



Degradação do antibiótico tetraciclina em água e esgoto empregando fotólise direta

RESUMO

Amanda Reginatto De Pierri
amandareginatto@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - UTFPR, Medianeira,
Paraná, Brasil.

Ismael Laurindo Costa Junior
ismael@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - UTFPR, Medianeira,
Paraná, Brasil.

Sandro Luis Gauto Santa Cruz
gauto_santacruz@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - UTFPR, Medianeira,
Paraná, Brasil.

OBJETIVO: O descarte de fármacos no meio ambiente é preocupante, pois apresenta risco a saúde humana e dos ecossistemas. Os antibióticos residuais no meio ambiente propiciam o desenvolvimento da resistência antimicrobiana, caracterizada pela capacidade das bactérias serem tolerantes aos efeitos dos antibióticos. Esta pesquisa estudou a degradação do antibiótico tetraciclina mediante o emprego de uma fonte artificial de irradiação por fotólise direta. **MÉTODOS:** Soluções aquosas em água ultrapura e esgoto tratado foram fortificados com o analito. As variáveis pH e concentração inicial foram previamente otimizadas empregando delineamento 2^2 com pontos centrais, sendo as determinações analíticas realizadas por calibração externa em espectrofotômetro Uv-Vis. As taxas de reação e os tempos de meia-vida foram obtidos pelo ajuste dos dados experimentais à modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens considerando o melhor R^2 . **RESULTADOS:** A otimização indicou a concentração de 5 mg L^{-1} e o pH 10 como mais adequados, sendo estes utilizados em todas as etapas posteriores. Observou-se uma maior degradação da tetraciclina em matrizes ambientais complexas, como esgoto e águas superficiais. A fotodegradação apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira. Foi observada meia-vida de 53 min na fotólise artificial em água ($k_1 = 0,013 \text{ min}^{-1}$). Em esgoto, foi observada maior facilidade de para a fotólise, onde a meia-vida foi 24 min ($k_1 = 0,03 \text{ min}^{-1}$). **CONCLUSÕES:** A aplicação da fotólise direta para a degradação da tetraciclina em soluções aquosas contaminadas é um método promissor. Os tempos de meia vida e taxas de reação (k) apresentaram semelhanças com alguns estudos pioneiros, apesar da dificuldade de comparação quanto à variação das condições experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Fotólise artificial. Resistência bacteriana. Tetraciclina.

INTRODUÇÃO

A tetraciclina (TC), antibiótico comumente utilizado no tratamento de diversas enfermidades tanto humano quanto animais, vem sendo detectada em matrizes ambientais (OKA; ITO; MATSUMOTO, 2000; JIAO et al., 2008). Isto decorre da dispersão de produtos provenientes das atividades humanas e da agropecuária, como a suinocultura e a avicultura onde este composto é usado como complemento alimentar (BILA; DEZOTTI, 2003). Por conta da eliminação inadequada deste e outros fármacos no meio ambiente, estudos pioneiros têm apontado que as bactérias presentes no solo e água adquirem resistência a antimicrobianos por transferência horizontal de genes entre bactérias, por mutação entre genes comuns e por processo de seleção natural (SAHOO et al., 2010; NIELSEN; BOHN; TOWNSEND, 2013). Estudos de degradação dessas substâncias são muito importantes para avanços em pesquisas relacionadas ao meio ambiente. As técnicas avançadas destinadas a tratamentos específicos ou a contaminantes persistentes apresentam alto custo de implantação e operação. A seleção da fotólise como metodologia de tratamento é baseada na simplicidade do aparato necessário e na viabilidade financeira quando comparada com outros processos, mais eficientes, contudo mais onerosos. Com isso, esta proposta buscou estudar a degradação da tetraciclina mediante ao emprego do processo de fotólise artificial como tratamento complementar destinado à remoção do micropoluente tetraciclina em águas residuárias.

