



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM**

ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

GIOVANNA DE MELO SANTIAGO

**INFLUÊNCIA DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO NA ADSORÇÃO DE
ANTIBIÓTICO EM ÓXIDOS DE FERRO**

ERECHIM

2023

GIOVANNA DE MELO SANTIAGO

**INFLUÊNCIA DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO NA ADSORÇÃO DE
ANTIBIÓTICO EM ÓXIDOS DE FERRO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.
Orientadora: Prof^ª. Me. Deise Paludo
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gean Delise Pasquali

ERECHIM

2023

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Santiago, Giovanna de Melo

Influência do microplástico de polietileno na adsorção de antibiótico em óxidos de ferro / Giovanna de Melo Santiago. -- 2023.

37 f.:il.

Orientadora: Mestre Deise Paludo

Co-orientadora: Doutora Gean Delise Pasquali

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Erechim,RS, 2023.

1. antibióticos, microplásticos, óxidos de Fe. I. Paludo, Deise, orient. II. Pasquali, Gean Delise, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

GIOVANNA DE MELO SANTIAGO

**INFLUÊNCIA DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO NA ADSORÇÃO DE
ANTIBIÓTICO EM ÓXIDOS DE FERRO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado na
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 16/02/2023

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Me. Deise Paludo
UFFS – Erechim/RS



Prof^a. Dr^a. Gean Delise Leal Pasquali
UFFS – Erechim/RS



Prof^a. Dr^a. Adriana Dervanoski
UFFS – Erechim/RS



Prof^a. Dr^a. Helen Treichel
UFFS – Erechim/RS

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais por acreditarem e apoiarem esta louca jornada. Não mediram esforços para assegurar meu conforto e tiveram paciência todos esses anos esperando a volta para casa. Nenhuma palavra é suficiente para representar meus sentimentos e espero que sintam que valeu a pena. Obrigada mil vezes!

Agradecer também à Gabriela que dividiu comigo a aventura de morar sozinha e tornou os momentos difíceis em momentos mais toleráveis e os momentos bons em momentos inesquecíveis. E ao Matheus que, todas as vezes que eu voltava pra casa, fazia eu me sentir acolhida e querida.

Muito obrigada ao meu trio, Vilson, Drika e Caroline, que do início ao final fizeram estes anos serem mais leves. Todos os momentos em que me senti perdida sabia que poderia contar com eles, e cada janta, cafés, risadas e choros serão carregados comigo para sempre.

Ao Gabriel, talvez não tenha noção do quão importante foi ter te conhecido em um período tão decisivo e caótico. Foi apoio em momentos de surto, confiança quando não acreditei em mim mesma e paz quando era tudo que eu precisava. Obrigada infinitamente!!

À minha orientadora, que acreditou em mim e nesse trabalho e foi um suporte maior do que eu imaginei. Muito obrigada, você é inspiradora. À minha coorientadora, obrigada por ser sempre solícita e me direcionar neste trabalho.

Obrigada à Universidade Federal da Fronteira Sul, uma Universidade pública e de qualidade, da qual me orgulho em fazer parte da história.

RESUMO

Os antibióticos e microplásticos são considerados poluentes emergentes e têm como importante destino final o ecossistema terrestre. Desta forma, eles podem ocorrer nos solos de modo concomitante. Os óxidos de Fe possuem capacidade de interagir e adsorver poluentes orgânicos, atuando em sua biodisponibilidade. Até o momento, a influência do microplástico no comportamento de adsorção de antibióticos em óxidos de ferro não é compreendida. Neste trabalho, foi avaliada a influência da presença de microplástico de polietileno (PE) na adsorção de ciprofloxacina (CIPRO), antibiótico da classe das fluoroquinolonas, em óxidos de ferro sintéticos, hematita (Hm) e ferrihidrita (Fh) em diferentes condições de pH. A quantificação das concentrações de CIPRO foi realizada por espectroscopia UV-vis. O efeito de matriz foi testado para o método de quantificação e o resultado foi considerado baixo (-2,88 e -0,99%). A adsorção de CIPRO mostrou um aumento gradual com o aumento do pH para a ferrihidrita e o PE puros. A ordem de capacidade de adsorção de CIPRO foi Ferrihidrita > Hematita > Microplástico de polietileno (PE) o que condiz com a área superficial específica de cada adsorvente. A adição do microplástico no sistema CIPRO e óxidos de Fe provocou predominantemente a diminuição da adsorção de CIPRO quando comparada com a adsorção dos adsorventes puros.

Palavras-chave: antibióticos, microplásticos, óxidos de Fe

ABSTRACT

Antibiotics and microplastics are considered emerging pollutants and the terrestrial ecosystem is an important final destination for them. In this way, they may occur concomitantly in soils. The Fe oxides have the capacity to interact and adsorb organic pollutants, acting in their bioavailability. To this moment, the influence of microplastics in the adsorption behavior of antibiotics in iron oxides is not understood. In this work, the influence of the presence of polyethylene (PE) microplastic was assessed in the adsorption of ciprofloxacin (CIPRO), an antibiotic of the fluoroquinolone class, in synthetic iron oxides hematite (Hm) and ferrihydrite (Fh) under different pH conditions. The quantification of CIPRO concentrations was achieved by UV-vis spectroscopy. The matrix effect was tested and it was considered small (-2,88 and -0,99%). The CIPRO adsorption revealed a gradual increase with the pH rise of pure ferrihydrite and pure PE. The order of adsorption capacity was Ferrihydrite > Hematite > Polyethylene (PE) microplastic, which matches the specific surface area of each adsorbent. The addition of microplastic in the CIPRO and iron oxides system predominantly caused the decrease of CIPRO adsorption when compared to the adsorption of pure adsorbents.

Keywords: antibiotics, microplastics, iron oxides

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. METODOLOGIA	14
3.1 SATURAÇÃO DOS ADSORVENTES COM CIPROFLOXACINA	14
3.2. DESCRIÇÃO DOS ADSORVENTES	15
3.3 QUANTIFICAÇÃO DE CIPROFLOXACINA	16
3.3.1 Efeito de matriz	16
3.4 TRATAMENTO DOS RESULTADOS	17
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 EFEITO DE MATRIZ	18
4.2 ADSORÇÃO DE CIPRO EM ÓXIDOS DE FE SINTÉTICOS	19
4.3 ADSORÇÃO DE CIPRO EM PE PURO	21
4.4 INFLUÊNCIA DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO NA ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA NOS ÓXIDOS DE FE	22
5 CONCLUSÃO	24
REFERÊNCIAS	24
APÊNDICE A – ANÁLISES DESCRITIVAS	32
APÊNDICE B – ANOVA E PRESSUPOSTOS	34

1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos fármacos desenvolvidos na sociedade moderna destacam-se os antibióticos usados para o tratamento de infecções bacterianas em humanos e animais (KUMMERER, 2008). Apesar de serem metabolizadas nos organismos, até 90% das doses administradas via oral podem ser excretadas de forma ativa (KUMAR et al., 2005). Conseqüentemente, esses antibióticos são rotineiramente detectados em águas superficiais e subterrâneas, águas municipais tratadas, solos e sedimentos (VASUDEVAN et al., 2009).

