

Estudo da sorção do microcontaminante ciprofloxacino em cama de aviário

Study of the ciprofloxacin micro contaminant sorption in poultry litter

RESUMO

Os microcontaminantes, como antibióticos, têm sido estudados a fim de avaliar as possíveis interações com determinadas matrizes ambientais, devido ao aumento da resistência microbiana a esses compostos, o que impacta diretamente a saúde humana. Este trabalho propõe-se avaliar a sorção do ciprofloxacino em cama de aviário, avaliando a cinética sob diferentes pHs e, realizando o estudo de isoterma na condição de equilíbrio para a interpretação dos mecanismos de sorção envolvidos. Utilizando-se do método de bateladas, em que alíquotas da matriz foram expostas ao fármaco de interesse em solução, sob agitação, pelo período de 24 horas, e com base na redução da concentração na fase líquida foi possível avaliar a afinidade do analito pela fase sólida. Verificou-se que o equilíbrio de sorção é atingido após 12 horas para o pH 6, sendo que o modelo de pseudo-primeira ordem, apresenta melhor ajuste para os dados experimentais da cinética de sorção, e estudo das isotermas de sorção, a isoterma de Langmuir possui um melhor ajuste no pH 6. O estudo mostrou-se promissor, demandando de uma avaliação termodinâmica, bem como do estudo de dessorção, para melhor avaliação do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Antibióticos. Cinética. Isotermas.

ABSTRACT

Microcontaminants, such as antibiotics, have been studied in order to evaluate possible interactions with certain environmental matrices, due to increased microbial resistance to these compounds, which directly impacts human health. This work aims to evaluate the sorption of ciprofloxacin in poultry litter, evaluating the kinetics under different pHs and, performing the study of isotherms in the equilibrium condition for the interpretation of the sorption mechanisms involved. Using the batch method, in which matrix aliquots were exposed to the drugs of interest in solution, under agitation, for a period of 24 hours, and based on the reduction of the concentration in the liquid phase it was possible to evaluate the affinity of the analyte by the solid phase. It was verified that the sorption equilibrium is reached after 12 hours for the pH 6, and the pseudo-first order model presents better fit for the experimental data of sorption kinetics, and study of isotherms, Langmuir isotherm has a better fit at pH 6. The study was promising, requiring a thermodynamic evaluation, as well as the study of desorption, for a better evaluation of the process.

KEYWORDS: Antibiotics. Kinetics. Isotherms.

Leticia Maria Effting

leticiameffting@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.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

Na medicina veterinária, fármacos como os antibióticos são utilizados com a finalidade de melhorar o desempenho e a saúde dos animais destinados ao consumo humano, tanto para o tratamento de doenças infecciosas, quanto na forma de suplementos alimentares, agindo como promotores de crescimento. O ciprofloxacino (CIP), é um antibiótico da classe das fluoroquinolonas amplamente empregado na medicina humana e veterinária (TURIEL et al., 2006).

Antibióticos como o ciprofloxacino são administrados na produção de frangos de corte, sendo frequente que durante o ciclo de produção das aves estas sejam submetidas a diversas aplicações de fármacos (FIGUEIREDO, 2015) e, desta forma, é comum a eliminação de parte desses compostos na forma de metabólitos ou estruturas inalteradas pelas excretas das aves (USLU et al., 2008), constituindo parte da cama de aviário, que frequentemente é utilizada como fertilizante para solos cultiváveis. Esse substrato não possui monitoramento ou normatização sobre a quantidade dos resíduos de medicamentos veterinários, o que dificulta uma avaliação de risco adequada da contaminação ambiental decorrente dessas substâncias.

O interesse crescente pelas formas de introdução de fármacos no meio ambiente, principalmente antibióticos, ocorre pois são substâncias consideradas poluentes emergentes, que podem apresentar atividade biológica em concentrações muito baixas, na faixa de nanogramas por litro (ng L^{-1}) a microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$), o que confere uma grande relevância ambiental, pois podem gerar efeitos tóxicos no ecossistema (MELO et al., 2009).

Os estudos de sorção dos fármacos são úteis para estimar a mobilidade e a distribuição desses compostos no meio ambiente, a disponibilidade para degradação, transformação, absorção por organismos, lixiviação e volatilidade dos mesmos. Tal informação é relevante, pois permite verificar a mobilidade do composto e prever se o mesmo pode ser lixiviado ou carregado para as águas superficiais e subterrâneas, o que pode causar impactos ambientais. Os estudos de desorção são realizados com o objetivo de investigar se a retenção do contaminante ocorre de forma reversível ou não (PEREIRA, 2014).

Desta forma, este trabalho propõe-se avaliar a sorção do microcontaminante ciprofloxacino em cama de aviário, avaliando a cinética sob diferentes pHs e, realizando o estudo de isotermas na condição de equilíbrio para a interpretação dos mecanismos de sorção envolvidos.

METODOLOGIA

Para a realização dos ensaios foram empregadas alíquotas de cama coletadas em aviários da região oeste paranaense. No laboratório, as amostras foram secas em estufa à 80°C por 24h e peneiradas em malha de $53\ \mu\text{m}$, para melhor homogeneidade. Posteriormente, estocadas em frascos fechados e mantidos sob refrigeração em congelador. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: Ácido clorídrico P.A (NEON®) e Hidróxido de sódio (NEON®), Cloreto de cálcio P.A (Didática®). O padrão de CIP (Sigma-Aldrich), adquirido foi de grau HPLC com pureza de 98,0 %. Foram preparados 100 mL de uma solução estoque de 1000 mg/L de CIP. Esta foi usada para todas as aplicações necessárias nos ensaios.

Para a quantificação do analito nos ensaios foi realizada a medida de absorvância através do espectrofotômetro Uv-Vis, de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45, em $\lambda = 278 \text{ nm}$.

Para os estudos de sorção aplicou-se o método em bateladas. Alíquotas da matriz foram expostas ao fármaco de interesse em solução, sob agitação, pelo período de 24h. Com base na redução da concentração na fase líquida foi possível avaliar a afinidade do analito pela fase sólida.

Os experimentos foram realizados em batelada utilizando incubadora com agitação orbital. Triplicatas contendo 0,125 gramas de cama, acrescidos de 25 mL da solução aquosa CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e contendo ciprofloxacino foram inseridos em tubos falcon e agitados a 250 rpm na temperatura de 25°C . O pH foi ajustado conforme pH_{PCZ} , sendo testadas as faixas de 6, 7 e 8. Durante os experimentos, foi utilizado 0,01 mol de CaCl_2 como eletrólito de fundo da solução do solo, para minimizar a mudança na força iônica e contribuir para a separação de soluções sólidas e aquosas após equilíbrio.

O estudo do tempo de equilíbrio ocorreu em ensaios cinéticos considerando a concentração inicial de 5 mg L^{-1} . A condução do teste foi realizada em erlenmayer de 1000 mL contendo 500 mL da solução de CaCl_2 em pH 6, 7 e 8, e 2,5 g da cama de aviário. A concentração do fármaco em solução foi medida nos tempos de 0; 0,5; 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20 e 24 h. Uma vez atingidos os tempos estabelecidos, alíquotas da solução foram colhidas e o sorvente separado por filtração em filtro de seringa $0,22 \mu\text{m}$. A quantidade dos analitos sorvida na cama ($q(t)$), expressa em $\mu\text{g g}^{-1}$, em um instante de tempo t , foi calculada pela Equação 1.

$$q(t) = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad \text{Eq.(1)}$$

Em que V é o volume da solução em mL, C_0 é a concentração inicial da solução $\mu\text{g mL}^{-1}$, $C(t)$ é a concentração da solução em um instante de tempo t em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e m é a massa em grama de cama. O tempo e a concentração do fármaco no equilíbrio (q_e) foram determinados por inspeção do gráfico tempo *versus* $q(t)$, considerando o instante em que a remoção apresentou comportamento constante.

