

## FOTODEGRADAÇÃO DO ANTIBIÓTICO ENROFLOXACINA EM MEIO AQUOSO: EFEITO DE BIOSURFACTANTES GERADOS A PARTIR DE RESÍDUOS URBANOS.

Meriellen Dias<sup>1\*</sup>; Antonio Carlos Silva Costa Teixeira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>DEQ Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP-Brasil  
- meriellend@gmail.com ; acscteix@usp.br

**RESUMO:** O presente trabalho tem por objetivo estudar a degradação do fármaco de uso veterinário enrofloxacin por fotólise. Soluções do antibiótico e de biosurfactante (BOS) em diferentes pH foram expostas à luz em um reator contendo uma lâmpada de xenônio, que simula o espectro de emissão solar. A avaliação da fotodegradação do fármaco foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os resultados indicaram que após quatro horas de irradiação em pH 3, pH 5, pH 7 e pH 9, as remoções de enrofloxacin após 240 minutos foram de 65%, 77%, 87% e 57%, respectivamente, evidenciando que em meio neutro a fotólise na presença de BOS foi mais eficiente.

Palavras- Chave: Enrofloxacin, Biosurfactantes (BOS), Fotólise.

## PHOTODEGRADATION OF THE ANTIBIOTIC ENROFLOXACIN IN AQUEOUS SYSTEMS: EFFECT OF BIOSURFACTANTS OBTAINED FROM URBAN WASTES.

**ABSTRACT:** The present work aims to study the photolysis of the drug enrofloxacin for veterinary use in the presence of biosurfactants obtained from urban wastes (BOS). Aqueous solutions of the antibiotic and biosurfactant (BOS) at different pH were exposed to light in a reactor irradiated by a xenon lamp, which simulates the solar emission spectrum. Evaluation of drug photodegradation was carried out by high performance liquid chromatography (HPLC). The results indicated that at pH 3, 5, 7 and 9, the removal of enrofloxacin after 240 minutes of irradiation were 65%, 77%, 87% and 57%, respectively, showing that in neutral environment the photolysis in the presence of BOS was more effective.

**Keywords:** Enrofloxacin, Biosurfactants (Bos), Photolysis.

## INTRODUÇÃO

O descarte ou armazenamento inapropriado de resíduos contendo compostos farmacêuticos acarretam risco aos corpos d'água, já que grande parte desses compostos, entre eles os antibióticos, são recalcitrantes e possuem baixa biodegradabilidade. Na última década, evidências quanto ao aumento da resistência bacteriana devido à presença desses compostos no meio ambiente têm sido reportadas na literatura (Bila e Dezotti, 2003; Locatteli *et al.*, 2011). A enrofloxacin é um antibiótico pertencente à família das fluoroquinolonas e em contato com o ecossistema aquático pode causar danos a saúde humana e animal.

Desta forma é crescente a preocupação quanto ao desenvolvimento de técnicas de tratamento de efluentes que permitam a adequada remoção desses poluentes emergentes (Bila e Dezotti, 2003). Dentre as soluções apontadas, encontram-se os processos fotoquímicos e foto-oxidativos, que têm se destacado nos últimos anos como tecnologias alternativas ao tratamento de vários efluentes industriais e agro-

industriais (Teixeira *et al.*, 2005). Em águas naturais, a fotólise indireta constitui uma via fotoquímica de degradação de poluentes orgânicos e inclui, entre outras, reações com a matéria orgânica dissolvida (NOM) excitada no estado triplete (3NOM\*). Por sua vez, a fração orgânica dos esgotos urbanos pode representar uma rica fonte de matéria orgânica com propriedades surfactantes e fotoquímicas, os chamados biosurfactantes (BOS), disponíveis em estações de tratamento de esgotos baseadas em processos aeróbios e anaeróbios de degradação de resíduos.

Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a degradação do antibiótico enrofloxacin por fotólise por radiação UV-visível em meio aerado com adição de biosurfactantes (BOS).

## MATERIAIS E MÉTODOS

O antibiótico enrofloxacin (ENRO, ENROFLOXACIN, 98 % de pureza, fórmula molecular  $C_{19}H_{22}FN_3O_3$  Figura 1) usado neste trabalho foi fornecido pela Sigma Aldrich. O biosurfactante (BOS) foi extraído a partir de material obtido na compostagem de resíduos orgânicos domésticos.