METODOLOGIA

A tetraciclina foi adquirida na forma de padrão analítico para cromatografia com pureza de 99,98% (Sigma Aldrich). Foi preparada uma solução de trabalho na concentração de 100 mg L^{-1} . Para ajuste do pH foram utilizadas soluções HCl (Vetec) e NaOH (Biotec) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e medidas em pHmêtro Hanna modelo pH 21. O comprimento de onda máxima de absorção da tetraciclina foi determinado através do Espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS de varredura (400 a 700 nm) com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45. A quantificação ocorreu por meio de curva de calibração ($0,5$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Para os experimentos de fotólise artificial foi utilizado um reator em escala laboratorial, em sistema batelada, constituído por um béquer e um agitador magnético. O reator foi posicionado no interior de uma caixa de madeira revestida por papel alumínio para aumentar a incidência da radiação UV na solução. A caixa foi equipada com uma fonte de radiação UV fixada na parte superior, composta por uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio sem o bulbo (250 W).

Foi aplicado um delineamento 2^2 com pontos centrais, utilizando o *software Statistica 8.0* e a função *desirability*. Utilizou-se como variáveis independentes os parâmetros de pH (4 (-1), 10 (0) e 10 (+1)) e concentração (5 (-1), 10 (0) e 15 (+1)). Realizou-se ANOVA de regressão ao nível de 95% de confiança, para ajustar os dados experimentais a um modelo empírico de remoção. Aplicando a condição otimizada foi realizado um ensaio em duplicatas com amostras de água e esgoto previamente filtradas, em béqueres de 100 mL. Os tempos utilizados para monitoramento da degradação foram: 0; 1; 3; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 40; 50; 60; 75; 90 e 120 min. Os dados experimentais foram

ajustados aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens usando software *OriginPro 8.0* para determinar o tempo de meia-vida e a taxa de reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

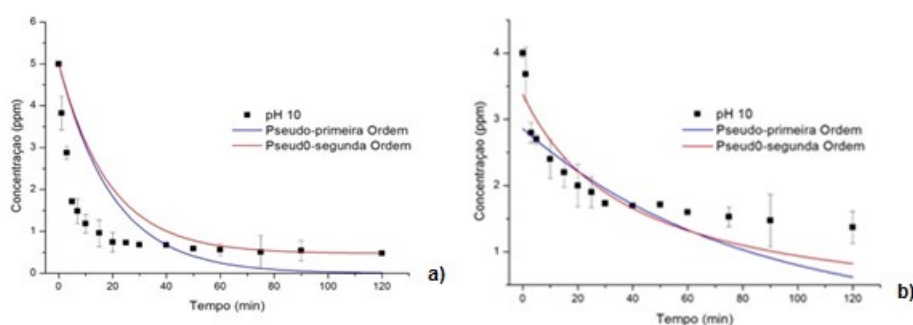
O espectro de absorção UV em solução aquosa de tetraciclina na concentração de 5 mg L^{-1} nos pHs 4, 7 e 10 apresentaram bandas nas faixas de 272 e 357 nm. Foram obtidos maiores coeficientes de absorvidade molar em pH 4 no comprimento de 272 nm ($\epsilon_{272} \approx 20798 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). No pH 10 verificou-se maior valor em 357 nm ($\epsilon_{357} \approx 20106 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Os valores observados indicam que os mecanismos de protonação e desprotonação introduzem pequenas variações nas bandas máximas de absorção e com isso o pH do meio pode contribuir para maior eficiência nos tratamentos por fotólise direta.

A investigação da melhor condição de fotodegradação empregando o delineamento 2^2 com pontos centrais, usando como resposta a percentagem remoção e a função *desirability* apontou concentrações de 5 mg L^{-1} e pH 10.

No estudo cinético, os resultados indicaram que em água houve redução de cerca de 91,52% da concentração inicial de TC. Niu et al. (2013) estudaram a fotodegradação de tetraciclina em solução aquosa ($5\text{-}50 \text{ mg L}^{-1}$) empregando três métodos diferentes: fotodegradação direta, fotocatalise com TiO_2 e fotocatalise com $\text{Sr-Bi}_2\text{O}_3$. Utilizaram como fonte de radiação uma lâmpada de xenônio para simular a radiação solar. Os autores determinaram que a fotocatalise com $\text{Sr-Bi}_2\text{O}_3$ eliminou 91,2% da concentração inicial, a fotocatalise com TiO_2 80% e fotólise direta 70%, após 120 minutos de exposição. O percentual observado no processo direto estudado foi semelhante ao reportado pelos autores.

O ajuste dos dados experimentais em água e esgoto aos modelos cinéticos estudados são apresentados na Figura 1. As constantes cinéticas (k), o coeficiente de correlação (R^2) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) são indicados na Tabela 1. Analisando os coeficientes R^2 , o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de pseudo-primeira ordem.

Figura 1 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem para a TC. Irradiação artificial em água a) e esgoto b)



Fonte: Autoria Própria

Foram observados tempos de meia-vida de 53 min na fotólise artificial em água ($k_1 = 0,013 \text{ min}^{-1}$). Já em esgoto, os valores para o tempo de meia-vida foram 24 min ($k_1 = 0,03 \text{ min}^{-1}$). Beliakova *et al.* (2003) avaliaram a fotodegradação da tetraciclina em soluções tampões com e sem a presença de íons magnésio usando fonte de irradiação com emissão em 365 nm. A cinética observada foi de pseudo-primeira ordem e as constantes cinéticas variaram de $0,005 \text{ min}^{-1}$ a $0,002$

min^{-1} , sendo estas da mesma ordem de grandeza que as obtidas em nosso estudo. Outro estudo de degradação da tetraciclina em solução aquosa empregando lâmpada de vapor de mercúrio de 500W realizado por Jiao et al. (2008) também reportou cinética de primeira ordem. Foi verificado que a taxa de fotólise (k_1) de $0,0045 \text{ min}^{-1}$ era dependente da concentração inicial. Além disso, os autores também concluíram que a fotodegradação da tetraciclina foi altamente dependente do pH e fortemente aumentada em valores mais altos de pH elevado. Estes dados são condizentes com o pH e os valores de k_1 observados em nossa pesquisa.

Tabela 1 – Dados cinéticos para a fotólise da TC com concentração inicial de 5 mg L^{-1}

Matriz	Modelos					
	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2	$K_2 (\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$t_{1/2} (\text{min})$	R^2
Água	0,013	53	0,72	0,008	31	0,53
Esgoto	0,03	24	0,84	0,007	24	0,80

Fonte: Autoria Própria

Possivelmente a carga de componentes presentes no esgoto, devido à complexidade de suas substâncias, contribui para que ocorram mecanismos diferenciados de remoção, acarretando uma maior geração de espécies reativas capazes de atacar os analitos. A matéria orgânica dissolvida presente nesta matriz pode produzir fotooxidantes, como: radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), superóxido (O_2^-), peroxila ($\text{ROO}\bullet$), dentre outros (BUSCHMANN *et al.*, 2005).

Embora a literatura atual não apresente valores para as constantes cinéticas e meia vida, em condições idênticas às testadas no estudo, foram observadas algumas semelhanças em termos de ordem de grandeza para a maioria dos analitos estudados. O efeito de componentes da matriz aquosa sobre o aumento da taxa de reação também foi reportado, confirmando que a composição das águas naturais e esgotos têm efeito sobre a fotodecomposição do micropoluentes investigado.

CONCLUSÃO

Este estudo mostra a possibilidade de aplicação da fotólise direta para a degradação da tetraciclina em soluções aquosas contaminadas, no domínio das condições experimentais testadas. Foi observada maior degradação em matrizes complexas como esgoto e águas superficiais, indicando que a persistência depende também de espécies dissolvidas capazes de fazerem parte dos mecanismos de degradação. A cinética de degradação observada foi condizente com o modelo de pseudo-primeira ordem e a determinação dos tempos de meia vida apresentou semelhanças com alguns estudos pioneiros já realizados, apesar da dificuldade de comparação quanto à variação das condições experimentais.

Degradation of antibiotic tetracycline in water and sewage using direct photolysis

ABSTRACT

OBJECTIVE: The disposal of drugs in the environment is a concern, since it poses risks to human health and ecosystems. Residual antibiotics in the environment promote the development of antimicrobial resistance, characterized by the ability of bacteria to be tolerant to the effects of antibiotics. This study studied the degradation of the antibiotic tetracycline by the use of an artificial source of irradiation by direct photolysis. **METHODS:** Aqueous solutions in ultrapure water and treated sewage were fortified with the analyte. The variables pH and initial concentration were previously optimized using a 2^2 design with central points, and the analytical determinations were performed by external calibration in Uv-Vis spectrophotometer. The reaction rates and the half-life times were obtained by adjusting the experimental data to kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order considering the best R^2 . **RESULTS:** Optimization indicated the concentration of 5 mg L⁻¹ and pH 10 as more adequate, and these were used in all subsequent stages. Further degradation of tetracycline was observed in complex environmental matrices such as sewage and surface water. The photodegradation presented better fit to the pseudo-first model. Half-life of 53 min was observed in artificial photolysis in water ($k_1 = 0.013 \text{ min}^{-1}$). In sewage, greater ease of photolysis was observed, where the half-life was 24 min ($k_1 = 0.03 \text{ min}^{-1}$). **CONCLUSIONS:** The application of direct photolysis to the degradation of tetracycline in contaminated aqueous solutions is a promising method. The half-life times and reaction rates (k) presented similarities with some pioneer studies, despite the difficulty of comparing the variation of the experimental conditions.

KEYWORDS: Artificial photolysis. Bacterial resistance. Tetracycline.

REFERÊNCIAS

- BELIAKOVA, M. M.; BESSONOV, S. I.; SERGEYEV, B. M.; SMIRNOVA, I. G.; DOBROV, E. N.; KOPYLOV, A. M. Rate of tetracycline photolysis during irradiation at 365 nm. **Biochemistry (Mosc)**, v. 68, n. 2, p. 182-7, 2003.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.
- BUSCHMANN, J.; CANONICA, S.; LINDAUER, U.; HUG, S. J.; SIGG, L. Photoirradiation of Dissolved Humic Acid Induces Arsenic(III) Oxidation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 24, p. 9541-9546, 2005.
- JIAO, S.; ZHENG, S.; YIN, D.; WANG, L.; CHEN, L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. **Chemosphere**, v. 73, n. 3, p. 377-82, 2008.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment—review—part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.
- NIU, J.; DING, S.; ZHANG, L.; ZHAO, J.; FENG, C. Visible-light-mediated Sr-Bi₂O₃ photocatalysis of tetracycline: Kinetics, mechanisms and toxicity assessment. **Chemosphere**, v. 93, p. 1-8, 2013.
- OKA, H.; ITO, Y.; MATSUMOTO, H. Chromatographic analysis of tetracycline antibiotics in foods. **Journal of Chromatography A**, v. 882, n. 1, p. 109-133, 2000.
- NIELSEN K.M., BOHN T., TOWNSEND J.P. Detecting rare gene transfer events in bacterial populations. **Frontiers in Microbiology**, v. 4 n.415. p.1-12, 2013.
- SAHOO, K. C.; TAMHANKAR, A. J.; JOHANSSON, E.; LUNDBORG, C. S. Antibiotic use, resistance development and environmental factors: a qualitative study among healthcare professionals in Orissa, India. **BMC Public Health**, v. 10, n. 1, 2010
- WRIGTH, H. B.; CAIRNS, W. L. Desinfección de agua por medio de luz ultravioleta. In: **Simposio Regional Sobre Calidad Del Agua: Desinfección Efectiva**, 1998, Lima, Peru.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

PIERRI, A. R.; COSTA JÚNIOR, I. L.; CRUZ, S. L. G. S. Degradação do antibiótico tetraciclina em água e esgoto empregando fotólise direta. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Amanda Reginatto De Pierri

Avenida Brasil, Medianeira - PR

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