Os dados cinéticos de equilíbrio foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren, (1989), representado pela Equação 2 e de pseudo-segunda ordem proposto por Ho e McKay, (1999), descrito na Equação 3.

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.(2)}$$

$$q(t) = \frac{(q_e)^2 k_2 t}{(q_e k_2 t) + 1} \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde q_e e $q(t)$ são as capacidades de adsorção de equilíbrio e no tempo, respectivamente, em $\mu\text{g g}^{-1}$; t é o tempo em h; k_1 (h^{-1}) e k_2 ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) são as constantes correspondentes aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram obtidos a partir de regressão não linear. A avaliação dos mesmos ocorreu por meio inspeção dos valores de R^2 .

No ensaio de sorção foram preparadas bateladas em duplicatas com doze concentrações na faixa de 0 a 20 mg L^{-1} . Após o equilíbrio de 24 horas foram feitas as medidas de concentração na fase aquosa. Para descrever o equilíbrio de sorção

os dados experimentais foram ajustados à modelos de isotermas de sorção. Estes modelos indicam a forma como a matriz em estudo efetivamente sorve os analitos da solução. Eles expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa sólida e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (NAM et al., 2014). O modelo de sorção mais simples é o da isoterma linear, descrito na Equação 4. Ela indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração na solução, não havendo um máximo

$$q_e = k_s C_e \quad \text{Eq.(4)}$$

Onde q_e está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em $\mu\text{g g}^{-1}$, C_e concentração na solução em $\mu\text{g L}^{-1}$ e k_s o coeficiente de partição em mL g^{-1} .

Estudos de sorção nos solos e sedimentos utilizam comumente a isoterma de Freundlich para descrever o processo, representado na Equação 5.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq.(5)}$$

A constante k_F é indicativa da extensão da adsorção e a constante n do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. Quando n se iguala a 1, a isoterma de Freundlich assume a forma linear.

O modelo de Langmuir assume uma energia de adsorção uniforme na superfície, sem interação entre as moléculas adsorvidas, além de ser constante em todos os sítios e ocorrer em monocamada. O modelo tem como base que a adsorção ocorre em lugares específicos da superfície do adsorvente, pois cada molécula ocupa um centro ativo impedindo a adsorção de outra molécula neste centro, e sem que existam interações entre as moléculas adsorvidas em locais adjacentes, a energia de adsorção é igual para todos os centros de adsorção (SILVA, 2017). A equação geral do modelo é apresentada pela Equação 6.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.(6)}$$

Em que: q_{eq} = a quantidade de íon adsorvida em equilíbrio com solução por unidade de massa ($\text{g de adsorvato g de adsorvente}^{-1}$); q_{max} = a quantidade máxima de íon adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção ($\text{g de adsorvato g de adsorvente}^{-1}$); K_L = a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L.mg^{-1}); C_e = a concentração do adsorvente na fase líquida não adsorvida em equilíbrio (g L^{-1}). Os parâmetros dos modelos foram obtidos a partir de regressão não linear e o ajuste avaliado por meio dos valores de R^2 .

Para avaliar o comportamento de sorção e de mobilidade do microcontaminante na matriz, usou-se do coeficiente de distribuição (k_d) e do coeficiente de partição correlacionado à quantidade de matéria orgânica (k_{oc}). Este foi calculado pela Equação 7.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq.(7)}$$

Onde q_e é quantidade adsorvida no equilíbrio em $\mu\text{g g}^{-1}$, C_e concentração na solução em $\mu\text{g L}^{-1}$ e k_d o coeficiente de distribuição em mL g^{-1} .