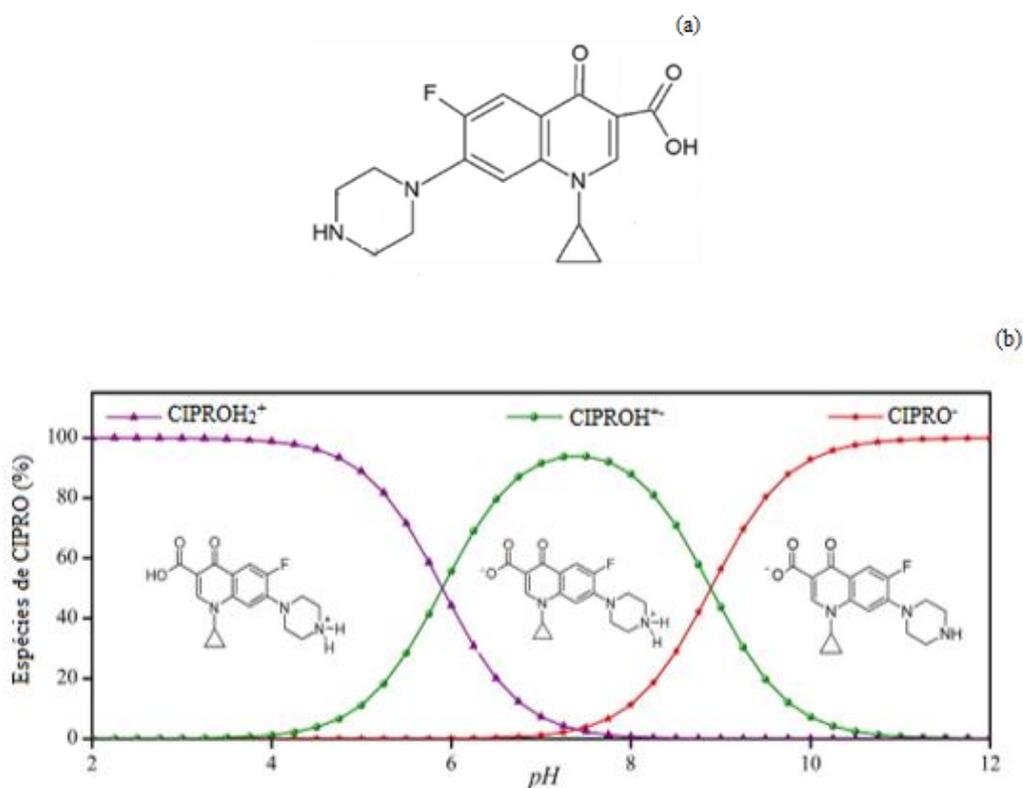
Os antibióticos são projetados para serem eficazes mesmo em baixas doses e são resistentes à biodegradação (GIRARDI et al., 2011), o que indica provável efeito na biomassa e atividade das bactérias do solo mesmo em baixas concentrações (CUI et al., 2014). A presença de antibióticos no solo pode causar desenvolvimento de bactérias resistentes e, além disso, eles podem ser absorvidos por plantas, gerando risco à saúde humana através da propagação por cadeia alimentar (KUMAR et al., 2020). A presença de diferentes tipos de antibióticos no meio ambiente tem sido detectada em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , indicando que tratamentos de efluentes convencionais não são eficazes para a remoção desses resíduos (JALIL; BASCHINI; SAPAG; 2015).

Um dos grupos mais eficazes de antibióticos contra bactérias Gram-negativas pertence à classe das quinolonas. Seu comportamento baseia-se na inibição da enzima DNA girase, que é a responsável pela preservação do DNA bacteriano (TURIEL et al., 2006). A primeira geração de quinolonas comercializadas foi o ácido nalidíxico, em 1962 (FÀBREGA et al., 2009). A segunda geração se iniciou com as fluoroquinolonas (FQs) obtidas por fluoretação da molécula de quinolona na posição C-6, caracterizando amplo espectro de ação com eficiência moderada no tratamento de bactérias Gram-positivas (PARENTE et al., 2019). A estrutura geral das FQs é formada por dois anéis aromáticos heterocíclicos com um átomo de N e 8 membros, ocupados por um grupo cetona na posição C-4 e um grupo carboxílico na posição C3. A diversidade de fármacos desta classe surge por variações, geralmente, nos radicais ligados às posições N-1, C-5 e C-8 (Figura 1) (PICÓ; ANDREU, 2006). Essa classe de antibiótico é eliminada parcialmente como composto de origem (MARTIN et al., 2015). Ainda, esses antibióticos apresentam alta persistência nos solos mesmo após o tratamento dos dejetos (ZHANG et al., 2019),

pois são fortemente sorvidos ($K_d = 260$ a 5012 L kg^{-1}) e se degradam lentamente ($t_{1/2} \sim 1000$ dias) (LEAL et al., 2012).

Dentre as FQs, a mais utilizada é a ciprofloxacina (CIPRO), sendo também o principal metabólito da enrofloxacina (LIU et al., 2018). A CIPRO é um antibiótico sintético de segunda geração com grupo ciclopropil na posição N-1 (PICÓ; ANDREU, 2006), possui grupo ácido carboxílico que atribui uma constante de dissociação para a molécula $pK_{a1} = 6,1$ e um grupo amina na porção piperazina com $pK_{a2} = 8,7$ (GU; KARTHIKEYAN, 2005). Dessa forma, esse fármaco pode existir como uma espécie de cátion, zwitterion ou espécie de ânion, de acordo com o pH do meio (Figura 1) (VASUDEVAN et al., 2009).

Figura 1 – (a) Estrutura química da ciprofloxacina (b) Diagrama de especiação da ciprofloxacina em função do pH



Fonte: (modificado Zhu et al., 2020; Jalil et al., 2015);

Uma vez liberados no solo, os antibióticos da classe fluoroquinolonas podem interagir com matéria orgânica, óxidos de ferro, manganês, e outras substâncias que proporcionam a capacidade de reter e complexar essas moléculas no solo, reduzindo a biodisponibilidade, a solubilidade e o risco de contaminação de recursos hídricos

(MARTÍNEZ-MEJÍA et al. 2017), desempenhando, portanto, importante função em seu destino ambiental.

O comportamento dos óxidos de ferro no transporte e destino das FQs tem despertado interesse nas últimas décadas, visto que os minerais possuem propriedades que favorecem a adsorção de contaminantes orgânicos, sendo a complexação de esfera externa e/ou interna considerada o principal mecanismo de adsorção de antibióticos (GU, KARTHIKEYAN, 2005; MARTIN et al., 2015).

Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro (denominados óxidos de ferro) são constituintes encontrados na maioria dos solos e representam grande importância para a ciência. Além de indicar processos pedogenéticos, eles apresentam influência marcante nas características físicas e químicas dos solos (STRECK et al, 2018).

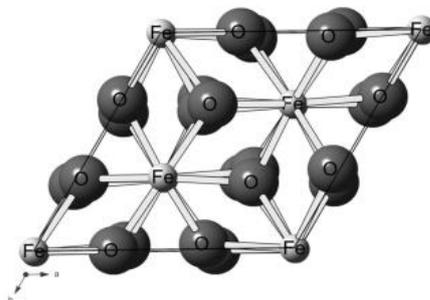
Em solos intemperizados, formados em clima subtropical, o óxido de Fe cristalino hematita está entre os minerais mais comuns. Além da hematita, pequenas quantidades de óxidos de Fe com baixa cristalinidade, como a ferrihidrita, também podem ser encontradas (SCHAEFER et al., 2008; KAMPF et al., 2009 e 2015; RESENDE et al., 2011; STRECK et al., 2018). Há décadas, estes óxidos de Fe têm sido testados como adsorventes em diversos tipos de estudos, principalmente porque estão difundidos na natureza e podem ser sintetizados em laboratório (CORNELL; SCHWERTAMNN, 2003; LIU et al., 2014).

Devido a aspectos específicos da estrutura cristaloquímica dos óxidos de Fe e da capacidade para participar de diferentes reações óxido-redução como adsorventes e catalisadores, o uso desses óxidos tem sido considerado em processos de tratamento de efluentes por apresentar vantagens como baixo custo de produção, estabilidade térmica e aplicação em ampla faixa de pH (LI et al., 2011).

A estrutura de todos os óxidos de Fe é formada, fundamentalmente, por octaedros, de modo que cada átomo de Fe é cercado por seis O^{2-} ou diferentes combinações de O^{2-} e OH^- (SHWERTMANN; CORNELL, 2000). Os óxidos de Fe se diferenciam pelo arranjo dos octaedros para formar sua estrutura cristalina, que pode ocorrer por compartilhamento de ápices, arestas ou faces (BIGHAM et al., 2002). A hematita (Hm) apresenta estrutura em camadas de O sobrepostas no eixo z, com Fe ocupando dois terços de todo octaedro formado (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Cada octaedro de FeO_6 compartilha arestas com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face é

compartilhada com um octaedro em um plano adjacente (Figura 2) (BIGHAM et al., 2002).

Figura 2 – Representação estrutural da hematita



Fonte: Oliveira et al. (2012)

A fórmula molecular e a estrutura cristalina da ferrihidrita (Fh) ainda são discutidas (HIEMSTRA, 2013; BOILY; SONG, 2020), sendo $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a fórmula molecular mais aceita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; HIEMSTRA, 2013; BOILY; SONG, 2020). Quanto ao arranjo cristalino da Fh, os modelos propostos consideram diferentes características de cristalinidade para a superfície e para o núcleo (HIEMSTRA; VAN RIEMSDIJK, 2009).

Na hematita e na ferrihidrita, a valência do átomo central de Fe é $3+$. A carga do cátion é distribuída igualmente entre os ânions coordenados, logo, a coordenação octaédrica do cátion Fe^{+3} coordenado com seis oxigênios resulta na valência da ligação $+0,5$, gerando a possibilidade de carga no grupo ferrol de superfície: $-\text{FeOH}_2^{0,5+}$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$); $-\text{FeOH}^{0,5-}$ e $-\text{FeO}^{1,5-}$ ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) (BOHN et al., 2001; MANGOLD, 2013). Assim, elas apresentam superfícies de carga dependentes do pH e são originadas pela adsorção ou dessorção de H^+ ou OH^- . Quando o pH estiver abaixo do ponto de carga zero deste mineral (pH_{PCZ}), há o predomínio de cargas positivas, favorecendo a adsorção de ânions. Em contrapartida, quando o pH do solo estiver acima do PCZ, haverá predominância de cargas negativas, favorecendo a adsorção de cátions (MEURER, 2010). Estima-se que os óxidos de Fe se encontram no pH_{PCZ} em pH próximo de 8,5, onde ocorre a igualdade de cargas positivas e negativas na superfície do mineral (COSTA; BIGHAM, 2009).

