

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

MIKAELLEN ESCOBAR MARIA MENDES^{1,2*}, DEISE PALUDO³, GEAN DELISE
LEAL PASQUALI⁴

1 Introdução

Antibióticos são considerados poluentes emergentes devido ao crescente uso pela sociedade moderna e à sua capacidade de afetar negativamente o meio ambiente. Estudos mostram que os antibióticos são processados ou retidos em quantidades que podem variar de 30% a 70% da dose administrada (RIAZ et al., 2018), ou seja, uma parcela desses compostos é excretada através da urina e fezes, que constituem fontes de propagação para solos e águas (JECHALKE et al., 2014). A liberação dos metabólitos dos antibióticos no ambiente, resulta na evolução microbiana, que pode ocasionar a propagação de genes resistentes na cadeia alimentar e riscos à saúde humana (WU et al., 2022). As moléculas orgânicas, como os antibióticos, têm a capacidade de serem retidas na superfície dos minerais e compostos orgânicos presentes no solo. Entre os quais, os óxidos de Fe, como goethita (Gt) e ferrihidrita (Fh) têm a capacidade de formar complexos estáveis (esfera interna) com antibióticos da classe das fluoroquinolonas, como a ciprofloxacina (CIPRO), reduzindo sua biodisponibilidade e o risco de contaminação dos recursos hídricos (RATH et al., 2019; ZHU et al., 2020).

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção do antibiótico CIPRO em goethita e ferrihidrita, por mecanismos de esfera externa (fração trocável) e, prioritariamente, esfera interna, devido sua maior estabilidade ambiental, considerando a expectativa de dissociação do fármaco e protonação dos grupos ferrol na superfície de dois óxidos de Fe em diferentes condições de pH no meio.

3 Metodologia

1 Graduando em Ciências Biológicas, UFFS Campus Erechim, contato: mikaescobarr@gmail.com, bolsista

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

3 Doutora, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Erechim.

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

As unidades foram preparadas em tubos Falcon (polipropileno, 50mL), envoltos em papel alumínio para inibir fotodegradação, onde foi realizada saturação dos óxidos de Fe (Fh e Gt) com CIPRO ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$, 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 CIPRO. O pH da solução inicial foi ajustado em três níveis com soluções de HCl ou NaOH (0,10 mol L⁻¹) e o pH de trabalho foi definido como a média das leituras após homogeneização com os óxidos: 5,7 ± 0,1; 6,5 ± 0,1 e 7,9 ± 0,1. Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 24 h até atingir a condição de equilíbrio (ZHU et al., 2020). Após, os tubos foram centrifugados (9000 rpm por 10 min), o sobrenadante coletado e filtrado em filtro de seringa PTFE (0,45 m) para leitura da concentração de equilíbrio na solução (C_e), determinando-se a massa total adsorvida (q_e , mg g⁻¹) pela Equação 1, onde: 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).

Equação 1

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m}$$

A extração da fração adsorvida por esfera externa foi realizada adicionando-se 30 mL de NaOH 0,01 mol L⁻¹ ao precipitado da etapa de saturação, obtendo-se pH 12. Os tubos foram mantidos em agitador orbital por uma hora, centrifugados e o sobrenadante coletado e filtrado para quantificação de CIPRO trocável (esfera externa) pela Equação 2, onde: q_{ext} (mg g⁻¹) é a massa fração trocável, C_{ext} (mg L⁻¹) é a concentração extraída na solução de NaOH (pH 12); v_i é o volume de solução (L) e m_i é a massa de adsorvente (g). A massa de CIPRO que permaneceu adsorvida pelo mecanismo de esfera interna (q_{int}) foi obtida por diferença subtraindo-se a massa extraída em esfera externa da massa total adsorvida na saturação (Equação 3).