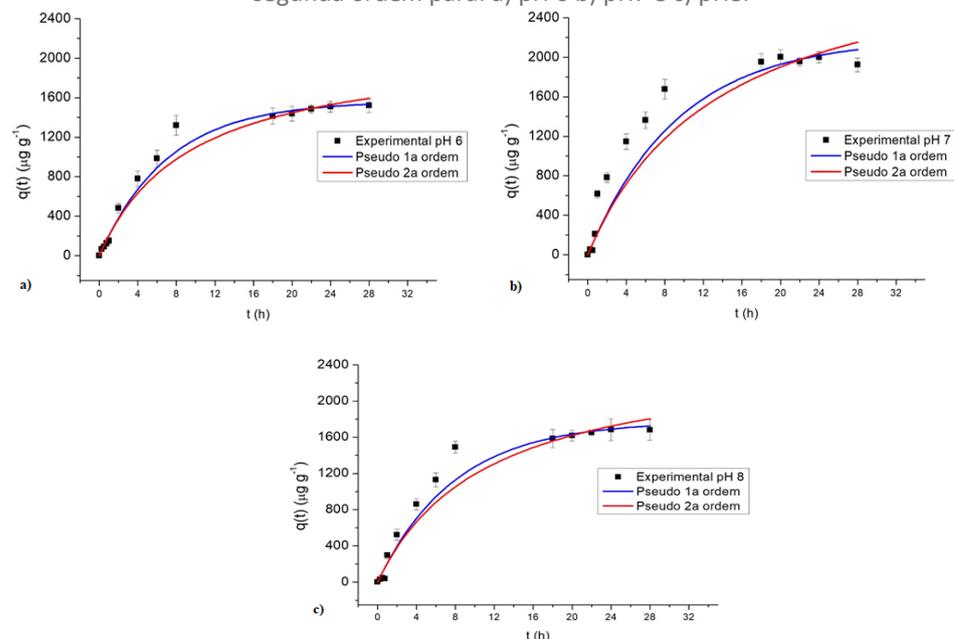
A relação entre k_d e o teor de matéria orgânica na matriz é expressa em termos de k_{oc} e foi obtida pela Equação 8. Sendo k_d o coeficiente de distribuição em mLg^{-1} e $\%OC$ a quantidade de carbono orgânico presente na matriz sólida.

$$k_{oc} = k_d \cdot \frac{100}{\%CO} \quad \text{Eq.(8)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos cinéticos foram conduzidos nos pH 6, 7 e 8. A fim de investigar os mecanismos de cinética de sorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, estes são apresentados na Figura 1.

Figura 1: Dados experimentais e ajuste dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para: a) pH 6 b) pH7 e c) pH8.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Na inspeção dos gráficos observa-se que o equilíbrio de sorção é atingido após 12 horas para o pH 6, e após 16 horas para o pH 8. Para o pH 7, os dados experimentais indicam elevação no intervalo estudado, sugerindo um maior tempo necessário para estabelecimento do equilíbrio.

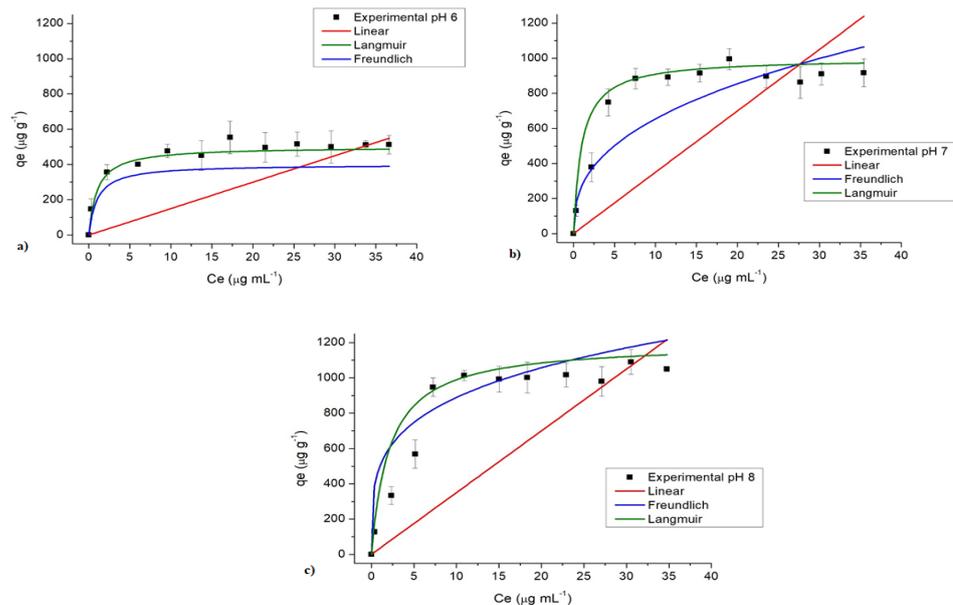
O modelo de pseudo-primeira ordem, que descreve a taxa de adsorção com base na capacidade adsorptiva dos sólidos apresenta melhor ajuste para os dados experimentais da cinética de sorção, tendo em vista que seus valores de coeficientes de relação, 0,99, 0,96 e 0,98 para pH 6, 7 e 8, respectivamente, são superiores aos obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem de 0,96, 0,93 e 0,95 para pH 6, 7 e 8, respectivamente,.

