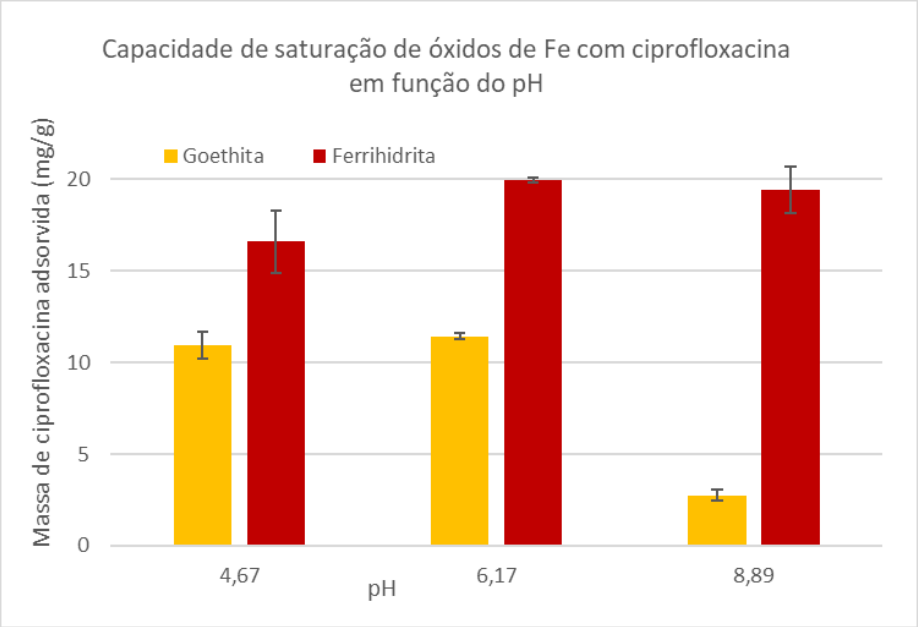
A concentração de ciprofloxacina na fase líquida foi por cromatográfica líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu) equipado com coluna C18 (250mm x 4,6 mm x 5 µm), a detecção foi realizada com detector de arranjo de diodos (DAD) no comprimento de onda 280 nm (RATH et al., 2019). A composição da fase móvel foi fase A: 20% metanol e, fase B: 80% água ultrapura acidificada com 0,1% ácido fórmico, em sistema de eluição isocrática, operando com vazão de 1,0 mL min^{-1} e volume de injeção da amostra 10 µL.

4 Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos no processo de adsorção da ciprofloxacina pelos óxidos de ferro goethita e ferrihidrita para os diferentes pHs avaliados neste estudo.

A adsorção de ciprofloxacina na superfície de óxidos de Fe é determinada tanto pela especiação da molécula quanto pelo comportamento das cargas de superfície dos óxidos, cujo pHpcz é estimado em 8,5 (COSTA; BIGHAM, 2009).

Figura 1. Comparação da massa de ciprofloxacina adsorvida em goethita e ferrihidrita em diferentes pHs



Fonte: Autor, 2022.

Para a goethita os resultados de adsorção obtidos para os pH 4,7 e 6,2 ficaram muito próximos, sendo que o maior valor de adsorção foi no pH 4,7 com 11,4 ± 0,2 mg g^{-1}. A capacidade de adsorção para diferentes goethitas sintéticas foi estimada por diferentes autores usando isotermas de sorção, resultando valores entre 4,83 mg g- 1 (ZHU et al., 2020) e 31,4 mg g-1 (YANG et al., 2020). Na condição de pH abaixo do pHpcz ocorre predomínio de cargas positivas na superfície da goethita, favorecendo a adsorção de moléculas carregadas negativamente. Por outro lado, na condição de pH acima do pHpcz do óxido ocorre repulsão entre as superfícies carregadas negativamente da ciprofloxacina e goethita, dito isto já era esperado que no pH 8,9 a adsorção fosse inferior aos pH mais próximos da neutralidade.

Segundo Urdiales et al. (2020) e Gu et al. (2005), estima-se que a ferrihidrita teve sua máxima capacidade de adsorção estimada por meio de isotermas entre 16,6 mg g^{-1} e 21,9 mg g^{-1}, podemos ver que o pH 6,2 obteve uma maior adsorção com o valor de 19,9 ± 0,1 mg g^{-1} e o pH 8,9 teve uma adsorção próxima com o valor de 19,4 ± 0,1 mg/g, ambos com valor condizente referencial bibliográfico. De acordo com Schaefer et al. (2008) a ferrihidrita possui baixa cristalinidade, que pode justificar sua maior adsorção quando comparada a goethita, pois sua área superficial é consideravelmente maior, então a ferrihidrita tem um número maior de sítios de adsorção.

5 Conclusão

A adsorção de ciprofloxacina em óxidos de Fe foi diretamente influenciada pelo pH pelo fato do mesmo ter efeitos sobre a protonação da superfície dos minerais e na especiação do fármaco. Como era esperado os resultados de adsorção foram mais eficientes no pH próximo a 6 para ambos os óxidos de Fe.

Referências Bibliográficas

COSTA, Antônio Carlos S. da; BIGHAM, Jerry M. Óxidos de Ferro. In: MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo F. (Eds). Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos
Básicos.1. ed. Viçosa, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, 2009. Cap. VIII. p.505-572.

GU, Cheng; KARTHIKEYAN, K. G.. Sorption of the Antimicrobial Ciprofloxacin To Aluminum and Iron Hydrous Oxides. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, p.9166-9173, 2005.

HU, Xiangang; ZHOU, Qixing; LUO, Yi. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 9, p.2992-2998, 2010.

JECHALKE, Sven; HEUER, Holger; SIEMENS, Jan; AMELUNG, Wulf; SMALLA, Kornelia. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. **Trends in Microbiology**, v. 22, n. 9, p.536-545, 2014.

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 et al. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil. **Chemosphere**, v. 191, p.704-720, 2018.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C.. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, v. 43, n. 1, p. 137-154, 2008.

URDIALES, Cristian; GACITUA, Manuel; VILLACURA, Loreto; PIZARRO, Carmen; ESCUDEY, Mauricio; CANALES, Camila; ANTILÉN, Mónica. Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 385, p. 121520-121528, 2020.

VERLICCHI, P.; ZAMBELLO, E.. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. **Science Of The Total Environment**, v. 538, p.750-767, 2015.

YANG, Min; REN, Xiaohua; HU, Leixin; ZHOU, Haihong; GUO, Weilin. Insights into the facet-dependent adsorption of antibiotic ciprofloxacin on goethite. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 28, n. 9, p. 11486-11497, 29 2020.

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. 111345-111356, 2020.

Palavras-chave: Fármaco; adsorção; goethita; ferrihidrita.
Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2021-0270.
Financiamento: Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS.