

Biossorção do antibiótico ciprofloxacina empregando biomassa de macrófita aquática

Biosorption of ciprofloxacin antibiotic using aquatic macrophyte biomass

RESUMO

Este trabalho aborda o tema dos poluentes emergentes, particularmente o grupo dos fármacos, que são apontados como um problema ambiental de grande relevância devido a sua baixa biodegradabilidade e efeitos adversos. O objetivo deste trabalho foi estudar uma das formas de remoção do antibiótico ciprofloxacina (CIP) em meio aquoso sintético. Para tal, avaliou-se a cinética de biossorção sob diferentes condições de pH e a temperatura. Fez-se uso de biossorvente preparado utilizando biomassa da macrófita *Pistia stratiotes*. Os dados foram avaliados pelo ajuste a modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens e as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os resultados foram satisfatórios, e a melhor condição de pré-tratamento foi em meio aquoso alcalino. Verificou-se que a biossorção do CIP segue o comportamento descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem e isoterma de Langmuir, os quais pressupõem um processo por quimissorção. Observou-se melhores resultados de adsorção pela biomassa quando as temperaturas estavam mais elevadas.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção. Macrófita aquática. Poluentes emergentes.

ABSTRACT

This paper addresses the issue of emerging pollutants, particularly the group of drugs, which are identified as a major environmental problem due to their low biodegradability and adverse effects. The objective of this work was to study one of the ways to remove ciprofloxacin antibiotic (CIP) in synthetic aqueous medium. For this, biosorption kinetics was evaluated under different pH conditions and temperature. Biosorbent prepared using *Pistia stratiotes* macrophyte biomass was used. Data were evaluated by fitting to pseudo-first and pseudo-second order kinetic models and the Langmuir and Freundlich isotherms. The results were satisfactory, and the best pretreatment condition was in alkaline aqueous medium. IPC biosorption was found to follow the behavior described by Langmuir's pseudo-second order and isotherm model, which presuppose a chemical adsorption process. Better biomass adsorption results were observed when temperatures were higher.

KEYWORDS: Biosorption. Macrophyte. Emerging pollutants.

Poliana Paula Quitaiski
polyquitaiski@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ismael Laurindo Costa Junior
isma_ir@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Suelen Specht Calegari Milioli
suelencalegari@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Kevin Augusto Ferreira
kevin.af.sh@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Cesar Augusto Kappes
cesarkappes00@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Os poluentes emergentes são substâncias com potencial toxicidade, caracterizadas por terem seus efeitos ou a presença no meio ambiente ainda pouco conhecidos (MELO et al., 2009). Este grupo de contaminantes incluem fármacos, e embora a quantidade destas substâncias no ambiente aquático ser mínima, a entrada contínua representa a longo prazo um risco para os organismos aquáticos e terrestres pela sua persistência (KLAVARIOTI et al., 2009). Os antibióticos, constituem 15% das classes farmacêuticas encontradas no meio, e vem recebendo atenção devido sua baixa biodegradabilidade e capacidade de produzir bactérias resistentes (SANTOS et al., 2010). O antibiótico ciprofloxacina (CIP), possui atividade antimicrobiana, é altamente eficaz contra a maioria das bactérias gram-negativas, porém, com atividade limitada para as gram-positivas (YUAN et al., 2011). A porcentagem de excreção deste fármaco por parte do ser humano, é maior que 70% (PAL et al., 2010). A biossorção, caracteriza-se por empregar como adsorvente materiais de origem natural (biossorvente) sendo uma maneira eficaz e alternativa para remoção de microcontaminantes pelo seu custo/benefício (CALFA; TOREM, 2007). Algumas espécies de macrófitas aquáticas flutuantes ocorrem com frequência em ambientes eutrofizados, podendo apresentar volumes elevados de biomassa e cobrir grandes áreas (CANCIAN, 2007). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a remoção do antibiótico ciprofloxacina (CIP) em meio aquoso por meio da avaliação da cinética de biossorção sob diferentes pHs e temperaturas, empregando biossorvente preparado a partir de biomassa da macrófita aquática *Pistia stratiotes*.