A reatividade do sólido depende do número de sítios de sorção por unidade de massa, que está relacionado com a área superficial específica do material. As áreas de superfície dos óxidos variam. Entre os óxidos de Fe de interesse neste trabalho, quando formados em condições naturais, geralmente, a ferrihidrita apresenta áreas superficiais

mais elevadas (entre 100 e 700 m² g⁻¹) em razão de sua estrutura pouco cristalina, enquanto a estrutura cristalina mais organizada da hematita propicia áreas superficiais significativamente menores, entre 6 e 115 m² g⁻¹ (CORNELL; SCHWERTAMNN, 2003; BIGHAM et al., 2002).

A presença de microplástico (definidos como partículas com diâmetro < 5mm) também vem sendo detectada em ecossistemas terrestres e aquáticos (HE et al., 2018). Os poluidores mais comuns encontrados são polipropileno (PP) e polietileno (PE) (ISLAM et al., 2018). A introdução de microplástico (MP) no solo é atribuída principalmente à lixiviação de aterros sanitários, à aplicação de lodo de esgoto, ao uso extensivo de filme plástico agrícola e à resíduos plásticos (HE et al., 2022). Por apresentar degradação lenta (a meia-vida dos resíduos de PE na água do mar é de ~ 50 anos) (KIM et al., 2015), os MPs se acumulam no ambiente e podem ocorrer simultaneamente com outros poluentes orgânicos e inorgânicos (CHEN et al., 2022).

Estudos identificaram que os microplásticos apresentam afinidade de sorção de diversos compostos orgânicos não ionizáveis, como bifenilos policlorados (PCB) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), e ionizáveis, como pesticidas e fármacos (LI et al., 2018; GUO; WANG, 2019; ZHANG et al., 2018). Wang et al. (2019), relataram capacidade de sorção de fenantreno e nitrobenzeno em MPs com K_d variando entre 3,07-4,20 e 1,58-3,14 (L kg⁻¹), respectivamente. Li et al. (2018), estudaram a capacidade de adsorção de cinco antibióticos em cinco diferentes MPs e demonstraram que o microplástico de poliamida (PA) teve maior capacidade na adsorção dos antibióticos (K_d variando de 7,36 ± 0,257 a 756 ± 48,0 L kg⁻¹). As quantidades de adsorção dos cinco antibióticos em poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP) e cloreto de polivinila (PVC) diminuíram na ordem: ciprofloxacina > amoxicilina > trimetoprima > sulfadiazina > tetraciclina.

O comportamento de sorção de contaminantes orgânicos em MPs é afetado pelas propriedades dos microplásticos e dos contaminantes e também pelas características do ambiente (pH, força iônica e matéria orgânica dissolvida) (ATUGODA et al., 2021). Os principais mecanismos de adsorção de poluentes orgânicos em microplásticos são as interações hidrofóbicas e eletrostáticas e outras ligações não covalentes (FU et al., 2021). Guo et al. (2018) descobriram que conforme o pH aumentava de 3,0 para 7,0, a quantidade de tilosina adsorvida em PS e PVC diminuía, e atribuíram à interações eletrostáticas essa diminuição. No entanto, o aumento do pH teve pouco efeito na sorção em PE e PP,

indicando que o efeito da atração eletrostática tem um papel limitado durante o processo de sorção. Wu et al. (2016) sugerem que na presença de matéria orgânica dissolvida, o desempenho do microplástico na adsorção de contaminantes orgânicos é reduzido.

Os efeitos dos microplásticos nos sistemas terrestres permanecem pouco explorados. Pesquisas limitadas mostram que a combinação e interação de MPs com contaminantes podem afetar a saúde e função do solo (YANG et al., 2021). Wang et al. (2020), descobriram que a degradação de CIPRO no solo foi significativamente inibida quando os MPs estavam presentes. Ainda, em estudos de Li et al. (2020), os microplásticos reduziram a sorção de oxitetraciclina em solo argiloso arenoso, aumentando a mobilidade e a biodisponibilidade do poluente no solo. O comportamento de sorção dos microplásticos pode diferir significativamente do comportamento da matéria orgânica e dos minerais nos solos (HÜFFER et al., 2018).

Desta forma, este trabalho teve como tema central estudar a adsorção do antibiótico ciprofloxacina em óxidos de ferro sintéticos e em microplástico de polietileno. Além disso, foram avaliados os efeitos do microplástico de polietileno na efetividade da adsorção entre ciprofloxacina e óxidos de ferro sintéticos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência de diferentes doses de microplástico de polietileno na adsorção do antibiótico ciprofloxacina na superfície de óxidos de Fe (hematita e ferrihidrita) em diferentes pHs do meio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Avaliar a adsorção do antibiótico ciprofloxacina em óxidos de Fe sintéticos (hematita e ferrihidrita), considerando diferentes níveis de pH do meio;
- 2) Avaliar a adsorção do antibiótico ciprofloxacina em microplástico de polietileno, considerando diferentes níveis de pH;
- 3) Avaliar a influência de diferentes doses de microplástico de polietileno na adsorção de ciprofloxacina em óxidos de ferro sintéticos (hematita e ferrihidrita).

3. METODOLOGIA

3.1 SATURAÇÃO DOS ADSORVENTES COM CIPROFLOXACINA

Os ensaios em batelada foram desenvolvidos no Laboratório de Efluentes e Resíduos – LAER da UFFS/Campus Erechim. As unidades experimentais foram preparadas em tubos tipo Falcon de polipropileno, com capacidade de 50 mL, envoltos em papel alumínio, a fim de evitar fotodegradação. De acordo com a literatura, tubos de polipropileno não apresentaram efeitos de sorção (RATH et al., 2019). Os ensaios foram realizados em triplicata, incluindo provas de branco contendo apenas ciprofloxacina sem adsorvente para controle de perdas por degradação.

Figura 3 – Ensaio do efeito competitivo de PE na adsorção de CIPRO em óxido de Fe sintético



Fonte: Autora (2023)

Para avaliar o efeito competitivo da presença de microplástico de polietileno na adsorção de ciprofloxacina em óxidos de ferro sintéticos, diferentes doses de microplástico, conforme apresentadas na Tabela 1, foram adicionadas em tubos tipo Falcon com 0,1 g de mineral. Em cada unidade experimental adicionou-se 30 mL de solução 100 mg L⁻¹ de ciprofloxacina. A influência do pH foi testada em 3 níveis (3,0-4,0-6,0), utilizando HCl (0,10 mol L⁻¹) ou NaOH (0,10 mol L⁻¹) para ajuste na solução antes da adição aos adsorventes. O pH de trabalho foi lido nas unidades experimentais após homogeneização. Desta forma, o pH de trabalho foi definido como a média das leituras para todos os tratamentos, sendo 3,14 ± 0,16, 4,17 ± 0,28 e 6,23 ± 0,22. Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 24h até atingir a condição de equilíbrio (ATUGODA et al., 2020; URDIALES et al., 2020; ZHU et al., 2020). Em seguida, eles

foram centrifugados e o sobrenadante foi filtrado em papel filtro faixa azul. Após isso, uma alíquota foi utilizada para a leitura da concentração remanescente em solução por UV-vis com comprimento de onda em 270 nm.

Tabela 1 – Doses de microplástico

Óxidos	Doses PE
Hm	0%
	5%
	10%
	15%
Fh	0%
	5%
	10%
	15%

Fonte: Autora (2023)

A adsorção de CIPRO em microplástico de polietileno puro foi realizada em experimento paralelo, adicionando em tubos tipo Falcon 0,1 g do microplástico e 30 mL de solução 100 mg L⁻¹ de ciprofloxacina. Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 24 horas e, após este período, eles foram centrifugados e o sobrenadante foi filtrado em papel filtro faixa azul. Uma alíquota foi utilizada para leitura da concentração remanescente em solução por UV-vis com comprimento de onda em 270 nm.

