

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DEISE PALUDO

ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM ÓXIDOS DE FERRO NA PRESENÇA DE
MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO

CURITIBA

2023

DEISE PALUDO

ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM ÓXIDOS DE FERRO NA PRESENÇA DE
MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em
Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias,
Universidade Federal do Paraná, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutora em Ciência
do Solo.

Orientadora: Prof. Dra. Eloana Janice Bonfleur
Coorientadora: Prof. Dra. Gean Delise Leal Pasquali

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

Paludo, Deise

Adsorção de ciprofloxacina em óxidos de ferro na presença de microplástico de polietileno / Deise Paludo. – Curitiba, 2023.
1 recurso online: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo.

Orientadora: Profª Drª Eloana Janice Bonfleur

Coorientadora: Profª Drª Gean Delise Leal Pasquali

1. Adsorção. 2. Polietileno. 3. Polímeros. I. Bonfleur, Eloana Janice. II. Pasquali, Gean Delise Leal. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. IV. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DEISE PALUDO** intitulada: **ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM ÓXIDOS DE FERRO NA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO**, sob orientação da Profa. Dra. ELOANA JANICE BONFLEUR, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 06 de Abril de 2023.

Assinatura Eletrônica

08/04/2023 11:07:23.0

ELOANA JANICE BONFLEUR

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

10/04/2023 16:05:10.0

VANDER DE FREITAS MELO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -
APOSENTADOS)

Assinatura Eletrônica

10/04/2023 10:33:26.0

WALTER RUGGERI WALDMAN

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

06/04/2023 19:18:29.0

JUSSARA BORGES REGITANO

Avaliador Externo (ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA - LUIZ DE
QUEIROZ -USP)

Assinatura Eletrônica

09/04/2023 21:50:24.0

GEAN DELISE LEAL PASQUALI

Coorientador(a)

Aos meus pais, Germano e Justina,
Ao meu filho, Miguel, com amor
Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Professora Eloana Janice Bonfleur, pela orientação, confiança e respeito ao meu tempo para produzir resultados, por acreditar, investir e incentivar a realização deste trabalho.

Ao Professor Vander de Freitas Melo, que me acolheu como aluna de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pelo entusiasmo contagiante, pela forma generosa de compartilhar conhecimento, pelos direcionamentos e assertividade em importantes etapas do curso.

À Professora Gean Delise Leal Pasquali, que viabilizou a realização deste trabalho na Universidade Federal da Fronteira Sul, por sua disponibilidade, segurança e tranquilidade.

A todos os professores que dividiram seus conhecimentos comigo, desde o ensino fundamental na escola municipal Alfredo Aveline, ensino médio na escola estadual Mestre Santa Bárbara, graduação e mestrado na Universidade Federal de Santa Catarina, até a conclusão desta tese de doutorado na Universidade Federal do Paraná, muito obrigada.

À Maria Aparecida Carvalho no Laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR, à Suzana Fatima Bazoti e ao Rafael Francisco dos Santos na Central Analítica da UFFS/Campus Erechim, pelo apoio técnico. Aos alunos de iniciação científica Gionanna, Paulo e Gabriela pelo apoio nos laboratórios.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, à coordenação acadêmica do Campus Erechim e aos colegas do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, pela concessão do período de licença capacitação que favoreceu a realização do curso de doutorado.

Aos familiares e amigos, de perto e de longe, antigos e recentes, a perspectiva de reencontrá-los foi luz durante todo o percurso.

Aos meus pais, Germano e Justina, irmãos, Ezequiel e Giovani, pelo apoio incondicional. Ao meu filho Miguel, pela constante lembrança de que a vida é feita de fases, e todas elas passam.

“Life is a relationship among molecules and not a property of any molecule”.

(Linus Pauling)

RESUMO

Ecossistemas terrestres são apontados como importante destino final para antibióticos e microplásticos (MP), ambos considerados poluentes emergentes e que podem coexistir nos solos, pois são amplamente empregados em atividades urbanas, agrícolas e industriais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção do antibiótico ciprofloxacina (CIPRO) em grupos ferrol de óxidos de Fe, pela formação de complexos de esfera interna, bem como avaliar os efeitos da presença de microplástico de polietileno (MPPE) sobre este mecanismo de adsorção. No primeiro capítulo é apresentada a fundamentação teórico-metodológica, onde são discutidos os processos de dissipação de antibióticos da classe fluoroquinolonas (FQs) em solo, bem como a importância da adsorção e do mecanismo de complexação por esfera interna. Por fim, são tratados os principais efeitos da presença de MP em solos sobre a sorção de compostos orgânicos. No segundo capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais de adsorção de CIPRO em óxidos de Fe sintéticos, ferrihidrita (Fh), goethita (Gt), hematita (Hm) e MPPE, bem como, composições dos óxidos de Fe com 5% MPPE (40-48 μm). Para tal, foi desenvolvido um experimento de saturação das amostras com CIPRO (30mg g⁻¹) em diferentes condições de pH (4,7; 6,2 e 9,0) seguido por extrações sequenciais seletivas da fase sólida para diferenciação dos mecanismos de complexação por esfera externa e esfera interna. A capacidade de adsorção total para os óxidos de Fe seguiu a ordem decrescente Fh (20,81 a 18,41 mg g⁻¹) > Hm (13,82 a 5,70 mg g⁻¹) > Gt (12,73 a 3,51), em pH 6,2 a Gt e Hm não apresentaram diferença significativa nos teores totais adsorvidos, condição na qual ocorrem as maiores taxas de adsorção. A adsorção pelo mecanismo de esfera interna foi predominante para os três óxidos de Fe em todas as condições de pH testadas, sendo o mecanismo responsável pela adsorção de CIPRO em Gt (76 a 98%) e Hm (54 a 92%). Não houve diferença na adsorção total de CIPRO nos óxidos de Fe devido a adição de 5% de MPPE. Entretanto, a formação de complexos de esfera interna foi reduzida na Fh (pH 6,2 e 9,0) e Hm (pH 9,0) na presença de MPPE.

Palavras-chave: sesquióxidos de ferro; fluoroquinolonas; complexação superficial; polímeros; extração sequencial seletiva.

ABSTRACT

Terrestrial ecosystems are demonstrated as an important final destination for antibiotics and microplastics (MP), both considered emergent pollutants that may coexist in the soils as they are widely used in urban, agricultural and industrial activities. The objective of this work was to assess the adsorption of the ciprofloxacin (CIPRO) antibiotic on iron oxides through the formation of inner-sphere complexes, as well as to assess the effects of the polyethylene microplastic (PE-MP) presence on adsorption of CIPRO. In the first chapter, a theoretical-methodological foundation is presented, in which the fluoroquinolone (FQ) class antibiotics dissipation processes in soil are discussed, as well as the importance of the adsorption mechanism and the inner-sphere complexation. Further, the main effects of the MP presence in soils over the sorption of organic compounds are discussed. In the second chapter, the experimental results of CIPRO adsorption on synthetic iron oxides, ferrihydrite (Fh), goethite (Gt), hematite (Hm) and PE-MP are presented and discussed, as well as the adsorption results on iron oxide with 5% PE-MP (40-48 μm) compositions. Therefore, a saturation experiment of samples with CIPRO (30 mg g^{-1}) under different pH conditions (4.7, 6.2 and 9.0) was conducted, followed by selective solid-phase sequential extractions to do the differentiation of inner-sphere and outer-sphere complexation mechanisms. The total adsorption capacity of the iron oxides showed the decreascent order Fh (20.81 to 18.41 mg g^{-1}) > Hm (13.82 to 5.70 mg g^{-1}) > Gt (12.73 to 3.51), at pH 6.2, a condition in which the highest adsorption rates occur, the Gt and Hm have not shown any significant difference in the total adsorbed content. The adsorption through the inner-sphere complexation was predominant to the three iron oxides under all of the pH conditions tests, being the mechanism responsible for the CIPRO adsorption on Gt (76% to 98%) and Hm (54 to 92%). There was no difference in the total CIPRO adsorption on iron oxides due to the 5% PE-MP addition. However, the formation of inner-sphere complexes diminished on Fh (pH 6.2 and 9.0) and Hm (pH 9.0).

Keywords: iron sesquioxides; fluoroquinolones; surface complexation; polymers; selective sequential extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE CIPRO (A); DIAGRAMA DO PERCENTUAL DE ESPECIAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH (B); EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE DA CIPRO (C).	19
FIGURA 2 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DA GOETHITA (A) E HEMATITA (B). .	46
FIGURA 3 – DESLOCAMENTO DO PAR DE ELÉTRONS NA LIGAÇÃO Fe-O EM FUNÇÃO DA PROTONAÇÃO.....	47
FIGURA 4 – POSSIBILIDADES DE COORDENAÇÃO DOS GRUPOS SUPERFICIAIS OH NOS ÓXIDOS DE Fe.	48
FIGURA 5 – ÓXIDOS DE Fe SINTETIZADOS.....	84
FIGURA 6 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ÓXIDOS DE Fe SINTETIZADOS (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA, (C) HEMATITA.	85
FIGURA 7 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ÓXIDOS DE Fe: (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA, E (C) HEMATITA.	87
FIGURA 8 – PLANO DE CRESCIMENTO PREFERENCIAL NA DIREÇÃO C (EIXO Z) (FORMATO ACICULAR) E FACES EXPOSTAS (021) E (110) NA GOETHITA.....	88
FIGURA 9 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.....	91
FIGURA 10 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA NA SATURAÇÃO PARA OS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe EM DIFERENTES pH. ...	92
FIGURA 11 – VARIAÇÃO DO pH DE TRABALHO NA ETAPA DE SATURAÇÃO PARA TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.....	96
FIGURA 12 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICOS DE POLIETILENO APÓS SATURAÇÃO COM CIPROFLOXACINA: (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA, E (C) HEMATITA.	98

FIGURA 13 – VARIAÇÃO ENTRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.....	100
FIGURA 14 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA EXTERNA (FRAÇÃO TROCÁVEL - NaOH) NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe EM DIFERENTES pH.....	101
FIGURA 15 – MASSA RESIDUAL DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe EM DIFERENTES pH.....	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS REFERÊNCIAS SOBRE MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM ÓXIDOS DE Fe.....	51
TABELA 2 – PRINCIPAIS PICOS DE DIFRAÇÃO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS.	86
TABELA 3 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, VOLUME TOTAL DE POROS E RAO MÉDIO DOS POROS DOS MINERAIS SINTETIZADOS E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.....	89
TABELA 4 – CARACTERÍSTICAS DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO UTILIZADO EM TRABALHOS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	90
TABELA 5 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA NO TRATAMENTO COM MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.....	95
TABELA 6 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.....	97
TABELA 7 – PERCENTUAL DA MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA EXTERNA (FRAÇÃO TROCÁVEL-NaOH) EM RELAÇÃO A ADSORÇÃO TOTAL NA ETAPA DE SATURAÇÃO NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.	102
TABELA 8 – PERCENTUAL DA MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA (EXTRAÇÃO COM FOSFATO) EM RELAÇÃO A ADSORÇÃO TOTAL NA ETAPA DE SATURAÇÃO NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.	103
TABELA 9 – PERCENTUAL DA MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA (FRAÇÃO RESIDUAL) EM RELAÇÃO AO TOTAL ADSORVIDO NA SATURAÇÃO NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.	107

TABELA 10 – PERCENTUAL DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) OCUPADA POR CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA (RESIDUAL) NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.....	108
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al—OH	Aluminol
ANOVA	Análise de variância
ASE	Área superficial específica
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret-Joyner-Halender
CIPRO	Ciprofloxacina
—COO ⁻	Grupo carboxílico desprotonado
>C=O	Grupo cetona
CTA	Capacidade de troca de ânions
CTC	Capacidade de troca de cátions
Ct	Caulinita
DAD	Detector de arranjo de diodos
DRX	Difratometria de raios X
DMC	Diâmetro médio do cristal
EHC	Empacotamento Hexagonal Compacto
FeCl ₃ .6H ₂ O	Cloreto de ferro hexahidratado
Fe—OH	Ferrol
Fh	Ferrihidrita
FhMPPE	Ferrihidrita e microplástico de polietileno
FQs	Fluoroquinolonas
Gt	Goethita
GtMPPE	Goethita e microplástico de polietileno
HCl	Ácido clorídrico
Hm	Hematita
HmMPPE	Hematita e microplástico de polietileno
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração (<i>International Centre for Diffraction Data</i>)
KCl	Cloreto de potássio
K _d	Coeficiente de sorção
KH ₂ PO ₄	Fosfato monopotássico

KOH	Hidróxido de potássio
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MP	Microplástico
MPPE	Microplástico de polietileno
NaOH	Hidróxido de sódio
=NH ₂ ⁺	Grupo amina
PA	Poliamida
P.A.	Para análise
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato ou poliéster
pH	Potencial hidrogeniônico
pH _{PCZ}	Ponto de carga zero
pK _a	Constante de dissociação ácida
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PSA	Área de superfície polar da molécula
PTFE	Politetrafluoretileno, Teflon®
PVC	Policloreto de vinila
RMN	Ressonância magnética nuclear
T _g	Temperatura de transição vítrea
t _{1/2}	Tempo de meia vida
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	18
	REFERÊNCIAS	24
2	CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA DA ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM MINERAIS DO SOLO E INTERAÇÕES COM MICROPLÁSTICO	32
2.1	RESUMO	32
2.2	ABSTRACT	33
2.3	INTRODUÇÃO.....	34
2.4	PROCESSOS DE TRANSPORTE, TRANSFORMAÇÃO E SORÇÃO DAS FLUOROQUINOLONAS EM SOLO	36
2.4.1	Processos de transporte	37
2.4.2	Processos de transformação	38
2.4.3	Processos de sorção	39
2.5	NATUREZA E ESPECIAÇÃO DAS FLUOROQUINOLONAS	41
2.6	ÓXIDOS DE Fe	44
2.6.1	Superfície de adsorção dos óxidos de Fe.....	45
2.7	MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM ÓXIDOS DE Fe	50
2.8	MICROPLÁSTICOS E INTERAÇÕES COM COMPOSTOS ORGÂNICOS NO SOLO.....	53
2.9	CONCLUSÕES.....	58
	REFERÊNCIAS	59
3	CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM ÓXIDOS DE FERRO NA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO	71
3.1	RESUMO	71
3.2	ABSTRACT	72
3.3	INTRODUÇÃO.....	73
3.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	75
3.4.1	Síntese dos óxidos de Fe	75
3.4.2	Caracterização dos adsorventes	76
3.4.3	Saturação com ciprofloxacina.....	77

3.4.4	Análise sequencial e seletiva das frações de ciprofloxacina adsorvidas por esfera externa e interna	79
3.4.4.2	Extração de ciprofloxacina adsorvida por esfera externa (fração trocável) ...	79
3.4.4.3	Extração de ciprofloxacina adsorvida por esfera interna	80
3.4.5	Quantificação de ciprofloxacina por cromatografia líquida (HPLC)	80
3.4.6	Tratamento dos resultados	81
3.4.7	Tratamento estatístico	83
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
3.5.1	Caracterização dos óxidos de Fe	84
3.5.2	Caracterização do microplástico de polietileno.....	90
3.5.3	Adsorção de ciprofloxacina na etapa de saturação (adsorção total – esfera externa mais esfera interna)	91
3.5.4	Adsorção de ciprofloxacina por esfera externa nos óxidos de Fe (fração trocável-NaOH).....	100
3.5.5	Adsorção de ciprofloxacina por esfera interna nos óxidos de Fe	103
3.6	CONCLUSÕES.....	110
	REFERÊNCIAS	111
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	118
	REFERÊNCIAS.....	119
	APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CIPROFLOXACINA POR CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)	138

1 INTRODUÇÃO GERAL

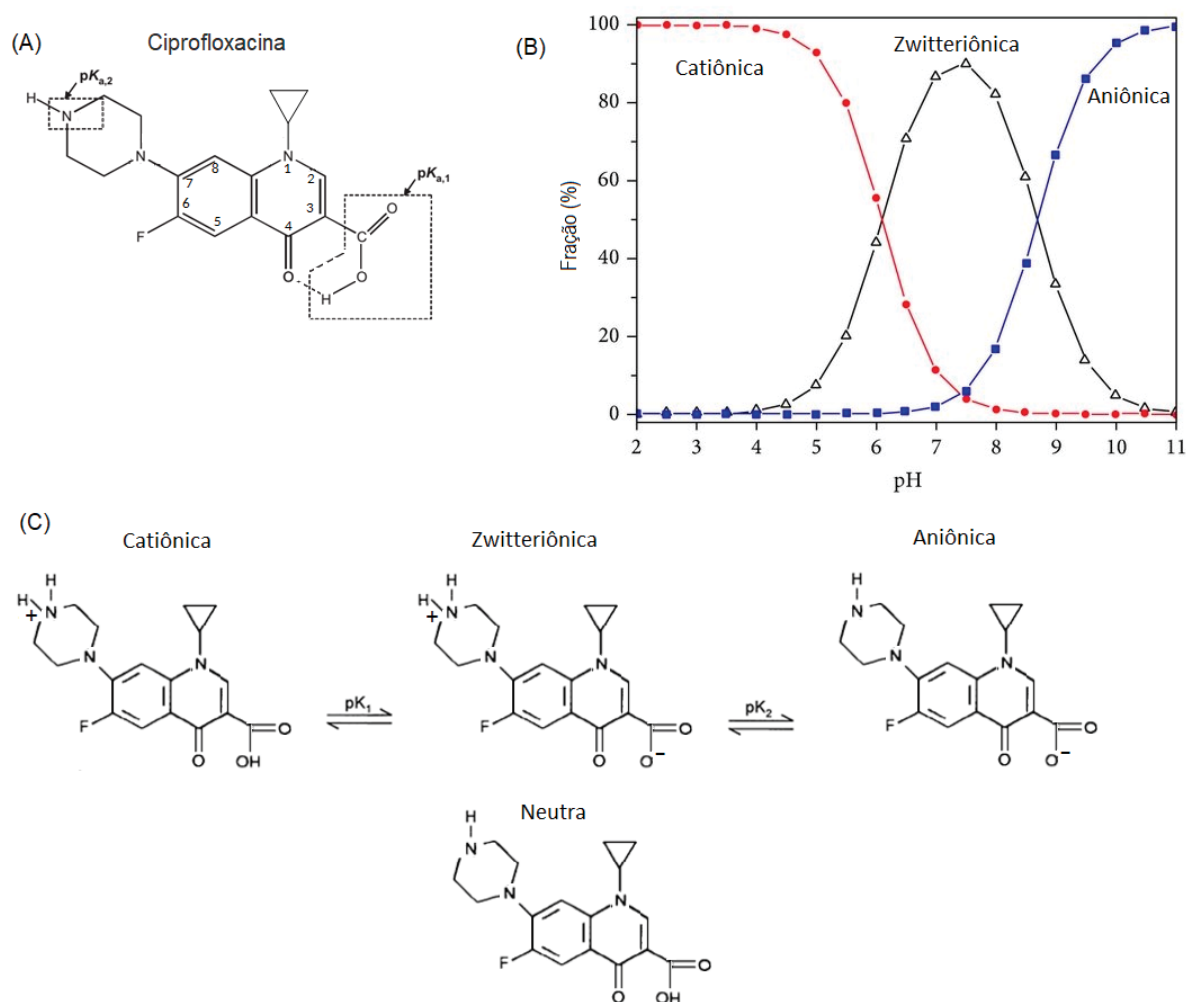
A sociedade moderna desenvolveu diversos fármacos para tratamento da saúde humana e animal, com destaque aos antibióticos utilizados no combate ou prevenção de infecções bacterianas (Kümmerer, 2008a). Antibióticos são absorvidos ou metabolizados em taxas que variam de 30 a 70% da dose administrada (Riaz et al., 2018). A quantidade não metabolizada é excretada via fezes e urina, que constituem fontes de propagação para diversos compartimentos ambientais como solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas (Gros et al., 2019; Verlicchi & Zambello, 2015; L. Zhao et al., 2010). A presença dos princípios ativos e/ou metabólitos de antibióticos no ambiente resulta no desenvolvimento de populações microbianas resistentes que, devido sua propagação pela cadeia alimentar, causam riscos à saúde humana (Hu et al., 2010; Picó & Andreu, 2007; F. Zhao et al., 2019). A introdução de antibióticos no solo também pode causar distúrbios sobre os mecanismos regulatórios naturais da comunidade microbiana, cujas consequências afetam diversos fluxos do ecossistema como ciclagem de nutrientes, degradação de poluentes e crescimento de plantas (Gomes et al., 2020; Jechalke et al., 2014).

Antibióticos detectados nos solos de diferentes países são enquadrados basicamente em seis classes: tetraciclina, fluoroquinolonas, sulfonamidas, macrolídeos, β -lactâmicos e aminoglicosídeos (S. Wang & Wang, 2015; Zhi et al., 2019). A classe fluoroquinolonas (FQs) apresenta elevada persistência no ambiente: meia vida ($t_{1/2}$) de dissipação > 90 dias; $t_{1/2}$ degradação > 3 anos (Albero et al., 2018; Boxall, 2008; Ezzariai et al., 2018; L. Yang et al., 2018; M. Zhang et al., 2019) e; elevados coeficientes de sorção em solos (K_d) > 500 L kg⁻¹ (Leal et al., 2013; Pan & Chu, 2016; Vasudevan et al., 2009). Dentre as FQs, a mais prescrita é a ciprofloxacina (CIPRO), que também é excretada como metabólito, como a enrofloxacin (Berendsen et al., 2018; Riaz et al., 2018).

A CIPRO é um agente antimicrobiano sintético de segunda geração (FIGURA 1A), que contém um grupo ciclopropil na posição 1 e possui grupos funcionais ionizáveis com diferentes constantes de dissociação (pK_a). As porções reativas da molécula de CIPRO são atribuídas ao grupo carboxílico ácido ligado ao C-3 ($pK_{a1} \cong 6,1$) e ao grupo amina (C-7) ($pK_{a2} \cong 8,7$). Em função do pH do meio, este fármaco pode ocorrer como espécie catiônica, zwitteriônica (espécie eletricamente neutra, mas que

possui cargas opostas em diferentes átomos) , neutra, ou aniônica, (FIGURA 1C) (Babić et al., 2007). Portanto, haverá predomínio de espécies catiônicas em $\text{pH} < 6,1$, zwitteriônicas em pH entre 6,1 e 8,7 (neste intervalo também ocorre a forma neutra, não ionizada) e, aniônica em $\text{pH} > 8,7$ como resultado da desprotonação das porções reativas da molécula (FIGURA 1B) (Lizondo et al., 1997). Este comportamento anfótero faz com que os antibióticos da classe FQs apresente sorção dependente de pH e da natureza dos coloides dos solos (Rath et al., 2019; Vasudevan et al., 2009; S. Wang & Wang, 2015).

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE CIPRO (A); DIAGRAMA DO PERCENTUAL DE ESPECIAÇÃO EM FUNÇÃO DO pH (B); EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE DA CIPRO (C).



FONTE: (A) modificado de C. Gu & Karthikeyan (2005); (B) modificado de Xing et al. (2015); (C) modificado de Vieira (2016).

A sorção de CIPRO é favorecida em condições próximas da neutralidade a levemente ácidas, com influência determinante da capacidade de troca de cátions (CTC) e, em alguma medida do teor de óxidos metálicos (Carrasquillo et al., 2008;

Figuerola-Diva et al., 2010; Vasudevan et al., 2009). Considerando que o pH da maioria dos solos é inferior a 6,0, os principais mecanismos de adsorção são a atração eletrostática (esfera externa) entre o grupo amina da CIPRO ($=\text{NH}_2^+$) e minerais de argila e fração húmica carregados negativamente (CTC) e pontes de H. Em solos com $\text{pH} \geq 5,5$ as reações de sorção são mais expressivas entre o grupo carboxílico desprotonado ($-\text{COO}^-$) e cargas positivas dos óxidos de Fe e Al da fração argila (Aristilde & Sposito, 2008; C. Gu & Karthikeyan, 2005; Trivedi & Vasudevan, 2007). Além disto, a presença de cátions polivalentes (principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+}) em $\text{pH} \geq 5,5$ favorece a sorção via formação de pontes de cátions entre o grupo $-\text{COO}^-$ das FQs com as cargas negativas da matéria orgânica e/ou argilominerais (Aristilde & Sposito, 2008; Chen et al., 2013; Tan et al., 2015). A contribuição dos óxidos de Fe e Al na sorção de CIPRO é mais importante em solos com maiores teores desses minerais, baixa CTC efetiva ($< 20 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) e pH entre 5,5 e 8,0 (Vasudevan et al., 2009), condição comum em solos altamente intemperizados de clima tropical.

Os sesquióxidos de Fe (denominação que inclui óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos) são os óxidos metálicos mais abundantes no solo, por serem minerais amplamente difusos em diferentes regiões climáticas (Schwertmann & Taylor, 1989). Em solos moderadamente intemperizados, formados em clima subtropical, a caulinita (Ct) é o mineral predominante, seguida dos óxidos de Fe cristalinos, goethita (Gt) e hematita (Hm), além de pequenas quantidades de óxidos de Fe com baixa cristalinidade, como a ferrihidrita (Fh) (Kampf et al., 2009, 2015; Resende et al., 2011; Schaefer et al., 2008; Streck et al., 2018). Há décadas, estes três óxidos de Fe, facilmente sintetizados em laboratório, têm sido testados como adsorventes em diversos estudos (Cornell & Schwertmann, 2003; H. Liu et al., 2014).

A unidade fundamental na estrutura de todos os óxidos de Fe é o octaedro, onde o átomo de Fe ocupa a posição central e é coordenado a seis O^{2-} (Schwertmann & Taylor, 1989). Os óxidos de Fe diferem entre si pelo arranjo dos octaedros para formar sua estrutura cristalina, que pode ser pelo compartilhamento de ápices, arestas ou faces (Bigham et al., 2002). Na superfície dos óxidos de Fe ocorrem grupos OH que podem estar coordenados com um, dois ou três átomos de Fe e isto lhes confere a formação de carga variável dependente do pH do meio (Barrón & Torrent, 1996; Hiemstra & Van Riemsdijk, 2009). Em pH próximo de 8,5 ocorre a igualdade de cargas positivas e negativas na superfície dos óxidos de Fe, condição em que o mineral se encontra no pH do ponto de cargas zero (pH_{PCZ}) (Costa & Bigham, 2009). Condições

de pH do solo abaixo do pH_{PCZ} determinam que nestes minerais predominem cargas positivas o que favorece sorção de moléculas ou íons de carga negativa, capacidade de troca de ânions (CTA), sejam nutrientes e/ou contaminantes (H. Liu et al., 2014).