MATERIAL E MÉTODOS

As macrófitas aquáticas da espécie *Pistia stratiotes* foram coletadas no Reservatório de Itaipu, em São Miguel do Iguçu, Paraná. Foram lavadas com água em abundância, e as folhas secas em estufa com recirculação a 80°C durante 48h, e em seguida, trituradas em moinho de facas e passadas em peneira de 840µm. Para o tratamento da biomassa, foi realizada a lavagem de 1,0 kg de biomassa moída com água destilada por imersão durante 24 h. A massa foi dividida em quatro porções iguais, sendo uma das porções reservada como branco e as demais submetidas à imersão em KOH 1,0 mol L⁻¹ e H₃PO₄ 1,0 mol L⁻¹ por 24h. Em seguida, lavadas com água destilada, secas em estufa e acondicionadas.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. O CIP foi adquirido na forma de padrão analítico para cromatografia com pureza de 99,98%. Preparou-se uma solução estoque na concentração de 1000 mg L⁻¹, e a partir desta, as concentrações de trabalho. No ajuste do pH foram utilizadas soluções de HCl e NaOH 0,01 mol L⁻¹ medidas em pHmetro Hanna, modelo pH 21. Determinou-se o comprimento de onda máxima de absorção do CIP por espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda45, com varredura ao longo da faixa espectral do visível (400 a 700 nm). A quantificação ocorreu por meio de curva de calibração pela leitura da absorbância de soluções com concentrações conhecidas (5 a 25 mg L⁻¹).

Amostras de 0,25 g do biossorvente foram levadas a erlemeyers com 50 mL de solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ e pH ajustado previamente a diferentes valores (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12). Os frascos vedados com filme plástico foram mantidos

sob agitação constante (300 rpm) em shaker a temperatura ambiente (25°C). O pH foi medido e monitorado em intervalos de 1 h até obtenção de valores constantes. A agitação foi mantida por 24 h para garantir o equilíbrio das soluções. Os valores de pH finais foram plotados em função dos de pH inicial, a intersecção da curva com a reta indica o ponto de carga zero (PCZ).

Empregou-se o planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 repetições no ponto central (Tabela 1) para verificar a influência dos fatores pH e massa de biossorvente. Com o software *Statistica* 10.0 foi realizado o ajuste dos dados experimentais ao modelo linear, e obtenção de curvas de níveis e otimização. Os ensaios foram realizados em batelada sob agitação de 300 rpm durante 20 h, com um volume de 50 mL da solução do analito a 25 mg L^{-1} , pH e massa definida para cada ensaio de acordo com o delineamento. A variável resposta (dependente) foi o percentual de remoção de CIP e seu ajuste ao modelo mediante a ANOVA de regressão (95% de confiança). A faixa de pH foi definida com base nos resultados obtidos para o PCZ.

Tabela 1 – Fatores experimentais e variáveis codificadas do planejamento inicial 2^2 para biossorção da CIP.

| Tratamento | Fatores Experimentais | CIP | | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|------|------|
| | | Variáveis codificadas | | |
| | | -1 | 0 | +1 |
| Branco | pH | 3,5 | 6,5 | 9,5 |
| | Massa (g) | 0,02 | 0,06 | 0,10 |
| H ₃ PO ₄ | pH | 1,5 | 3,0 | 4,5 |
| | Massa (g) | 0,02 | 0,06 | 0,10 |
| KOH | pH | 7,0 | 9,0 | 11,0 |
| | Massa (g) | 0,02 | 0,06 | 0,10 |

Fonte: Autoria própria (2019).

Afim de otimizar as condições obtidas com a modelagem inicial efetuada pelo planejamento fatorial (2^2) utilizou-se um DCCR 2^2 com 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios (Tabela 2).