3.2. DESCRIÇÃO DOS ADSORVENTES

Foram utilizados óxidos de Fe sintetizados em sistema alcalino, usando métodos adaptados de Schwertmann e Cornell (2000). O microplástico (40-48 µm) de polietileno (HCH₂CH₂)_nH) utilizado foi adquirido da Sigma-Aldrich sem preparo adicional. Os adsorventes foram cedidos para realização deste trabalho pelo Laboratório de Mineralogia do Solo da Universidade Federal do Paraná.

Figura 4 – Adsorventes utilizados

Fonte: Autora (2023)

Os adsorventes foram saturados com ciprofloxacina (Sigma-Aldrich), C₁₇H₁₈FN₃O₃, peso molecular 331,34 g mol⁻¹, solubilidade em água 30 mg L⁻¹ a 25°C. As características dos adsorventes podem ser observadas na Tabela 2, onde a Área superficial específica foi fornecida de trabalhos anteriores.

Tabela 2 – Propriedades dos adsorventes testados

Adsorventes	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	pH _{pcz} ^b
Ferrihidrita	308,25 ^a	7,3 a 8,3
Hematita	30,25 ^a	7,4 a 9,4
Microplástico PE	0,26	4,3

^a Obtido de Santiago et al. (2022)

^b Obtido de Hiemstra (2013); Kosmulski (2016) e Xu et al. (2018)

3.3 QUANTIFICAÇÃO DE CIPROFLOXACINA

A quantificação de CIPRO se deu por espectrofotometria de UV-vis em comprimento de onda 270 nm, obtido pelo método de varredura. O efeito de matriz foi avaliado para garantir que componentes presentes na amostra não interferiam na quantificação (CAZEDEY, 2009).

3.3.1 Efeito de matriz

A avaliação do efeito de matriz foi realizada comparando as inclinações das curvas analíticas da ciprofloxacina em água e na matriz. Para isso, foi preparada uma solução

estoque de CIPRO 200 mg L⁻¹ e a partir dela soluções analíticas em 9 níveis (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 mg L⁻¹). As matrizes de hematita e ferrihidrita foram preparadas adicionando 1,67 g (0,1g para 30 mL) de óxido e 500 mL de água ultrapura em Erlenmeyer. As misturas foram deixadas em contato por 24 horas e, após este período, foram filtradas. A alíquota utilizada para preparar as soluções de ciprofloxacina em nove níveis equivale à curva em água.

A quantificação do efeito de matriz foi realizada calculando um índice C% (CERQUEIRA et al. 2011), que compara as inclinações das curvas analíticas em água e na matriz, conforme Equação 1.

$$C\% = 100 \times \left(1 - \left(\frac{S_m}{S_s} \right) \right) \quad \text{Equação 1}$$

Onde: C% = Efeito matriz; S_m = inclinação da curva obtida pela leitura das soluções analíticas de ciprofloxacina, preparados na matriz; S_s = inclinação da curva obtida pela leitura das soluções analíticas de ciprofloxacina preparadas em água.

3.4 TRATAMENTO DOS RESULTADOS

Usando a Equação 2, a dose de CIPRO adsorvida para cada grama de adsorvente foi calculada, onde q_e é a quantidade de CIPRO adsorvida por grama de adsorvente (mg g⁻¹), C₀ (mg L⁻¹) é a concentração de CIPRO na solução inicial, C_e (mg L⁻¹) é a concentração de CIPRO em equilíbrio na fase aquosa, *v* é o volume da solução (L) e *m* a massa do adsorvente na unidade experimental (g) (BALARAK et al., 2021).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad \text{Equação 2}$$

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANOVA), os pressupostos de normalidade foram verificados pelo teste Shapiro-Wilk e a homogeneidade das variâncias foi verificada pelo teste Bartlett. Também foi realizado o teste de médias. Os testes estatísticos foram realizados pelo software Jamovi, versão 2.2 (JAMOVI, 2021), com nível de significância de 5%.

Para os tratamentos com os adsorventes puros, os resultados foram analisados em esquema fatorial duplo com delineamento inteiramente casualizado, considerando os

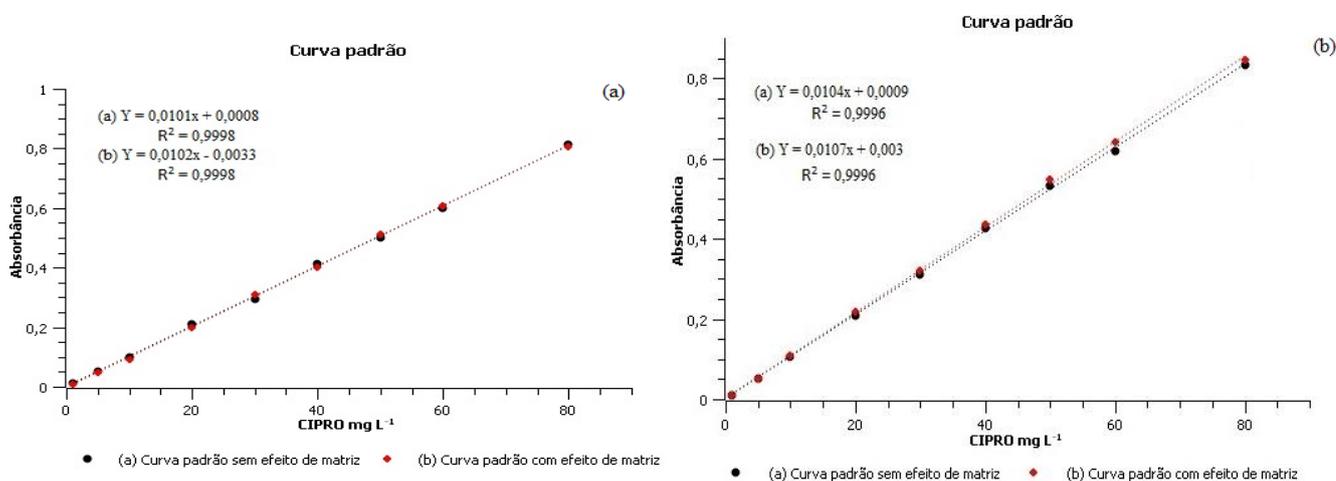
fatores (i) tipo de adsorvente, em três níveis: ferrihidrita, hematita e microplástico; (ii) pH de trabalho, em três níveis: 3,14; 4,17 e 6,23. O mesmo procedimento foi realizado para a comparação de cada óxido com e sem adição de PE, considerando os fatores (i) composição do adsorvente, em quatro níveis: óxido puro; óxido + 5%PE; óxido + 10%PE e óxido + 15%PE; (ii) pH de trabalho, em três níveis: 3,14; 4,17 e 6,23.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EFEITO DE MATRIZ

As curvas com e sem efeito de matriz para os óxidos de ferro apresentaram bom coeficiente de determinação (R^2) de 0,9996 e 0,9998 para hematita e ferrihidrita, respectivamente. Foram consideradas com boa linearidade curvas com valores de R^2 próximos a 1. Os pontos de absorvância de CIPRO medidos estão representados na Figura 5, portanto, as equações obtidas pelo ajuste linear podem ser usadas para a estimativa da concentração do fármaco.

Figura 5 – (a) Curva analítica Fh com e sem efeito de matriz; (b) Curva analítica Hm com e sem efeito de matriz



Fonte: Autora (2023)

A leitura de ambos os óxidos apresentou baixa intensidade de efeito de matriz (Tabela 3). A intensidade de efeito de matriz é considerada baixa para valores de C% em intervalos $-20\% < C\% < 20\%$, médio para intervalos de $-50\% < C\% < -20\%$ ou $20\% < C\% < 50\%$ e alto para $C\% < -50\%$ ou $C\% > 50\%$ (CERQUEIRA et al., 2011). Com isso, a

quantificação pode ser realizada a partir da equação da reta sem efeito de matriz para ambos os óxidos, determinando a concentração de CIPRO.

Tabela 3 – Valores de R^2 , curva analítica e efeito de matriz

Óxido	Curva analítica sem efeito de matriz	Curva analítica com efeito de matriz	R^2	C%
Hm	$Y = 0,0104x + 0,0009$	$Y = 0,0107x + 0,003$	0,9996	-2,88
Fh	$Y = 0,0101x + 0,0008$	$Y = 0,0102x - 0,0033$	0,9998	-0,99

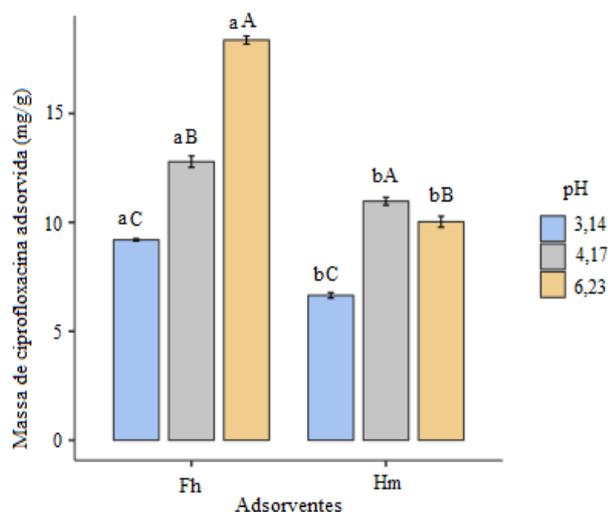
Fonte: Autora (2023)

A estabilidade da ciprofloxacina nas condições do experimento foi testada para avaliar possíveis perdas por degradação durante os ensaios. Os resultados obtidos indicaram variação de 1,2% em 24 h (equivalente ao tempo de manipulação da amostra entre contaminação e leitura final), indicando que as perdas por degradação não foram significativas.