Na superfície dos óxidos de Fe, a configuração de maior reatividade é atribuída a hidroxila coordenada com apenas um Fe^{3+} , que possui três possibilidades de carga nos grupos ferrol (Hiemstra et al., 1996). Em meio ácido, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, a hidroxila pode complexar com H^+ formando $-\text{FeOH}_2^{0,5+}$, enquanto em soluções com menor atividade de H^+ , $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, haverá predomínio das formas com carga negativa $-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$ (Venema et al., 1998). Na configuração biprotonada $-\text{FeOH}_2^{0,5+}$, a molécula de água estará carregada positivamente, forma mais instável dos grupos ferrol (de Albuquerque et al., 2022). Neste caso, o grupo $-\text{FeOH}_2^{0,5+}$ pode ser mais facilmente trocado por um ânion com alta energia de ligação (alto caráter covalente de ligação com a superfície do óxido de Fe) pelo mecanismo de troca de ligantes, resultando na formação de complexo de esfera interna (Schwarzenbach et al., 2002; Sposito, 2008). Enquanto nas configurações $-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$ a troca de ligantes é desfavorecida devido a maior proximidade do par de elétrons da ligação Fe—O do centro da ligação, ou seja, maior caráter covalente da ligação Fe—O (de Albuquerque et al., 2022).

Estudos de adsorção de FQs em óxidos de Fe sintéticos apontam como principal mecanismo a formação de complexos de esfera interna, pela troca de ligantes, com envolvimento dos grupos carboxílico e cetona (C. Gu & Karthikeyan, 2005; X. Gu et al., 2015; Martin et al., 2015; Paul et al., 2014) ou apenas do grupo carboxílico de FQs (Trivedi & Vasudevan, 2007; M. Yang et al., 2021). Entretanto, a formação de complexo de esfera externa entre FQs e a Gt também é reportada (X. Li et al., 2021).

A presença de microplásticos (MP), reportada em ecossistemas terrestres e aquáticos (Akdogan & Guven, 2019; Mai et al., 2018), é objeto de estudos sobre seus efeitos na cadeia alimentar (He et al., 2018; Huerta Lwanga et al., 2017; Ng et al., 2018; L. Yang et al., 2021) e na dinâmica de poluentes (Caruso, 2019; Gorman et al., 2019; Hartmann et al., 2017; F. Wang et al., 2018; Yu et al., 2019). A definição de MP é ampla e inclui uma variedade de polímeros com diferentes propriedades físicas e químicas, sendo usual a nomenclatura de MP para partículas $< 5 \text{ mm}$ e nanoplástico para partículas $< 100 \text{ nm}$ (Horton et al., 2017; L. Yang et al., 2021). O polietileno, polipropileno e poliestireno são os polímeros comumente encontrados em matrizes

ambientais (Bläsing & Amelung, 2018; Dümichen et al., 2015; Qi et al., 2020). A ocorrência e acúmulo de MP em solos, em ambientes urbanos e agrícolas, é atribuída à destinação inadequada de resíduos sólidos e efluentes líquidos, aplicação de lodos de esgotos e uso de filmes plásticos como cobertura em sistemas agrícolas (Corradini et al., 2019; Galafassi et al., 2019; Weber et al., 2022). Assim, os solos tem sido apontados como importante destino final de MP, onde podem ocorrer simultaneamente com outros poluentes inorgânicos e orgânicos, o que inclui os antibióticos e outros fármacos (Atugoda et al., 2021; Chae & An, 2018; Hüffer et al., 2019; Tourinho et al., 2019).

A presença de MP nas matrizes ambientais pode servir como vetor para entrada e transporte de poluentes orgânicos (Castan et al., 2021; Tourinho et al., 2019; J. Wang et al., 2019). Maior ênfase tem sido para interação com poluentes não ionizáveis (Gorman et al., 2019; Lin et al., 2019; Uber et al., 2019; Velez et al., 2018). No entanto, estudos indicam que também ocorre interação com compostos orgânicos ionizáveis, como pesticidas e fármacos (B. Guo et al., 2020; X. Guo et al., 2019; X. Guo & Wang, 2019; J. Li et al., 2018; G. Liu et al., 2019; H. Zhang et al., 2018). A relação entre pK_a de fármacos e pH do meio pode determinar interações eletrostáticas de atração/repulsão com os MP e afetar o processo de sorção no solo (Razanajatovo et al., 2018; B. Xu et al., 2018b; L. Yang et al., 2021).

No período de realização do presente projeto poucos trabalhos haviam descrito os efeitos de MP na capacidade de sorção de antibióticos em solos e/ou seus componentes minerais (Atugoda et al., 2021; Tourinho et al., 2019; L. Yang et al., 2021). Por exemplo, a presença de MP de poliamida (10% em massa) em solo franco-arenoso reduziu a sorção de oxitetraciclina, resultando no aumento da mobilidade do fármaco em experimento de colunas (J. Li et al., 2021).

Em janeiro de 2023, nas bases de dados *Scopus*, *Web of Science* e *Science Direct* não foram encontrados trabalhos na área de ciência do solo para os termos “(iron AND oxide) AND (ciprofloxacin OR fluoroquinolone) AND (polyethylene OR microplastic)” o que comprova o caráter incipiente e a escassez de informações sobre este tema. Portanto, neste trabalho foi dado ênfase ao estudo da sorção de CIPRO em óxidos de Fe sintéticos (Fh, Gt e Hm), considerando os mecanismos de adsorção por esfera externa e interna entre o grupo carboxílico do fármaco e os grupos ferrol na superfície dos óxidos de Fe e, os efeitos do MP de polietileno (MPPE) na interação deste sistema adsorvato/adsorvente.

No capítulo 1 apresenta-se a fundamentação uma revisão de literatura abrangendo o tema central da tese e teve o objetivo de contextualizar e fundamentar o delineamento teórico e metodológico proposto neste trabalho. No capítulo 2, além da metodologia utilizada, são apresentados e discutidos os resultados de adsorção total e pelos mecanismos de esfera externa e interna de CIPRO em óxidos de Fe sintéticos (Fh, Gt e Hm) em ambiente isolado e competitivo com MPPE.

REFERÊNCIAS

- Akdogan, Z., & Guven, B. (2019). Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution*, 254, 113011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113011>
- Albero, B., Tadeo, J. L., Escario, M., Miguel, E., & Pérez, R. A. (2018). Persistence and availability of veterinary antibiotics in soil and soil-manure systems. *Science of the Total Environment*, 643, 1562–1570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.314>
- Aristilde, L., & Sposito, G. (2008). Molecular modeling of metal complexation by a fluoroquinolone antibiotic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(11), 2304–2310. <https://doi.org/10.1897/08-059.1>
- Atugoda, T., Vithanage, M., Wijesekara, H., Bolan, N., Sarmah, A. K., Bank, M. S., You, S., & Ok, Y. S. (2021). Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environment International*, 149, 106367. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>
- Babić, S., Horvat, A. J. M., Mutavdžić Pavlović, D., & Kaštelan-Macan, M. (2007). Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1043–1061. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>
- Barrón, V., & Torrent, J. (1996). Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2), 407–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0051>
- Berendsen, B. J. A., Lahr, J., Nibbeling, C., Jansen, L. J. M., Bongers, I. E. A., Wipfler, E. L., & van de Schans, M. G. M. (2018). The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure storage. *Chemosphere*, 204, 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.042>
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., & Schulze, D. G. (2002). Iron Oxides. In J. B. Dixon & D. G. Schulze (Eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications* (pp. 323–376). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser7>
- Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of the Total Environment*, 612, 422–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>
- Boxall, A. B. A. (2008). Fate of Veterinary Medicines Applied to Soils. In K. Kümmerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (3rd ed., pp. 103–120). Springer.
- Carrasquillo, A. J., Bruland, G. L., Mackay, A. A., & Vasudevan, D. (2008). Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure. *Environmental Science and Technology*, 42(20), 7634–7642. <https://doi.org/10.1021/es801277y>
- Caruso, G. (2019). Microplastics as vectors of contaminants. *Marine Pollution Bulletin*,

146(July), 921–924. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.052>

- Castan, S., Henkel, C., Hüffer, T., & Hofmann, T. (2021). Microplastics and nanoplastics barely enhance contaminant mobility in agricultural soils. *Communications Earth and Environment*, 2(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00267-8>
- Chae, Y., & An, Y. J. (2018). Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution*, 240, 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.008>
- Chen, H., Ma, L. Q., Gao, B., & Gu, C. (2013). Effects of Cu and Ca cations and Fe/Al coating on ciprofloxacin sorption onto sand media. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.014>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., & Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of the Total Environment*, 671, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>
- Costa, A. C. S. da, & Bigham, J. M. (2009). Óxidos de Ferro. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos* (1st ed., pp. 505–572). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- de Albuquerque, C. G., Gavelaki, F., Melo, V. F., Motta, A. C. V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2022). Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite-Why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 46, 1–18. <https://doi.org/10.36783/18069657rbcs20210146>
- Dümichen, E., Barthel, A. K., Braun, U., Bannick, C. G., Brand, K., Jekel, M., & Senz, R. (2015). Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*, 85, 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>
- Ezzariai, A., Hafidi, M., Khadra, A., Aemig, Q., El Fels, L., Barret, M., Merlina, G., Patureau, D., & Pinelli, E. (2018). Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. *Journal of Hazardous Materials*, 359(July), 465–481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.092>
- Figueroa-Diva, R. A., Vasudevan, D., & MacKay, A. A. (2010). Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. *Chemosphere*, 79(8), 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.017>
- Galafassi, S., Nizzetto, L., & Volta, P. (2019). Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Science of the Total Environment*, 693, 133499.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.305>

- Gomes, M. P., Rocha, D. C., Moreira de Brito, J. C., Tavares, D. S., Marques, R. Z., Soffiatti, P., & Sant'Anna-Santos, B. F. (2020). Emerging contaminants in water used for maize irrigation: Economic and food safety losses associated with ciprofloxacin and glyphosate. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196(April), 110549. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110549>
- Gorman, D., Moreira, F. T., Turra, A., Fontenelle, F. R., Combi, T., Bicego, M. C., & de Castro Martins, C. (2019). Organic contamination of beached plastic pellets in the South Atlantic: Risk assessments can benefit by considering spatial gradients. *Chemosphere*, 223, 608–615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.094>
- Gros, M., Mas-Pla, J., Boy-Roura, M., Geli, I., Domingo, F., & Petrović, M. (2019). Veterinary pharmaceuticals and antibiotics in manure and slurry and their fate in amended agricultural soils: Findings from an experimental field site (Baix Empordà, NE Catalonia). *Science of the Total Environment*, 654, 1337–1349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.061>
- Gu, C., & Karthikeyan, K. G. (2005). Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, 39(23), 9166–9173. <https://doi.org/10.1021/es051109f>
- Gu, X., Tan, Y., Tong, F., & Gu, C. (2015). Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces. *Chemical Engineering Journal*, 269, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.114>
- Guo, B., Meng, J., Wang, X., Yin, C., Hao, W., Ma, B., & Tao, Z. (2020). Quantification of pesticide residues on plastic mulching films in typical farmlands of the North China. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 14(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1181-9>
- Guo, X., Chen, C., & Wang, J. (2019). Sorption of sulfamethoxazole onto six types of microplastics. *Chemosphere*, 228, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.155>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 149(July), 110511. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>
- Hartmann, N. B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L. H. S., Schmidt, S. N., Mayer, P., Meibom, A., & Baun, A. (2017). Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 488–493. <https://doi.org/10.1002/ieam.1904>
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., & Lei, L. (2018). Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 109, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>

- Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4423–4436. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.032>
- Hiemstra, T., Venema, P., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr)oxides: The bond valence principle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2), 680–692. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0666>
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the Total Environment*, 586, 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hu, X., Zhou, Q., & Luo, Y. (2010). Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution*, 158(9), 2992–2998. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.023>
- Huerta Lwanga, E., Mendoza Vega, J., Ku Quej, V., Chi, J. de los A., Sanchez del Cid, L., Chi, C., Escalona Segura, G., Gertsen, H., Salánki, T., van der Ploeg, M., Koelmans, A. A., & Geissen, V. (2017). Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Scientific Reports*, 7(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14588-2>
- Hüffer, T., Metzelder, F., Sigmund, G., Slawek, S., Schmidt, T. C., & Hofmann, T. (2019). Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment*, 657, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.047>
- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, W., & Smalla, K. (2014). Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. *Trends in Microbiology*, 22(9), 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2014.05.005>
- Kampf, N., Curi, N., & Marques, J. J. (2009). Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos* (1st ed., pp. 333–379). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Kampf, N., Marques, J. J., & Curi, N. (2015). Mineralogia de solos brasileiros. In J. C. Ker, N. Curi, C. E. Schaefer, & P. Vidal-Torrado (Eds.), *Pedologia: Fundamentos* (1st ed., pp. 81–145). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Kümmerer, K. (2008). Antibiotics in the Environment. In K. Kümmerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (3rd ed., pp. 75–94). Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5>
- Leal, R. M. P., Alleoni, L. R. F., Tornisiello, V. L., & Regitano, J. B. (2013). Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 92(8), 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018>

- Li, J., Guo, K., Cao, Y., Wang, S., Song, Y., & Zhang, H. (2021). Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. *Environmental Pollution*, 269, 116151. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116151>
- Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
- Li, X., Lei, F., Li, B., & Bi, E. (2021). Different binding characteristics of ciprofloxacin to iron mineral surfaces: Thermodynamic evidence and site energy distribution analysis. *Journal of Environmental Quality*, 50(3), 706–716. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20214>
- Lin, W., Jiang, R., Wu, J., Wei, S., Yin, L., Xiao, X., Hu, S., Shen, Y., & Ouyang, G. (2019). Sorption properties of hydrophobic organic chemicals to micro-sized polystyrene particles. *Science of the Total Environment*, 690, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.537>
- Liu, G., Zhu, Z., Yang, Y., Sun, Y., Yu, F., & Ma, J. (2019). Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environmental Pollution*, 246, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>
- Liu, H., Chen, T., & Frost, R. L. (2014). An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, 103, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>
- Lizondo, M., Pons, M., Gallardo, M., & Estelrich, J. (1997). Physicochemical properties of enrofloxacin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15(12), 1845–1849. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(96\)02033-X](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(96)02033-X)
- Mai, L., Bao, L. J., Wong, C. S., & Zeng, E. Y. (2018). Microplastics in the terrestrial environment. In *Microplastic Contamination in Aquatic Environments: An Emerging Matter of Environmental Urgency*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00012-6>
- Martin, S., Shchukarev, A., Hanna, K., & Boily, J. F. (2015). Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 49(20), 12197–12205. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02851>
- Ng, E. L., Huerta Lwanga, E., Eldridge, S. M., Johnston, P., Hu, H. W., Geissen, V., & Chen, D. (2018). An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of the Total Environment*, 627, 1377–1388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 545–546, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
- Paul, T., Liu, J., Machesky, M. L., & Strathmann, T. J. (2014). Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution-multisite

- complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.034>
- Picó, Y., & Andreu, V. (2007). Fluoroquinolones in soil-risks and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1287–1299. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0843-1>
- Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of the Total Environment*, 703, 134722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>
- Rath, S., Fostier, A. H., Pereira, L. A., Dioniso, A. C., de Oliveira Ferreira, F., Doretto, K. M., Maniero Peruchi, L., Viera, A., de Oliveira Neto, O. F., Dal Bosco, S. M., & Martínez-Mejía, M. J. (2019). Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, 214, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>
- Razanajatovo, R. M., Ding, J., Zhang, S., Jiang, H., & Zou, H. (2018). Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 136(September), 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.048>
- Resende, M., Curi, N., Ker, J. C., & Rezende, S. B. de. (2011). *Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações* (2nd ed.). UFLA.
- Riaz, L., Mahmood, T., Khalid, A., Rashid, A., Ahmed Siddique, M. B., Kamal, A., & Coyne, M. S. (2018). Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil. *Chemosphere*, 191, 704–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.092>
- Schaefer, C. E. G. R., Fabris, J. D., & Ker, J. C. (2008). Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, 43(1), 137–154. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2002). *Environmental organic chemistry* (2nd ed.). Wiley.
- Schwertmann, U., & Taylor, R. M. (1989). Iron Oxides. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments* (2nd ed., pp. 379–438). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2nd ed.). Oxford University Press.
- Streck, E. V., Kämpf, N., Dalmolin, R. S. D., Klamt, E., Nascimento, P. C. do, Giasson, E., & Pinto, L. F. S. (2018). *Solos do Rio Grande do Sul* (3rd ed.). EMATER/RS – ASCAR.
- Tan, Y., Guo, Y., Gu, X., & Gu, C. (2015). Effects of metal Cations and Fulvic acid on the adsorption of ciprofloxacin onto goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 609–617. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3351-4>
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. M. (2019). Partitioning of

- chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>
- Trivedi, P., & Vasudevan, D. (2007). Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3153–3158. <https://doi.org/10.1021/es061921y>
- Uber, T. H., Hüffer, T., Planitz, S., & Schmidt, T. C. (2019). Sorption of non-ionic organic compounds by polystyrene in water. *Science of the Total Environment*, 682, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.040>
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3–4), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007>
- Velez, J. F. M., Shashoua, Y., Syberg, K., & Khan, F. R. (2018). Considerations on the use of equilibrium models for the characterisation of HOC-microplastic interactions in vector studies. *Chemosphere*, 210, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.020>
- Venema, P., Hiemstra, T., Weidler, P. G., & Van Riemsdijk, W. H. (1998). Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198(2), 282–295. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5245>
- Verlicchi, P., & Zambello, E. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. *Science of the Total Environment*, 538, 750–767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108>
- Vieira, A. P. (2016). *Sorção e dessorção dos antimicrobianos enrofloxacin, ciprofloxacin e sulfaclopiridazina em solos do Estado de São Paulo (Tese de Doutorado)* [Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas]. <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/979496>
- Wang, F., Wong, C. S., Chen, D., Lu, X., Wang, F., & Zeng, E. Y. (2018). Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. *Water Research*, 139, 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.003>
- Wang, J., Liu, X., Li, Y., Powell, T., Wang, X., Wang, G., & Zhang, P. (2019). Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. *Science of the Total Environment*, 691, 848–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.209>
- Wang, S., & Wang, H. (2015). Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 9(4), 565–574. <https://doi.org/10.1007/s11783-015-0801-2>
- Weber, C. J., Santowski, A., & Chiffard, P. (2022). Investigating the dispersal of macro- and microplastics on agricultural fields 30 years after sewage sludge application. *Scientific Reports*, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10294-w>

- Xing, X., Feng, J., Lv, G., Song, K., Mei, L., Liao, L., Wang, X., & Xu, B. (2015). Adsorption mechanism of ciprofloxacin from water by synthesized birnessite. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/148423>
- Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018). The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 131(April), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.027>
- Yang, L., Wu, L., Liu, W., Huang, Y., Luo, Y., & Christie, P. (2018). Dissipation of antibiotics in three different agricultural soils after repeated application of biosolids. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 104–114. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8062-6>
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of the Total Environment*, 780, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>
- Yang, M., Ren, X., Hu, L., Zhou, H., & Guo, W. (2021). Insights into the facet-dependent adsorption of antibiotic ciprofloxacin on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 11486–11497. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11422-7>
- Yu, F., Yang, C., Zhu, Z., Bai, X., & Ma, J. (2019). Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 694, 133643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133643>
- Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., & Luo, Y. (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243, 1550–1557. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>
- Zhang, M., He, L. Y., Liu, Y. S., Zhao, J. L., Liu, W. R., Zhang, J. N., Chen, J., He, L. K., Zhang, Q. Q., & Ying, G. G. (2019). Fate of veterinary antibiotics during animal manure composting. *Science of the Total Environment*, 650, 1363–1370. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.147>
- Zhao, F., Yang, L., Chen, L., Li, S., & Sun, L. (2019). Bioaccumulation of antibiotics in crops under long-term manure application: Occurrence, biomass response and human exposure. *Chemosphere*, 219, 882–895. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.076>
- Zhao, L., Dong, Y. H., & Wang, H. (2010). Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Science of the Total Environment*, 408(5), 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.014>
- Zhi, D., Yang, D., Zheng, Y., Yang, Y., He, Y., Luo, L., & Zhou, Y. (2019). Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil. *Journal of Environmental Management*, 251, 109598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109598>

2 CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA DA ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM MINERAIS DO SOLO E INTERAÇÕES COM MICROPLÁSTICO

2.1 RESUMO

Ecossistemas terrestres são apontados como importante destino final para antibióticos de uso humano e veterinário, considerados poluentes emergentes, pois são amplamente empregados pela sociedade moderna. As classes de antibióticos mais utilizadas mundialmente incluem fluoroquinolonas (FQs), tetraciclina e sulfonamidas, dentre os quais as FQs e tetraciclina que apresentam elevados coeficiente de adsorção em solos e persistência no ambiente. Os mecanismos de adsorção das FQs em solo são influenciados pela capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica e de óxidos metálicos, sendo os mais abundantes os óxidos de Fe, especialmente em solos altamente intemperizados de regiões de clima tropical úmido. Portanto, o objetivo desta revisão foi expor e discutir os processos de transporte, transformação e sorção que atuam na dissipação de FQs nos solos. Foi dada ênfase a aspectos da natureza e especiação das FQs, da superfície de adsorção dos óxidos de Fe e microplásticos (MP) e interações dessas superfícies com moléculas orgânicas. Considerando a elevada persistência e baixa degradação das FQs em solo, o principal processo de dissipação é atribuído à adsorção, com relativa importância para adsorção em óxidos de Fe em solos com maiores teores desses minerais, baixa CTC efetiva e pH acima de 5,5. A formação de complexos de esfera interna pela troca de ligantes na superfície dos óxidos de Fe é considerada o principal mecanismo de adsorção das FQs em óxidos de Fe. Entretanto, também é atribuída relativa importância ao mecanismo de esfera externa para adsorção de FQs em goethita. A presença de microplásticos em solo tem sido associada com alterações de propriedades físico-químicas e biológicas dessa matriz ambiental. Em relação a adsorção de moléculas e elementos potencialmente tóxicos, os principais efeitos relacionados à presença de microplásticos são decorrentes da diluição, adsorção competitiva e alterações no pH, contudo ainda foram poucos explorados os efeitos na adsorção de antibióticos em minerais do solo.

Palavras-chave: antibióticos, óxidos de Fe, adsorção, polímeros.

2.2 ABSTRACT

Terrestrial ecosystems are demonstrated as an important final destination for human and veterinary antibiotics, which are considered emerging pollutants once they are widely used by modern society. The antibiotics classes most used worldwide include fluoroquinolones (FQs), tetracyclines and sulfonamides; amongst them, the FQs and tetracyclines demonstrate high adsorption coefficients on soils and persistence in the environment. Adsorption mechanisms of the FQs in soils are influenced by the cation exchange capacity (CEC), the amount of organic matter and metal oxides, of which iron oxides are the most abundant of them, especially in highly weathered soils in humid tropical climates. Therefore, the objective of this review was to display and discuss the transport, transformation and sorption processes that act in the FQs dissipation in soils. The emphasis was placed on the aspects of the nature and speciation of FQs, the adsorption surface of iron oxides and microplastics (MP) interactions of these surfaces with organic molecules. Considering the high persistence and the low degradation of the FQs in soil, the main dissipation process is assigned to the adsorption, with the relative importance of adsorption on iron oxides in soils with higher amounts of these minerals, low effective CEC and pH values above 5.5. Inner-sphere complexation by ligand exchange is considered the main adsorption mechanism of FQs on iron oxides. It is also assigned relative importance to the outer-sphere complexation for the adsorption of FQs on goethite. The presence of microplastics in soil has been linked with the alterations of this environmental matrix's physical, chemical and biological properties. Regarding the adsorption of molecules and potentially toxic elements, the foremost effects related to the presence of microplastics are due to the dilution, competitive adsorption and pH value alterations, although the effects of antibiotics adsorption on soil minerals have been little explored.

Keywords: antibiotics, iron oxides, adsorption, polymers.

2.3 INTRODUÇÃO

Uma vez no ambiente, os contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos, pesticidas e fármacos, estão susceptíveis a três processos principais: transporte, transformação e sorção (Berkowitz et al., 2008). No solo, estes processos são influenciados por características físico-químicas da molécula e pela composição dos solos, além de fatores como clima e manejo. Todas essas variáveis têm consequências sobre a disponibilidade destes compostos na solução do solo, persistência e destino final de deposição no ambiente (Mehmetli & Koumanova, 2008; Mirsal, 2010).

As fluoroquinolonas (FQs), são formadas por um núcleo apolar que possui grupos funcionais polares (Thiele-Bruhn, 2003). A CIPRO possui um núcleo quinolônico heterocíclico (contém N) de oito membros e dois grupos ionizáveis; um grupo carboxílico ácido e um grupo amina básico (FIGURA 1) (Van Doorslaer et al., 2014). Estas características conferem à CIPRO propriedades de solubilidade em água de 30 mg L⁻¹ e log K_{ow} 0,4, indicando caráter hidrofílico, ou seja, baixa tendência de bioacumulação e baixa lipofilicidade (Picó & Andreu, 2007; Tolls, 2001). Pesquisas indicam que antibióticos da classe das FQs possuem alta afinidade com solos (K_d > 500 L kg⁻¹, Leal et al., 2013), lodos e sedimentos (Drillia et al., 2005; Rath et al., 2019; Srinivasan et al., 2014; Vasudevan et al., 2009). Este é um indicativo do alto potencial de sorção e baixa mobilidade em solos apesar de, nem sempre apresentar relação direta com os teores de carbono orgânico (Riaz et al., 2018; Van Doorslaer et al., 2014). Assim, em função das propriedades físico-químicas das FQs (principalmente o caráter ionizável), a literatura aponta que os principais mecanismos de sorção no solo, seja na fração orgânica ou mineral, ocorrem por troca de cátions, ponte de cátions, ponte de H, formação de complexos de superfície (esfera externa e esfera interna) e com menor importância para a partição hidrofóbica (Figueroa-Diva et al., 2010; Rath et al., 2019; Vasudevan et al., 2009).