Equação 2

$$q_{ext} = \frac{C_{ext} \times v_i}{m_i}$$

Equação 3

$$q_{int} = q_e - q_{ext}$$

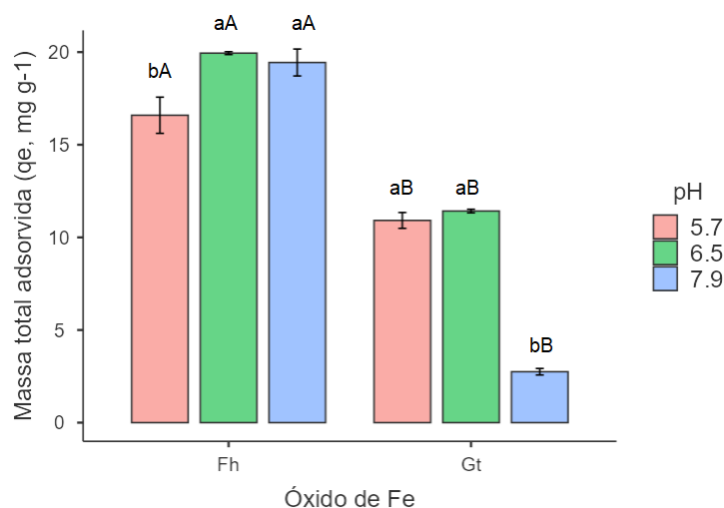
Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANOVA), verificados os pressupostos de normalidade (teste Shapiro-Wilk) e homogeneidade das variâncias (teste Bartlett). Havendo diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por teste de médias (Tukey). Os testes estatísticos foram realizados no software Jamovi

(JAMOVI, 2021) com nível de significância de 5%.

4 Resultados e Discussão

Foram observadas diferenças significativas para a massa total adsorvida considerando tipo de mineral e pH de saturação (Figura 1). Para a Fh, óxido de Fe de baixa cristalinidade e elevada área superficial específica (ASE) $308,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a massa total adsorvida obedece a ordem crescente em relação ao pH de saturação: $\text{pH } 5,7 < \text{pH } 6,5 \cong \text{pH } 7,9$, com máxima adsorção de $19,9 \pm 0,1 \text{ mg g}^{-1}$. Já para Gt, óxido de Fe cristalino com ASE de $42,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a massa adsorvida no meio básico é menor do que a massa adsorvida em meio ácido, com adsorção em $\text{pH } 5,7 \cong \text{pH } 6,5 > \text{pH } 7,9$ e máxima adsorção de $11,4 \pm 0,2 \text{ mg g}^{-1}$, sendo estes resultados condizentes com trabalhos já publicados (URDIALIES et al., 2020; ZHU et al., 2020). Considerando a adsorção total de CIPRO por unidade de ASE obteve-se a ordem decrescente $\text{Gt } (0,27 \text{ mg m}^{-2}) > \text{Fh } (0,065 \text{ mg m}^{-2})$, indicando que a Gt foi o óxido que expôs maior quantidade de grupos reativos por unidade de área superficial para a adsorção da CIPRO.

Figura 1. Massa total de ciprofloxacina adsorvida em ferrihidrita (Fh) e goethita (Gt).



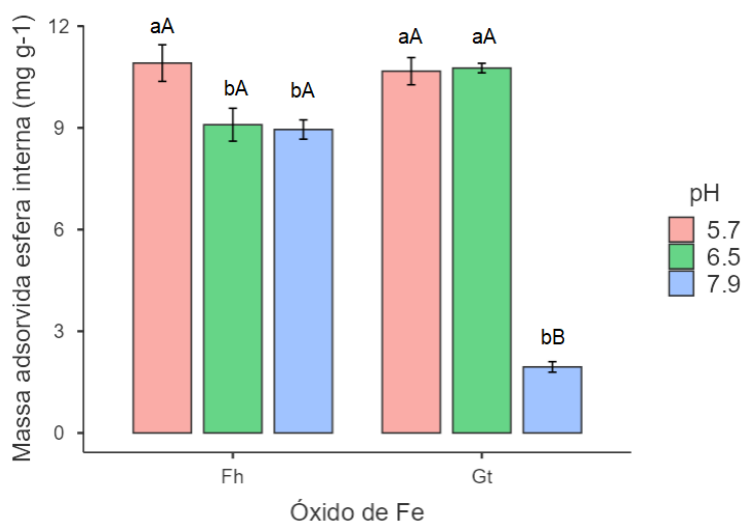
Legenda: médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes tratamentos no mesmo pH.