4.2 ADSORÇÃO DE CIPRO EM ÓXIDOS DE FE SINTÉTICOS

A Figura 6 ilustra os resultados obtidos no processo de adsorção da ciprofloxacina em óxidos Fe (hematita e ferrihidrita) para diferentes pHs. A capacidade de adsorção de CIPRO frente aos óxidos de Fe foi na ordem ferrihidrita > hematita. A ordem da capacidade de adsorção corresponde à área superficial específica dos minerais (Tabela 1), a maior ASE, da ferrihidrita ($308,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), favorece a adsorção em relação à hematita ($30,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Figura 6 – Massa de ciprofloxacina adsorvida em ferrihidrita e hematita em diferentes pHs.



Fonte: Autora (2023)

As interações eletrostáticas entre os óxidos de Fe e a CIPRO são afetadas de acordo com o pH da solução. O comportamento de adsorção observado pode ser atribuído a uma combinação da especiação dependente de pH da CIPRO constantes de dissociação $pK_{a1} = 6,1$ e $pK_{a2} = 8,7$ e propriedades de carga superficial dos óxidos de ferro (GU, KARTHIKEYAN, 2005; ZHU et al., 2020). Houve diferença significativa na massa adsorvida em função dos diferentes pHs de trabalho para os dois minerais analisados.

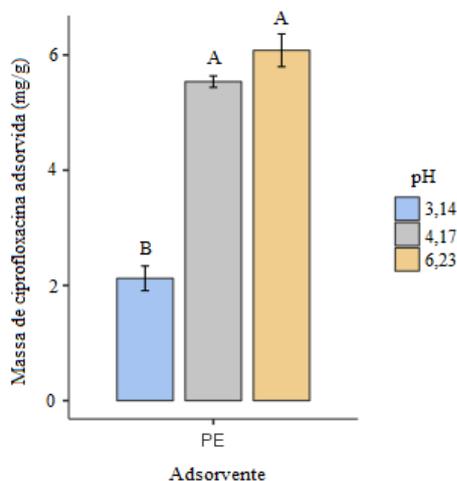
Para o pH 3,14 observa-se menor quantidade de CIPRO adsorvida em Fh e Hm ($9,20 \pm 0,08 \text{ mg g}^{-1}$ e $6,65 \pm 0,22 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente). Em $pH < 4,17$ a ciprofloxacina ocorre completamente na forma catiônica ($CIPRO^+$) (JALIL et al., 2015), enquanto nos óxidos de Fe ocorrem grupos ferrol de superfície na forma biprotonada ($-FeOH_2^{0,5+}$), devido ao $pH < pH_{pcz}$ (Tabela 1) (VENEMA et al., 1998), gerando a repulsão entre os óxidos de Fe e o antibiótico.

À medida que o pH aumentou, os óxidos passaram a adsorver mais CIPRO, visto que o antibiótico já ocorre parcialmente na forma zwitterionica ($CIPRO^\pm$) a partir do pH 4,00 (JALIL et al., 2015), sendo suficiente para influenciar significativamente a adsorção, promovendo diferença considerável entre as massas adsorvidas. A Fh exibiu maior adsorção no pH 6,23 ($18,38 \pm 0,32 \text{ mg g}^{-1}$), sendo este valor de pH próximo ao pK_{a1} da

CIPRO. Esse resultado também foi relatado sobre a adsorção de CIPRO em diferentes óxidos de ferro (ZHU et al., 2020). Por outro lado, a hematita adsorveu maior quantidade no pH 4,17 ($10,97 \pm 0,31 \text{ mg g}^{-1}$). A redução da adsorção de CIPRO em Hm no pH 6,23 em relação ao pH 4,17 não era o esperado, uma vez que, nesta faixa de pH ocorre o predomínio de grupos OH protonados nos óxidos de Fe (ZHAO et al., 2011) e da forma zwitteriônica da ciprofloxacina, favorecendo as interações eletrostáticas. Contudo, o autor Kosmulski (2016) reporta valores de pH_{pcz} para hematitas sintéticas na faixa de 7,4 a 9,4, havendo a possibilidade da superfície do óxido apresentar redução no potencial de cargas positivas, resultando na diminuição da capacidade de adsorção da CIPRO. Dados da literatura indicam variações da capacidade máxima de adsorção entre 16,6 e 21,9 mg g^{-1} para ferrihidrita (GU et al., 2005; URDIALES et al., 2020) e entre 1,93 e 5,51 mg g^{-1} para hematita (ZHU et al., 2020; LI et al., 2021).

4.3 ADSORÇÃO DE CIPRO EM PE PURO

A adsorção de CIPRO em microplástico para diferentes pHs é apresentada na Figura 7. Observa-se maiores quantidades adsorvidas no pH 4,17 ($5,54 \pm 0,14 \text{ mg g}^{-1}$) e 6,23 ($6,08 \pm 0,50 \text{ mg g}^{-1}$). Estudos anteriores relataram capacidade máxima de adsorção de CIPRO em microplástico de polietileno na faixa de pH de 6,5 a 7,5 (ATUGODA et al., 2020). Nesta condição, a superfície do microplástico torna-se mais negativa, resultando em forças eletrostáticas e interações hidrofóbicas, além disso a ciprofloxacina ocorre na forma zwitterionica (JALIL et al., 2015), favorecendo a adsorção. A capacidade máxima de adsorção de CIPRO pelo PE obtida em estudos anteriores varia entre 0,20 e 5,85 mg g^{-1} (LI et al., 2018; ATUGODA et al., 2020). No pH 3,14 o microplástico exibe carga de superfície positiva, pois $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, e há o predomínio da CIPRO na forma catiônica, levando à repulsão entre eles e à conseqüentemente baixa quantidade adsorvida ($2,12 \text{ mg g}^{-1}$) em relação aos demais pHs.

Figura 7 – Efeito do pH na adsorção de CIPRO em PE

Fonte: Autora (2023)

4.4 INFLUÊNCIA DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO NA ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA NOS ÓXIDOS DE FE

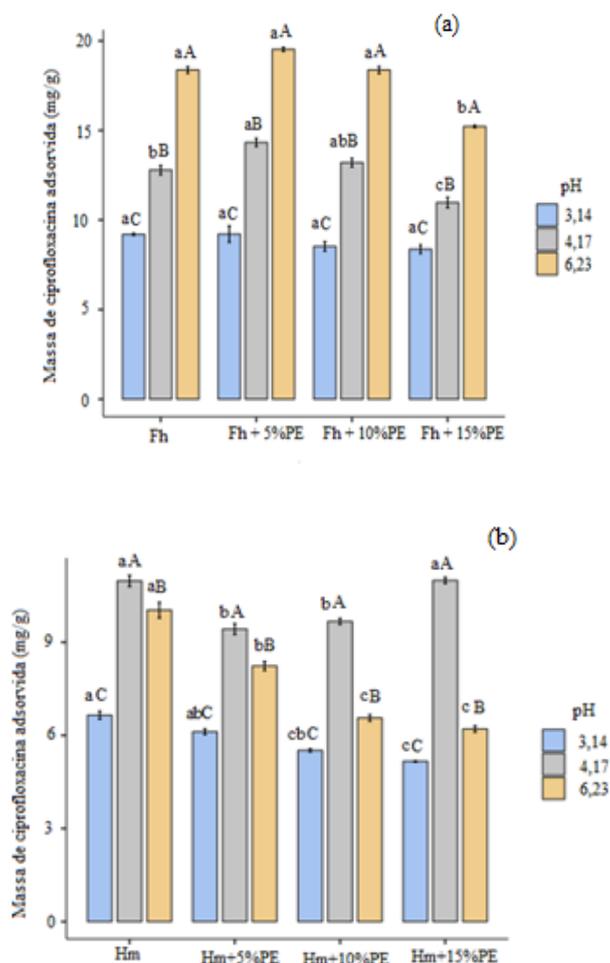
Devido à menor capacidade de adsorção de contaminantes pelo PE, pesquisas anteriores sugerem que sua adição no sistema resulta em efeito de diluição (LI et al., 2021). Além do efeito de diluição, os microplásticos podem inibir a adsorção de CIPRO por meio de efeito competitivo, onde o microplástico bloqueia os sítios do óxido de ferro, reduzindo os locais de adsorção de CIPRO.