Microplásticos (MP) são considerados contaminantes emergentes do solo e sua ocorrência generalizada é considerada motivo de preocupação global, tanto pelos riscos potenciais aos sistemas ecológicos, quanto pelas lacunas no conhecimento quanto à origem, acumulação, dificuldades tecnológicas e analíticas para quantificação e riscos potenciais ainda desconhecidos (Akdogan & Guven, 2019; J. Wang et al., 2019; F. Zhu et al., 2019). Com isto, verifica-se o crescimento exponencial

de publicações sobre poluição e efeitos de MP em diferentes compartimentos ambientais a partir de 2012 (L. Yang et al., 2021). Na matriz solo este incremento é observado somente a partir de 2016 e ainda reduzido em relação às publicações correlacionadas às ciências biológicas e ambientes aquáticos. Os principais efeitos e riscos potenciais atribuídos aos MP nos solos são associados: (i) aos impactos na saúde e funções do solo, como influências no pH, estrutura, estabilidade dos agregados e atividade microbiana; (ii) adsorção de MP pelas plantas (Sun et al., 2020); e (iii) riscos ecológicos e à saúde causados pela transferência de MP pela cadeia alimentar (B. Xu et al., 2020; L. Yang et al., 2021). Neste contexto, apesar de serem considerados vetores para disseminação de contaminantes (Caruso, 2019; Kleinteich et al., 2018), ainda pouca atenção incidiu sobre os potenciais efeitos de MP em solos relacionado à sorção de íons e moléculas por componentes do solo, sejam nutrientes ou contaminantes (Álvarez-Lopezello et al., 2021; H. Li & Liu, 2022; F. Zhu et al., 2019).

Este capítulo, organizado em cinco sessões, são inicialmente apresentados e discutidos os processos de transporte, transformação e sorção que atuam na dissipação de FQs após sua disposição no solo (item 2.4). Posteriormente, o item 2.5 trata da natureza e especiação das FQs, com ênfase na molécula de CIPRO e seus grupos funcionais. O item 2.6 discorre sobre a superfície de adsorção dos óxidos de Fe, que são os minerais de interesse neste trabalho, a fim de elucidar as possibilidades de interação com os grupos funcionais da CIPRO. O item 2.7 traz uma compilação dos principais trabalhos sobre mecanismos de adsorção de FQs em óxidos de Fe, apresentando-se os métodos analíticos utilizados e mecanismos propostos. Finalmente, no item 2.8 são discutidas as principais características de MP que podem afetar sua reatividade e interações com compostos orgânicos no solo.

2.4 PROCESSOS DE TRANSPORTE, TRANSFORMAÇÃO E SORÇÃO DAS FLUOROQUINOLONAS EM SOLO

A sobreposição dos processos de dissipação resulta na redução das concentrações e da massa de compostos orgânicos em um determinado volume de controle. Os três processos principais de transporte, transformação e sorção têm consequência direta sobre a disponibilidade destes compostos na solução do solo, persistência e destino final nos diferentes compartimentos ambientais.

A dissipação refere-se à fração do contaminante que é perdido de um determinado volume de controle, ou seja, não é detectado na sua forma original, e abrange processos de mineralização, degradação, absorção por organismos, lixiviação, volatilização, escoamento superficial e mecanismos de adsorção irreversível (como formação de resíduo ligado ou resíduo não extraível). Este conceito é expresso matematicamente pelo tempo de meia vida de dissipação ($t_{1/2}$), que expressa o tempo necessário para ocorra a dissipação de 50% da massa total aplicada/liberada. Avaliando a dissipação de FQs (CIPRO e enrofloxacin) em solos adubados com esterco compostado, Alberio et al. (2018) obtiveram resultados que indicam tempo de meia vida de dissipação superior a 90 dias, com 70% da concentração remanescente após este período.

A formação de resíduo ligado, também denominado resíduo não extraível, compreende espécies químicas que não são extraídas por métodos que não alteram significativamente a natureza do resíduo. Em termos de mecanismos Schäffer et al. (2018) sugerem que três tipos de resíduo ligado podem ser caracterizados: tipo I – fortemente adsorvido ou sequestrado, que possui potencial para ser liberado; tipo II – adsorvido por ligação covalente, que apresenta taxas de remobilização muito baixas e em quantidades mínimas; tipo III – resíduo biogênico, constituído pela fração incorporada à biomassa e que não representa preocupação ambiental em termos de persistência. A sorção de CIPRO em solos com adição de lodo de esgoto e esterco animal é rápida (avaliada em 3 dias) com elevada formação de resíduo não extraível (> 72%), enquanto a mineralização é insignificante no período avaliado de 156 (Andriamalala et al., 2018). As aplicações repetidas de resíduos (lodo de esgoto e esterco) tendem a aumentar a sorção e reduzir a degradação, devido ao incremento da quantidade de matéria orgânica acumulada no solo, que favorece a formação de resíduos não extraíveis, contribuindo para a dissipação do fármaco.

2.4.1 Processos de transporte

Os processos de transporte dos compostos orgânicos a partir do compartimento solo são a volatilização, lixiviação e escoamento superficial. Estes processos de transporte não implicam na transformação da molécula ou redução da massa total, pois não provocam alteração na estrutura química, mas sim variação temporal e espacial das concentrações, com efeitos de diluição e espalhamento (Schwarzenbach et al., 2002).

Volatilização é o particionamento de uma molécula das fases sólida ou líquida para a fase gasosa e é governada por propriedades do contaminante, como pressão de vapor e constante da Lei de Henry (Wiedemeier et al., 1999). No ambiente subterrâneo a volatilização é limitada pela pressão de vapor, temperatura, umidade e porosidade do solo (Wiedemeier et al., 1999). Em condições naturais este mecanismo de transporte é limitado por trocas gasosas e difusão no espaço poroso, por meio do qual o vapor de contaminante é transportado de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração. Este mecanismo contribui para a dissipação de algumas classes de contaminantes orgânicos, como hidrocarbonetos de petróleo (especialmente monoaromáticos), organoclorados e alguns pesticidas. Para moléculas de antibióticos a volatilização não é considerada um mecanismo relevante de dissipação por apresentarem baixa pressão de vapor (Jechalke et al., 2014). No caso de antibióticos da classe FQs (pressão de vapor = $2,85 \times 10^{-13}$ mm Hg) a volatilização foi considerada negligenciável mesmo em sistemas aerados para tratamento de efluentes pelo sistema de logos ativados (L. Wang et al., 2017).

A lixiviação consiste no movimento vertical das moléculas dissolvidas na solução do solo, através da matriz do solo com o fluxo de água, que é governado pela diferença de potencial entre dois pontos (Wiedemeier et al., 1999). A lixiviação depende da disponibilidade do contaminante na solução do solo, que, por sua vez, é limitada pelos processos de sorção e transformação. Esta migração vertical pode ser fonte de contaminação para águas subterrâneas, caso o contaminante atinja a zona saturada (Zhi et al., 2019). Para antibióticos a classe das FQs, que são considerados compostos de baixa solubilidade e alto potencial de sorção no solo, o transporte é restrito ao fluxo preferencial nos macroporos ou quando é facilitado pelo transporte de partículas coloidais, nas quais as moléculas podem estar adsorvidas (Golet et al., 2003; Thiele-Bruhn, 2003). Em estudo comparativo com cinco classes de antibióticos

(tetraciclina, sulfametazina, norfloxacin, eritromicina e cloranfenicol) a FQ (norfloxacin) mostrou-se mais resistente a lixiviação em solos de diferentes texturas (argiloso, siltoso e arenoso), mesmo quando foram testadas variações no pH da água da chuva ou em precipitações de duração extrema (Pan & Chu, 2017).

O escoamento superficial refere-se ao transporte do contaminante pelo escoamento superficial de água. A migração de contaminantes sorvidos em sedimentos podem produzir efeitos importantes em termos agronômicos, como perda de nutrientes e da efetividade de pesticidas, e em termos ambientais, como a eutrofização de cursos d'água superficiais e comprometimento da qualidade da água. Ao passo que o processo de sorção é fator limitante para a lixiviação, pois reduz a disponibilidade do contaminante na solução do solo, maior sorção aumenta o potencial de migração por escoamento superficial devido ao arraste por erosão (Oliveira Jr. & Regitano, 2009). O transporte de antibióticos por escoamento superficial é frequentemente elencado como fonte potencial de contaminação de corpos d'água superficial (Boxall, 2008; Van Doorslaer et al., 2014; Zhi et al., 2019). No entanto, para a classe das FQs as concentrações em água superficial são mais associadas ao lançamento de efluentes sem tratamento ou devido à baixa remoção destes compostos nos sistemas convencionais de tratamento de efluentes do que, efetivamente, por efeitos de erosão e escoamento superficial (Riaz et al., 2018).

2.4.2 Processos de transformação

Os processos de transformação resultam em alterações da estrutura molecular de contaminantes orgânicos por meios bióticos ou abióticos que conduzem à degradação ou mineralização (Schwarzenbach et al., 2002; Wiedemeier et al., 1999). Processos abióticos são definidos como reações que ocorrem sem a mediação de enzimas produzidas por organismos vivos, podem ocorrer por reações de degradação química como hidrólise e oxirredução a partir de grupos funcionais reativos no solo ou pela absorção de energia luminosa na fotólise (Wiedemeier et al., 1999). A maior parte das FQs são quimicamente estáveis à hidrólise e temperatura, mas são susceptíveis à fotólise por luz ultravioleta (Albini & Monti, 2003; Thiele-Bruhn, 2003). Considerando que a penetração de luz UV no solo é limitada, a ocorrência de

fotólise é restrita a superfície e depende da susceptibilidade química da molécula (Kümmerer, 2008b). A reação fotoquímica mais comum é a desfluoração, porém, quando o átomo de F ocupa a posição C-6 no núcleo quinolônico, como ocorre na CIPRO, a quebra da ligação C–F é menos eficaz (Picó & Andreu, 2007).

Já os processos bióticos de degradação ocorrem mediados por enzimas produzidas por microrganismos, principalmente bactérias e fungos. A biodegradação aeróbica é considerada por alguns autores a rota mais importante para degradação de antibióticos no solo (Boxall, 2008; Zhi et al., 2019). Porém, de modo geral, a mineralização de antibióticos no solo é considerada baixa <2% (Riaz et al., 2018; Spielmeyer, 2018). A biodegradação de FQs não é completa, podendo ser inibida pelo aumento das concentrações e presença de outros elementos potencialmente tóxicos (ex.; Cu), devido à inibição da atividade dos microrganismos e consequente redução da taxa de degradação (Golet et al., 2003; Pan & Chu, 2016; L. Yang et al., 2018). Entre as classes de antibióticos mais consumidos mundialmente, as FQs são as que apresentam maior persistência nos solos, mesmo após tratamento ou maturação dos dejetos (Berendsen et al., 2018; Ezzariai et al., 2018; Jechalke et al., 2014; M. Zhang et al., 2019). Por isso, são classificadas como recalcitrantes por alguns autores, que reportam baixas taxas de degradação, mesmo com aeração e aumento da temperatura devido a elevada sorção no lodo (L. Yang et al., 2018; M. Zhang et al., 2019); apresentam elevado tempo de meia vida de degradação (entre 270-2.500 dias) durante compostagem de lodo ou esterco (Berendsen et al., 2018; Ezzariai et al., 2018).

2.4.3 Processos de sorção

O termo sorção é empregado para denotar o conjunto de processos físicos, químicos e interações hidrofóbicas que resultam no acúmulo de um soluto na interface da fase sólida, a partir da solução do solo sem distinção dos mecanismos de adsorção, absorção e precipitação (Schwarzenbach et al., 2002; Sparks, 2002). A adsorção é o processo químico mais importante que ocorre nos solos e determina a retenção de elementos potencialmente tóxicos e moléculas orgânicas nas superfícies da fase sólida (orgânica e mineral) do solo, além da disponibilidade de nutrientes (Sparks,

2002). A adsorção das moléculas aos componentes da matriz do solo reduz a disponibilidade na solução do solo, consequentemente, protege estas moléculas da degradação química e biodegradação (Langenbach, 2013). Para as FQs a adsorção é o processo mais importante, que governa seu destino e mobilidade no ambiente (Cheng, 2019; Tolls, 2001).

Existem dois tipos básicos de adsorção (Sparks, 2002; Sposito, 2008): (i) adsorção por esfera externa, na qual não há ligação química entre o íon ou molécula e a superfície do coloide orgânico ou mineral adsorvente. Este tipo de interação de baixa energia se verifica por atração eletrostática de cargas opostas entre o íon ou molécula e a superfície adsorvente. Nesse caso, fisicamente os íons ou moléculas irão ocupar a dupla camada difusa ou a camada de Stern (superfície de contato com o adsorvente). Em ambos os compartimentos, os íons ou moléculas estarão hidratados e são facilmente trocados por outros íons ou moléculas de mesmo sinal de cargas, passando para a solução do solo, configurando uma interação de baixa estabilidade ambiental; (ii) adsorção por esfera interna, neste caso o íon ou molécula na camada Stern perde a água de hidratação, promovendo a troca de ligantes (normalmente nos grupos ferrol e aluminol dos óxidos de Fe e Al) e forma ligação covalente com a superfície adsorvente. A formação de complexos de esfera interna pelo compartilhamento de elétrons não é facilmente desfeita por alterações de pH, força iônica ou equilíbrio do composto na solução do solo, por isto é considerada de caráter menos reversível (Bolt et al., 1991; Strawn, 2021). Assim, os mecanismos de adsorção por esfera interna reduzem a dissipação dos poluentes por lixiviação e mineralização (Pan & Chu, 2017).

A adsorção de CIPRO em solos é favorecida em condições próximas da neutralidade e levemente ácidas, com influência da capacidade de troca de cátions (CTC) e teor de argila do solo (Rath et al., 2019; Vasudevan et al., 2009). Considerando que o pH da maioria dos solos é inferior a 6,0, os principais mecanismos de sorção são a troca de cátions (CTC) entre o grupo amina da CIPRO ($=\text{NH}_2^+$) em argilominerais e compostos húmicos carregados negativamente (adsorção por esfera externa na dupla camada difusa e na camada de Stern) e pontes de hidrogênio. Em solos com pH 5,5 ou superior tem-se a participação mais efetiva de reações de adsorção do grupo carboxílico ($-\text{COO}^-$) com óxidos metálicos da fração argila (esfera externa), parcela responsável pela capacidade de troca aniônica (CTA) do solo (Aristilde & Sposito, 2010; C. Gu & Karthikeyan, 2005; Trivedi & Vasudevan, 2007).

Outra possibilidade é a troca de ligantes entre o grupo COO^- e os grupos ferrol e aluminol dos óxidos de Fe e Al e a adsorção da CIPRO por esfera interna. O grupo aluminol e ferrol biprotonado ($\text{OH}^{+0.5}$) é mais instável (de Albuquerque et al., 2022) e deve ser trocado com mais facilidade pelo grupo COO^- . Além disto, a adsorção do grupo COO^- em solos é influenciada pela presença de cátions polivalentes, que favorecem a formação de pontes de cátions com a CTC da matéria orgânica e minerais silicatados (Chen et al., 2013; Tan et al., 2015). Espera-se também a adsorção por esfera interna pela troca de ligante entre o H dos grupos ferrol e aluminol ($\text{OH}_2^{+0.5}$ e $\text{OH}^{+0.5}$) e o =NH_2^+ da CIPRO (OH-CIPRO ou O-CIPRO). Nessa ligação de esfera interna, ocorre preferencialmente a ligação do grupo catiônico =NH_2^+ diretamente com O desprotonado ($\text{O}^{-1.5}$) dos grupos ferrol (Fh, Gt e Hm) e aluminol (gibbsita) e silanol ($\text{O}^{-1.0}$, caulinita), sem a necessidade de troca de ligantes. Em pH menores que 6,0 a possibilidade de ocorrência de grupos ferrol e aluminol completamente desprotonados é baixa. Já a desprotonação do grupo silanol ocorre em pH superiores de 2,0 (Bizi & El Bachra, 2020). Essas possibilidades de adsorção de esfera interna com espécies catiônicas é uma extrapolação dos dados de Gavelaki (2020), que estudou a adsorção de Pb^{2+} por esfera interna em Gt sintética.

2.5 NATUREZA E ESPECIAÇÃO DAS FLUOROQUINOLONAS

As quinolonas foram a primeira classe de antibióticos sintéticos produzidos a partir do ácido nalidíxico nos anos de 1960, com aplicação em largo espectro de infecções por bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (Idowu & Schweizer, 2017). As FQs foram desenvolvidas posteriormente, a partir da introdução de um átomo de F e um grupo piperazinil, nas posições C-6 e C-7 do núcleo aromático heterocíclico, respectivamente (FIGURA 1). Esta alteração aumentou o potencial de penetração nos tecidos, com características a alta estabilidade química e insensibilidade à hidrólise (Idowu & Schweizer, 2017). A estrutura fundamental das FQs é composta por dois anéis aromáticos heterocíclicos contendo um átomo de N e 8 membros, ocupados por um grupo cetona na posição C-4 e um grupo carboxílico na posição C-3. Os diferentes fármacos desta classe podem apresentar variações, geralmente, nos radicais ligados as posições N-1, C-5 e C-8 (Pico & Andreu, 2007).

O equilíbrio químico das quinolonas foi amplamente estudado por diferentes métodos (medidas potenciométricas, espectroscopia UV-vis, polarografia, espectroscopia de fluorescência e espectroscopia de RMN) para avaliar as macro e micro constantes das espécies presentes na solução (Turel, 2002). Pequenas diferenças nos valores determinados foram atribuídas à metodologia e às condições utilizadas (Turel, 2002). Os análogos de FQs com o grupo piperazinil na posição C-7 contém dois grupos funcionais ionizáveis (caso da CIPRO). Estas moléculas podem existir em quatro espécies dependendo do pH do meio (FIGURA 1): (i) catiônica em $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ ($=\text{NH}_2^+$), (ii) zwitteriônica, espécie neutra ionizada em $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ ($=\text{NH}_2^+$ e $-\text{COO}^-$), intervalo no qual também pode existir em menor proporção a espécie (iii) neutra não ionizada ou (iv) aniônica em $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$ ($-\text{COO}^-$). Em baixos valores de pH ($\text{pH} < \text{pK}_{a1}$), tanto o grupo 7-piperazinil quanto o grupo 3-carboxil são protonados, enquanto em altos valores de pH, nenhum dos dois é protonado ($\text{pH} > \text{pK}_{a2}$). O grupo carboxila é, normalmente, um ácido mais forte do que o grupo amina, de tal modo que a forma não iônica neutra é rearranjada espontaneamente para a forma zwitteriônica (Turel, 2002). Assim, duas constantes de dissociação macroscópica são atribuídas para as FQs, $\text{pK}_{a1} \cong 6,1$ que corresponde ao grupo carboxílico e $\text{pK}_{a2} \cong 8,7$ que corresponde ao grupo amina no anel piperazinil (Babić et al., 2007; Jiménez-Lozano et al., 2002; Lizondo et al., 1997; Ross & Riley, 1994).

As propriedades físicas e químicas de moléculas orgânicas são determinadas pelo tipo de ligações atômicas intramoleculares (covalente apolar, covalente polar ou iônica) e forças de ligação entre as moléculas (ex.: força íon-íon, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals). Estas propriedades afetam as reações químicas, que ocorrem devido a polaridade dos grupos funcionais (Schwarzenbach et al., 2002). Nos compostos orgânicos, as ligações C-C e C-H, possuem pouca ou nenhuma diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados. Porém, em grupos funcionais que contêm átomos de eletronegatividade diferentes como O, N, F, os elétrons não são compartilhados igualmente entre eles (X. Liu, 2021). O átomo com maior eletronegatividade atrai com mais força o par de elétrons para si, resultando em uma ligação covalente polar.

Pesquisadores atribuem que o pK_{a1} da CIPRO, assim como das demais FQs, é mais elevado do que tipicamente observado para os ácidos carboxílicos ($\text{pK}_a \cong 4$) devido à uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o próton (H^+) do grupo ácido

carboxílico não ionizado e o oxigênio do grupo funcional cetona na posição C-4 (Luis Vázquez et al., 2001; Ross & Riley, 1994). A ligação de hidrogênio intramolecular favorece a retenção do próton ácido no grupo carboxílico e, assim aumenta a constante de ionização do ácido, sendo este comportamento também observado no ácido nalidíxico, precursor das FQs e cuja constante de ionização (pKa) do grupo funcional ácido carboxílico foi estimada em 6,13 (Timmers & Sternglanz, 1978).

Do ponto de vista farmacológico, outra substituição importante na molécula das FQs é a adição do átomo de F que apresenta vantagens para a efetividade como: (i) a modelação do pKa, que tem efeito na alteração da biodisponibilidade do fármaco, pois altera o equilíbrio hidrofílico-lipofílico e a polaridade da molécula e; (ii) aumento da solubilidade no pH fisiológico. Estas alterações permitem regular o equilíbrio entre (i) a afinidade com os receptores para que não seja comprometida por excesso de lipofilicidade e (ii) a biodisponibilidade para que não seja comprometida por baixa de solubilidade (Böhm et al., 2004). Por ser extremamente eletronegativo o átomo de F interfere na distribuição de cargas na molécula e então produz efeito no equilíbrio ácido-base, pois atua retirando a densidade eletrônica aos átomos adjacentes, colocando-os com maior acidez. Esta condição produz como efeito a redução do pKa dos grupos amina (Salvador, 2012).

Uma vez no solo estas moléculas ionizáveis, podem ser adsorvidas na superfície de compostos orgânicos ou minerais e também podem precipitar, formando complexos organometálicos com minerais e óxidos (Schwarzenbach et al., 2002; Sparks, 2002; Sposito, 2008). Presença de matéria orgânica, óxidos de ferro, alumínio, manganês e cátions polivalentes no solo está correlacionada com a capacidade de reter e complexar diversas moléculas impedindo seu deslocamento no perfil e reduzindo biodisponibilidade, solubilidade e risco de contaminação de recursos hídricos (Aristilde & Sposito, 2010; Tolls, 2001).

2.6 ÓXIDOS DE Fe

Os óxidos de Fe são de grande importância para a ciência dos solos e sua presença, além de indicar processos pedogenéticos, tem influência marcante nas características físicas e químicas, o que torna seu entendimento favorável para adoção de boas práticas de manejo e conservação (Streck et al., 2018). As ciências ligadas ao ambiente, como química ambiental, engenharias civil, sanitária e química e geoquímica têm demonstrado crescente interesse no estudo destes minerais devido a sua capacidade de interação com poluentes orgânicos (Gusain et al., 2019) e inorgânicos (Han & Katz, 2019; Hiemstra, 2013; Jaiswal et al., 2013; Livi et al., 2017). Além disto, em virtude de aspectos específicos da estrutura cristaloquímica dos óxidos de Fe, da sua capacidade para participar de diferentes reações de óxido-redução, como adsorventes ou catalisadores, o seu emprego tem sido considerado em processos para tratamento de efluentes, com vantagens de baixo custo de produção, estabilidade térmica e aplicação em ampla faixa de pH (Z. Li et al., 2011; Ribeiro & Nunes, 2021).

Considerando o significado estrito do termo óxido de Fe, esta denominação é válida para os minerais cujo átomo de Fe está circundado apenas por oxigênios, tal como na estrutura da hematita, maghemita e magnetita. Quando o átomo de Fe está coordenado por oxigênios e hidroxilas, recebe a denominação de oxihidróxido, tal como na goethita e lepidocrocita (Bigham et al., 2002). Goethita (α -FeOOH) e hematita (α -Fe₂O₃) são os óxidos de Fe mais difusos em solos tropicais e subtropicais, considerados os óxidos metálicos mais importantes da fração argila, principalmente em solos com elevado intemperismo e bem drenados (Kampf et al., 2015). Já a ferrihidrita é considerada um hidróxido, ou óxido hidratado de Fe, cuja fórmula molecular e estrutura cristalina permanecem em debate (Boily & Song, 2020; Hiemstra, 2013). A fórmula molecular mais aceita para a Fh é Fe₅HO₈•4H₂O. Neste mineral o arranjo dos oxigênios se assemelha a Hm, entretanto, apresenta substituições de O por OH₂ e menor quantidade de átomos de Fe nas posições octaédrais (Cornell & Schwertmann, 2003). Quanto ao arranjo estrutural da Fh, os modelos propostos consideram diferentes propriedades para a superfície e para o núcleo (Hiemstra & Van Riemsdijk, 2009).

Na Gt, Hm e Fh a valência do átomo central de Fe é 3+. Considerando o princípio da valência das ligações, de acordo com a regra de Pauling, a carga do cátion

é distribuída igualmente entre os ânions coordenados. Assim, a coordenação octaédrica do cátion Fe^{3+} coordenado com seis oxigênios resulta na valência da ligação +0,5, de onde derivam as seguintes possibilidades de carga no grupo ferrol de superfície: (i) $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ que predomina em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$; (ii) $-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$ que predominam em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ (Bohn et al., 2001; Mangold, 2013). A configuração destas cargas depende da atividade de H^+ ou OH^- na solução do solo, resultando em condições de: (i) protonação, gerando excesso de cargas positivas, que se refletem no aumento da capacidade de troca aniônica (CTA) ou; (ii) desprotonação, gerando excesso de cargas negativas, que amplia a capacidade de troca catiônica (CTC).