Os experimentos de fotólise foram realizados em um reator fotoquímico tubular de imersão construído em vidro borossilicato, com campo de radiação positivo (fonte radiante interna concêntrica ao reator), operado em batelada com recirculação e conectado a um tanque externo de 1,5 L. O reator dispõe de uma lâmpada de xenônio como fonte radiante (Max Xenon H27, 10000K, 35 W e  $\lambda = 300-800$  nm), disposta no interior de um poço de quartzo imerso na solução. Utilizaram-se concentrações iniciais de ENRO e de BOS iguais a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Para cada pH mantido constante (3, 5, 7 ou 9), a solução foi irradiada por 240 minutos. O volume total e o volume irradiado utilizados nos experimentos foram iguais a 2 L e 0,8 L, respectivamente. A caracterização do desempenho da fotólise quanto à degradação do fármaco foi realizada a partir de amostras de 10 ml retiradas do reator ao longo do tempo, previamente filtradas em membrana millipore de  $0,45 \mu\text{m}$ . A concentração de carbono orgânico total em solução aquosa (TOC) foi medida por meio de um equipamento TOC-5000A, Shimadzu). A identificação do fármaco foi realizada por cromatografia líquida (HPLC 10 AD, Shimadzu) em modo isocrático com uma coluna Shim-Pack XR-ODS mantida a  $40^\circ\text{C}$ , usando metanol 15%:água acidificada (1% ácido acético) como fase móvel a  $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção de  $10 \mu\text{L}$ . A análise do fármaco foi feita com detector UV em 275 nm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, estudou-se a hidrólise da ENRO nos diferentes pH (3, 5, 7 ou 9), em função do tempo. A concentração de ENRO foi medida em  $t=0$ ,  $t=12$  h,  $t=24$  h e  $t=48$  h. Verificou-se que não ocorre hidrólise do antibiótico em toda a faixa de pH estudada.

Para estudo da fotólise da ENRO foram realizados oito experimentos divididos em dois conjuntos independentes: no primeiro, irradiou-se a solução aquosa contendo somente ENRO; no segundo, irradiou-se a solução contendo ENRO e BOS. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Pode-se observar que a fotólise do foi pouco eficiente nos diferentes pH, atingindo no máximo 20%. Por outro lado, Yang *et al.* (2011), partindo de soluções contendo  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de ENRO, obtiveram remoção de 58,9% do fármaco após 90 minutos de irradiação com uma lâmpada de xenônio de 500 W. Esse resultado indica que a fotólise do antibiótico é um processo pouco eficiente, demandando importante gasto energético.

No presente trabalho, a degradação do fármaco foi mais eficiente na presença de BOS e em pH 7 (87% de remoção), porém não ocorreu sua mineralização total após 240 minutos (Figura 4), mas formação de subprodutos persistentes. Knapp *et al.* (2005) identificaram cinco subprodutos da ENRO em água pura sob irradiação solar simulada sendo um deles a ciprofloxacina sob diferentes potências radiantes.

Os resultados deste trabalho sugerem também a existência de um pH ótimo para fotólise na presença de BOS, já que houve aumento da porcentagem removida do fármaco até pH 7 e diminuição para pH 9, com 57% de remoção.

Os BOS apresentam estrutura similar à da matéria orgânica dissolvida (NOM) presente na água. Essa matéria (ácidos húmicos e fúlvicos) absorve radiação com comprimento de onda superior a 300 nm, dando origem a espécies reativas como radicais hidroxila (HO•), responsáveis pelo ataque às moléculas do fármaco e de seus subprodutos orgânicos (Ge *et al.*, 2009).

### CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a fotólise da enrofloxacin é um processo eficiente somente na presença de biosurfactante (BOS), sendo possível obter remoções de até 87% em meio neutro utilizando radiação UV-visível (300-800 nm). Dessa forma, o emprego de BOS pode permitir o tratamento de águas contaminadas com o antibiótico sob baixas potências radiantes, o que é uma vantagem operacional. Os BOS, que possuem estrutura similar à da matéria orgânica presente na água, representam assim uma alternativa interessante para promoção de processos fotolíticos e foto-oxidativos de poluentes. Outra possibilidade interessante é o emprego de BOS na estabilização de espécies de ferro em solução aquosa, o que permite, por exemplo, o processo foto-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(III)/UV) em meio neutro e levemente básico.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional para o Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao INCT-EMA (Instituto Nacional de Estudos de Ciência e Tecnologia em Estudos do Meio Ambiente).