A Figura 8 mostra os resultados referentes à adsorção de CIPRO nos óxidos de Fe, hematita e ferrihidrita na presença de diferentes doses de microplástico PE em diferentes pHs. Ambos óxidos exibiram menores adsorções no pH 3,14 devido à predominância da forma protonada dos adsorventes e da forma catiônica do adsorbato (JALIL et al., 2015; ZHU et al., 2020; ATUGODA et al., 2020). Observa-se que, nesta faixa de pH, a quantidade de CIPRO adsorvida pela Fh não variou ao adicionar microplástico PE. Já para Hm a quantidade de CIPRO adsorvida diminuiu conforme as doses de PE foram aumentando de 0%, 5%, 10% e 15%, sendo $6,65 \pm 0,22$, $6,12 \pm 0,16$, $5,52 \pm 0,08$ e $5,16 \pm 0,03$, respectivamente. No pH 4,17, houve diminuição da adsorção de CIPRO para os dois óxidos de ferro na presença de microplástico, com exceção da Fh+5%PE e Hm+15% de PE. Já no pH 6,23 a Fh apresentou redução na quantidade de

CIPRO adsorvida com adição de 15% de microplástico enquanto a quantidade de CIPRO adsorvida pela Hm reduziu a partir da adição de 5% de PE.

O comportamento de redução da quantidade de CIPRO adsorvida pelos óxidos de ferro pode ser um indicativo do efeito de diluição e de competição do microplástico na capacidade geral de adsorção, quando adicionados aos óxidos de Fe. A hematita aparenta ter sentido mais o efeito da presença do microplástico PE, podendo estar relacionado com a menor ASE em relação a ferrihidrita, predominando o efeito competitivo do microplástico com a CIPRO pelos sítios reativos do mineral.

Figura 8 – (a) Interação de microplástico com Fh em diferentes pHs (b) Interação de microplástico com Hm em diferentes pHs



Fonte: Autora (2023)

5 CONCLUSÃO

A adsorção de CIPRO pelos adsorventes variou com os diferentes pHs. Houve aumento gradual da adsorção com o aumento do pH para a Fh e o PE puros, enquanto a Hm exibiu resultado adverso, reduzindo a adsorção do pH 4,17 para o pH 6,23. A ordem de capacidade de adsorção foi Ferrihidrita > Hematita > Microplástico de polietileno (PE), o que condiz com a área superficial específica de cada adsorvente. A presença de diferentes doses de microplástico de polietileno na adsorção de ciprofloxacina em óxidos de ferro provocou predominantemente o efeito de redução da adsorção de CIPRO em comparação com a adsorção individualizada.

REFERÊNCIAS

ARISTILDE, Ludmilla; SPOSITO, Garrison. Binding of ciprofloxacin by humic substances: a molecular dynamics study. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [S.L.], v. 29, n. 1, p. 90-98, jan. 2010. Wiley.

ATUGODA, Thilakshani; VITHANAGE, Meththika; WIJESEKARA, Hasintha; BOLAN, Nanthi; SARMAH, Ajit K.; BANK, Michael S.; YOU, Siming; OK, Yong Sik. Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: implications for vector transport. **Environment International**, [S.L.], v. 149, p. 106367, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>.

ATUGODA, Thilakshani; WIJESEKARA, Hasintha; WERELLAGAMA, D.R.I.B.; JINADASA, K.B.s.N.; BOLAN, Nanthi S.; VITHANAGE, Meththika. Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: implications for vector transport in water. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 19, p. 100971, ago. 2020. Elsevier BV.

BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. G. Iron Oxides. **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p.323–376.

BOHN, Hinrich L.; MCNEAL, Brian L.; O'CONNOR, George A. **Soil Chemistry**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001. 322 p.

BOILY, Jean-François; SONG, Xiaowei. Direct identification of reaction sites on ferrihydrite. **Communications Chemistry**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 79-87, 19 jun. 2020.

CAZEDEY, Edith Cristina Laignier. **Análise químico-farmacêutica de cloridrato de ciprofloxacino em solução oftálmica**. 2009. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

CERQUEIRA, Maristela Barnes Rodrigues et al. Validação de método para determinação de ácidos orgânicos voláteis em efluentes de reatores anaeróbios

empregando cromatografia líquida. *Química Nova*, [s.l.], v. 34, n. 1, p.156-159, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000100029>. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v34n1/v34n1a29.pdf>

CHEN, Hao; MA, Lena Q.; GAO, Bin; GU, Cheng. Effects of Cu and Ca cations and Fe/Al coating on ciprofloxacin sorption onto sand media. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 252-253, p.375-381, may. 2013.

COSTA, Antônio Carlos S. da; BIGHAM, Jerry M. Óxidos de Ferro. In: MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo F. (Eds). **Química e Mineralogia do Solo**. Parte I: Conceitos Básicos.1. ed. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Cap. VIII. p.505-572.

CORNELL, Rochelle M.; SCHWERTMANN, Udo. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2003.

CUI, Hao; WANG, Shu-Ping; FU, Jin; ZHOU, Zhi-Qiang; ZHANG, Na; GUO, Li. Influence of ciprofloxacin on microbial community structure and function in soils. **Biology And Fertility Of Soils**, [S.L.], v. 50, n. 6, p. 939-947, 25 mar. 2014. Springer Science and Business Media LLC.

CYCOŃ, Mariusz; MROZIK, Agnieszka; PIOTROWSKA-SEGET, Zofia. Antibiotics in the Soil Environment—Degradation and Their Impact on Microbial Activity and Diversity. **Frontiers In Microbiology**, [S.L.], v. 10, p. 1-45, 8 mar. 2019. Frontiers Media SA.

FÀBREGA, Anna; MADURGA, Sergi; GIRALT, Ernest; VILA, Jordi. Mechanism of action of and resistance to quinolones. **Microbial Biotechnology**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 40-61, 13 out. 2008. Wiley.

FU, Lina; LI, Jing; WANG, Guoyu; LUAN, Yaning; DAI, Wei. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 217, p. 112207, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>.

GIRARDI, Cristobal; GREVE, Josephine; LAMSHÖFT, Marc; FETZER, Ingo; MILTNER, Anja; SCHÄFFER, Andreas; KÄSTNER, Matthias. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 198, p. 22-30, dez. 2011. Elsevier BV.

GUO, Xuan; WANG, Jianlong. Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 149, p. 110511, dez. 2019. Elsevier BV.

GUO, Xuetao; PANG, Jingwen; CHEN, Shouyi; JIA, Hanzhong. Sorption properties of tylosin on four different microplastics. **Chemosphere**, [S.L.], v. 209, p. 240-245, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.100>.

GU, Cheng; KARTHIKEYAN, K. G.. Sorption of the Antimicrobial Ciprofloxacin To Aluminum and Iron Hydrous Oxides. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 23, p.9166-9173, dez. 2005.

GU, Xueyuan; TAN, Yinyue; TONG, Fei; GU, Cheng. Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu (II) and onto goethite surfaces. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 269, p. 113-120, jun. 2015. Elsevier BV.

HE, Defu; LUO, Yongming; LU, Shibo; LIU, Mengting; SONG, Yang; LEI, Lili. Microplastics in soils: analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 109, p. 163-172, dez. 2018. Elsevier BV.

HE, Shanying; WEI, Yufei; YANG, Chunping; HE, Zhenli. Interactions of microplastics and soil pollutants in soil-plant systems. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 315, p. 120357, dez. 2022. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120357>.

HIEMSTRA, Tjisse. Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, [S.L.], v. 105, p. 316-325, mar. 2013

HIEMSTRA, Tjisse; VAN RIEMSDIJK, Willem H.. A surface structural model for ferrihydrite I: sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, [S.L.], v. 73, n. 15, p. 4423-4436, ago. 2009.

HÜFFER, Thorsten; HOFMANN, Thilo. Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 214, p. 194-201, jul. 2016. Elsevier BV.

HUANG, Xiaopeng; HOU, Xiaojing; SONG, Fahui; ZHAO, Jincai; ZHANG, Lizhi. Facet-Dependent Cr (VI) Adsorption of Hematite Nanocrystals. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 50, n. 4, p. 1964-1972, 4 fev. 2016. American Chemical Society (ACS).

HÜFFER, Thorsten; METZELDER, Florian; SIGMUND, Gabriel; SLAWEK, Sophie; SCHMIDT, Torsten C.; HOFMANN, Thilo. Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 657, p. 242-247, mar. 2019.