2.6.1 Superfície de adsorção dos óxidos de Fe

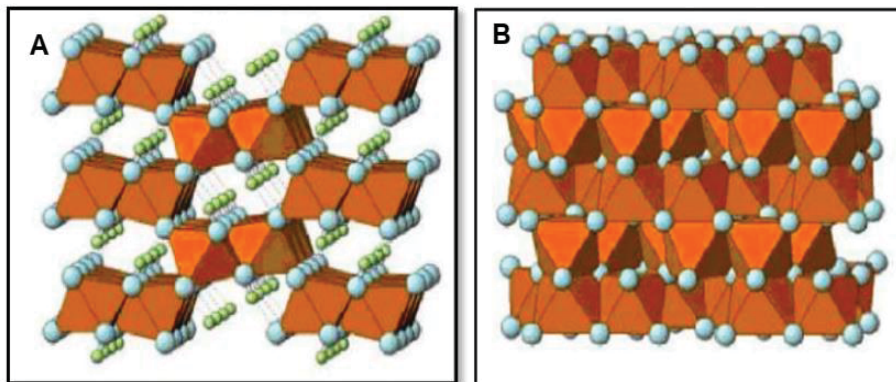
A área superficial específica é um dos parâmetros determinantes na reatividade química dos óxidos de Fe, solubilidade e estabilidade termodinâmica, que se deve ao fato de que desenvolvem cargas elétricas nas bordas quebradas (Cornell & Schwertmann, 2003; Han & Katz, 2019).

Entre os óxidos de Fe de interesse neste trabalho, quando formados em condições naturais, geralmente, a Fh apresenta áreas superficiais mais elevadas (entre 100 e 700 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), em razão da sua estrutura pouco cristalina. A estrutura cristalina mais organizada da Hm propicia áreas superficiais significativamente menores, de 10 a 90 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Já a Gt geralmente apresenta área superficial pouco superior a Hm, variando entre 10 a 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Cornell & Schwertmann, 2003; Costa & Bigham, 2009). Na Gt (FIGURA 2A) os íons de Fe estão dispostos em linhas duplas separadas por filas duplas de espaços vazios e a Hm (FIGURA 2B) apresenta uma estrutura mais compacta, e não apresenta canais ou sulcos em sua estrutura (Bigham et al., 2002).

Estudos indicam que os óxidos de Fe obtidos a partir de diferentes condições de síntese formam cristalitos com distintos tamanhos e graus de ordenamento (Cudennec & Lecerf, 2006; Schwertmann & Cornell, 2001). Os fatores de variação na síntese dos óxidos de Fe incluem diferentes tempos de agitação, temperatura de síntese, tempo de contato e natureza das soluções ácidas (Villacís-García et al., 2015). Contudo, a velocidade de adição da solução básica na solução de Fe (III), que

tem resultados inversamente proporcionais na área superficial específica dos cristais formados, é a principal variável de síntese (Livi et al., 2017).

FIGURA 2 – ESTRUTURAS CRISTALINAS DA GOETHITA (A) E HEMATITA (B).



FONTE: adaptado de Bigham et al. (2002).

A reatividade dos óxidos de Fe depende da configuração dos grupos hidroxila na superfície, pois esta é a porção reativa do sólido em ambiente aquoso. O grupo OH^- possui um par de elétrons (no átomo de O) junto com um átomo de H dissociável que os permite reagir com ácidos e bases, e confere caráter anfótero aos óxidos de Fe (Cornell & Schwertmann, 2003). De acordo com a teoria de Lewis os ácidos reagem com bases compartilhando um par de elétrons, que podem formar ligação covalente, sem haver alteração dos números de oxidação dos átomos. São considerados ácidos de Lewis as espécies químicas que possuem um orbital vazio e podem aceitar um par de elétrons, como os átomos de Fe, que irão reagir com uma base de Lewis, doando um par de elétrons para o compartilhamento (Sparks, 2002). No caso dos óxidos de Fe em sistema aquoso, o grupo OH ou moléculas de água que compartilham seus pares de elétrons com o Fe atuam como base de Lewis.

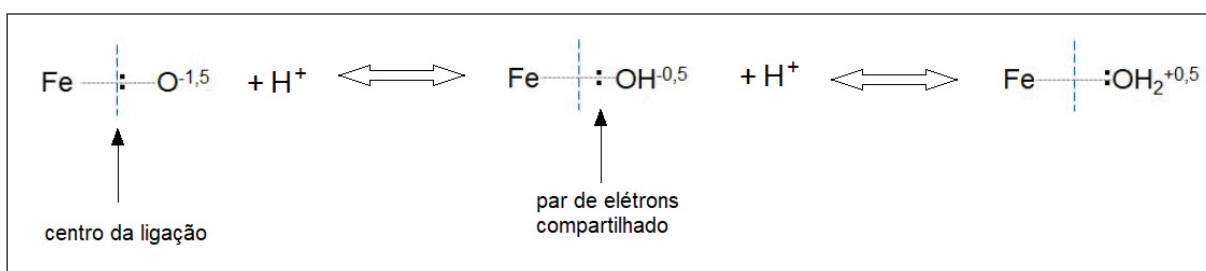
Eletronegatividade (χ) é a propriedade adimensional de determinado átomo, em uma molécula, de atrair elétrons para si e é usada para definir a polaridade de uma ligação química. Em dada ligação química, o valor da diferença das eletronegatividades dos átomos determina a polaridade dessa ligação e assim é possível prever o deslocamento do par eletrônico. Quando dois átomos diferentes formam uma ligação covalente há compartilhamento desigual do par de elétrons (ligação covalente polar), sendo que a polaridade da ligação covalente aumenta à medida que aumenta a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos (Moltved & Kepp, 2019). Nas ligações covalentes polares um dos átomos terá uma

carga parcial positiva e o outro, que irá atrair mais fortemente o par de elétrons para si (maior eletronegatividade), terá uma carga parcial negativa. Esse deslocamento do par de elétrons provoca um efeito indutivo e tem influência na reatividade química das moléculas (X. Liu, 2021).

Nas ligações Fe-O o par eletrônico se posiciona mais próximo ao O devido a maior eletronegatividade desse ânion ($\chi=3,44$) em relação ao Fe ($\chi=1,83$) (Leach, 2013). Quando ocorre a protonação deste O formando $\text{Fe-OH}^{-0,5}$, o próton H^+ também exerce influência na ligação, deslocando um pouco mais o par de elétrons em direção ao O. No grupo $\text{Fe-OH}_2^{+0,5}$ o efeito indutivo pela presença dos dois prótons atrai ainda mais o par de elétrons, gerando maior deslocamento em direção ao oxigênio (FIGURA 3). Com base no deslocamento do par de elétrons em relação ao centro da ligação, ou seja, na alteração do caráter covalente da ligação, é possível inferir a ordem em que é mais fácil ocorrer o rompimento da ligação Fe-O, sendo $-\text{FeOH}^{+0,5} > -\text{FeOH}^{-0,5} > -\text{FeO}^{-1,5}$ (de Albuquerque et al., 2022).

Na configuração biprotonada $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ a molécula de água estará carregada positivamente, portanto, bastante instável podendo ser facilmente trocada por um ânion que formará uma ligação mais estável com o cátion metálico central, configurando o mecanismo de troca de ligantes e a formação de complexo de esfera interna (Sposito, 2008).

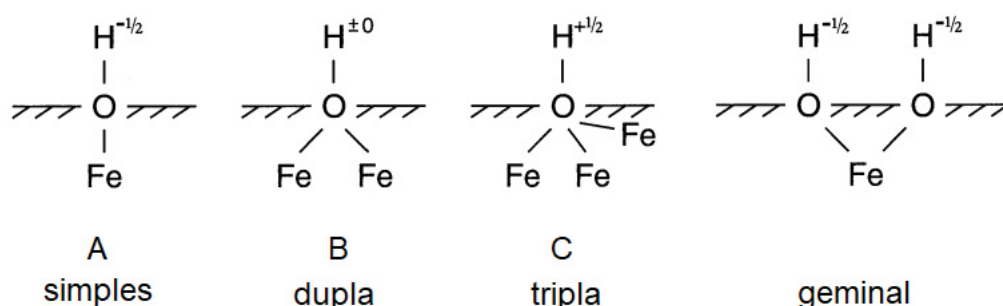
FIGURA 3 – DESLOCAMENTO DO PAR DE ELÉTRONS NA LIGAÇÃO Fe-O EM FUNÇÃO DA PROTONAÇÃO.



FONTE: modificado de Albuquerque et al. (2022).

Na superfície dos óxidos de Fe, os grupos OH podem estar coordenados com um, dois ou três átomos de Fe, denominados grupos A, B ou C quando a coordenação é simples $-\text{FeOH}^{-0,5}$, dupla $-\text{Fe}_2\text{OH}$ ou tripla $-\text{Fe}_3\text{OH}^{+0,5}$, respectivamente (FIGURA 4). Outra coordenação possível é de dois grupos OH ligados a um átomo de Fe (geminal) (Cornell & Schwertmann, 2003).

FIGURA 4 – POSSIBILIDADES DE COORDENAÇÃO DOS GRUPOS SUPERFICIAIS OH NOS ÓXIDOS DE Fe.



FONTE: modificado de (Cornell & Schwertmann, 2003).

Na coordenação tripla, o oxigênio está coordenado com três átomos de Fe e pode apresentar cargas $+0,5$ ou $-0,5$ em função da variação do pH e das reações de protonação/desprotonação: $-\text{Fe}_3\text{O}^{-0,5} + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{Fe}_3\text{OH}^{+0,5}$ (Mangold, 2013). Em função do arranjo estrutural, existem dois tipos de grupos de coordenação tripla, com base na diferença pela afinidade por prótons (Hiemstra, 2013; Hiemstra et al., 1996). Grupos do tipo I tem alta afinidade por prótons e sua constante de protonação é muito alta ($\log K = 11,7$), enquanto a constante de protonação do grupo tipo II é muito baixa ($\log K = 0,2$), resultando na desprotonação deste grupo mesmo condições ácidas. Segundo Hiemstra et al. (1996) na faixa de pH 4-10 os grupos de superfície em coordenação tripla não variam sua configuração, ou seja, grupos do tipo I permanecem protonados $-\text{Fe}_3\text{O}_\text{I}\text{H}^{+0,5}$ apresentando carga positiva, enquanto grupos do tipo II permanecem desprotonados $-\text{Fe}_3\text{O}_\text{II}^{-0,5}$, com carga negativa.

Na coordenação dupla, o oxigênio está coordenado com dois átomos de Fe. A constante de protonação é bastante alta ($\log K = 12,3$), de forma que este grupo não desprotona, permanecendo na configuração $-\text{Fe}_2\text{OH}^0$ e também não é susceptível a protonação, considerado inerte (Hiemstra et al., 1996).

Na coordenação simples, o oxigênio está coordenado com apenas um átomo de Fe pode apresentar configurações de carga $+0,5$, $-0,5$ ou $-1,5$ em função da variação do pH, de acordo com a reação $-\text{FeO}^{-1,5} + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{FeOH}^{-0,5} + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{FeOH}_2^{+0,5}$. Esta configuração é considerada a mais reativa e a adsorção de íons em óxidos de Fe ocorre prioritariamente nos grupos superficiais de coordenação simples (Cornell & Schwertmann, 2003; Hiemstra & Van Riemsdijk, 2009).

Apesar destas configurações serem comuns aos óxidos de Fe, a densidade e a proporção dos grupos OH em coordenação simples, dupla ou tripa possuem variações importantes em relação ao tipo de óxido de Fe e também com respeito as faces expostas que determinam variações em um mesmo óxido de Fe (Barrón & Torrent, 1996). Pondera-se que a capacidade de adsorção dos óxidos não varia apenas em função da área superficial específica, mas também em função da exposição das faces mais reativas, ou seja, com maior densidade de grupos superficiais –FeOH na coordenação simples.

Estudos recentes vêm investigando a relação entre as faces expostas e a densidade de sítios ativos na superfície de óxidos cristalinos e seu efeito na adsorção. M. Yang et al. (2021) comparam amostras de duas goethita sintéticas e observaram maior capacidade de adsorção de CIPRO (4,3 vezes mais) para amostras de Gt com maior proporção de faces {021} / {110}, considerando a normalização pela área superficial específica das amostras.

Na superfície hidratada ou hidroxilada são criadas cargas positivas ou negativas pela adsorção ou dessorção de H^+ ou OH^- . Estas cargas são balanceadas pela adsorção de íons ou grupos funcionais carregados de moléculas ionizáveis. Quando a adsorção ocorre por ligações eletrostáticas a adsorção é chamada *não específica* e forma complexos de esfera externa. Entretanto, outros ânions e cátions podem ser adsorvidos com mais força na superfície do óxido de Fe, quando a força trocadora do adsorvato é suficiente para provocar a troca de ligante e este torna-se ligado covalentemente com o Fe estrutural por meio de grupos O e OH. Este mecanismo de adsorção é conhecido como *troca de ligantes*, *adsorção específica*, ou *quimioadsorção* e forma complexos de esfera interna (Schwertmann & Taylor, 1989). A condição para que ocorra a troca de ligantes se dá quando o ligante (ânion) apresenta densidade de cargas negativas suficiente para romper a ligação entre metal–oxigênio. Com o rompimento desta ligação o ânion se liga diretamente ao cátion metálico na estrutura do mineral formando um complexo de esfera interna pelo compartilhamento de um par de elétrons do oxigênio do ligante.

2.7 MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM ÓXIDOS DE Fe

Na TABELA 1 são resumidos os principais aspectos dos trabalhos já publicados sobre adsorção de FQs em óxidos de Fe e que estabelecem mecanismos de reação. Resultados destes trabalhos indicam que o principal mecanismo de adsorção de FQs em óxidos de Fe ocorre pela troca de ligantes na superfície dos óxidos e formação de complexos de esfera interna. A partir da combinação dos resultados obtidos em experimentos de adsorção em batelada e métodos espectroscópicos, foram estabelecidas quatro principais possibilidades de configuração para os complexos de esfera interna:

- a) Bidentado mononuclear: 1 átomo de Fe coordenado com 2 átomos de O, um do grupo $>C=O$ e outro do grupo $-COO^-$;
- b) Bidentado mononuclear: 1 átomo de Fe coordenado com 2 átomos de O, ambos do grupo $-COO^-$;
- c) Bidentado binuclear: 2 átomos de Fe coordenados com 2 átomos de O, ambos do grupo $-COO^-$;
- d) Tridentado: 3 átomos de Fe na superfície, sendo 2 átomos de Fe coordenados aos 2 átomos de O do grupo $-COO^-$ e 1 átomo de Fe ligado por ponte de H ao grupo $>C=O$.

Aristilde & Sposito (2008) observaram que o emprego de espectroscopia na região do infravermelho por diferentes autores não permite concluir sobre a participação dos grupos cetona e carboxil na formação dos complexos de esfera interna. A partir de simulações de dinâmica molecular, estes autores consideraram que ambas as configurações para formação de quelatos bidentados são possíveis.

Além do mecanismo de adsorção por esfera interna, a adsorção por esfera externa foi considerada mecanismo dominante para adsorção de FQs como gatifloxacina (X. Li & Bi, 2019), ofloxacina (Paul et al., 2014) e CIPRO (X. Li et al., 2021) em Gt.

TABELA 1 – PRINCIPAIS REFERÊNCIAS SOBRE MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM ÓXIDOS DE Fe.

Referência	Óxido(s) de Fe	Fluoroquinolona	pH	Experimentos	Métodos analíticos	Mecanismos propostos
(C. Gu & Karthikeyan, 2005)	Ferrihidrita	Ciprofloxacina	4,0-10,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção	Cintilação líquida; Espectroscopia FTIR-ATR	Complexo de esfera interna bidentado mononuclear (1 átomo de Fe coordenado com 2 O, dos grupos >C=O e -COO ⁻).
(H. Zhang & Huang, 2007)	Goethita	Ciprofloxacina, enrofloxacina, norfloxacina, ofloxacina, lomefloxacina, ácido pipemídico e flumequina	4,0-10,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção; Dessorção em pH 10	Cromatografia líquida (HPLC) Fluorescência/DAD UV-vis	Resultados não propõem mecanismo de adsorção por complexo de esfera interna ou externa, mas indicam que a adsorção ocorre com envolvimento do grupo -COO ⁻ .
(Trivedi & Vasudevan, 2007)	Goethita	Ciprofloxacina	2,0-9,0	Leituras em solução e suspensão aquosa	Espectroscopia FTIR-ATR e UV-vis	Complexo de esfera interna bidentado mononuclear (1 átomo de Fe coordenado com 2 O do grupo -COO ⁻) ou bidentado binuclear (2 átomos de Fe coordenados com 2 O do grupo -COO ⁻).
(Paul et al., 2014)	Goethita	Ofloxacina	3,0-11,0	Adsorção em batelada	Cromatografia líquida (HPLC DAD); Espectroscopia FTIR-ATR; Modelagem CD-MUSIC	Complexo de esfera interna tridentado (3 átomos de Fe na superfície, sendo 2 coordenados aos 2 O do grupo -COO ⁻ e 1 Fe ligado por ponte de H ao O do grupo >C=O); Complexo de esfera interna bidentado mononuclear (1 átomo de Fe coordenado com 2 O do grupo -COO ⁻); Complexo de esfera externa (ligação entre 1 átomo de Fe e O do grupo >C=O por ponte de H).
(Qin et al., 2014)	Goethita	Levofloxacina	3,0-10,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção; Efeito de fosfato na adsorção	Cromatografia líquida (HPLC UV-vis); Modelagem CD-MUSIC	Consideram na modelagem as possibilidades de complexo de esfera interna: monodentada, mononuclear bidentada, binuclear bidentada e tridentada com ou sem ligação de H; Presença de fosfato reduz adsorção da FQ.

TABELA 1 – PRINCIPAIS REFERÊNCIAS SOBRE MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE FLUOROQUINOLONAS EM ÓXIDOS DE Fe. (CONTINUAÇÃO)

Referência	Óxido(s) de Fe	Fluoroquinolona	pH	Experimentos	Métodos analíticos	Mecanismos propostos
(X. Gu et al., 2015)	Goethita	Ciprofloxacina	3,0-9,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção; Efeito de Cu(II) na adsorção	Cromatografia líquida (HPLC UV-vis); Espectroscopia FTIR-ATR e EXAFS; Modelagem CD-MUSIC	Complexo de esfera interna tridentado (3 átomos de Fe, sendo 2 coordenados aos 2 O do grupo -COO ⁻ e 1 ligado por ponte de H ao O do grupo >C=O); Presença de Cu(II) aumenta adsorção da FQ.
(Martin et al., 2015)	Hematita	Ciprofloxacina	4,0; 5,5; 7,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção	Cromatografia líquida (HPLC MS); Espectroscopia FTIR-ATR e XPS	Complexo de esfera interna bidentado mononuclear (1 átomo de Fe coordenado com 2 O, dos grupos >C=O e -COO ⁻).
(X. Li & Bi, 2019)	Goethita; Hematita	Gatifloxacina	6,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção; Dessorção em solução tampão	Cromatografia líquida (HPLC UV-vis); Espectroscopia FTIR-ATR	Goethita: complexo de esfera externa por pontes de H; Hematita: complexo de esfera interna, coordenação bidentada binuclear (2 átomos de Fe coordenados com 2 O do grupo -COO ⁻).
(M. Yang et al., 2021)	Goethita	Ciprofloxacina	2,0-10,0	Adsorção em batelada; Isoterma de adsorção	Cromatografia líquida (HPLC UV-vis); Espectroscopia FTIR-ATR (2D-COS)	Complexo de esfera interna tridentado (3 átomos de Fe, sendo 2 coordenados aos 2 O do grupo -COO ⁻ e 1 ligado por ponte de H ao O do grupo >C=O); Complexo de esfera interna bidentado mononuclear (1 átomo de Fe coordenado com 2 O do grupo -COO ⁻).
(X. Li et al., 2021)	Goethita Hematita Magnetita	Ciprofloxacina	3,0-6,1-8,0	Adsorção em batelada; experimento termodinâmico com isotermas em diferentes temperaturas	Cromatografia líquida (HPLC UV-vis)	Goethita: complexo de esfera externa Hematita/magnetita: complexo de esfera interna.

2.8 MICROPLÁSTICOS E INTERAÇÕES COM COMPOSTOS ORGÂNICOS NO SOLO

Microplásticos são polímeros cuja estrutura é formada pela repetição de monômeros majoritariamente compostos por átomos de carbono e hidrogênio. Por esta razão são, geralmente, considerados de caráter hidrofóbico, sendo este o principal fator associado à maior interação com compostos orgânicos hidrofóbicos, ou apolares (Hartmann et al., 2017; T. Wang et al., 2020). Resultados obtidos por Seidensticker et al. (2018) indicaram que a sorção em poliestireno e polietileno de compostos apolares foi maior do que para compostos polares, além disto, para compostos ionizáveis a sorção foi maior para espécies neutras do que para espécies ionizadas.

No entanto, a composição dos monômeros é apenas um dos fatores que diferencia o tipo de polímero. Outros fatores importantes são: (i) peso molecular, determinado pelo comprimento da cadeia ou grau de polimerização; (ii) cristalinidade, refere-se a orientação e ordenamento da cadeia carbônica na formação do polímero e; (iii) características de ramificação, relacionada a natureza das ligações químicas entre cadeias adjacentes (Cardarelli, 2008).

Entre os tipos de MP mais comumente reportados em matrizes ambientais, polietileno (PE – $[C_2H_4]_n$), polipropileno (PP – $[C_3H_6]_n$) e poliestireno (PS – $[C_8H_8]_n$) são constituídos por cadeias apenas de átomos de carbono e hidrogênio, com diferentes graus de polimerização, cristalinidade e ramificação. Porém, outros elementos além de C e H, estão presentes em diferentes classes de polímeros como N e O nas poliamidas (que contém grupos funcionais $[CONH]$), Cl no policloreto de vinila (PVC – $[C_2H_3Cl]_n$) e O no polietileno tereftalato (PET – $[C_{10}H_8O_4]_n$) (Ravve, 2012). Assim, Hüffer & Hofmann (2016) observam que, a hidrofobicidade do adsorvente tem efeito importante e governa a interação entre compostos orgânicos hidrofóbicos e MP (testes em PE, PS, PA, PVC), porém, a sorção não é explicada somente por esta propriedade. Por exemplo, para o plástico de poliamida, a presença dos grupos polares com o O na carbonila e o N na amida, possibilitam interações tipo ponte de H (Hüffer & Hofmann, 2016).

A cristalinidade dos polímeros é associada ao ordenamento das cadeias de carbono, com maior cristalinidade para cadeias poliméricas mais ordenadas, enquanto

cadeias desordenadas são associadas a maior a proporção de áreas amorfas (Tourinho et al., 2019; F. Wang et al., 2020). As cadeias de polímeros são, frequentemente, classificadas como semicristalinas (Callister & Rethwisch, 2016; Ravve, 2012). J. Li et al. (2018) e F. Wang et al. (2015), que avaliaram comparativamente a cristalinidade por DRX de diferente polímeros, obtendo a ordem decrescente $PE > PP > PA \approx PS > PVC$, nas condições testadas pelos autores. Pesquisas comparativas com diferentes polímeros indicam que o aumento da cristalinidade implica na redução da capacidade sorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos (X. Guo et al., 2012; J. Li et al., 2018). Porém, a cristalinidade não parece ser fator determinante na adsorção de antibióticos e outros compostos orgânicos ionizáveis (G. Liu et al., 2019; F. Wang et al., 2015).

As regiões amorfas dos polímeros podem ser distintas em domínios vítreos ou emborrachados, devido às distintas propriedades termodinâmicas e de flexibilidade (Ravve, 2012). Os domínios vítreos têm estrutura rígida e condensada, enquanto os emborrachados têm estruturas relativamente expansivas e flexíveis. Esta propriedade é definida pela temperatura de transição vítrea (T_g), definida como um ponto crítico de temperatura no qual o material muda sua estrutura física de vítreo para emborrachado. Alguns estudos reportam maior capacidade para adsorção de compostos orgânicos em polímeros emborrachados como PE, devido ao maior volume das cavidades internas, também denominado volume livre, se comparados aos polímeros em estado vítreo como PS, PP e PVC (X. Guo et al., 2012; J. Li et al., 2018).

A exposição a fatores ambientais produz efeitos de degradação dos MP, resultando em alterações em propriedades de superfície como, grupos funcionais, ponto de carga zero e topografia (Fotopoulou & Karapanagioti, 2015). Foto oxidação e atrito são apontados como principais fatores para fragmentação e aumento da rugosidade, pela formação de cavidades que resultam em aumento da superfície de contato e vazios, que podem ser acessados por difusão (Velez et al., 2018; F. Wang et al., 2018). Trabalhos compilados por Atugoda et al. (2021) indicam que a degradação, consequente dos processos de envelhecimento, altera as características de afinidade com a água, tornando a superfície dos MP menos hidrofóbica e com maior possibilidade de interações eletrostáticas. Essa alteração resulta no aumento da capacidade de sorção de compostos orgânicos ionizáveis, como fármacos, e reduz a sorção de compostos orgânicos hidrofóbicos (Atugoda et al., 2021).

Ravve (2012) listou os principais fatores no ambiente (calor, oxidação, luz, radiação ionizante, hidrólise e cisalhamento mecânico) e os principais agentes de degradação dos MP (monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO, NO₂) e ozônio), sendo a susceptibilidade aos fatores de degradação determinada pela estrutura química da cadeia polimérica. Por exemplo, quanto à oxidação, cadeias poliméricas lineares como do polietileno, são mais resistentes do que poliestireno pela ausência de H terciário. Com relação à fotodegradação, para que ocorra é necessário haver absorção da energia luminosa incidente sobre o material polimérico, o que ocorre na presença de grupos funcionais denominados cromóforos. A absorção de energias quânticas da luz solar nas porções violeta e ultravioleta pode ser suficiente para romper as ligações químicas presentes em grupos cromóforos possibilitando a quebra de ligações química de menor energia. Enquanto a quebra dos polímeros por hidrólise só é significativa naqueles que podem reagir com a água, como os poliésteres e PET (Ravve, 2012).

