

DEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO CIPROFLOXACINA POR NANOPARTÍCULAS DE COBRE DE VALÊNCIA ZERO

SOUSA, P. V. F. (Departamento de Química/UFV); OLIVEIRA, A. F. (Departamento de Química/UFV); SILVA, A. A. (Departamento de Fitotecnia/UFV) LOPES, R. P. (Departamento de Química/UFV)

Resumo

Estudos recentes mostram a contaminação ambiental por diferentes fármacos, incluindo a classe dos antibióticos. A presença destes contaminantes em sistemas aquosos ameaça a vida dos ecossistemas e a saúde pública. Dentre os processos de remediação ambiental, as nanopartículas de cobre de valência zero (NPs Cu) consistem em uma alternativa eficaz diante da elevada eficiência em processos de degradação oxidativa. Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram preparar e caracterizar as NPs Cu empregá-las na degradação do antibiótico ciprofloxacina e investigar o principal mecanismo de reação. A concentração do fármaco foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector UV-Vis. Os resultados indicaram uma degradação de aproximadamente 100% após 120 minutos de reação.

Palavras-chave:

Cobre de Valência Zero, nanopartículas, ciprofloxacina, degradação.

Introdução

A ciprofloxacina (CIP) é um antibiótico pertencente a classe das fluoroquinolonas amplamente prescrito no mundo para tratar infecções em seres humanos e animais (APPELBAUM & HUNTER, 2000). As moléculas de CIP não sofrem metabolização no organismo e são eliminadas como moléculas ativas em sistemas aquosos (ALMEIDA et al., 2014). As principais fontes de contaminação ambiental são as águas residuais residenciais, hospitalares e industriais. A exposição a resíduos de antibióticos consiste em uma ameaça a vida dos ecossistemas e a saúde pública, pois pode provocar o desenvolvimento de microrganismos resistentes no ambiente (REBELLO & REGUA-MANGIA, 2014)

Para tentar resolver o problema, diferentes métodos de tratamento podem ser aplicados. Neste cenário, os processos oxidativos avançados (POAs) são interessantes,

pois consistem na geração de espécies reativas capazes de degradar compostos recalcitrantes, tóxicos e não biodegradáveis em vários subprodutos ou produtos finais inertes como CO₂ e água (KLAVARIOTI, MANTZAVINOS & KASSINOS, 2009). Durante o tratamento de águas residuais por POAs os radicais hidroxil (\bullet OH) são gerados em quantidade suficiente para degradar ou aumentar a biodegradabilidade dos contaminantes (DENG & ZHAO, 2015).

As nanopartículas de cobre de valência zero (NPs Cu) apresentam elevada eficiência em processos de degradação oxidativa através da geração do radical hidroxil (DONG et al., 2014). Além disso, apresentam estabilidade em contato com a água e o ar e podem ser aplicadas em ampla faixa de pH. Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram preparar e caracterizar as NPs Cu, emprega-las na degradação de CIP e investigar o principal mecanismo de reação.

Material e Métodos

Preparo e caracterização das NPs Cu

As NPs Cu foram preparadas a partir dos sais precursores de cobre utilizando o método de redução química em solução (água: etanol 1:4, v/v). O borohidreto de sódio foi utilizado como agente redutor.

Ensaio de degradação

A solução de CIP de concentração inicial 20 mg L⁻¹ foi preparada usando solução aquosa contendo ácido acético glacial 0,02% (v/v). As condições experimentais foram pH inicial 3,5, dose de NPs Cu 0,5g L⁻¹ e temperatura de 22 °C. As espécies responsáveis pelo processo de degradação foram investigadas através da adição de 10 mmol L⁻¹ do inibidor de radical hidroxil álcool ter-butílico (TBA) e do efeito da atmosfera anóxica com borbulhamento de N₂. Alíquotas foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, filtradas em membranas de nitrocelulose (tamanho de poro 0,45µm e diâmetro de 0,13 mm) e armazenadas a 4 °C. Antes das análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, o pH das amostras foi ajustado para 4,74 com auxílio de uma solução tampão acetato (0,1 mol L⁻¹).