ISLAM, Shohana; APITIUS, Lina; JAKOB, Felix; SCHWANEBERG, Ulrich. Targeting microplastic particles in the void of diluted suspensions. **Environment International**, [S.L.], v. 123, p. 428-435, fev. 2019. Elsevier BV.

JALIL, M. Eugenia Roca; BASCHINI, Miria; SAPAG, Karim. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, [S.L.], v. 114, p. 69-76, set. 2015. Elsevier BV.

KAMPF, Nestor; CURI, Nilton; MARQUES, João José. Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo. In: MELO, Vander de Freitas; ALLEONI, Luís Reynaldo F. (Eds). **Química e Mineralogia do Solo**. Parte I: Conceitos Básicos. 1. ed. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. Cap. V. p.333-379.

KIM, Mijin; HYUN, Seunghun; KWON, Jung-Hwan. Estimation of the Environmental Load of High- and Low-Density Polyethylene From South Korea Using a Mass Balance Approach. **Archives Of Environmental Contamination And Toxicology**, [S.L.], v. 69, n. 3, p. 367-373, 8 jul. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-015-0192-1>.

KOSMULSKI, Marek. Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50years after parks' review. *Advances In Colloid And Interface Science*, [S.L.], v. 238, p. 1-61, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.

KÜMMERER, Klaus. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, [S.L.], v. 75, n. 4, p. 417-434, abr. 2009. Elsevier BV.

KUMMERER, K.. Significance of antibiotics in the environment. **Journal Of Antimicrobial Chemotherapy**, [S.L.], v. 52, n. 1, p. 5-7, 12 jun. 2003. Oxford University Press (OUP).

KUMAR, Kuldip; GUPTA, Satish C.; CHANDER, Yogesh; SINGH, Ashok K.. Antibiotic Use in Agriculture and Its Impact on the Terrestrial Environment. **Advances In Agronomy**, [S.L.], p. 1-54, 2005. Elsevier.

KUMAR, Shashi B.; ARNIPALLI, Shanvanth R.; ZIOUZENKOVA, Ouliana. Antibiotics in Food Chain: the consequences for antibiotic resistance. **Antibiotics**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 688, 13 out. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/antibiotics9100688>.

LEAL, Rafael Marques Pereira; FIGUEIRA, Rafael Fernandes; TORNISIELO, Valdemar Luiz; REGITANO, Jussara Borges. Occurrence and sorption of fluoroquinolones in poultry litters and soils from São Paulo State, Brazil. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 432, p. 344-349, ago. 2012. Elsevier BV.

LEAL, Rafael Marques Pereira; ALLEONI, Luis Reynaldo Ferracciú; TORNISIELO, Valdemar Luiz; REGITANO, Jussara Borges. Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. **Chemosphere**, [s.l.], v. 92, n. 8, p.979-985, ago. 2013.

LI, Zhenzi; ZHANG, Tao; LI, Kang. One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water. **Dalton Transactions**, [s.l.], v. 40, n. 9, p.2062-2102, 2011.

LI, Xiangzhi; LEI, Feifei; LI, Binghua; BI, Erping. Different binding characteristics of ciprofloxacin to iron mineral surfaces: thermodynamic evidence and site energy distribution analysis. **Journal Of Environmental Quality**, [S.L.], v. 50, n. 3, p. 706-716, 14 abr. 2021. Wiley.

LI, Xiangzhi; BI, Erping. Different surface complexation patterns of gatifloxacin at typical iron mineral/water interfaces. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 78, n.21, p.630-642, 29 out. 2019.

- LI, Meng; HE, Lei; ZHANG, Mengya; LIU, Xianwei; TONG, Meiping; KIM, Hyunjung. Cotransport and Deposition of Iron Oxides with Different-Sized Plastic Particles in Saturated Quartz Sand. **Environmental Science & Technology**, [S.L.], v. 53, n. 7, p. 3547-3557, 12 mar. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.8b06904>.
- LI, Xue-Wen; XIE, Yun-Feng; LI, Cang-Lin; ZHAO, Hui-Nan; ZHAO, Hui; WANG, Ning; WANG, Jin-Feng. Investigation of residual fluoroquinolones in a soil–vegetable system in an intensive vegetable cultivation area in Northern China. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 468-469, p. 258-264, jan. 2014. Elsevier BV.
- LI, Shuocong; LIU, Hong; GAO, Rui; ABDURAHMAN, Abliz; DAI, Juan; ZENG, Feng. Aggregation kinetics of microplastics in aquatic environment: complex roles of electrolytes, ph, and natural organic matter. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 237, p. 126-132, jun. 2018. Elsevier BV.
- LIN, Wei; JIANG, Ruifen; WU, Jiayi; WEI, Songbo; YIN, Li; XIAO, Xiaoying; HU, Sizi; SHEN, Yong; OUYANG, Gangfeng. Sorption properties of hydrophobic organic chemicals to micro-sized polystyrene particles. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 690, p. 565-572, nov. 2019. Elsevier BV.
- LI, Jia; ZHANG, Kaina; ZHANG, Hua. Adsorption of antibiotics on microplastics. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 237, p. 460-467, jun. 2018. Elsevier BV.
- LI, Jia; GUO, Kai; CAO, Yingsong; WANG, Shengsen; SONG, Yang; ZHANG, Haibo. Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 269, p. 116151, jan. 2021.
- LIU, Haibo; CHEN, Tianhu; FROST, Ray L.. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, [S.L.], v. 103, p. 1-11, maio 2014. Elsevier BV.
- LIU, Guangzhou; ZHU, Zhilin; YANG, Yuxin; SUN, Yiran; YU, Fei; MA, Jie. Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 246, p.26-33, mar. 2019.
- LIU, Longyong; MI, Jiandui; WANG, Yan; ZOU, Yongde; MA, Baohua; LIAO, Xindi; LIANG, Juan Boo; WU, Yinbao. Different methods of incorporating ciprofloxacin in soil affect microbiome and degradation of ciprofloxacin residue. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 619-620, p. 1673-1681, abr. 2018. Elsevier BV.
- LIVI, Kenneth J. T.; VILLALOBOS, Mario; LEARY, Rowan; VARELA, Maria; BARNARD, Jon; VILLACÍS-GARCÍA, Milton; ZANELLA, Rodolfo; GOODRIDGE, Anna; MIDGLEY, Paul. Crystal Face Distributions and Surface Site Densities of Two Synthetic Goethites: implications for adsorption capacities as a function of particle size. **Langmuir**, [S.L.], v. 33, n. 36, p. 8924-8932, 30 ago. 2017. American Chemical Society (ACS).

MARTIN, Sébastien; SHCHUKAREV, Andrey; HANNA, Khalil; BOILY, Jean-françois. Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 49, n. 20, p.12197-12205, 7 out.2015.

MANGOLD, Jeremiah Edward. **Predicting Ion Adsorption onto the Iron Hydroxide Mineral Goethite in Single and Multi-Solute Systems**. 2013. 225 f. Tese de Doutorado - Doctor of Philosophy, University Of Texas, Austin, 2013.

MARTÍNEZ-MEJÍA, Mónica J.; SATO, Isabela; RATH, Susanne. Sorption mechanism of enrofloxacin on humic acids extracted from Brazilian soils. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 19, p.15995-16006, 23 maio 2017.

MEURER, Egon José. **Fundamentos de Química do Solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf Ltda, 2010.

OLIVEIRA, Luiz C. A.; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C.. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013. FapUNIFESP (SciELO).

PARENTE, Cláudio Ernesto Taveira; BRITO, Elcia Margareth Souza; AZEREDO, Antonio; MEIRE, Rodrigo Ornellas; MALM, Olaf. Fluoroquinolone Antibiotics and their Interactions in Agricultural Soils – A Review. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 42-52, 30 mar. 2019. Instituto de Química - Univ. Federal do Mato Grosso do Sul.

PICÓ, Yolanda; ANDREU, Vicente. Fluoroquinolones in soil—risks and challenges. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [S.L.], v. 387, n. 4, p. 1287-1299, 3 nov. 2006. Springer Science and Business Media LLC.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. de. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações**. 2 ed. Lavras: UFLA, 2011. 206 p.

RIBEIRO, João Peres; NUNES, Maria Isabel. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research**, [S.L.], v. 197, p. 110957, jun. 2021.

SANTIAGO, Giovanna de Melo; PALUDO, Deise; PASQUALI, Gean Delise Leal. Síntese e caracterização de óxidos de ferro: Goethita, Hematita, e Ferrihidrita para uso em processos de descontaminação ambiental. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 21., 2022, Erechim. **Anais [...]**. Erechim: Uffs, 2022. p. 1-5.