Interações hidrofóbicas e eletrostáticas são considerados os mecanismos predominantes de adsorção de contaminantes orgânicos em MP (Tourinho et al., 2019). As interações hidrofóbicas são o mecanismo principal na adsorção de moléculas orgânicas hidrofóbicas, relacionada às interações entre moléculas apolares, ou fracamente polares, na superfície de MP também apolares (Hüffer & Hofmann, 2016; F. Wang et al., 2015). Enquanto compostos orgânicos hidrofílicos, como antibióticos, tendem a apresentar maior adsorção em MP mais hidrofílicos, como poliamidas (J. Li et al., 2018). As interações eletrostáticas são resultado da atração entre moléculas que possuem cargas opostas ou repulsão entre cargas semelhantes, portanto, dependentes de fatores como pH do meio, p*H*_{PCZ} do polímero e da constante de dissociação ácida (p*K*_a) da molécula orgânica (Razanajatovo et al., 2018). Interações tipo van der Waals e π - π também são associadas a adsorção de compostos orgânicos em polímeros alifáticos (ex. polietileno) e aromáticos (ex. poliestireno), respectivamente (X. Guo et al., 2012; F. Wang et al., 2020).

Amostras de MP provenientes de matrizes ambientais são, geralmente, associadas a concentrações de poluentes orgânicos, prioritariamente hidrofóbicos ou não ionizáveis, como PCB (bifenilos policlorados), HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e DDT (diclorodifeniltricloroetano) (Gorman et al., 2019; Lin et al., 2019; Uber et al., 2019; Velez et al., 2018). Contudo, pesquisas indicam que também compostos orgânicos ionizáveis, como pesticidas e fármacos, podem ser adsorvidos

em MP de diferentes naturezas (X. Guo & Wang, 2019; J. Li et al., 2018; G. Liu et al., 2019; H. Zhang et al., 2018). Hüffer et al. (2019) observaram redução da sorção de atrazina e 2,4DB (ácido 4-(2,4-diclorofenoxi) butírico) em solo agrícola em presença de MP de polietileno devido a interações não específicas (van der Waals). Por outro lado, Seidensticker et al. (2018) argumentam que, em termos de fluxo de massa substancial, os MP não seriam vetores em potencial para compostos ionizáveis devido às baixas concentrações de MP em relação a outros adsorventes naturais (como carbono orgânico) em condições ambientais. B. Xu et al. (2018a) observaram que na presença de matéria orgânica dissolvida o papel de MP na adsorção de tetraciclina foi reduzido mais de 90%.

Pesquisas indicam que três efeitos são provocados pela adição de MP ao solo, em relação a adsorção de moléculas orgânicas (Hüffer et al., 2019; J. Li et al., 2021) e íons inorgânicos (S. Zhang et al., 2020): (1) efeito de diluição; (2) efeito de adsorção competitiva e; (3) efeito decorrente da variação do pH do solo (Hüffer et al., 2019; F. Wang et al., 2021).

A capacidade de adsorção dos MP para alguns contaminantes é relativamente menor quando comparada com os solos, assim a adição de MP ao solo resulta em um efeito de diluição, que pode ser parcialmente responsável pela redução da adsorção no solo (J. Li et al., 2021; S. Zhang et al., 2020). Estes autores observaram em seus respectivos trabalhos que existe relação entre dose de MP adicionada (0 a 10%) e o efeito de diluição. Além disto, o efeito de diluição foi mais evidente em doses altas de adsorvato, pois, reduzindo a quantidade de solo no sistema, a saturação foi atingida e a quantidade de adsorção diminuiu. No trabalho de (Hüffer et al., 2019), a adição de 10% de MP de PE (125-250 μm) ao solo de textura franco-arenosa reduziu a sorção de atrazina e 2,4-DB (ácido 4-(2,4-diclorofenoxi) butírico), mas não observaram diferenças sobre o padrão de respostas na variação do pH e na força iônica na sorção do solo com adição de MP de PE e sugerem que as contribuições das interações que conduzem a sorção no solo não são alteradas pela presença de MP de PE, mas que sua adição simplesmente provocou efeito de diluição.

Com relação ao efeito de adsorção competitiva, J. Li et al. (2021) obtiveram resultados em que a constante cinética da reação de adsorção de oxitetraciclina em solo decaiu cerca de 50% com adição de 10% de MP de poliamida. Os autores deduziram que a redução da taxa da reação foi causada pela competição entre MP de PA e oxitetraciclina pelos locais de adsorção mais facilmente disponíveis na

superfície dos solos. Isso pode ser atribuído à deposição do MP na superfície das partículas do solo e consequente bloqueio dos sítios reativos para adsorção de outras moléculas. Luo et al. (2020) mostraram que MP de PS podem ser sorvidos em solos. A capacidade de sorção foi correlacionada positivamente com o teor de carbono e também com o teor de óxidos de Fe, além de ser afetada pelo pH, com redução da sorção mediante aumento do pH. Os principais mecanismos de adsorção citados foram interações eletrostáticas e hidrofóbicas, o que pode resultar em redução dos sítios reativos para adsorção de outras moléculas.

Alterações no pH do solo provocadas pela adição de microplásticos também foram reportadas na literatura (Boots et al., 2019; Fu et al., 2021; Medyńska-Juraszek & Jadhav, 2022; F. Wang et al., 2022). De acordo com F. Wang et al. (2022), efeitos diferentes sobre o pH do solo, e até mesmo opostos, podem ser esperados pela adição de MP com diferentes composições, tamanhos, formas e doses e podem ter consequências na adsorção e disponibilidade de nutrientes e poluentes no solo.

2.9 CONCLUSÕES

A formação de complexos de superfície tem sido apontada como principal mecanismo de adsorção de antibióticos da classe das fluoroquinolonas em óxidos de Fe. A partir de experimentos em batelada e investigação por métodos espectroscópicos e termodinâmicos, diversos estudos definiram que a formação de complexos de esfera interna pela troca de ligantes na superfície dos óxidos de Fe é considerada o principal mecanismo de adsorção das fluoroquinolonas em ferrihidrita, goethita, hematita e magnetita. A formação de complexos de esfera externa também é apontada por alguns autores como mecanismo de adsorção importante para a goethita. Considerando a natureza mais estável dos complexos de esfera interna ficou evidente a sua importância na redução do deslocamento, biodisponibilidade, e risco de contaminação de recursos hídricos por fluoroquinolonas. O acúmulo de microplásticos em ambiente terrestre vêm sendo associado não somente ao seu potencial poluidor, mas também ao seu papel no particionamento de outros contaminantes. Em relação a adsorção de moléculas e elementos potencialmente tóxicos no solo, são citados como principais efeitos decorrentes da presença de microplásticos a diluição, adsorção competitiva e alterações no pH. Apesar do crescente interesse nos efeitos da presença de microplásticos em ambiente terrestre, ainda foram poucos explorados seus efeitos na adsorção de antibióticos em componentes minerais do solo.

REFERÊNCIAS

- Akdogan, Z., & Guven, B. (2019). Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution*, 254, 113011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113011>
- Albero, B., Tadeo, J. L., Escario, M., Miguel, E., & Pérez, R. A. (2018). Persistence and availability of veterinary antibiotics in soil and soil-manure systems. *Science of the Total Environment*, 643, 1562–1570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.314>
- Albini, A., & Monti, S. (2003). Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. *Chemical Society Reviews*, 32(4), 238–250. <https://doi.org/10.1039/b209220b>
- Álvarez-Lopezello, J., Robles, C., & del Castillo, R. F. (2021). Microplastic pollution in neotropical rainforest, savanna, pine plantations, and pasture soils in lowland areas of Oaxaca, Mexico: Preliminary results. *Ecological Indicators*, 121(April 2020). <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107084>
- Andriamalala, A., Vieubl -Gonod, L., Dumeny, V., & Cambier, P. (2018). Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products. *Chemosphere*, 191, 607–615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.093>
- Aristilde, L., & Sposito, G. (2008). Molecular modeling of metal complexation by a fluoroquinolone antibiotic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(11), 2304–2310. <https://doi.org/10.1897/08-059.1>
- Aristilde, L., & Sposito, G. (2010). Binding of ciprofloxacin by humic substances: A molecular dynamics study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(1), 90–98. <https://doi.org/10.1002/etc.19>
- Atugoda, T., Vithanage, M., Wijesekara, H., Bolan, N., Sarmah, A. K., Bank, M. S., You, S., & Ok, Y. S. (2021). Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environment International*, 149, 106367. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>
- Babi , S., Horvat, A. J. M., Mutavd i  Pavlovi , D., & Ka telan-Macan, M. (2007). Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1043–1061. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>
- Barrón, V., & Torrent, J. (1996). Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2), 407–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0051>
- Berendsen, B. J. A., Lahr, J., Nibbeling, C., Jansen, L. J. M., Bongers, I. E. A., Wipfler, E. L., & van de Schans, M. G. M. (2018). The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure storage. *Chemosphere*, 204, 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.042>

- Berkowitz, B., Dror, I., & Yaron, B. (2008). *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment* (1st ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74382-8>
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., & Schulze, D. G. (2002). Iron Oxides. In J. B. Dixon & D. G. Schulze (Eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications* (pp. 323–376). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser7>
- Bizi, M., & El Bachra, F. E. (2020). Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technology*, 362, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.047>
- Böhm, H. J., Banner, D., Bendels, S., Kansy, M., Kuhn, B., Müller, K., Obst-Sander, U., & Stahl, M. (2004). Fluorine in medicinal chemistry. *ChemBioChem*, 5(5), 637–643. <https://doi.org/10.1002/cbic.200301023>
- Bohn, H. L., McNeal, B. L., & O'Connor, G. A. (2001). *Soil Chemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Boily, J. F., & Song, X. (2020). Direct identification of reaction sites on ferrihydrite. *Communications Chemistry*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0325-y>
- Bolt, G. H., Boodt, M. F., Hayes, M. H. B., McBride, M. B., & Strooper, E. B. A. (Eds.). (1991). *Interactions at the Soil Colloid — Soil Solution Interface* (1st ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-1909-4>
- Boots, B., Russell, C. W., & Green, D. S. (2019). Effects of Microplastics in Soil Ecosystems: Above and below Ground. *Environmental Science and Technology*, 53(19), 11496–11506. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03304>
- Boxall, A. B. A. (2008). Fate of Veterinary Medicines Applied to Soils. In K. Kümmerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (3rd ed., pp. 103–120). Springer.
- Callister, W. D. J., & Rethwisch, D. G. (2016). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução* (9th ed.). LTC Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
- Cardarelli, F. (2008). *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference* (2nd ed.). Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8>
- Caruso, G. (2019). Microplastics as vectors of contaminants. *Marine Pollution Bulletin*, 146(July), 921–924. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.052>
- Chen, H., Ma, L. Q., Gao, B., & Gu, C. (2013). Effects of Cu and Ca cations and Fe/Al coating on ciprofloxacin sorption onto sand media. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.014>
- Cheng, W. (2019). *Fate and transport of quinolones at iron oxides / water interface*. (Thesis). [Universite Bretagne Loire]. <https://www.theses.fr/2019ENCR0058.pdf>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties,*

Reactions, Occurrences and Uses (2nd ed.). Wiley-VCH.

- Costa, A. C. S. da, & Bigham, J. M. (2009). Óxidos de Ferro. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos* (1st ed., pp. 505–572). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Cudennec, Y., & Lecerf, A. (2006). The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 716–722.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>
- de Albuquerque, C. G., Gavelaki, F., Melo, V. F., Motta, A. C. V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2022). Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite-Why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 46, 1–18.
<https://doi.org/10.36783/18069657rbcs20210146>
- Drillia, P., Stamatelatos, K., & Lyberatos, G. (2005). Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*, 60(8), 1034–1044.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032>
- Ezzariai, A., Hafidi, M., Khadra, A., Aemig, Q., El Fels, L., Barret, M., Merlina, G., Patureau, D., & Pinelli, E. (2018). Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. *Journal of Hazardous Materials*, 359(July), 465–481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.092>
- Figueroa-Diva, R. A., Vasudevan, D., & MacKay, A. A. (2010). Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. *Chemosphere*, 79(8), 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.017>
- Fotopoulou, K. N., & Karapanagioti, H. K. (2015). Surface properties of beached plastics. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(14), 11022–11032.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4332-y>
- Fu, L., Li, J., Wang, G., Luan, Y., & Dai, W. (2021). Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217(February), 112207. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
- Gavelaki, F. (2020). *Mecanismos de adsorção de esfera interna de chumbo e arseniato em goethita. (Dissertação de mestrado)* [Universidade Federal do Paraná]. <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/69359>
- Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., & Giger, W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science and Technology*, 37(15), 3243–3249.
<https://doi.org/10.1021/es0264448>
- Gorman, D., Moreira, F. T., Turra, A., Fontenelle, F. R., Combi, T., Bícago, M. C., & de Castro Martins, C. (2019). Organic contamination of beached plastic pellets in the South Atlantic: Risk assessments can benefit by considering spatial gradients. *Chemosphere*, 223, 608–615.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.094>

- Gu, C., & Karthikeyan, K. G. (2005). Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, 39(23), 9166–9173. <https://doi.org/10.1021/es051109f>
- Gu, X., Tan, Y., Tong, F., & Gu, C. (2015). Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces. *Chemical Engineering Journal*, 269, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.114>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 149(July), 110511. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., & Xing, B. (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition. *Environmental Science and Technology*, 46(13), 7252–7259. <https://doi.org/10.1021/es301386z>
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., & Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
- Han, J., & Katz, L. E. (2019). Capturing the variable reactivity of goethites in surface complexation modeling by correlating model parameters with specific surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 248–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.008>
- Hartmann, N. B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L. H. S., Schmidt, S. N., Mayer, P., Meibom, A., & Baun, A. (2017). Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 488–493. <https://doi.org/10.1002/ieam.1904>
- Hiemstra, T. (2013). Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.002>
- Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4423–4436. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.032>
- Hiemstra, T., Venema, P., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr)oxides: The bond valence principle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2), 680–692. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0666>
- Hüffer, T., & Hofmann, T. (2016). Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution*, 214, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>
- Hüffer, T., Metzelder, F., Sigmund, G., Slawek, S., Schmidt, T. C., & Hofmann, T.

- (2019). Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment*, 657, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.047>
- Idowu, T., & Schweizer, F. (2017). Ubiquitous nature of fluoroquinolones: The oscillation between antibacterial and anticancer activities. *Antibiotics*, 6(4). <https://doi.org/10.3390/antibiotics6040026>
- Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., & Chattopadhyaya, M. C. (2013). Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007>
- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, W., & Smalla, K. (2014). Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. *Trends in Microbiology*, 22(9), 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2014.05.005>
- Jiménez-Lozano, E., Marqués, I., Barrón, D., Beltrán, J. L., & Barbosa, J. (2002). Determination of pKa values of quinolones from mobility and spectroscopic data obtained by capillary electrophoresis and a diode array detector. *Analytica Chimica Acta*, 464(1), 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00435-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00435-X)
- Kampf, N., Marques, J. J., & Curi, N. (2015). Mineralogia de solos brasileiros. In J. C. Ker, N. Curi, C. E. Schaefer, & P. Vidal-Torrado (Eds.), *Pedologia: Fundamentos* (1st ed., pp. 81–145). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Kleinteich, J., Seidensticker, S., Marggrander, N., & Zarf, C. (2018). Microplastics reduce short-term effects of environmental contaminants. part II: Polyethylene particles decrease the effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on microorganisms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(2). <https://doi.org/10.3390/ijerph15020287>
- Kümmerer, K. (2008). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (K. Kümmerer (Ed.); 3rd ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5>
- Langenbach, T. (2013). Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). In Y. Patil (Ed.), *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches* (1st ed., pp. 307–331). InTech. <https://doi.org/10.5772/56418>
- Leach, M. R. (2013). Concerning electronegativity as a basic elemental property and why the periodic table is usually represented in its medium form. *Foundations of Chemistry*, 15(1), 13–29. <https://doi.org/10.1007/s10698-012-9151-3>
- Leal, R. M. P., Alleoni, L. R. F., Tornisielo, V. L., & Regitano, J. B. (2013). Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 92(8), 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018>
- Li, H., & Liu, L. (2022). Short-term effects of polyethylene and polypropylene microplastics on soil phosphorus and nitrogen availability. *Chemosphere*, 291(P2), 132984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132984>

- Li, J., Guo, K., Cao, Y., Wang, S., Song, Y., & Zhang, H. (2021). Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. *Environmental Pollution*, 269, 116151. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116151>
- Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
- Li, X., & Bi, E. (2019). Different surface complexation patterns of gatifloxacin at typical iron mineral/water interfaces. *Environmental Earth Sciences*, 78(21), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8641-1>
- Li, X., Lei, F., Li, B., & Bi, E. (2021). Different binding characteristics of ciprofloxacin to iron mineral surfaces: Thermodynamic evidence and site energy distribution analysis. *Journal of Environmental Quality*, 50(3), 706–716. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20214>
- Li, Z., Zhang, T., & Li, K. (2011). One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water. *Dalton Transactions*, 40(9), 2062–2066. <https://doi.org/10.1039/c0dt01138j>
- Lin, W., Jiang, R., Wu, J., Wei, S., Yin, L., Xiao, X., Hu, S., Shen, Y., & Ouyang, G. (2019). Sorption properties of hydrophobic organic chemicals to micro-sized polystyrene particles. *Science of the Total Environment*, 690, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.537>
- Liu, G., Zhu, Z., Yang, Y., Sun, Y., Yu, F., & Ma, J. (2019). Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environmental Pollution*, 246, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>
- Liu, X. (2021). *Organic Chemistry I* (1st ed.). Kwantlen Polytechnic University. <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry/>
- Livi, K. J. T., Villalobos, M., Leary, R., Varela, M., Barnard, J., Villacís-García, M., Zanella, R., Goodridge, A., & Midgley, P. (2017). Crystal Face Distributions and Surface Site Densities of Two Synthetic Goethites: Implications for Adsorption Capacities as a Function of Particle Size. *Langmuir*, 33(36), 8924–8932. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01814>
- Lizondo, M., Pons, M., Gallardo, M., & Estelrich, J. (1997). Physicochemical properties of enrofloxacin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15(12), 1845–1849. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(96\)02033-X](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(96)02033-X)
- Luis Vázquez, J., Berlanga, M., Merino, S., Domènech, Ò., Viñas, M., Teresa Montero, M., & Hernández-Borrell, J. (2001). Determination by Fluorimetric Titration of the Ionization Constants of Ciprofloxacin in Solution and in the Presence of Liposomes¶. *Photochemistry and Photobiology*, 73(1), 14. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2001\)073<0014:dbftot>2.0.co;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2001)073<0014:dbftot>2.0.co;2)
- Luo, Y., Zhang, Y., Xu, Y., Guo, X., & Zhu, L. (2020). Distribution characteristics and

- mechanism of microplastics mediated by soil physicochemical properties. *Science of the Total Environment*, 726, 138389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138389>
- Mangold, J. E. (2013). *Predicting Ion Adsorption onto the Iron Hydroxide Mineral Goethite in Single and Multi-Solute Systems*. Tese de Doutorado -. University Of Texas.
- Martin, S., Shchukarev, A., Hanna, K., & Boily, J. F. (2015). Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 49(20), 12197–12205. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02851>
- Medyńska-Juraszek, A., & Jadhav, B. (2022). Influence of Different Microplastic Forms on pH and Mobility of Cu²⁺ and Pb²⁺ in Soil. *Molecules*, 27(5). <https://doi.org/10.3390/molecules27051744>
- Mehmetli, E., & Koumanova, B. (Eds.). (2008). *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment* (1st ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6642-9>
- Mirsal, I. A. (2010). *Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation* (2nd ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70777-6>
- Moltved, K. A., & Kepp, K. P. (2019). The chemical bond between transition metals and Oxygen: Electronegativity, d-Orbital Effects, and Oxophilicity as Descriptors of Metal-Oxygen Interactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(30), 18432–18444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04317>
- Oliveira Jr., R. S. de, & Regitano, J. B. (2009). Dinâmica de pesticidas no solo. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte II: Aplicações* (1st ed., pp. 187–248). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 545–546, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2017). Leaching behavior of veterinary antibiotics in animal manure-applied soils. *Science of the Total Environment*, 579, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.072>
- Paul, T., Liu, J., Machesky, M. L., & Strathmann, T. J. (2014). Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution-multisite complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.034>
- Picó, Y., & Andreu, V. (2007). Fluoroquinolones in soil-risks and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1287–1299. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0843-1>
- Qin, X., Liu, F., Wang, G., Li, L., Wang, Y., & Weng, L. (2014). Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate.

- Chemosphere*, 111, 283–290.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.032>
- Rath, S., Fostier, A. H., Pereira, L. A., Dioniso, A. C., de Oliveira Ferreira, F., Doretto, K. M., Maniero Peruchi, L., Viera, A., de Oliveira Neto, O. F., Dal Bosco, S. M., & Martínez-Mejía, M. J. (2019). Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, 214, 111–122.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>
- Ravve, A. (2012). *Principles of Polymer Chemistry* (3rd ed.). Springer New York.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>
- Razanajatovo, R. M., Ding, J., Zhang, S., Jiang, H., & Zou, H. (2018). Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 136(September), 516–523.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.048>
- Riaz, L., Mahmood, T., Khalid, A., Rashid, A., Ahmed Siddique, M. B., Kamal, A., & Coyne, M. S. (2018). Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil. *Chemosphere*, 191, 704–720.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.092>
- Ribeiro, J. P., & Nunes, M. I. (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental Research*, 197(July 2020). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
- Ross, D. L., & Riley, C. M. (1994). Dissociation and complexation of the fluoroquinolone antimicrobials - an update. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 12(10), 1325–1331. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(94\)00081-6](https://doi.org/10.1016/0731-7085(94)00081-6)
- Salvador, A. J. de L. M. (2012). *Efeito do substituinte “-F” nas propriedades eletrônicas e estruturais das fluoroquinolonas de 3ª e 4ª gerações. Dissertação de Mestrado*. [Universidade Fernando Pessoa].
<https://bdigital.ufp.pt/handle/10284/3753>
- Schäffer, A., Kästner, M., & Trapp, S. (2018). A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1–14.
<https://doi.org/10.1186/s12302-018-0181-x>
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2002). *Environmental organic chemistry* (2nd ed.). Wiley.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2001). *Iron Oxides in the Laboratory (Second Edition)*. Wiley-VCH.
- Schwertmann, U., & Taylor, R. M. (1989). Iron Oxides. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments* (2nd ed., pp. 379–438). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
- Seidensticker, S., Grathwohl, P., Lamprecht, J., & Zarfl, C. (2018). A combined

- experimental and modeling study to evaluate pH-dependent sorption of polar and non-polar compounds to polyethylene and polystyrene microplastics. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0155-z>
- Sparks, D. L. (2002). *Environmental Soil Chemistry* (2nd ed.). Academic Press.
- Spielmeyer, A. (2018). Occurrence and fate of antibiotics in manure during manure treatments: A short review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9(July), 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.004>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2nd ed.). Oxford University Press.
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K., & Manley-Harris, M. (2014). Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature. *Science of the Total Environment*, 472, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.104>
- Strawn, D. G. (2021). Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*, 5(1), 1–22. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>
- Streck, E. V., Kämpf, N., Dalmolin, R. S. D., Klamt, E., Nascimento, P. C. do, Giasson, E., & Pinto, L. F. S. (2018). *Solos do Rio Grande do Sul* (3rd ed.). EMATER/RS – ASCAR.
- Sun, X. D., Yuan, X. Z., Jia, Y., Feng, L. J., Zhu, F. P., Dong, S. S., Liu, J., Kong, X., Tian, H., Duan, J. L., Ding, Z., Wang, S. G., & Xing, B. (2020). Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Nature Nanotechnology*, 15(9), 755–760. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0707-4>
- Tan, Y., Guo, Y., Gu, X., & Gu, C. (2015). Effects of metal Cations and Fulvic acid on the adsorption of ciprofloxacin onto goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 609–617. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3351-4>
- Thiele-Bruhn, S. (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2), 145–167. <https://doi.org/10.1002/jpln.200390023>
- Timmers, K., & Sternglanz, R. (1978). Ionization and divalent cation dissociation constants of nalidixic and oxolinic acids. *Bioinorganic Chemistry*, 9(2), 145–155. [https://doi.org/10.1016/S0006-3061\(00\)80286-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3061(00)80286-0)
- Tolls, J. (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environmental Science and Technology*, 35(17), 3397–3406. <https://doi.org/10.1021/es0003021>
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. M. (2019). Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>

- Trivedi, P., & Vasudevan, D. (2007). Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3153–3158. <https://doi.org/10.1021/es061921y>
- Turel, I. (2002). The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 232(1–2), 27–47. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00027-9)
- Uber, T. H., Hüffer, T., Planitz, S., & Schmidt, T. C. (2019). Sorption of non-ionic organic compounds by polystyrene in water. *Science of the Total Environment*, 682, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.040>
- Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2014). Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *Science of the Total Environment*, 500–501, 250–269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075>
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3–4), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007>
- Velez, J. F. M., Shashoua, Y., Syberg, K., & Khan, F. R. (2018). Considerations on the use of equilibrium models for the characterisation of HOC-microplastic interactions in vector studies. *Chemosphere*, 210, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.020>
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433–446. <https://doi.org/10.18268/BSGM2015v67n3a7>
- Wang, F., Shih, K. M., & Li, X. Y. (2015). The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119, 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.047>
- Wang, F., Wang, Q., Adams, C. A., Sun, Y., & Zhang, S. (2022). Effects of microplastics on soil properties: Current knowledge and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 424(PC), 127531. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127531>
- Wang, F., Wang, X., & Song, N. (2021). Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment. *Science of the Total Environment*, 784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147133>
- Wang, F., Wong, C. S., Chen, D., Lu, X., Wang, F., & Zeng, E. Y. (2018). Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. *Water Research*, 139, 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.003>
- Wang, F., Zhang, M., Sha, W., Wang, Y., Hao, H., Dou, Y., & Li, Y. (2020). Sorption