Os valores de q_e calculado apresentam variação considerável nas faixas de pH estudados, onde os resultados obtidos para o pH 7, $q_e = 2186 \pm 250 \mu\text{g g}^{-1}$, é superior àqueles obtidos para as demais faixas de pH, ajustado ao modelo de pseudo-primeira ordem, com coeficiente de relação 0,96. Considerando o coeficiente de

sorção, o analito foi melhor sorvido em pH 6, com $K_1 = 0,14 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$, ajustado ao modelo de pseudo-primeira ordem, com coeficiente de relação 0,99.

Partindo dos dados de equilíbrio obtidos na análise da cinética de sorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos Linear, de Freundlich e Langmuir e são apresentados na Figura 2.

Figura 2: Dados experimentais e ajuste às equações Linear, de Freundlich e Langmuir para: a) pH 6 b) pH7 e c) pH8.



Fonte: Autoria própria, 2020.

As regressões foram obtidas com R^2 entre 0,20 e 0,97, o que significa que alguns modelos não representam satisfatoriamente os dados experimentais. O melhor ajuste foi verificado para o modelo de Langmuir em pH 6, conforme análise dos gráficos e inspeção do valor de $R^2 = 0,97$. Este modelo assume uma energia de adsorção uniforme na superfície, sem interação entre as moléculas adsorvidas, além de ser constante em todos os sítios e ocorrer em monocamada.

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.

O valor de K_d é uma medida da extensão e favorabilidade da associação do analito com o solo e/ou sedimento. Valores elevados de K_d representam uma forte associação, enquanto valores baixos representam uma fraca associação. A extensão da sorção de um contaminante orgânico em solos e/ou sedimentos, como determinado pelo valor de K_d , está relacionado fortemente com as propriedades tanto da matriz como do analito. A extensão da sorção, é muitas vezes descrita em termos de coeficiente normalizado pelo carbono orgânico, K_{oc} . A estimativa de K_d , tem sido feita a partir do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), com a suposição de que as interações hidrofóbicas contribuem para a sorção. Essas estimativas podem fornecer a ideia de como contaminantes orgânicos se comportam no meio ambiente, desde que os compostos em questão não sejam iônicos e não formem qualquer tipo de ligação específica (DORRETO, 2012).

Para avaliar o comportamento de sorção e de mobilidade do CIP em cama de aviário, foi determinado o coeficiente de distribuição (K_d) e o coeficiente de partição correlacionado à quantidade de matéria orgânica (K_{oc}). Os valores de K_{oc} são normalmente determinados com base nos valores de K_d e corrigidos pela fração orgânica do solo, determinado pela Equação 8.