Tabela 2 – Fatores experimentais e variáveis codificadas do DCCR para biossorção da CIP.

| Tratamento | Fatores Experimentais | CIP | | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|------|------|------|-----------|
| | | Variáveis codificadas | | | | |
| | | $-\alpha$ | -1 | 0 | +1 | $+\alpha$ |
| Branco | pH | 7,2 | 3,5 | 6,5 | 9,5 | 12,8 |
| | Massa (g) | 0,003 | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,08 |
| ZnCl ₂ | pH | 7,2 | 3,5 | 6,5 | 9,5 | 12,8 |
| | Massa (g) | 0,003 | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,08 |
| H ₃ PO ₄ | pH | 7,2 | 1,5 | 3,0 | 4,5 | 12,8 |
| | Massa (g) | 0,003 | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,08 |
| KOH | pH | 7,2 | 7,0 | 9,0 | 11,0 | 12,8 |
| | Massa (g) | 0,003 | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,08 |

$\alpha = (2^N)^{1/4}$; N = número de variáveis independentes

Fonte: Autoria própria (2019).

Os ensaios de biossorção foram realizados em erlenmeyer contendo 500 mL da solução do analito e 0,5 g do biossorvente, acoplados em shaker sob agitação controlada. Foram consideradas duplicatas experimentais de cada tratamento. Atingidos os tempos estabelecidos, alíquotas da solução tratada foram colhidas e o sorvente separado por filtração em filtro de seringa $0,22 \mu\text{m}$. Os dados foram

ajustados a modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordens, nas temperaturas de 25 e 35°C. Foram utilizados erlenmeyer, com 50 mL de solução de trabalho à 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 mg L⁻¹ para o CIP, e os dados foram ajustados as isotermas de Langmuir e Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O CIP possui banda máxima de absorção em 278 nm (ultravioleta médio) em 20 mg L⁻¹ e pH 10,5. A curva de calibração utilizada na quantificação dos dados do estudo para o CIP em pH 10,5 teve um R² igual a 0,9952. Os valores de PCZ encontrados para a biomassa sem tratamento foi de 6,5, e para os tratamentos com H₃PO₄ e KOH, são observados os valores de pH 2,5 e 9,0, respectivamente. Estes valores foram usados para definição dos níveis aplicados nos delineamentos experimentais.

A avaliação inicial dos fatores e níveis investigados pelo planejamento fatorial 2² com base na percentagem de remoção do CIP por bioadsorção foi de 18,53% (pH 10,5 e 0,1 g) para o tratamento em branco, 14,78% (pH 9,5 e 0,02 g) para H₃PO₄ e 59,11% (pH 9,5 e 0,02g) para o KOH. Pela superfície de resposta observou-se que a condição ideal não foi alcançada, assim, para todos os tratamentos foram indicadas necessidades de aumento do pH e redução das massas. Assim, o planejamento inicial (Tabela 1) foi deslocado e complementado com os pontos axiais (Tabela 2), visando a otimização das condições. Na avaliação com DCCR para a percentagem de remoção do CIP por bioadsorção, obteve-se 66,08% (pH 12 e 0,07 g) para o tratamento em branco, 74,91% (pH 12 e 0,07 g) para H₃PO₄ e 79,63% (pH 10 e 0,04g) para o KOH. As superfícies de respostas obtidas pelo DCCR são apresentadas na Figura 1.