- behavior and mechanisms of organic contaminants to nano and microplastics. *Molecules*, 25(8). <https://doi.org/10.3390/molecules25081827>
- Wang, J., Liu, X., Li, Y., Powell, T., Wang, X., Wang, G., & Zhang, P. (2019). Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. *Science of the Total Environment*, 691, 848–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.209>
- Wang, L., Qiang, Z., Li, Y., & Ben, W. (2017). An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process: Sorption and biodegradation characteristics. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 56, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.006>
- Wang, T., Yu, C., Chu, Q., Wang, F., Lan, T., & Wang, J. (2020). Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films. *Chemosphere*, 244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125491>
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J., & Wilson, J. T. (1999). *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface* (1st ed.). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470172964>
- Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018). Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 240, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.113>
- Xu, B., Liu, F., Cryder, Z., Huang, D., Lu, Z., He, Y., Wang, H., Lu, Z., Brookes, P. C., Tang, C., Gan, J., & Xu, J. (2020). Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate—A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(21), 2175–2222. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>
- Yang, L., Wu, L., Liu, W., Huang, Y., Luo, Y., & Christie, P. (2018). Dissipation of antibiotics in three different agricultural soils after repeated application of biosolids. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 104–114. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8062-6>
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of the Total Environment*, 780, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>
- Yang, M., Ren, X., Hu, L., Zhou, H., & Guo, W. (2021). Insights into the facet-dependent adsorption of antibiotic ciprofloxacin on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 11486–11497. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11422-7>
- Zhang, H., & Huang, C. H. (2007). Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 66(8), 1502–1512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.024>
- Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., & Luo, Y. (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*,

243, 1550–1557. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>

- Zhang, M., He, L. Y., Liu, Y. S., Zhao, J. L., Liu, W. R., Zhang, J. N., Chen, J., He, L. K., Zhang, Q. Q., & Ying, G. G. (2019). Fate of veterinary antibiotics during animal manure composting. *Science of the Total Environment*, 650, 1363–1370. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.147>
- Zhang, S., Han, B., Sun, Y., & Wang, F. (2020). Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. *Journal of Hazardous Materials*, 388(October 2019), 121775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121775>
- Zhi, D., Yang, D., Zheng, Y., Yang, Y., He, Y., Luo, L., & Zhou, Y. (2019). Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil. *Journal of Environmental Management*, 251, 109598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109598>
- Zhu, F., Zhu, C., Wang, C., & Gu, C. (2019). Occurrence and Ecological Impacts of Microplastics in Soil Systems: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(6), 741–749. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02623-z>

3 CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO DE CIPROFLOXACINA EM ÓXIDOS DE FERRO NA PRESENÇA DE MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO

3.1 RESUMO

Antibióticos e microplásticos são considerados poluentes emergentes e têm como importante destino final os solos, onde os óxidos de Fe possuem capacidade de adsorver poluentes orgânicos, influenciando seu transporte e migração para outros compartimentos ambientais. O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de ciprofloxacina (CIPRO) pelos mecanismos de complexação por esfera externa e esfera interna, em ferrihidrita (Fh), goethita (Gt) e hematita (Hm) sintéticos, bem como avaliar a influência da presença de microplástico de polietileno (MPPE, 40-48 μm) na proporção de 5% em massa para adsorção de CIPRO pelos óxidos de Fe em diferentes valores de pH (4,7; 6,2 e 9,0). Para tal, foi realizada uma etapa de saturação das amostras com CIPRO seguida da aplicação de metodologia de extração sequencial seletiva, das frações adsorvidas em (i) esfera externa, pela extração com NaOH 0,01 mol L⁻¹ (pH 12); e (ii) esfera interna, por extração com KH₂PO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5). Gt e Fh foram sintetizadas em sistema alcalino e a Hm obtida pela rota de desidratação térmica da Gt. A capacidade de adsorção total, considerando adsorção por esfera externa e esfera interna, para os óxidos de Fe seguiu a ordem decrescente Fh (18,41 a 20,81 mg g⁻¹) > Hm (5,70 a 13,82 mg g⁻¹) > Gt (3,51 a 12,73 mg g⁻¹). Em pH 6,2, no qual a adsorção da CIPRO é maior, não houve diferença entre os adsorventes Gt e Hm. Os teores de adsorção total foram relacionados à exposição de grupos ferrol de coordenação simples, com base na razão entre massa total adsorvida e ASE, que seguiu a ordem decrescente Hm (0,46 mg m⁻²) > Gt (0,30 mg m⁻²) > Fh (0,07 mg m⁻²) para saturação em pH 6,2, no qual ocorrem as maiores taxas de adsorção. A formação de complexos de esfera externa foi mais significativa para Fh (29 a 55%) > Hm (8 a 46%) > Gt (2 a 24%) e este mecanismo foi importante nas condições de saturação em meio básico (pH 9,0). Por outro lado, a adsorção pelo mecanismo de esfera interna foi predominante na adsorção de CIPRO em Gt (76 a 98%), Hm (54 a 92%) e Fh (45 a 70%) em todas as condições de pH testadas e foi mais expressiva em meio ácido (pH 4,7) para os três óxidos de Fe. A adição da dose de 5% de MPPE não resultou em diferenças significativas na adsorção total de CIPRO nos óxidos de Fe. Contudo, houve efeito de redução na adsorção via esfera interna em Fh, em pH 6,2 (50 para 42% na presença de MPPE) e pH 9,0 (redução de 41 para 29% na presença de MPPE), assim como para Hm em pH 9,0 (redução de 54 para 44%).

Palavras-chave: ferrihidrita, goethita, hematita, fluoroquinolona, complexo de esfera interna, polímeros.

3.2 ABSTRACT

Antibiotics and microplastics are considered emergent pollutants and they have the soils as an important final destination. The iron oxides are able to adsorb organic pollutants, influencing their transport and migration to other environmental compartments. The objective of this work was to assess the sorption of ciprofloxacin (CIPRO) through the mechanisms of inner-sphere and outer-sphere complexation on synthetic ferrihydrite (Fh), goethite (Gt) and hematite (Hm), as well as to assess the influence by presence of polyethylene microplastic (PE-MP, 40-48 μm) at proportion of 5% by mass for the CIPRO adsorption by the iron oxides in different pH values (4.7, 6.2 and 9.0). A round of CIPRO samples saturation was carried out, followed by the application of the selective sequential extraction methodology of the fractions adsorbed by (i) outer-sphere through the extraction with NaOH 0.01 mol L⁻¹ (pH 12); and (ii) inner-sphere through the extraction with KH₂PO₄ 0.1 mol L⁻¹ (pH 4.5). The Gt and Fh were synthesized in alkaline system and the Hm was obtained by the Gt thermal dehydration route. The total adsorption capacity, considering the outer-sphere and the inner-sphere adsorption for the iron oxides, showed the decreascent order Fh (18.41 to 20.81 mg g⁻¹) > Hm (5.70 to 13.82 g⁻¹) > Gt (3.51 to 12.73 mg g⁻¹). In the pH value of 6.2, in which the CIPRO adsorption is higher, there was no difference between the adsorbents Gt and Hm. The total adsorption amount was related to the exposition of simple coordination Fe-OH groups, based on the ratio between the total mass adsorbed and the specific surface area (SSA), that displayed the decreascent order Hm (0.46 mg m⁻²) > Gt (0.30 mg m⁻²) > Fh (0.07 mg m⁻²) for saturation at pH 6.2, in which occur the highest adsorption rates. The formation of outer-sphere complexes was more significant for Fh (29 to 55%) > Hm (8 to 46%) > Gt (2 to 24%), and this mechanism was important under the condition of saturation in basic medium (pH 9.0). On the other hand, the adsorption through the inner-sphere mechanism was predominant for adsorption of CIPRO on Gt (76 to 98%) and Hm (54 to 92%) under all of the pH conditions tested, and it was more expressive in acid medium (pH 4.7) for the three iron oxides. The addition of the 5% PE-MP dose has not resulted in any significant differences for total CIPRO adsorption on iron oxides. However, there was an effect of reduction in the adsorption through inner-sphere complexation on Fh at pH 6.2 (from 50 to 42% in the presence of PE-MP) and 9.0 (a reduction of 41 to 29% in the presence of PE-MP), as well as Hm at pH 9.0 (a reduction of 54 to 44%).

Keywords: ferrihydrite, goethite, hematite, fluoroquinolone, inner sphere, polymers.

3.3 INTRODUÇÃO

As FQs estão entre as classes de antibióticos mais abundantes detectadas em solos agrícolas e amostras ambientais, junto com sulfonamidas e tetraciclina (Ezzariai et al., 2018; J. Wu et al., 2022). Isto se deve ao fato que são compostos persistentes e pouco degradáveis (Albero et al., 2018), sendo que o principal fator de dissipação é a sorção ao invés da degradação (Pan & Chu, 2016). Estudos de sorção de FQs destacaram a contribuição dos mecanismos de complexação pra sorção em solos intemperizados, de baixa CTC, baixos teores de matéria orgânica, altos teores de óxidos de Fe e Al e cargas dependentes de pH (Rath et al., 2019; Vasudevan et al., 2009). Neste caso, a adsorção de CIPRO pela formação de complexos de esfera interna é considerada um mecanismo importante (Y. Xu et al., 2021), que contribui para dissipação e redução do transporte para outros compartimentos ambientais (Cheng, 2019; Pan & Chu, 2017).

Microplásticos são considerados contaminantes emergentes de preocupação global, encontrados de forma onipresente nas matrizes ambientais e podem coexistir com outros contaminantes (Chia et al., 2022; L. Yang et al., 2021; Z. Zhang et al., 2022). Nos solos, os principais MPs encontrados são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliamida (PA), poliestireno (PS), cloreto de polivinil (PVC) e tereftalato de polietileno, também conhecido como poliéster (PET), sendo PE e PP os tipos mais frequentemente encontrados (L. Yang et al., 2021). Dentre os efeitos dos MPs nos solos destacam-se a diluição, a adsorção competitiva e alterações no pH (Hüffer et al., 2019; J. Li et al., 2021; F. Wang et al., 2021). Estes efeitos podem alterar de maneira significativa a sorção de íons e moléculas nos solos (Castan et al., 2021; Qi et al., 2020; L. Yang et al., 2021; Z. Zhang et al., 2022). Os efeitos de diluição e competição geralmente reduzem a sorção, embora com intensidades variando em função do pH do sistema e da capacidade de adsorção do polímero em relação ao solo (J. Li et al., 2021; S. Zhang et al., 2020). Enquanto efeitos sobre o pH do solo são dependentes das características, tanto do solo, quanto do polímero e do tempo de incubação (Palansooriya, 2022; F. Wang et al., 2022; T. Zhao et al., 2021). Assim, possíveis efeitos da variação do pH podem reduzir ou aumentar a sorção em função da especiação dos íons e moléculas e alterações em superfícies de carga variável (J. Li et al., 2021; Medyńska-Juraszek & Jadhav, 2022).

A hipótese geral é que a adsorção de CIPRO em óxidos de Fe com formação de complexo de esfera interna será mais efetiva no pH neutro (6-7) pela ocorrência concomitante de maior quantidade de grupos carboxílicos desprotonados na CIPRO ($-\text{COO}^-$) e do grupo ferrol biprotonado ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) nos óxidos de Fe. Nesta condição a CIPRO ocorre, principalmente, na forma zwitteriônica e a baixa estabilidade do ligante $-\text{OH}_2^{+0,5}$ nos óxidos de Fe favorece o mecanismo de troca de ligantes no sítio ácido de Lewis do grupo ferrol biprotonado com o grupo carboxílico desprotonado da CIPRO. Em meio ácido (pH 4-5) a adsorção por esfera interna será limitada pela menor ocorrência do grupo carboxílico desprotonado na CIPRO ($\text{pK}_{a1} \cong 6,1$). Em meio básico (pH 9) a adsorção por esfera interna do grupo carboxílico será limitada pelo maior caráter covalente da ligação Fe–O no grupo ferrol desprotonado ($-\text{FeO}^{-1,5}$), com maior dificuldade para troca de ligante. A Fh terá maior adsorção de CIPRO, tanto esfera externa como por esfera interna, devido a sua baixa cristalinidade e elevada área superficial específica. Entre os óxidos de Fe cristalinos, a Gt adsorverá mais CIPRO por esfera interna pela maior exposição de grupos ferrol coordenados a apenas um átomo de Fe. Na presença de MPPE haverá redução na adsorção de CIPRO nos óxidos de Fe devido ao efeito competitivo causado pelo bloqueio dos grupos ferrol pela interação com o MP e também pela sorção da CIPRO ao PE.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção por esfera externa e, prioritariamente, esfera interna, devido sua maior estabilidade ambiental, do antibiótico CIPRO em óxidos de Fe, considerando a expectativa de dissociação do fármaco e protonação dos grupos ferrol na superfície de Fh, Gt e Hm sintéticos devido a variações de pH no meio. Avaliou-se também o efeito da presença de microplástico de polietileno (MPPE) como segundo poluente ambiental nessa dinâmica de adsorção.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados ensaios em batelada, que consistiram na saturação de amostras dos óxidos de Fe sintéticos (Fh, Gt e Hm) com CIPRO ($C_{17}H_{18}FN_3O_3$, peso molecular $331,34 \text{ g mol}^{-1}$). As amostras saturadas foram submetidas a extrações sequenciais seletivas, como objetivo de identificar os mecanismos de adsorção e quantificar as frações adsorvidas.

Para análise do efeito decorrente da presença de microplástico de polietileno (MPPE) na adsorção de CIPRO em óxidos de Fe, os ensaios de saturação e extração foram realizados em condições experimentais idênticas aos ensaios com óxidos puros, porém, com adição de MPPE aos óxidos de Fe na proporção de 5% em massa para composição da fase adsorvente. Cabe ressaltar que este percentual é elevado em relação às estimativas da quantidade de MP em solos (He et al., 2018; B. Xu et al., 2020). Foi utilizado MP (40-48 μm) de PE ($H(CH_2CH_2)_nH$), densidade $0,94 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C adquirido da Sigma-Aldrich sem preparo adicional.

O planejamento do experimento foi realizado considerando o delineamento inteiramente casualizado, seguindo esquema fatorial cruzado. Foram testados dois fatores, o “adsorvente” foi analisado em sete níveis: Fh, Gt, Hm, MPPE, Fh + MPPE (FhMPPE), Gt + MPPE (GtMPPE), Hm + MPPE (HmMPPE); e o fator pH, em três níveis (4,7; 6,2 e 9,0), totalizando 63 unidades experimentais (7 adsorventes x 3 pH), com 3 repetições.

3.4.1 Síntese dos óxidos de Fe

A Gt foi sintetizada em sistema alcalino seguindo protocolo adaptado de Schwertmann & Cornell (2000) (EQUAÇÃO 1). Em recipiente de polietileno com capacidade para 2 L foram preparados 100mL de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (cloreto de Ferro III Hexahidratado, Alphatec, teor 97-100% P.A.) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida foram adicionados lentamente e sob forte agitação 180 mL de KOH (Synth, teor 85% P.A.) $3,5 \text{ mol L}^{-1}$. Completou-se o volume para 2000 mL com água ultrapura ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C - Millipore Direct-Q System). A solução foi mantida em estufa a 70°C por 72 h. Neste período de incubação, a suspensão volumosa de Fh formada inicialmente

(vermelho-brunado) foi transformada e precipitada como Gt (amarelo-brunado). Após este período o sobrenadante foi descartado. Procedeu-se a lavagem do material precipitado com água ultrapura para remoção de KCl. Adicionou-se 200 mL de água ultrapura e o pH foi ajustado para 7,5 com HCl 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH 1,0 mol L⁻¹ a fim de promover a floculação do material sólido, que foi transferido para tubos de centrífuga de 180 mL para centrifugação a 3000 rpm por 15 min, descartando-se a solução sobrenadante. O processo de lavagem foi repetido oito vezes. O produto foi seco em estufa à 40°C.



A Hm foi obtida pela rota de desidratação térmica, a partir de Gt sintética, que consistiu em aquecer a Gt a 400 °C durante 3 h (EQUAÇÃO 2).



A Fh foi sintetizada usando método adaptado de Z. Li et al. (2011); Schwertmann & Cornell (2000) e B. S. Zhu et al. (2015). Em recipiente de polietileno com capacidade para 2 L foram preparados 500 mL de FeCl₃.6H₂O 0,3 mol L⁻¹, adicionando-se lentamente sob agitação constante 330 mL de solução de KOH 3,5 mol L⁻¹ até atingir pH entre 7,0-8,0, obtendo-se suspensão volumosa de Fh. Em seguida, foi realizada a lavagem e concentração do material em repetidos ciclos de centrifugação com água ultrapura e o precipitado foi seco a 28°C.

Os minerais secos foram macerados com almofariz e pistilo de porcelana e tamisados em peneira com malha de 0,2 mm.

3.4.2 Caracterização dos adsorventes

A cristalinidade e pureza dos óxidos sintetizados foram analisadas por difratometria de raios X (DRX). Também foi analisada a cristalinidade do MPPE por DRX. As amostras foram preparadas pelo método do pó e os difratogramas obtidos no equipamento PAN Analytical, modelo X'pert3 Powder, com detector Xcelerator Scientific, amostrador Spinner e software para leitura e tratamento de dados o XRD Data Collection Software e High Score Plus (PAN Analytical). A fonte de radiação foi

CuK α (0,15418 nm) em amplitude de 5 a 65 graus 2 θ , operando a 40 mA e 40 kV. Determinou-se o diâmetro médio do cristal (DMC) com base na largura à meia altura das principais reflexões da Gt e Hm (Klug & Alexander, 1974). Para corrigir as distorções instrumentais usou-se padrão de Si.

A determinação da área superficial específica foi realizada pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de N₂ a 77 K, o volume e raio médio dos poros foi determinado pelo método BJH (Barret-Joyner-Halender) no equipamento Quantachrome modelo Nova 4000e Surface Area e Pore Analyzer, software Nova Win. Para análise dos óxidos de Fe foram utilizadas alíquotas de 0,10 g previamente degasadas sob vácuo por três horas nas seguintes temperaturas: Gt e Hm 70°C, Fh 40°C. Para análise do MPPE, alíquotas de 0,20 g foram degasadas em vácuo a 40 °C por quatro horas.

A caracterização da morfologia dos óxidos de Fe foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo TESCAN VEGA3 LMU, equipamento Oxford (software AZ Tec).

3.4.3 Saturação com ciprofloxacina

As unidades experimentais foram preparadas em tubos de centrífuga, tipo Falcon, de polipropileno com capacidade 50 mL, envoltos em papel alumínio para inibir fotodegradação. Os ensaios foram realizados em triplicata, com a inclusão de provas de branco contendo (i) apenas CIPRO sem adição de adsorvente, para controle de perdas por degradação (resultados apresentados no Apêndice A); (ii) apenas os adsorventes (óxidos de Fe e MPPE) nas diferentes condições de pH para identificar possíveis contaminações cruzadas. A solução de CIPRO (Sigma-Aldrich, teor $\geq 98\%$, grau HPLC) foi preparada na concentração 100 mg L⁻¹ pela dissolução em 5 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹ e aferida em água ultrapura. Esta solução foi preparada no dia do uso, sem armazenamento.

Para os tratamentos com óxidos de Fe puros, em cada unidade experimental foram pesados 0,1 g de Hm, Gt e Fh. Para os tratamentos com óxidos e MPPE, em cada unidade experimental foram pesados 0,1 g de óxido de Fe mais 0,005 g de MPPE. Para o tratamento somente polietileno foram pesados 0,1 g do MPPE em cada

unidade experimental. Para saturação foram adicionados 30 mL de solução 100 mg L⁻¹ de CIPRO, que corresponde a dose de 30 mg g⁻¹ em cada unidade.

A relação de 0,1 g de óxido de Fe para 30 mL de solução (1:300) foi definida em com base na solubilidade da CIPRO e na capacidade de adsorção reportada para os óxidos de Fe (C. Gu & Karthikeyan, 2005; X. Li et al., 2021; Urdiales et al., 2020; M. Yang et al., 2021; Y. Zhu et al., 2020). Reduzir a massa das amostras de óxidos de Fe ou de MPPE para favorecer a saturação poderia aumentar a chance de erros sistemáticos e aleatórios na pesagem. Além disto, foi necessário garantir que a massa de adsorvente seria suficiente para as etapas de extração. A concentração de CIPRO na solução de saturação (100 mg L⁻¹) foi definida com base na solubilidade em pH próximo da neutralidade, de modo a garantir que não houvesse precipitação (Caço et al., 2008; Pal & Das, 2014; Roca Jalil et al., 2015; Varanda et al., 2006).

O pH da solução de saturação foi ajustado em 3 níveis (4,0; 6,0; 9,5) antes da adição aos adsorventes, usando soluções de HCl ou NaOH (0,1 mol L⁻¹ ou 1 mol L⁻¹). O pH de trabalho foi lido nas unidades experimentais, porém, não foi ajustado individualmente a fim de evitar alterações da concentração de CIPRO, que poderia resultar na superestimativa da massa adsorvida. Assim, o pH de trabalho foi definido como a média das leituras após homogeneização das amostras em cada nível: 4,73 ± 0,06; 6,19 ± 0,05 e 9,05 ± 0,20.

Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 24 h para atingir condição de equilíbrio (Atugoda et al., 2020; C. Gu & Karthikeyan, 2005; Urdiales et al., 2020; Y. Zhu et al., 2020). Após, os tubos foram centrifugados a 9000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado e filtrado para quantificação de CIPRO.

O sobrenadante foi filtrado em papel de filtragem lenta quantitativo (faixa azul) visando a retenção do sólido em dispersão e quantificação da perda de massa de sólidos (óxidos de Fe e MPPE). O percentual de massa de sólidos retido na filtração na etapa de saturação foi de 1,4 % para os tratamentos de óxidos puros, enquanto para os tratamentos com adição de PE foi de 5,3 %, sendo este um indicativo de que grande parte do MPPE foi removido do sistema após a etapa de saturação. Essa massa total retida no papel filtro foi posteriormente descontada da massa de adsorvente considerada nas etapas de extração posteriores. Foram selecionadas amostras do sólido retido na filtração da etapa de saturação para análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV), a fim de avaliar a interação entre o MPPE e os óxidos de Fe. A escolha dessa porção sólida para estudo por MEV foi para

intensificar a presença de MPPE, pois a quase totalidade do MPPE ficou no sobrenadante e posteriormente retida no papel filtro.

3.4.4 Análise sequencial e seletiva das frações de ciprofloxacina adsorvidas por esfera externa e interna

Em todas as etapas de extração o sobrenadante foi coletado em Becker previamente tarado para quantificação do volume de solução extraído usando a relação de densidade da solução. Este procedimento foi realizado para possibilitar a quantificação do volume de solução que permaneceu em contato com o sólido adsorvente (volume molhante), permitindo a quantificação da massa de CIPRO remanescente no volume molhante para que fosse descontada da massa adsorvida remanescente em cada etapa. Evitou-se secar a amostra antes da extração seguinte para evitar processos de degradação da CIPRO. Contudo, esse efeito adverso foi minimizado pelo controle do volume molhante da amostra em cada extração.

Em cada etapa o sobrenadante foi filtrado em papel de filtragem lenta (faixa azul) para quantificação da perda de massa de sólidos (óxidos de Fe e MPPE), que foi posteriormente descontada da massa de adsorvente que permaneceu nas unidades experimentais para as etapas de extração posteriores.

3.4.4.2 Extração de ciprofloxacina adsorvida por esfera externa (fração trocável)

Para extração de formas de CIPRO adsorvidas por esfera externa usou-se o método de reversão de cargas positivas para cargas negativas nos óxidos de Fe (H. Zhang & Huang, 2007). Adicionou-se 30 mL de NaOH (Vetec, teor 85% P.A.) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ao precipitado molhado após a etapa de lavagem com água ultrapura, obtendo-se pH 12 (expectativa de reversão total dos grupos ferrol $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ em $-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$ e liberação da CIPRO trocável). Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 1 h e em seguida foram centrifugados a 9000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado e filtrado para quantificação de CIPRO.

3.4.4.3 Extração de ciprofloxacina adsorvida por esfera interna

A extração da CIPRO adsorvida por esfera interna foi realizada utilizando solução de fosfato monopotássico (KH_2PO_4 , Alphatec, teor 99,9% P.A.). O oxianion H_2PO_4^- apresenta elevada energia de ativação para troca de ligantes da superfície dos óxidos de Fe, devido à alta eletronegatividade da molécula (de Albuquerque et al., 2022). Essa informação prévia que gerou a expectativa de remoção parcial ou total da CIPRO adsorvida por esfera interna. Adicionou-se 30 mL de KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} (pH 4,5) ao precipitado molhado da extração anterior (extração da CIPRO adsorvida por esfera externa). Os tubos foram mantidos em agitador orbital por 1 h e em seguida foram centrifugados a 9000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado e filtrado para quantificação de CIPRO. Procedeu-se outra extração com KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} seguindo os mesmos procedimentos, porém com tempo de contato de 4 h.

3.4.5 Quantificação de ciprofloxacina por cromatografia líquida (HPLC)

A concentração de CIPRO na fase líquida foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi utilizado cromatógrafo Shimadzu equipado com bomba de vácuo, injetor automático, sistema de degaseificação da fase móvel, detector de arranjo de diodos (DAD) e software para processamento dos dados LabSolutions 5.75. A separação do analito foi realizada em fase reversa com coluna de fase estacionária não polar do tipo C18 (250mm x 4,6 mm x 5 μm Agilent Eclipse XDB e pré coluna 12,5mm x 4,6 mm x 5 μm Agilent Eclipse XDB C18). Todas as amostras foram acondicionadas em tubos Falcon isolados com papel alumínio em temperatura ambiente em ausência de luz pelo período máximo de 48 horas e foram previamente filtradas em filtro de seringa PTFE hidrofóbico (0,45 μm) para determinação das concentrações de CIPRO.

A fase móvel foi utilizada na composição de fase A: 20% metanol (Chromasolv, teor $\geq 99,9\%$ grau HPLC) e, fase B: 80% água ultrapura acidificada (pH 2,8) com 0,1% de ácido fórmico (Dinâmica, teor 85% P.A.), em sistema de eluição isocrática, ou seja, sem alteração da composição da fase móvel durante a separação, operando com vazão de 1,0 mL min^{-1} , volume de injeção da amostra 10 μL e

temperatura do forno 35 °C A detecção em DAD foi no comprimento de onda $\lambda = 278$ nm.