Todos os valores de $\log K_d$ (pH 6= 0,9; pH 7 = 1,2; pH 8= 1,4) e K_{oc} (pH 6= 1,34; pH 7 = 1,7; pH 8= 1,8) obtidos para a sorção do ciprofloxacino em cama de aviário foram considerados baixos, indicando que o analito não apresenta forte tendência a sorção nesta matriz. Compostos que possuem $\log K_{oc}$ entre 3,5 e 4,4 apresentam forte tendência para sorção. Para substâncias com um $\log K_{oc} > 3,5$ há uma maior afinidade por solos e lodos. Contaminantes com valores elevados de K_{oc} são tipicamente pouco solúveis na água e são preferencialmente sorvidos, significando que moléculas com esta característica apresentam menor probabilidade de serem dissolvidas ou carregadas no escoamento superficial, ainda que isto ocorra quando aderidas a sedimentos (JOHNSON et al., 2005).

CONCLUSÃO

Investigando os mecanismos da cinética de sorção, observa-se que o equilíbrio de sorção é atingido após 12 horas para o pH 6, sendo que os demais pH necessitam de um tempo maior para estabelecimento do equilíbrio. Verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem, apresenta melhor ajuste para os dados experimentais da cinética de sorção, tendo em vista que seus valores de coeficientes de relação são superiores aos obtidos no modelo de pseudo-segunda ordem. No estudo das isotermas de sorção, a isoterma de Langmuir possui um melhor ajuste no pH 6, conforme inspeção dos gráficos e análise do coeficiente de determinação.

A continuidade do estudo demanda da avaliação termodinâmica do processo, bem como a inspeção de diferentes granulometrias e o estudo de dessorção. Em linhas gerais, a avaliação dos estudos de sorção do ciprofloxacino em cama de aviário mostrou-se atrativa conforme os resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR - Campus Medianeira pelas condições e estrutura oportunizada. À UTFPR - Campus Toledo pela promoção do X SEI e XXV SICITE em 2020.

REFERÊNCIAS

DORRETO, K. M. **Desenvolvimento de métodos visando a quantificação de sulfonamidas em medicamentos de uso veterinário e estudos de sorção/dessorção em solo.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campinas, Instituto de Química. Campinas – SP, 2012. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249432/1/Doretto_KeityMargareth_D.pdf. Acesso em: 10 de agosto de 2020.

FIGUEIREDO, L. A. **Fluoroquinolonas na avicultura: impacto sobre a comunidade bacteriana em solos e organismos aquáticos.** 2015. Tese (Doutorado em Química na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2015. doi:10.11606/T.64.2015.tde-26062015-095445. Disponível em:

<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/64/64135/tde-26062015-095445/pt-br.php>. Acesso em: 07 de agosto, 2020.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 2, p. 183-191, 1998^a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582098707268>. Acesso em: 10 de agosto de 2020.

JOHNSON, et al.; Exposure assessment and microcosm fate of selected selective. Capítulo 8 241 serotonin reuptake inhibitors. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 42, n. 3, p. 313-323, 2005. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16024151/>. Acesso em: 11 de agosto de 2020.

NAM, et al.; Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 144-152, 2014. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24572271/>. Acesso em: 11 de agosto de 2020.

PEREIRA, L. A. Sorção e dissipação de fármacos veterinários em solos brasileiros. Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, São Paulo, 2014. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/249430/1/Pereira_LeandroAlves_D.pdf. Acesso em 11 de agosto de 2020.

SILVA, N. C. R.; **Adsorção de ácido acetilsalicílico em solução aquosa por carvão ativado e bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2017. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2861>. Acesso em 12 de agosto de 2020.

TURIEL, et al.; Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV. **Analytica Chimica Acta**, v.562, n.1, p. 30-35, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006001978>. Acesso em: 07 de agosto de 2020.

USLU, M. Ö., et al. Analysis and sorption behavior of fluoroquinolones in solid matrices. **Water, Air and Soil Pollution**, v.190, p.55-63, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-007-9580-0>. Acesso em: 07 de agosto de 2020.

YUH-SHAN, H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>. Acesso em 11 de agosto de 2020.