### REFERÊNCIAS

- Bila, D.M., Dezotti, M. (2003) Fármacos No Meio Ambiente. Química Nova, 26, 523-530.
- Ge L K, Chen J W, Qiao X L, et al. Light-source-dependent effects of main water constituents on photodegradation of phenicol antibiotics: Mechanism and kinetics. Environ Sci Technol, 2009, 43: 3101–3107
- Knapp, C., Cardoza, L., Hawes, J., Wellington, E., Larive, C., Graham, D., 2005. Fate and effects of enrofloxacin in aquatic systems under different light conditions. Environ. Sci. Technol. 39, 9140–9146.
- Locatelli, M.A.F., Sodré, F.F., Jardim, W.F. (2011) Determination Of Antibiotics In Brazilian Surface Water Using Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry. Arch. Environ.Contam.Toxicol., 60, 385-393.
- Teixeira, A.C.S.C., Mendes, L. M. Z., Stollar, G., Guardani, R., Nascimento, C.A.O. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing agrochemicals. Brazilian Archives of Biology and Technology. , v.48, p.207 - 218, 2005.
- Yang Li, Junfeng Niu, Wenlong Wang, Photolysis Of Enrofloxacin In Aqueous Systems Under Simulated Sunlight Irradiation: Kinetics, Mechanism And Toxicity Of Photolysis Products, 2011.

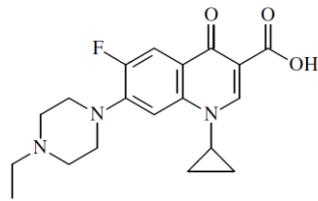


Figura 1- Fórmula estrutural da Enrofloxacin.

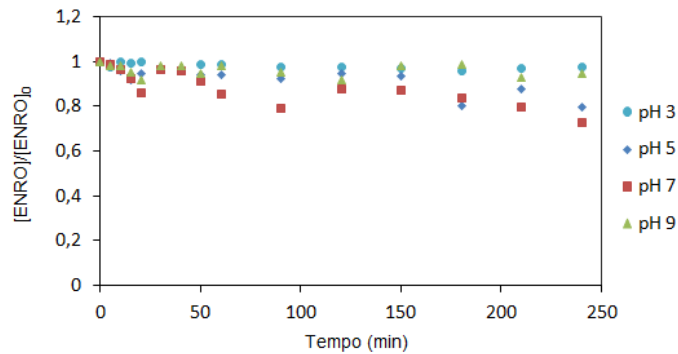


Figura 2: Fotólise da ENRO em pH 3, 5, 7 e 9. Condições:  $[ENRO]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ; lâmpada de xenônio de 35 W; a 25 °C.

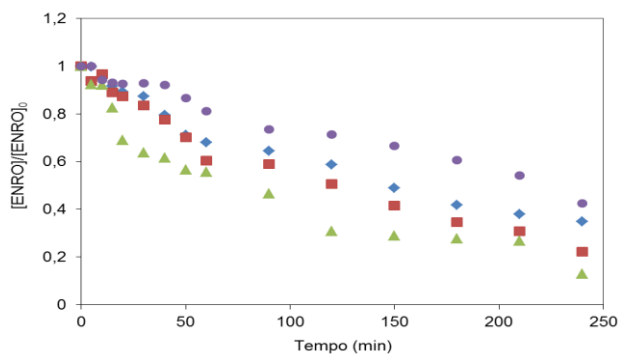


Figura 3: Fotólise da ENRO em pH 3, 5, 7 e 9 a 25 °C na presença de BOS. Condições:  $[ENRO]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[BOS]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ ; lâmpada de xenônio de 35 W; a 25 °C.

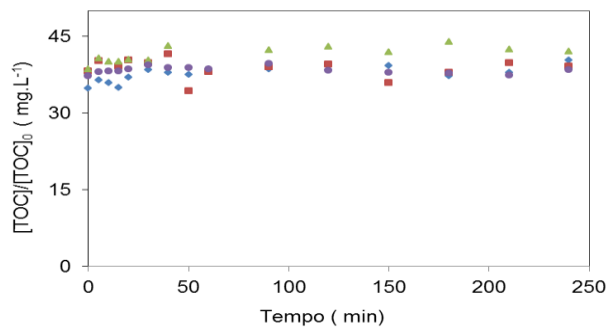


Figura 4: Evolução do TOC durante a fotólise da ENRO em pH 3, 5, 7 e 9 na presença de BOS. Condições:  $[ENRO]_0=50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[BOS]_0=20 \text{ mg L}^{-1}$ ; lâmpada de xenônio de 35 W; 25°C.



**III SYMPOSIUM ON AGRICULTURAL AND AGROINDUSTRIAL WASTE MANAGEMENT  
MARCH 12-14, 2013-SÃO PEDRO, SP, BRAZIL**