Instrumental

As análises morfológicas e elementares das NPs Cu foram realizadas usando Microscopia Eletrônica de Transmissão modelo G2-20 SuperTwin (200 kV) da FEI Tecnai equipado com acessório para Espectroscopia de Energia Dispersiva.

O teor de cobre das NPs Cu foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama modelo AA-6701F da Shimadzu.

O equipamento utilizado para as análises foi um modelo LC 20AT da Shimadzu com detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A). A coluna utilizada foi uma C18 de aço inox (150 mm × 4,6 mm × 5,0 μm) e as condições cromatográficas foram: fase móvel constituída por solução aquosa de H₃PO₄ 0,1% v/v e acetonitrila (85:15, v/v), volume de injeção de 20 μL, vazão de fluxo de 1,0 mL min⁻¹ e comprimento de onda 278 nm.

Resultado e discussão

A morfologia das nanopartículas sintetizadas pôde ser avaliada através da micrografia (Fig. 1a), que mostram as NPs Cu distribuídas na forma de aglomerados e diâmetro médio inferior a 50 nm. O espectro de EDS (Fig. 1b) mostra a constituição da nanopartícula, sendo o cobre a espécie em maior proporção, seguida por oxigênio, carbono e enxofre. O teor de cobre total na nanopartícula obtida por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama foi de $83,7 \pm 0,6\%$.

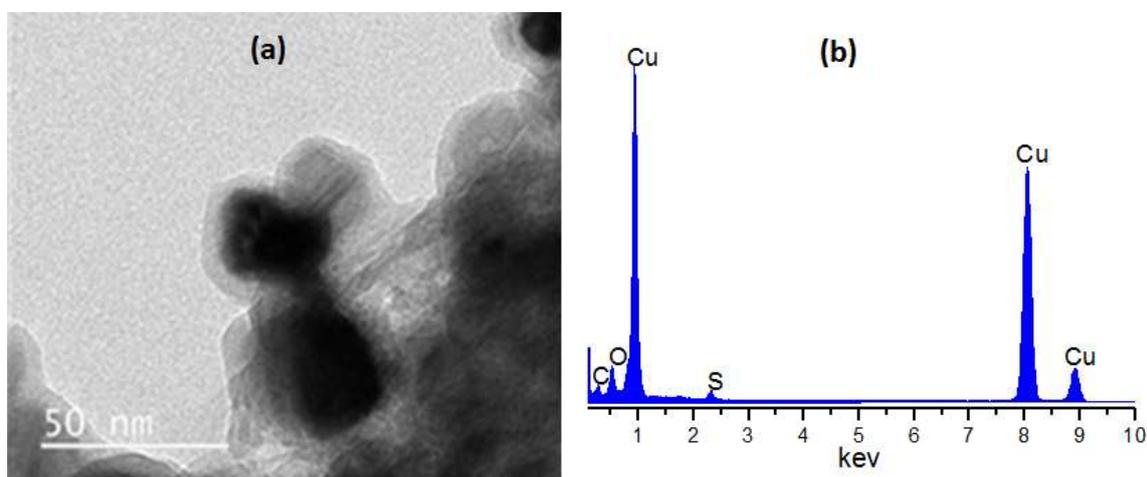


Fig. 1. (a) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs Cu. (b) Espectro de Energia Dispersiva.

A Fig. 2a mostra os cromatogramas das amostras em diferentes intervalos de tempo. O pico com tempo de retenção igual a 7,19 é referente à CIP, que sofre redução ao longo da reação. Os picos adicionais com tempos de retenção 2,61, 3,52 e 5,24 referem-se aos intermediários de degradação.