O método utilizado para quantificação de CIPRO neste trabalho foi testado e adaptação a partir de outros métodos previamente descritos na literatura (Bantarapiwat et al., 2016; Cazedey, 2009; Czyrski & Sznura, 2019; De Witte et al., 2007; Kassab et al., 2005; Rath et al., 2019; Shrinivas & Revanasiddappa, 2015; Sirisha et al., 2014; S. S. Wu et al., 2008). Visando assegurar a qualidade e confiabilidade dos resultados, o método acima descrito foi validado para os seguintes parâmetros: seletividade e efeito matriz, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e quantificação. Foram realizadas análises de estabilidade para avaliar a ocorrência de degradação e perdas por adsorção do analito nas condições do experimento. Os resultados da validação e dos testes de estabilidade são apresentados no Apêndice A.

3.4.6 Tratamento dos resultados

A massa total de CIPRO adsorvida $M_{adsorvida}$ (mg g⁻¹) na etapa de saturação foi calculada pela EQUAÇÃO 3, onde: C_0 (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 adicionado ao tubo Falcon (L) e m é a massa de adsorvente na unidade experimental (g).

$$M_{adsorvida} = \frac{(C_0 - C_e) \times v}{m} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

A massa de CIPRO adsorvida em esfera externa ($M_{E.Externa}$, mg g⁻¹) (fração trocável), foi calculada, pela EQUAÇÃO 4, onde: C_{ext} é a concentração de CIPRO extraída na solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ (pH 12); v_i é o volume de solução no tubo Falcon (L) e m_i é a massa de adsorvente na unidade experimental na etapa de extração (g).

$$M_{E.Externa} = \frac{C_{ext} \times v_i}{m_i} \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

A massa de CIPRO adsorvida em esfera interna ($M_{E.Interna}$, mg g⁻¹) foi calculada, pela EQUAÇÃO 5, onde: C_{int} é a concentração de CIPRO extraída na solução de KH₂PO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5); v_j é o volume de solução no tubo Falcon (L) e m_j é a massa de adsorvente na unidade experimental na etapa de extração (g). Foram somadas as massas extraídas nas duas etapas de extração com solução de KH₂PO₄ 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5).

$$M_{E.Interna} = \frac{C_{int} \times v_j}{m_j} \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

A massa residual de CIPRO ($M_{Residual}$, mg g⁻¹), que permaneceu adsorvida em esfera interna após as etapas de extração foi obtida por diferença (EQUAÇÃO 6), subtraindo-se as massas extraídas em esfera externa ($M_{E.Externa}$) e interna ($M_{E.Interna}$) da massa total adsorvida ($M_{adsorvida}$).

$$M_{Residual} = M_{adsorvida} - M_{E.Externa} - M_{E.Interna} \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

Para analisar o efeito do MPPE na adsorção de CIPRO pelos óxidos de Fe foi calculada a soma ponderada da massa adsorvida teórica ($M_{adsOxPE_teórica}$), EQUAÇÃO 7, onde: M_{adsOx} (mg g⁻¹) é a massa adsorvida de CIPRO em 1 g de óxido de Fe obtida na etapa de saturação para os óxidos puros, M_{adsPE} (mg g⁻¹) é a massa de CIPRO adsorvida em 1 g de MPPE obtida na etapa de saturação no tratamento MPPE puro. O fator 0,05 corresponde ao percentual (5% em massa) de MPPE adicionado aos óxidos de Fe.

$$M_{adsOxPE_teórica} = \frac{(M_{adsOx} \times 1) + (M_{adsPE} \times 0,05)}{\text{Massa de adsorvente}} \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

Considerando que a adsorção pelo mecanismo de esfera interna ocorre em uma única camada na superfície do mineral, a razão percentual de área superficial específica (R%_{ASE}) dos minerais ocupada por moléculas de CIPRO adsorvidas pelo mecanismo de esfera interna foi calculada pela EQUAÇÃO 8. O termo no numerador corresponde ao número de moléculas adsorvidas em 1 grama de óxido de Fe, onde $M_{Residual}$ é a massa residual adsorvida por esfera interna após extrações (g CIPRO g⁻¹ de óxido), PM_{CIPRO} é o peso molecular da CIPRO (331,34 g mol⁻¹) e $6,02 \times 10^{23}$ é o número de Avogadro (moléculas de CIPRO mol⁻¹). O termo no denominador

representa o número total de moléculas que pode ser adsorvida em 1 grama de óxido de Fe, em condições muito favoráveis e considerando adsorção em camada simples na superfície dos óxidos, calculado pela razão entre a ASE (área superficial específica do óxido de Fe em m² g⁻¹) dividida pela PSA (área de superfície polar da molécula de CIPRO em m² molécula⁻¹), estimada em 78,7 Å² (Bizi & El Bachra, 2020; Ertl et al., 2000).

$$R\%_{ASE} = \frac{\left(\frac{M_{Residual}}{PM_{CIPRO}}\right) \times 6,02 \times 10^{23}}{\frac{ASE_{\text{óxido de Fe}}}{PSA_{CIPRO}}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

3.4.7 Tratamento estatístico

Os resultados foram avaliados por análise de variância (ANOVA), foram verificados previamente os pressupostos de normalidade pelo teste Shapiro-Wilk e homogeneidade das variâncias pelo teste de Bartlett. Todos os testes estatísticos foram realizados no software Jamovi, versão 2.2 (Jamovi, 2021) e analisados ao nível de significância 5%. Havendo diferenças significativas na análise de variância, os resultados dos tratamentos foram comparados entre si pelo teste de Tukey também ao nível de significância 5% (p-valor < 0,05).

Os resultados dos tratamentos com óxidos puros foram analisados em esquema fatorial duplo, considerando os fatores (i) tipo do óxido, em 3 níveis: Fh, Gt e Hm; (ii) pH de trabalho, em 3 níveis: 4,7; 6,2 e 9,0. Os resultados do tratamento com PE foram analisados em esquema fatorial simples, considerando apenas o fator pH de trabalho, em 3 níveis. Os resultados dos tratamentos comparando cada óxido com e sem adição de MPPE foram analisados em esquema fatorial duplo, considerando os fatores (i) composição do adsorvente em 2 níveis: somente óxido e óxido + 5 % MPPE; (ii) pH de trabalho, em 3 níveis: 4,7; 6,2 e 9,0.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Caracterização dos óxidos de Fe

Os óxidos de Fe sintetizados (FIGURA 5) foram analisados por DRX (FIGURA 6) e comparados aos padrões ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A presença de bandas e ausência de picos agudos no difratograma da Fh (FIGURA 6A) confirma a reduzida cristalinidade desse mineral, devido a formação de cristais pequenos e de baixo ordenamento estrutural (Cornell & Schwertmann, 2003). É possível identificar as duas bandas conferidas à Fh (*2-line ferrihydrite*) em 35,9 e 61,3 °2 θ atribuídas, respectivamente, aos planos (110) e (115) no padrão ICDD nº 29-0712, correspondente ao reportado na literatura (Z. Li et al., 2011; J. Liu et al., 2021; Villacís-García et al., 2015; B. S. Zhu et al., 2015). A ausência de picos agudos denota que não houve formação de óxidos cristalinos no processo de síntese da Fh.

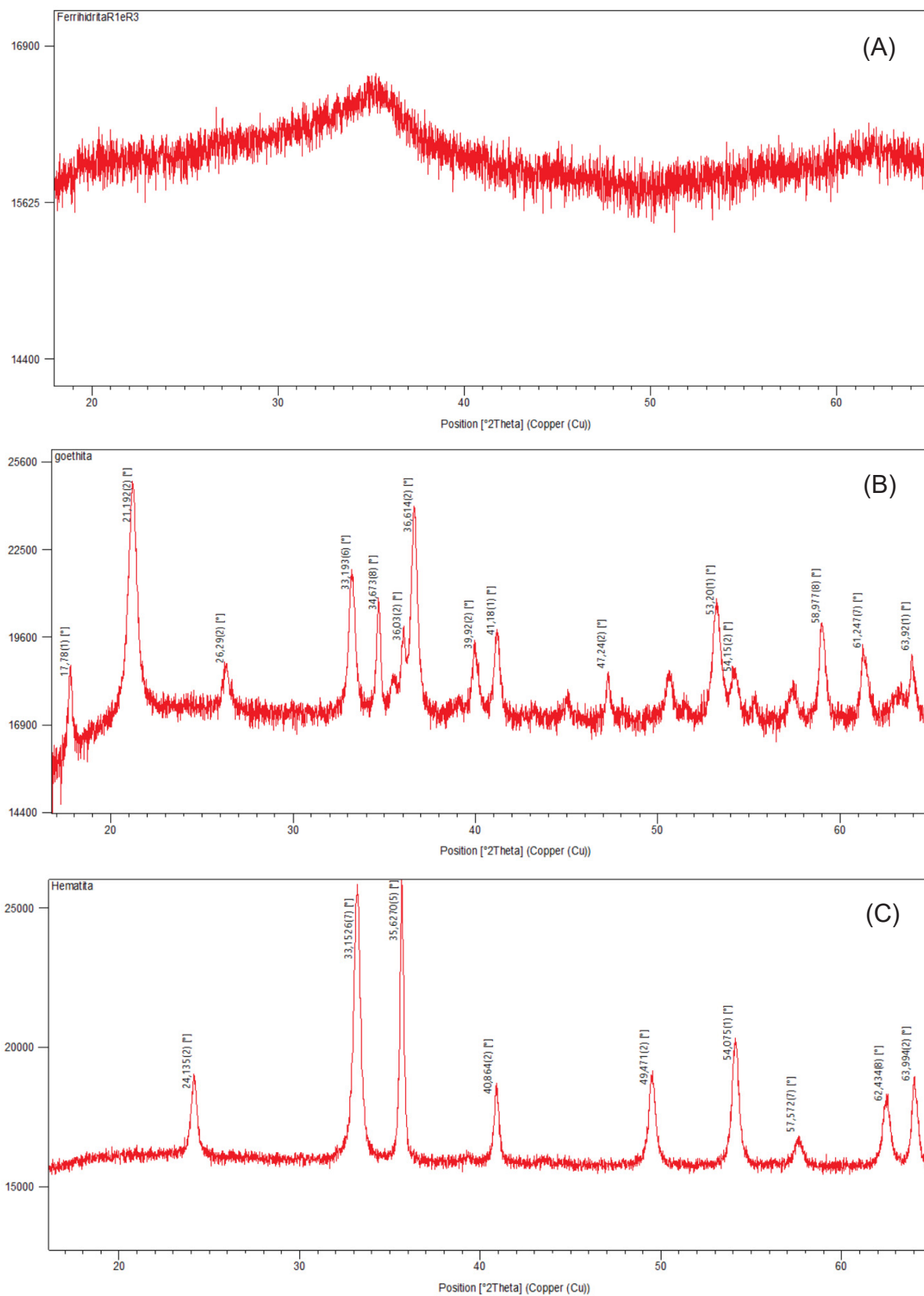
Os principais picos identificados (TABELA 2) nos difratogramas dos minerais cristalinos, Gt e Hm, correspondem aos respectivos padrões ICDD e não foram observados picos referentes a outras fases, o que indica a pureza dos óxidos sintetizados.

FIGURA 5 – ÓXIDOS DE Fe SINTETIZADOS.



FONTE: A autora (2021).

FIGURA 6 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS ÓXIDOS DE Fe SINTETIZADOS (A) FERRIHIDIRTA, (B) GOETHITA, (C) HEMATITA.



FONTE: A autora (2023).

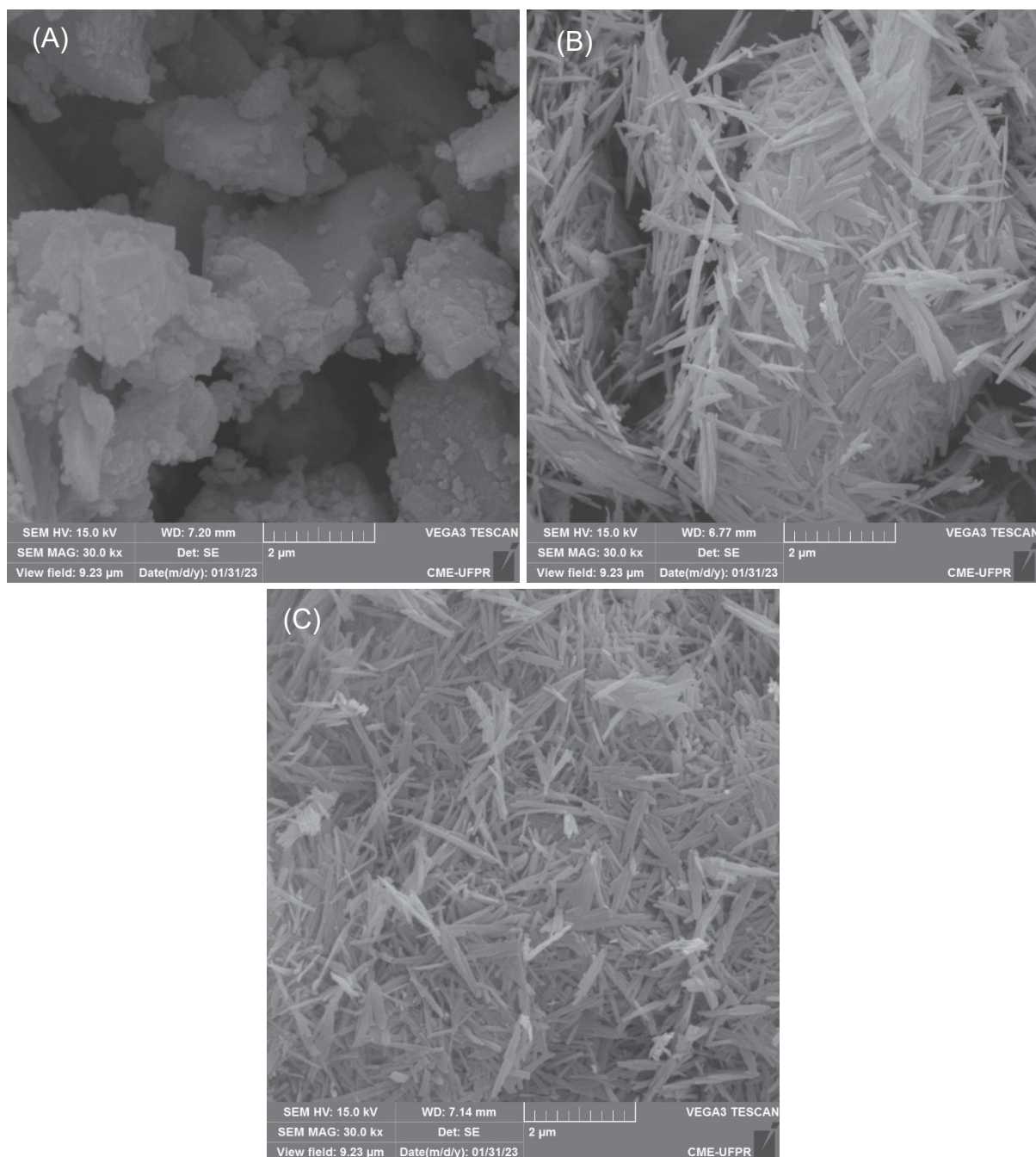
O espectro da Gt sintética (FIGURA 6B) foi comparado com o padrão ICDD nº 29-0713, obtendo-se concordância para todos os picos identificados, atribuídos à Gt no sistema cristalino ortorrômbico com parâmetros de cela unitária: $a = 0,4608$ nm, $b = 0,9956$ nm, $c = 0,3021$ nm. O espectro da Hm (FIGURA 6C) foi comparado com o padrão ICDD nº 33-0664, atribuído à Hm no sistema cristalino romboédrico com parâmetros de cela unitária: a_1, a_2 e $a_3 = 0,5035$ nm, $c = 1,3748$ nm.

TABELA 2 – PRINCIPAIS PICOS DE DIFRAÇÃO DOS ÓXIDOS SINTETIZADOS.

Goethita			Hematita		
Posição ($^{\circ}2\theta$)	Plano (hkl)	Diâmetro médio do cristalito (DMC) (nm)	Posição ($^{\circ}2\theta$)	Plano (hkl)	Diâmetro médio do cristalito (DMC) (nm)
17,78	(020)	31,9	24,13	(012)	24,4
21,19	(110)	18,3	33,15	(104)	20,6
26,29	(120)	23,9	35,63	(110)	42,6
33,19	(130)	27,4	40,86	(113)	34,9
34,67	(021)	39,3	49,47	(024)	24,3
36,61	(111)	31,2	54,07	(116)	24,0
39,92	(121)	33,5	57,57	(018)	22,5
41,18	(140)	24,8	62,43	(214)	24,6
53,20	(221)	20,5	63,99	(300)	36,0

Quanto à morfologia, analisada por MEV, a Fh (FIGURA 7A) apresentou formato de placas. Essa estrutura pode ser atribuída à agregação de nanopartículas formando aglomerados maiores (Z. Li et al., 2011; B. S. Zhu et al., 2015). A Gt (FIGURA 7B) e Hm (FIGURA 7C) apresentaram formato acicular. A morfologia acicular da Gt, com forma alongada é condizente com o hábito de crescimento comum tanto para Gt natural quanto sintética (Villacís-García et al., 2015). A estrutura da Gt caracteriza-se por filas duplas de octaedros de Fe preenchidos e vazios em seu eixo c do tipo EHC (Empacotamento Hexagonal Compacto ou forma α) e não há o compartilhamento de faces entre octaedros vizinhos (Schwertmann & Taylor, 1989) (FIGURA 2). Hematitas naturais apresentam comumente morfologia em placas hexagonais, no entanto, Hm sintetizadas a partir da calcinação da Gt tendem a manter a forma acicular (Cornell & Schwertmann, 2003), contudo, há o rearranjo da estrutura para permitir o compartilhamento de faces de octaedros vizinhos na estrutura.

FIGURA 7 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ÓXIDOS DE Fe: (A) FERRIHDIRITA, (B) GOETHITA, E (C) HEMATITA.

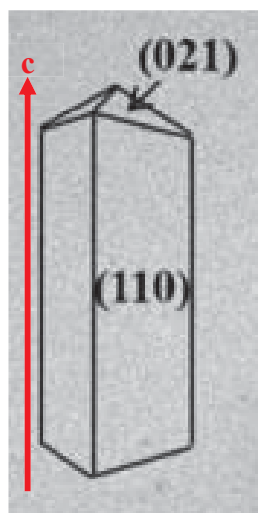


FONTE: A autora (2023).

As faces dominantes da Gt natural e sintética são a $\{110\}$ e $\{021\}$ (FIGURA 8) (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2001). Considerando o tamanho e a escala da FIGURA 7B é possível estimar o crescimento médio das acículas em torno de 1700 nm na direção c, valor muito superior aos DMC nos planos de crescimento (021) (39,3 nm) e (110) (18,3 nm) (TABELA 2). O DMC (020) de 31,9 nm e o tamanho da cela unitária no eixo Y (0,9956 nm) permite estimar o número de

celas unitárias do mineral empilhadas para definir o crescimento lateral na direção b: $31,9 \text{ nm} / 0,9956 \text{ nm} = 32$ celas unitárias. Já na direção da maior dimensão das acículas (direção c ou eixo Z), o empilhamento foi de 5627 celas unitárias ($1700 \text{ nm} / 0,3021 \text{ nm}$).

FIGURA 8 – PLANO DE CRESCIMENTO PREFERENCIAL NA DIREÇÃO C (EIXO Z) (FORMATO ACICULAR) E FACES EXPOSTAS (021) E (110) NA GOETHITA.



FONTE: Cornell & Schwertmann (2003).

M. Yang et al. (2021) comparam amostras de duas Gt sintéticas e observaram maior capacidade de adsorção de CIPRO (4,3 vezes mais) para amostras de Gt com maior relação entre as faces $\{021\} / \{110\}$. Os autores obtiveram imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) da Gt e revelaram forma acicular com um comprimento de 960-2000 nm e largura de 70-160 nm e que as extremidades superiores e inferiores das acículas mostraram bastante degraus, que foram interpretados como faces $\{021\}$. Na FIGURA 8, caso não houvesse esses degraus e a superfície da acícula fosse planar, ter-se-ia apenas o plano superior (001) de crescimento no eixo Z.

Na face $\{110\}$ da Gt ocorrem oxigênios que são simples, duplamente e triplamente coordenados ao Fe estrutural (Ostergren et al., 2000). Os grupos ferrol de superfície mais reativos são os de coordenação simples de maior ocorrência na face $\{021\}$ (Barrón & Torrent, 1996). No presente estudo, a técnica utilizada (MEV) não permitiu identificar a abundância de faces $\{021\}$ e $\{110\}$ expostas nas bordas das acículas da Gt, bem como identificar as faces expostas dos outros óxidos de Fe (Fh e Hm).

A área superficial específica (ASE) determinada para os óxidos de Fe foi de 308,2 m²g⁻¹ para Fh > 42,5 m²g⁻¹ para Gt e > 30,2 m²g⁻¹ para Hm (TABELA 3). Valores de ASE semelhantes foram reportadas previamente para os minerais sintéticos (Martin et al., 2015; M. Yang et al., 2021; B. S. Zhu et al., 2015; Y. Zhu et al., 2020). Os óxidos cristalinos não possuem área de superfície interna e o método BET mede a área de superfície total do sólido. A maior ASE na Fh é atribuída ao baixo ordenamento estrutural e tamanho diminuto, além da formação de agregados com superfícies internas (Schwertmann & Cornell, 2000). A ASE é uma das propriedades que varia em função do método de síntese, inclusive usada para distinguir diferentes métodos de preparação dos minerais sintéticos (Schwertmann et al., 1985). No entanto, a capacidade de adsorção não depende direta e exclusivamente da ASE, mas sim associada a outras propriedades como tamanho do cristalito, rugosidade da superfície, faces de exposição e densidade de cargas na superfície (Han & Katz, 2019; Villacís-García et al., 2015; M. Yang et al., 2021).

TABELA 3 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, VOLUME TOTAL DE POROS E RAIOS MÉDIOS DOS POROS DOS MINERAIS SINTETIZADOS E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.

Propriedade	Ferrihidrita	Goethita	Hematita
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	308,2	42,5	30,2
Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,188	0,126	0,093
Raio médio dos poros (nm)	1,22	5,95	6,12

A relação entre o volume total de poros obedece a ordem decrescente Fh > Gt > Hm, enquanto o raio médio dos poros obedece a ordem inversa Fh < Gt < Hm (TABELA 3). Estas características texturais refletem as propriedades morfológicas dos minerais sintetizados. A estrutura da Gt é formada por correntes duplas de octaedros de Fe, que compartilham vértices e arestas, alternados com espaços vazios. Na formação da Hm (α-Fe₂O₃) o aquecimento provoca a remoção das moléculas de H₂O presentes na Gt (α-FeOOH), resultando no colapso na estrutura dos octaedros de Fe que passam a compartilhar arestas e faces gerando uma estrutura mais compacta, com menor ASE e quantidade de poros (Cornell & Schwertmann, 2003; Costa & Bigham, 2009).

3.5.2 Caracterização do microplástico de polietileno

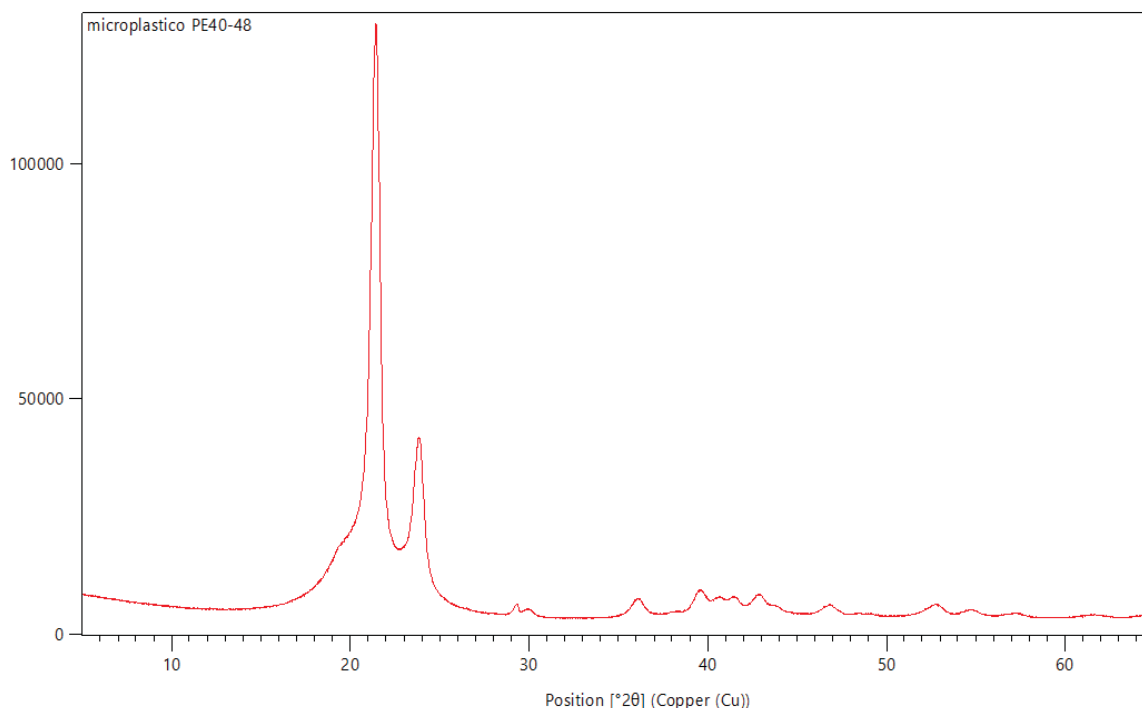
A área superficial específica do MPPE foi de $0,26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, comparável com valores reportados previamente (TABELA 4). O volume total de poros foi de $0,002 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o raio médio dos poros estimado em $14,20 \text{ nm}$. Aspectos morfológicos do MPPE na granulometria $40\text{-}48 \text{ }\mu\text{m}$, densidade $0,94 \text{ g cm}^{-3}$ fornecido pela Sigam-Aldrich, similar ao utilizado neste trabalho, foram caracterizado por Nguyen et al. (2021) e An et al. (2021). Os autores observaram formato esférico com superfície rugosa e irregular, apresentando poros e dobraduras visíveis que fornecem incremento da área superficial.