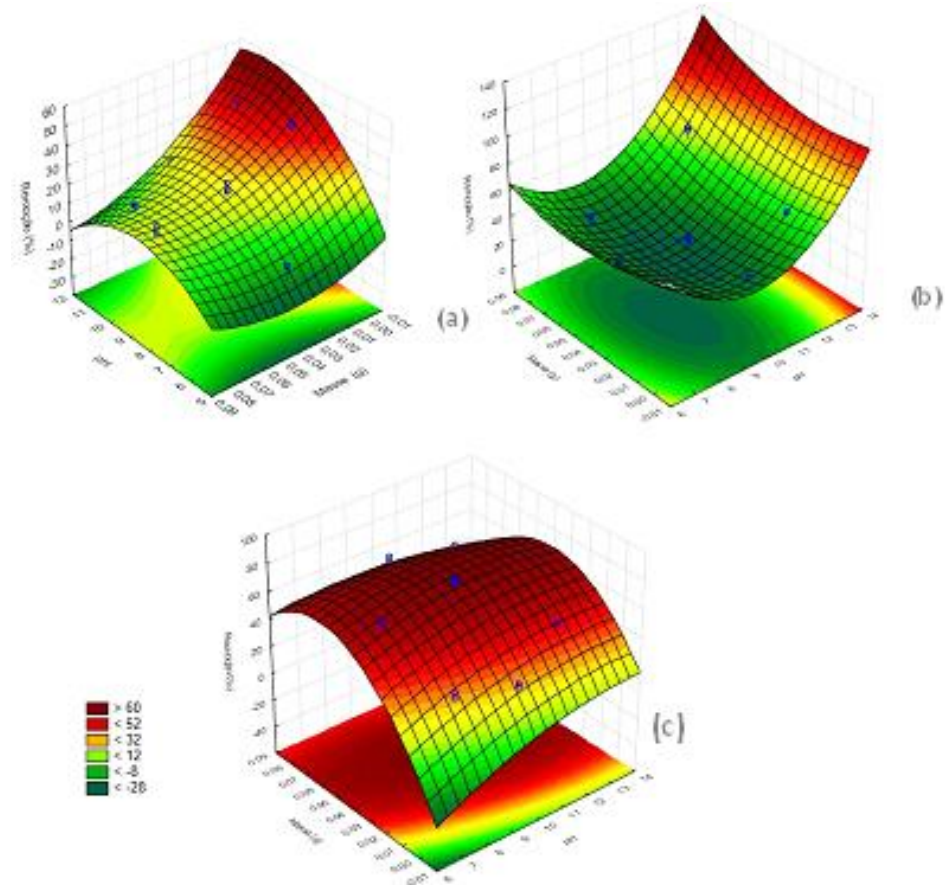
Pela regressão ao modelo quadrático, os modelos foram considerados válidos para o norteamto das variáveis visando a obtenção de uma condição estatisticamente efetiva na remoção do CIP. Pelo DCCR obteve-se as melhores condições de remoção, e por conseguinte, maior eficiência. Na superfície de resposta, observa-se que o pH não afeta significativamente na remoção, desde que seja alcalino. Os pontos ótimos foram obtidos em pH 8,7, 9,0 e 10,5 e biomassa 0,041g, 0,034 g, 0,045g para o tratamento em branco, com H₃PO₄ e com KOH, respectivamente. Devido ao ajuste satisfatório pela superfície de resposta do tratamento com KOH, esta foi a condição utilizada nos estudos posteriores.

Por meio dos dados cinéticos, observou-se que no processo com biomassa sem tratamento e com H₃PO₄, o equilíbrio foi observado após 12h com estabilidade em 20h, e remoção de 26% e 5,9%, respectivamente. Houve maior eficiência da remoção para o tratamento com o KOH, onde o equilíbrio começa a ser estabelecido por volta de 12 h, porém a remoção é mais expressiva, igual a 65%. A cinética de adsorção do fármaco em meio básico teve a maior eficiência alcançada de acordo com o aumento do tempo de contato com o bioadsorvente, enquanto o tratamento da biomassa com o ácido, a taxa de remoção apresenta decréscimo após 24h, indicando ineficiência na remoção a partir deste intervalo.