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C.. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 137-154, mar. 2008.

SCHWERTMANN, Udo; CORNELL, Rochelle M.. **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-vch, 2000. 210p.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M.. (1989) Iron Oxides. In: DIXON, J. B., WEED, S. B., (Eds). **Minerals in Soil Environments**, 2nd ed.; Book Series; Soil Science Society of America: Madison, WI, n. 1, p. 379-438, [S.L.], set. 2018.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 2008.329p.

STRECK, E. V.; FLORES, C. A.; SCHNEIDER, P. (Cibs.). **Solos do Rio Grande do Sul**. 3 ed. Porto Alegre: EMATER/RS – ASCAR, 2018. 252 p.

TURIEL, Esther; MARTÍN-ESTEBAN, Antonio; TADEO, José Luis. Multiresidue analysis of quinolones and fluoroquinolones in soil by ultrasonic-assisted extraction in small columns and HPLC-UV. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 562, n. 1, p. 30-35, mar. 2006.

URDIALES, Cristian; GACITUA, Manuel; VILLACURA, Loreto; PIZARRO, Carmen; ESCUDEY, Mauricio; CANALES, Camila; ANTILÉN, Mónica. Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 385, p. 121520, mar. 2020.

VASUDEVAN, Dharni; BRULAND, Gregory L.; TORRANCE, Brendan S.; UPCHURCH, Virginia G.; MACKAY, Allison A.. PH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. **Geoderma**, [s.l.], v. 151, n. 3-4, p.68-76, jul. 2009.

VILLACÍS-GARCÍA, M.; UGALDE-ARZATE M., VACA-ESCOBAR K., VILLALOBOS M., ZANELLA R., MARTÍNEZ-VILLEGAS N. Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. **Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana**, v.67(3), p. 433-446, 2015.

WANG, Fen; WONG, Charles S.; CHEN, Da; LU, Xingwen; WANG, Fei; ZENG, Eddy Y.. Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review. **Water Research**, [S.L.], v. 139, p. 208-219, ago. 2018. Elsevier BV.

WANG, Shiliang; WANG, Hui. Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. **Frontiers Of Environmental Science & Engineering**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.565-574, 11 jun. 2015.

WANG, Juan; LIU, Xinhui; LIU, Guannan; ZHANG, Zixuan; WU, Hao; CUI, Baoshan; BAI, Junhong; ZHANG, Wei. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 173, p. 331-338, maio 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.037>.

WANG, Chunhui; TANG, Junhong; YU, Haixia; WANG, Yiyi; LI, Huanxuan; XU, Shaodan; LI, Gang; ZHOU, Qian. Microplastic Pollution in the Soil Environment: characteristics, influencing factors, and risks. **Sustainability**, [S.L.], v. 14, n. 20, p. 13405, 18 out. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su142013405>.

XU, Baile; LIU, Fei; BROOKES, Philip C.; XU, Jianming. The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 131, p. 191-196, jun. 2018. Elsevier BV.

XU, Chen-Yang; XU, Ren-Kou; LI, Jiu-Yu; DENG, Kai-Ying. Phosphate-induced aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles. **Journal Of Soils And Sediments**, [S.L.], v. 17, n. 2, p. 352-363, 8 set. 2016. Springer Science and Business Media LLC.

ZHAO, Yanping; GENG, Jinju; WANG, Xiaorong; GU, Xueyuan; GAO, Shixiang. Adsorption of tetracycline onto goethite in the presence of metal cations and humic substances. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 361, n. 1, p. 247-251, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.051>.

ZHANG, Shuwu; HAN, Bin; SUN, Yuhuan; WANG, Fayuan. Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 388, p. 121775, abr. 2020. Elsevier BV.

ZHANG, Gui-Fu; LIU, Xiaofeng; ZHANG, Shu; PAN, Baofeng; LIU, Ming-Liang. Ciprofloxacin derivatives and their antibacterial activities. **European Journal Of Medicinal Chemistry**, [S.L.], v. 146, p. 599-612, fev. 2018. Elsevier BV.

ZHANG, Haibo; WANG, Jiaqing; ZHOU, Bianying; ZHOU, Yang; DAI, Zhenfei; ZHOU, Qian; CHRIESTIE, Peter; LUO, Yongming. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: kinetics, isotherms and influencing factors. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 243, p. 1550-1557, dez. 2018. Elsevier BV.

ZHU, Yuwei; YANG, Qingxin; LU, Taotao; QI, Wei; ZHANG, Haojing; WANG, Mengjie; QI, Zhichong; CHEN, Weifeng. Effect of phosphate on the adsorption of antibiotics onto iron oxide minerals: comparison between tetracycline and ciprofloxacin. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 205, p. 111345, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111345>

APÊNDICE A – ANÁLISES DESCRITIVAS

Tabela 4 – Análise descritiva óxidos de ferro puros

	Tipo	pH	Média	Desvio-padrão
Massa adsorvida	Fh	3,14	9,20	0,0832
		4,17	12,79	0,4498
		6,23	18,38	0,3195
	Hm	3,14	6,65	0,2225
		4,17	10,97	0,3131
		6,23	10,03	0,4371

Tabela 5 – Análise descritiva PE puro

	Tipo	pH	Média	Desvio-padrão
Massa adsorvida	PE	3,14	2,12	0,371
		4,17	5,54	0,172
		6,23	6,08	0,493

Tabela 6 – Análise descritiva Hematita (Hm) com diferentes doses de PE

	Dose	pH	Média	Desvio-padrão
Massa adsorvida	HmPE00	3,14	6,65	0,2225
		4,17	10,97	0,3131
		6,23	10,03	0,4371
	HmPE05	3,14	6,12	0,1607
		4,17	9,42	0,2985
		6,23	8,24	0,2465
	HmPE10	3,14	5,52	0,0859
		4,17	9,67	0,1670
		6,23	6,56	0,1787
	HmPE15	3,14	5,16	0,0267
		4,17	10,99	0,1692
		6,23	6,21	0,1758

Tabela 7 – Análise descritiva Ferrihidrita (Fh) com diferentes doses de PE

	Dose	pH	Média	Desvio-padrão
Massa adsorvida	FhPE00	3,14	9,20	0,0832
		4,17	12,79	0,4498
		6,23	18,38	0,3195
	FhPE05	3,14	9,21	0,7899
		4,17	14,33	0,3941
		6,23	19,53	0,1924
	FhPE10	3,14	8,53	0,4472
		4,17	13,20	0,4157
		6,23	18,37	0,3434
	FhPE15	3,14	8,37	0,4120
		4,17	10,97	0,5047
		6,23	15,22	0,1162

APÊNDICE B – ANOVA E PRESSUPOSTOS

Tabela 8 – ANOVA óxidos de ferro

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Tipo	80,77	1	80,774	746	<,001
pH	120,98	2	60,488	558	<,001
Tipo * pH	38,34	2	19,171	177	<,001
Resíduos	1,30	12	0,108		

Tabela 9 – Teste à homogeneidade de Variâncias (Levene) óxidos de ferro

F	gl1	gl2	p
1,12	5	12	0,401

Tabela 10 – Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk) óxidos de ferro

Estatística	p
0,951	0,433

Tabela 11 – ANOVA PE

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
pH	27,625	2	13,813	101	<,001
Resíduos	0,821	6	0,137		

Tabela 12 – Teste à homogeneidade de Variâncias (Levene) PE

F	gl1	gl2	p
0,804	2	6	0,490

Tabela 13 – Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk) PE

Estatística	p
0,967	0,866

Tabela 14 – ANOVA Fh com diferentes doses de PE

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Tipo	38,24	3	12,746	74,4	<,001
pH	493,18	2	246,588	1439,1	<,001
Tipo * pH	11,89	6	1,981	11,6	<,001
Resíduos	4,11	24	0,171		

Tabela 15 – Teste à homogeneidade de Variâncias (Levene) Fh com diferentes doses de PE

F	gl1	gl2	p
1,27	11	24	0,301

Tabela 16 – Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk) Fh com diferentes doses de PE

Estatística	p
0,976	0,624

Tabela 17 – ANOVA Hm com diferentes doses de PE

	Soma de Quadrados	gl	Quadrado médio	F	p
Tipo	21,11	3	7,0373	131,6	<,001
pH	117,06	2	58,5295	1094,4	<,001
Tipo * pH	16,75	6	2,7923	52,2	<,001
Resíduos	1,28	24	0,0535		

Tabela 18 – Teste à Homogeneidade de Variâncias (Levene) Hematita com diferentes doses de PE

F	gl1	gl2	p
1,54	11	24	0,183

Tabela 19 – Teste à Normalidade (Shapiro-Wilk) Hematita com diferentes doses de PE

Estatística	p
0,990	0,986