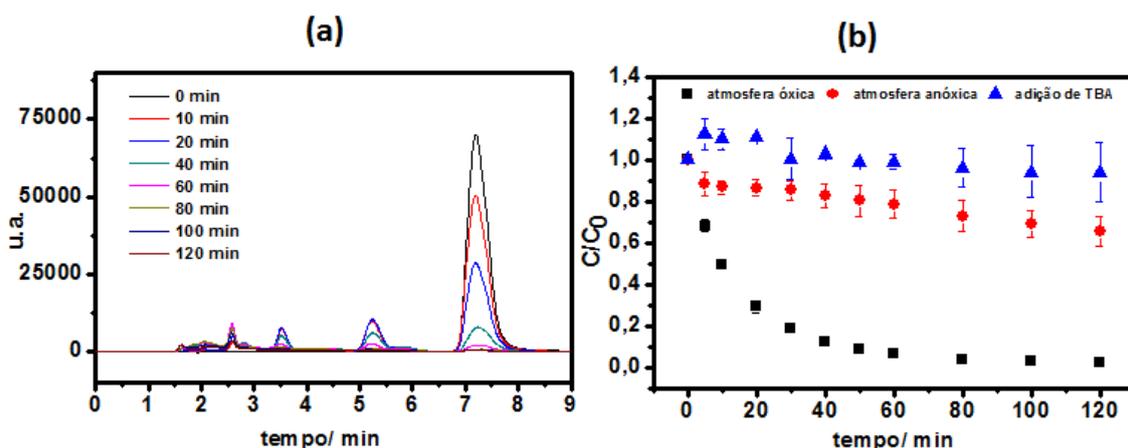


Fig. 2. (a) Cromatogramas de CIP em diferentes intervalos da reação. (b) Efeito da adição de TBA, atmosfera óxica e anóxica na degradação de CIP pelas NPs Cu.

A Fig. 2b mostra a remoção de CIP em condições óxicas e anóxicas. Em meio óxico a remoção de CIP foi de aproximadamente 100%, após 120 minutos de reação. Entretanto, na ausência de oxigênio a remoção de CIP foi de 34,7% para o mesmo tempo de reação. Isto indica que a presença de oxigênio é necessária para a formação de espécies reativas. Para identificar quais seriam as espécies reativas relacionadas ao oxigênio foi adicionado ao sistema o TBA, usado como inibidor de radical hidroxil. Após 120 minutos de reação 5,9% de CIP foi degradado, demonstrando que o radical hidroxil é a espécie responsável pela degradação da CIP. A formação do radical hidroxil pode ser atribuída à reação do tipo Fenton-like entre Cu^{+1} e H_2O_2 gerados *in situ* com a oxidação das NPs Cu.

Conclusões

As NPs Cu foram preparadas, caracterizadas e empregadas com sucesso na degradação de CIP. Verificou-se uma eficiência de degradação de 100% após 120 minutos de reação. O processo de degradação mostrou-se favorável em condições óxicas, indicando que a reação exige a presença de oxigênio para formação de espécies reativas. A investigação do mecanismo mostrou o radical $\cdot\text{OH}$ como a espécie predominante no processo de degradação da CIP.

Agradecimentos

À CAPES e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

Referências

ALMEIDA, A., DUARTE, S., NUNES, R., ROCHA, H., PENA, A., MEISEL, L. Human and Veterinary Antibiotics Used in Portugal—A Ranking for Ecosurveillance. **Toxics**, 2, 188–225, 2014.

APPELBAUM, P. C., HUNTER, P. A., The fluoroquinolone antibacterials: past, present and future perspectives. **International Journal of Antimicrobial Agents** 16, 5–15, 2000.

DENG, Y., ZHAO, R., Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, 1, 167–176, 2015.

DONG, G., AI, Z., ZHANG, L., Total aerobic destruction of azo contaminants with nanoscale zero-valent copper at neutral pH: Promotion effect of in-situ generated carbon center radicals. **Water Research**, 66, 22–30, 2014.

KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D., Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, 35, 402–417, 2009.

REBELLO, R. C. L., REGUA-MANGIA, A. H., Potential enterovirulence and antimicrobial resistance in *Escherichia coli* isolates from aquatic environments in Rio de Janeiro, Brazil. **Science of the Total Environment**, 490, 19–27, 2014.