Os teores de CIPRO na fração trocável (esfera externa) também apresentaram variações em função do óxido de Fe e do pH, com taxas entre 35% (pH 5,7) e 60% (pH 7,9) para Fh e entre 2% (pH 5,7) e 31% (pH 7,9) para Gt. A fração trocável corresponde a CIPRO desorvida pela solução de NaOH, pH 12. Nessa condição ocorre a reversão total das cargas

positivas dos grupos ferrol reativos na superfície dos óxidos de Fe ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) em cargas negativas ($-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$) e consequente liberação da CIPRO trocável por repulsão de cargas, pois nesta condição também a molécula se encontra completamente na fração aniônica (JALIL et al., 2015).

Quanto a massa residual adsorvida por esfera interna, a Fh apresentou variação com o pH de saturação das amostras, na ordem decrescente: pH 5,7 > pH 6,5 \cong pH 7,9 (Figura 2). Verifica-se uma inversão dos teores máximos adsorvidos por esfera interna quando comparados com a massa total adsorvida, isto é, apesar da maior adsorção total da Fh acontecer para amostras saturadas em pH 6,5 a maior adsorção por esfera interna acontece em pH 4,7 indicando maior capacidade de adsorção específica em meio ácido. Para Gt não houve diferença significativa na massa adsorvida por esfera interna nos pH 5,7 e pH 6,5. Na comparação entre os óxidos de Fe, em meio ácido não há diferença significativa entre o potencial de adsorção por esfera interna entre Fh e Gt (Figura 2), apesar da maior adsorção total em Fh (Figura 1). Isto implica que, em situações de manejo com correção da acidez, solos com maior teor de Gt tendem a proporcionar menor disponibilização de CIPRO para a solução do solo, pois o mecanismo predominante para adsorção na Gt foi a formação de complexos de esfera interna (98%), que é mais estável, enquanto na Fh a taxa foi de 65% do total adsorvido.

Figura 2. Massa de ciprofloxacina adsorvida pelo mecanismo de esfera interna.



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 máxima adsorção total de CIPRO foi observada em pH próximo do neutro (6,5) para ambos os óxidos de Fe, Fh e Gt, sendo que a Fh apresentou as maiores taxas absolutas de adsorção em todos os pH. No entanto, considerando a adsorção por unidade de ASE a Gt expõem maior quantidade de grupos reativos para a adsorção da CIPRO. A adsorção pelo mecanismo de esfera interna foi mais expressiva em meio ácido (pH 5,7) sem diferenças significativas entre os minerais.

Referências Bibliográficas

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>.

JECHALKE, S.; HEUER, H.; SIEMENS, J.; AMELUNG, W.; SMALLA, K.. Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. **Trends In Microbiology**, [S.L.], v. 22, n. 9, p. 536-545, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tim.2014.05.005>.

RATH, S.; FOSTIER, A. H.; PEREIRA, L. A.; DIONISO, A. C.; FERREIRA, F. O.; DORETTO, K. M.; PERUCHI, L. M.; VIERA, A.; OLIVEIRA NETO, O. F.; BOSCO, S. M.. Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. **Chemosphere**, [S.L.], v. 214, p. 111-122, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>

RIAZ, L.; MAHMOOD, T.; KHALID, A.; RASHID, A.; SIDDIQUE, M. B. A.; KAMAL, A.; COYNE, M. S.. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: a review on their abundance, sorption and toxicity in soil. **Chemosphere**, [S.L.], v. 191, p. 704-720, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.092>.

URDIALES, C.; GACITUA, M.; VILLACURA, L.; PIZARRO, C.; ESCUDEY, M.; CANALES, C.; ANTILÉN, M.. Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 385, p. 121520, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121520>.

WU, J.; WANG, J.; LI, Z.; GUO, S.; LI, K.; XU, P.; OK, Y. S.; JONES, D. L.; ZOU, J.. Antibiotics and antibiotic resistance genes in agricultural soils: a systematic analysis. **Critical Reviews In Environmental Science And Technology**, [S.L.], v. 53, n. 7, p. 847-864, 4 jul. 2022. <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2022.2094693>.

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; óxido de Fe; adsorção.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2022 – 0257

Financiamento: FAPERGS