O modelo de pseudo-primeira ordem apresenta melhor ajuste na cinética de bioadsorção, pois seus valores de R², para todos os tratamentos, são superiores aos de pseudo-segunda ordem. Os valores de q_e calculado apresentam variação considerável entre o tratamento com H₃PO₄ e KOH, onde os resultados obtidos

para o tratamento com a base, $q_e = 13 \text{ mg g}^{-1}$, são superiores aos dos demais tratamentos, ajustado ao modelo de pseudo-segunda ordem (quimissorção), com R^2 de 0,99.

Figura 1 – Superfície de respostas para os efeitos das variáveis pH e massa para a) biomassa sem tratamento, b) tratada com H_3PO_4 e c) com KOH , para o modelo quadrático do DCCR 2^2 sobre a remoção do CIP.



A variação das temperaturas não interfere efetivamente no processo do tratamento em branco, enquanto para o com H_3PO_4 o aumento da temperatura minimiza a adsorção. Em elevadas concentrações, há maior taxa de remoção. Verifica-se maior eficiência na remoção do CIP em KOH , a 35°C , em concentrações iniciais (10 a 15 mg L^{-1}), com valores maiores ou iguais a 60%.

Para a definição do modelo mais adequado para o processo de adsorção do CIP, realizou-se uma análise dos dados de adsorção no equilíbrio nas temperaturas de 25 e 35°C , ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Analisando os valores obtidos para R^2 , o modelo da isoterma de Langmuir é a que melhor descreve o processo de adsorção para ambas as temperaturas. Por meio dos parâmetros do modelo de Langmuir, observa-se um aumento do valor de K_L considerável quando eleva-se a temperatura para o tratamento com KOH , desse modo o aumento da temperatura influencia na reação, sendo um processo endotérmico. A quantidade máxima de CIP adsorvido por biomassa de macrófita, q_{max} , ocorreu em 25°C , mediante tratamento da biomassa com KOH . Em relação ao modelo de Freundlich, todos os valores obtidos para o parâmetro n , foram

significativamente maiores do que 1, o que demonstra que o processo é favorável à interação do adsorvente pelo adsorvato.

CONCLUSÃO

O processo de bioadsorção do antibiótico CIP empregando macrófita aquática como bioadsorvente indicou melhor condição experimental em meio alcalino, com rendimento ótimo para tratamento da biomassa com KOH, em pH 10,5 e 0,05 g de biomassa. O efeito do tempo de contato para atingir o equilíbrio entre as fases foi de 12 a 20 horas, com capacidade de adsorção $12,8 \text{ mg g}^{-1}$ e eficiência de 65 %. A adsorção do CIP pela biomassa segue o modelo de pseudo-segunda ordem, pressupondo um processo por quimissorção. A capacidade de adsorção do CIP pela biomassa aumenta quando há elevação da temperatura. O modelo da isoterma de Langmuir é a que melhor descreve o processo de adsorção. A quantidade máxima adsorvida, (33 mg g^{-1}), ocorreu em 25°C , mediante tratamento com KOH. Em linhas gerais, a utilização de biomassa de macrófita aquática no processo de adsorção de CIP mostrou-se atrativa conforme os resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira, e a Fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- CALFA, B. A.; TOREM, M. L. Uso de biomassas em processo combinado bioadsorção/flotação para remoção de metais pesados. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica 01 de agosto de 2004 a 31 de julho de 2007 – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.
- CANCIAN, L. F. Crescimento das macrófitas aquáticas flutuantes Pistia stratiotes e Salvinia molesta em diferentes condições de temperatura e fotoperíodo. 2007. Dissertação (Mestrado em Aquicultura) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2007.
- KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, n. 35, p. 402-417, 2009.
- MELO, S. A. S. et al. Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes. **Química Nova**, Araraquara -SP, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.
- PAL, A. et al. Impacts of emerging organic contaminants freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 6062-6069, 2010.
- SANTOS, L. H. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **J Hazard Mater**, v.175, n.1-3, p.45-95. 15 Mar. 2010.
- YUAN, F. et al. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. **J Hazard Mater**, v. 185, n. 2–3, p. 1256-1263, 2011.