TABELA 4 – CARACTERÍSTICAS DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO UTILIZADO EM TRABALHOS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

Adsorvato	Tamanho das partículas	Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Referência
Ciprofloxacina	$40\text{-}48 \text{ }\mu\text{m}$	0,26	(presente trabalho)
n-hexano, naftaleno, ciclohexano, benzeno, tolueno, clorobenzeno e etilbenzoato	$<250 \text{ }\mu\text{m}$	0,31	(Hüffer & Hofmann, 2016)
Tetraciclina Sulfametoxazol	$150 \text{ }\mu\text{m}$	0,23	(B. Xu et al., 2018a) (B. Xu et al., 2018b)
Tetraciclina	$40\text{-}48 \text{ }\mu\text{m}$	2,2	(Nguyen et al., 2021)

O DRX forneceu um indicativo do grau de cristalinidade do MPPE (FIGURA 9), onde foram observados picos nítidos em $21,48$ e $23,41^\circ 2\theta$, concordante com o padrão encontrado na literatura (J. Li et al., 2018; F. Wang et al., 2015). O PE é um exemplo típico de polímero semicristalino, contendo interposição de regiões cristalinas e amorfas em função do tamanho e complexidade (Tourinho et al., 2019). O PE puro é considerado um polímero emborrachado com abundantes cadeias de metileno ($-\text{CH}_2-$) amorfas à temperatura ambiente, uma vez que seu valor de T_g é estimado entre -110 e -70°C (Fu et al., 2021; X. Guo et al., 2012).

FIGURA 9 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.



FONTE: A autora (2023).

3.5.3 Adsorção de ciprofloxacina na etapa de saturação (adsorção total – esfera externa mais esfera interna)

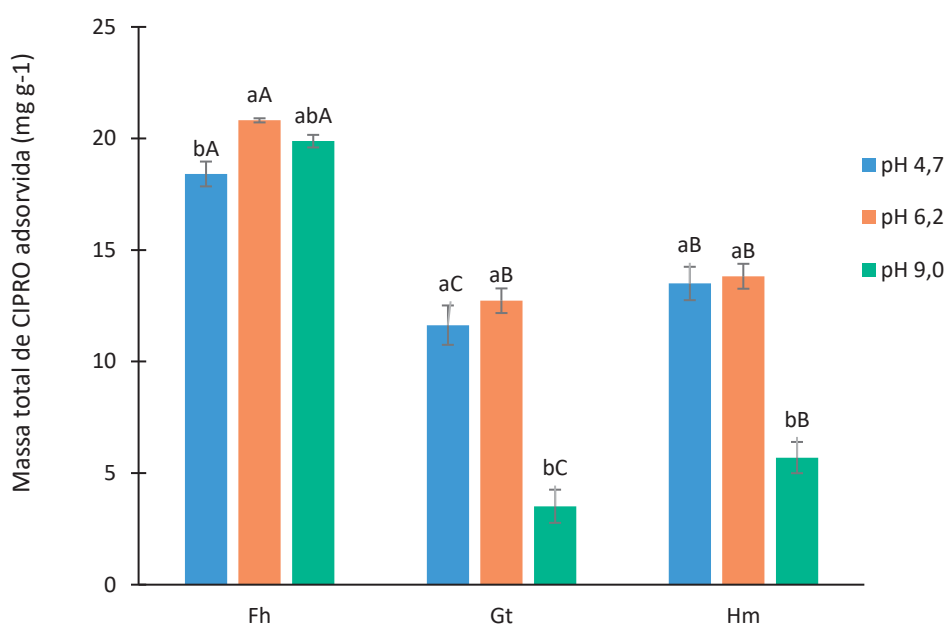
3.5.3.1 Adsorção de ciprofloxacina nos óxidos de Fe

Foram observadas diferenças significativas para a massa adsorvida na saturação considerando tipo de óxido e pH de saturação (FIGURA 10). Para a Fh a massa adsorvida total obedece a ordem crescente em relação ao pH de saturação: $\text{pH } 4,7 < \text{pH } 6,2 \cong \text{pH } 9,0$. Já para Gt e Hm a massa adsorvida no meio básico é menor do que a massa adsorvida em meio ácido, ou seja, $\text{pH } 4,7 \cong \text{pH } 6,2 > \text{pH } 9,0$. Comparando a massa adsorvida na saturação pelos diferentes óxidos de Fe, os resultados indicaram que a capacidade de adsorção obedece a ordem decrescente $\text{Fh} > \text{Hm} > \text{Gt}$ nos pH 4,7 e 9,0, enquanto no pH 6,2, mais próximo da neutralidade, Gt e Hm não apresentaram diferença significativa.

As maiores quantidades adsorvidas de CIPRO para os três óxidos de Fe foram observadas em pH 6,2, no qual ocorre predomínio da espécie zwitteriônica ($\text{CIPRO}^{\pm} \cong 60\%$) (FIGURA 1) e grupos ferrol na forma biprotonada ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$). Essa condição favorece a interação entre as cargas positivas dos óxidos de Fe e cargas negativas

da CIPRO, comportamento já reportado na literatura (C. Gu & Karthikeyan, 2005; X. Li et al., 2021; M. Yang et al., 2021; Y. Zhu et al., 2020). Em pH 4,7 apesar do predomínio dos grupos ferrol com carga positiva $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$, há predomínio da CIPRO^+ , espécie catiônica, e consequente repulsão entre cargas positivas e redução da adsorção total. Fato observado para Fh, enquanto para Gt e Hm não houve diferença entre a adsorção em pH 4,7 e 6,2. Possivelmente a diferença no pH entre estes tratamentos não foi suficiente para causar alterações expressivas na configuração dos grupos ferrol da Gt e Hm em função do pH_{PCZ} destes óxidos cristalinos, 7,9-8,7 para Gt e 8,3-9,5 para Hm sintéticos (Kosmulski, 2016) ser superior ao da Fh sintética (~ 8,0) (Schwertmann & Fechter, 1982). Em meio básico (pH 9,0) a adsorção diminuiu para os três minerais por efeito da repulsão entre as cargas negativas dos óxidos de Fe ($-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$) e CIPRO^- .

FIGURA 10 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA NA SATURAÇÃO PARA OS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe EM DIFERENTES pH.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo óxido de Fe. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes óxidos de Fe no mesmo pH.

A maior capacidade de adsorção da Fh pode ser atribuída a sua baixa cristalinidade e consequente maior ASE entre os óxidos de Fe (TABELA 3). Contudo, verificou-se uma inversão no comportamento entre adsorção de CIPRO e ASE para a

Gt e Hm. Considerando a adsorção total de CIPRO por unidade de ASE obteve-se a ordem decrescente $Hm > Gt > Fh$. A Hm apresentou maior razão massa adsorvida/ASE: $0,46 \text{ mg m}^{-2}$ ($13,82 \text{ mg g}^{-1}/30,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), seguida pela Gt: $0,30 \text{ mg m}^{-2}$ ($12,73 \text{ mg g}^{-1}/42,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e Fh: $0,07 \text{ mg m}^{-2}$ ($20,81 \text{ mg g}^{-1}/308,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dessa forma, a Hm foi o óxido que expôs maior quantidade de grupos ferrol reativos por unidade de área superficial para a adsorção da CIPRO. Na Hm as faces dominantes são {104}, {012}, {110}, {100} e {001} (Barrón & Torrent, 1996; H. Guo et al., 2013). A face {001} é considerada de baixa reatividade por apresentar apenas grupos ferrol de coordenação dupla, enquanto a densidade de grupos ferrol de coordenação simples nas demais varia de 5,0 a 7,3 grupos nm^{-2} (Barrón & Torrent, 1996). Comparativamente, a densidade estimada de grupos ferrol de coordenação simples na face {021} da Gt é 8,2 grupos nm^{-2} , enquanto na face {110} é de 3,0 grupos nm^{-2} (Barrón & Torrent, 1996). Outra variável que deve ser considerada nessa inversão da capacidade de adsorção de CIPRO na Hm é o raio médio de poros dos adsorventes. Considerando que a CIPRO é qualificada como uma molécula de grandes dimensões, com área de superfície polar $0,787 \text{ nm}^2$, sua adsorção deve ocorrer preferencialmente em mesoporos (2 a 50 nm) (Bizi & El Bachra, 2020). O maior tamanho médio de poros (TABELA 3) da Hm (6,12 nm) em relação a Gt (5,95 nm) pode resultar na maior facilidade de entrada da CIPRO para satisfazer as cargas da Hm. Dessa forma, atribui-se a combinação de dois fatores para a maior capacidade de adsorção de CIPRO da Hm por unidade de ASE: maior exposição de grupos ferrol e maior diâmetro de poros do mineral.

A Fh, apesar de sua baixa cristalinidade e alta ASE, apresenta moléculas de água em sua estrutura (fórmula mais aceita $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ou seja 15% de H_2O), o que deve reduzir a exposição de grupos ferrol. Na Fh as faces mais importantes são {110} e {111}, que apresentam densidade de grupos ferrol de coordenação simples estimadas em 7,4 e 6,5 grupos nm^{-2} , respectivamente (Hiemstra, 2013). Considerando a razão massa adsorvida/ASE, a Fh apresentou menor exposição de grupos reativos por unidade de área superficial quando comparada com Hm e Gt. A justaposição de faces de pequenas placas favorece a compactação da amostra de Fh em relação ao contato de cristais aciculares da Hm e Gt (FIGURA 7A), reduzindo a exposição das faces reativas. Além disto, a amostra de Fh também apresentou o menor raio médio de poros (1,22 nm, TABELA 3). classificados como microporos (Sing et al., 1985). Este aspecto dificulta o acesso da CIPRO aos grupos ferrol reativos, reduzindo assim a

quantidade de sítios acessíveis para adsorção tendo em vista as dimensões da molécula em relação ao raio dos poros da Fh. Contudo, para recuperação de uma matriz contaminada com CIPRO, a adição de mesma quantidade dos diferentes tipos de óxidos de Fe sintéticos, a Fh será mais eficiente nessa mitigação, tendo em vista os maiores teores adsorvidos.

As cinéticas de adsorção de CIPRO em óxidos de Fe já foram estudadas em diferentes condições. Verifica-se que a capacidade máxima de adsorção varia em ordens de grandeza a depender das condições experimentais empregadas pelos autores, além da natureza dos óxidos de Fe, especialmente em função do método de síntese. Foram reportados valores entre 1,81 mg g⁻¹ e 31,4 mg g⁻¹ para Gt (M. Yang et al., 2021); 1,9 mg g⁻¹ e 5,5 mg g⁻¹ para Hm (X. Li et al., 2021; Y. Zhu et al., 2020); 16,6 mg g⁻¹ e 21,9 mg g⁻¹ para Fh (C. Gu & Karthikeyan, 2005; Urdiales et al., 2020). O percentual de adsorção referente à massa inicial adicionada aos sistemas variou de 11,7 ± 2,6 % para Gt em pH 9,0 a 74,8 ± 4,0 % para Fh em pH 6,2 (dados não mostrados), indicando que neste trabalho a etapa de saturação permitiu a condição para máxima adsorção e formação de complexos de esfera interna, garantindo excedente de CIPRO de forma a superar a capacidade de adsorção dos sistemas.

3.5.3.2 Adsorção de ciprofloxacina em microplástico de polietileno

A adsorção de CIPRO em MPPE também exibiu relação com o pH de saturação (TABELA 5). Este comportamento pode ser explicado pelos efeitos combinados da especiação da CIPRO e potencial elétrico de superfície no MPPE.

O pH_{PCZ} do MPPE foi avaliado por Xu et al. (2018a) e Nguyen et al. (2021) em 4,30 e 1,72, respectivamente, portanto, estima-se que ocorre predomínio de cargas negativas na superfície do polímero em todas as condições de pH testadas no presente estudo, aumentando a carga líquida negativa com o incremento do pH. Na condição de pH baixo (4,7) a CIPRO ocorre prioritariamente na forma catiônica, favorecendo a adsorção ao MP por interações eletrostáticas. Com o aumento pH ocorre o aumento dos grupos funcionais desprotonados na CIPRO, que passa a predominar na espécie zwitteriônica em pH 6,2 e aniônica em pH alto (9,0), o que implica na redução da adsorção em virtude de forças eletrostáticas repulsivas, uma vez que CIPRO e MPPE apresentam-se carregados negativamente. Resultados na

mesma ordem de grandeza para adsorção de CIPRO em MPPE (100 μm) foram obtidos por Atugoda et al. (2020), com adsorção de 2,2 a 2,8 mg g^{-1} na faixa de pH 4,0 a 7,0.

TABELA 5 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA NO TRATAMENTO COM MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.

pH	Massa adsorvida (mg g^{-1})
4,7	$7,65 \pm 0,65$ a
6,2	$6,61 \pm 0,66$ a
9,0	$2,74 \pm 0,29$ b

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

3.5.3.3 Influência do microplástico de polietileno na adsorção de ciprofloxacina nos óxidos de Fe

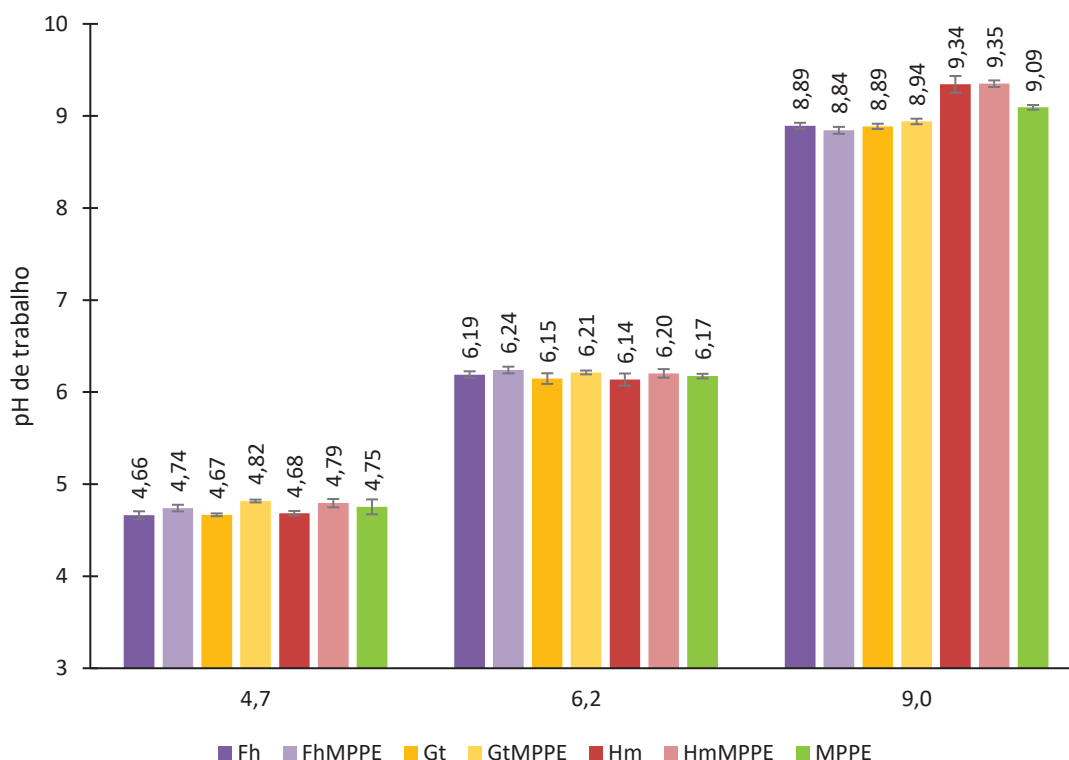
Os resultados experimentais para a massa de CIPRO adsorvida nos sistemas com óxidos puros foram comparados estatisticamente com os sistemas óxido de Fe + 5% de MPPE (TABELA 6). Não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos com óxidos de Fe puros e óxidos + MPPE (experimental) na mesma condição de pH.

A capacidade de adsorção de CIPRO foi significativamente menor no MPPE (TABELA 5) em comparação aos óxidos de Fe puros (teste Tukey, p -valor $< 0,05$) (TABELA 6), com exceção de uma comparação no pH 9,0, a adsorção na Gt pura de $3,51 \pm 0,74 \text{ mg g}^{-1}$ foi estatisticamente igual a adsorção do MPPE de $2,74 \pm 0,29 \text{ mg g}^{-1}$. Quantitativamente, em relação a Gt pura o MPPE adsorveu 66% (pH 4,7), 52% (pH 6,2) e 78% (pH 9,0) da massa de CIPRO. A proporção de adsorção do MPPE em relação a Hm foi de 57% (pH 4,7) a 48% (pH 6,2 e 9,0). Em relação à Fh, o MPPE adsorveu 42% (pH 4,7), 32% (pH 6,2) e 14% (pH 9,0). Considerando que a capacidade de adsorção do MPPE é menor quando comparada com os óxidos de Fe, a inserção de MPPE nas unidades experimentais contribuiria para a redução da capacidade de adsorção da mistura, óxido de Fe + MPPE, em relação ao óxido de Fe puro, ou seja, efeito de diluição da capacidade de adsorção. Este efeito foi observado em experimentos com solos pela adição de MP por J. Li et al. (2021) e S. Zhang et al. (2020). Assim, seria esperado que, quanto maior fosse a diferença entre as quantidades adsorvidas pelos óxidos de Fe e MPPE, maior seria o efeito de diluição pela adição do polímero no sistema, isto é: $Fh > Hm > Gt$. Porém, este efeito não foi evidente nos resultados deste trabalho, uma vez que não houve diferenças

significativas entre os tratamentos com óxidos de Fe puros e na presença de 5% de MPPE na mesma condição de pH.

Considerando que a adsorção de CIPRO em óxidos de Fe é influenciada por variações no pH, pois que afeta a especiação a molécula, foi avaliada a variação do pH médio na etapa de saturação dos tratamentos com óxidos de Fe pela adição de MPPE (FIGURA 11). Apenas no pH mais baixo para a Gt houve aumento significativo do pH pela adição de MPPE ao sistema, fator que poderia contribuir para o aumento da adsorção total de CIPRO na Gt pura, porém, cabe ressaltar que este efeito não foi evidente nos resultados deste trabalho. Nos demais tratamentos não houve alteração significativa do pH do meio pela adição de 5% de MPPE aos óxidos de Fe na etapa de saturação.

FIGURA 11 – VARIAÇÃO DO pH DE TRABALHO NA ETAPA DE SATURAÇÃO PARA TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.



FONTE: A autora (2023).

Para avaliar os efeitos do MPPE na adsorção de CIPRO nos óxidos de Fe foi calculada a estimativa da massa adsorvida teórica (TABELA 6), obtida pela soma ponderada da massa adsorvida individualmente pelos adsorventes (EQUAÇÃO 7). Neste cálculo é considerada a condição hipotética em que ocorreria apenas o efeito

de diluição, ausência de efeito competitivo e variações do pH, isto é, supondo ausência de interação entre MPPE e óxidos de Fe. Não foram observadas diferenças significativas entre a estimativa da massa adsorvida teórica e massa adsorvida para os minerais puros no mesmo pH em cada mineral, ou seja, o efeito de diluição isolado pela adição de 5% de MPPE não seria suficiente para resultar em redução da adsorção do sistema, apesar da menor capacidade de adsorção do MPPE em relação aos óxidos de Fe.

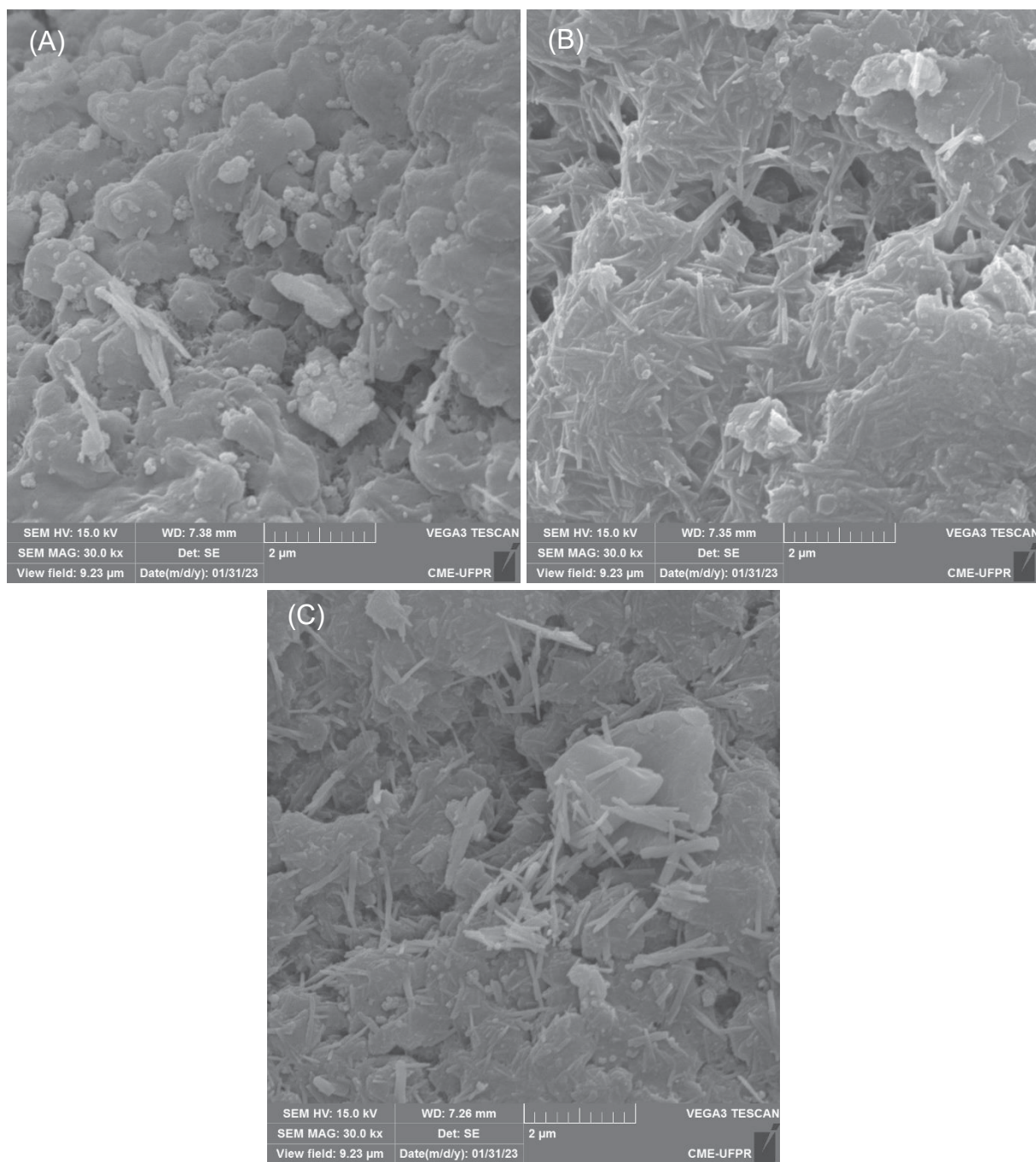
TABELA 6 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.

Massa adsorvida (mg g ⁻¹)			
	Ferrihidrita pura	Ferrihidrita + MPPE	
		Experimental	Teórica
pH 4,7	18,41 ± 0,56 bA1	16,55 ± 1,03 b1	17,90 ± 0,52 b1
pH 6,2	20,81 ± 0,09 aA1	20,08 ± 0,95 a1	20,14 ± 0,12 a1
pH 9,0	19,88 ± 0,28 abA1	18,50 ± 0,83 ab1	19,06 ± 0,26 ab1
	Goethita pura	Goethita + MPPE	
		Experimental	Teórica
pH 4,7	11,63 ± 0,88 aC1	12,15 ± 0,73 a1	11,44 ± 0,82 a1
pH 6,2	12,73 ± 0,55 aB1	11,02 ± 0,56 a1	12,44 ± 0,50 a1
pH 9,0	3,51 ± 0,74 bC1	3,37 ± 0,71 b1	3,48 ± 0,72 b1
	Hematita pura	Hematita + MPPE	
		Experimental	Teórica
pH 4,7	13,50 ± 0,75 aB1	12,64 ± 0,87 a1	13,22 ± 0,72 a1
pH 6,2	13,82 ± 0,56 aB1	12,30 ± 0,37 a1	13,48 ± 0,52 a1
pH 9,0	5,70 ± 0,70 bB1	5,98 ± 0,54 b1	5,56 ± 0,68 b1

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra/número não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias dos óxidos de Fe puros no mesmo pH. Números indicam diferença entre as médias dos tratamentos do óxido de Fe + MPPE (experimental e teórica) e puros no mesmo pH.

A interação superficial entre MPPE e óxidos de Fe foi avaliada qualitativamente por meio de amostras selecionadas após a saturação com CIPRO em pH 4,7 para obtenção de imagens de MEV (FIGURA 12). As amostras analisadas foram resgatadas na filtração do sobrenadante, onde ocorreu a concentração do MPPE e sua remoção do sistema, uma vez que não sedimentou na centrifugação.

FIGURA 12 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ÓXIDOS DE FE E MICROPLÁSTICOS DE POLIETILENO APÓS SATURAÇÃO COM CIPROFLOXACINA: (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA, E (C) HEMATITA.



FONTE: A autora (2023).

A formação de agregados é visível na comparação entre imagens das FIGURA 7 e FIGURA 12, sendo que nesta última é possível observar a deposição de óxidos de Fe sobre a superfície do MPPE. M. Li et al. (2019) avaliaram a interação entre óxidos de Fe (Gt e Hm) e poliestireno em tamanho micro (0,2 e 2 mm) e nano (0,02 mm) e verificaram a adsorção entre os polímeros e óxidos de Fe, com adsorção

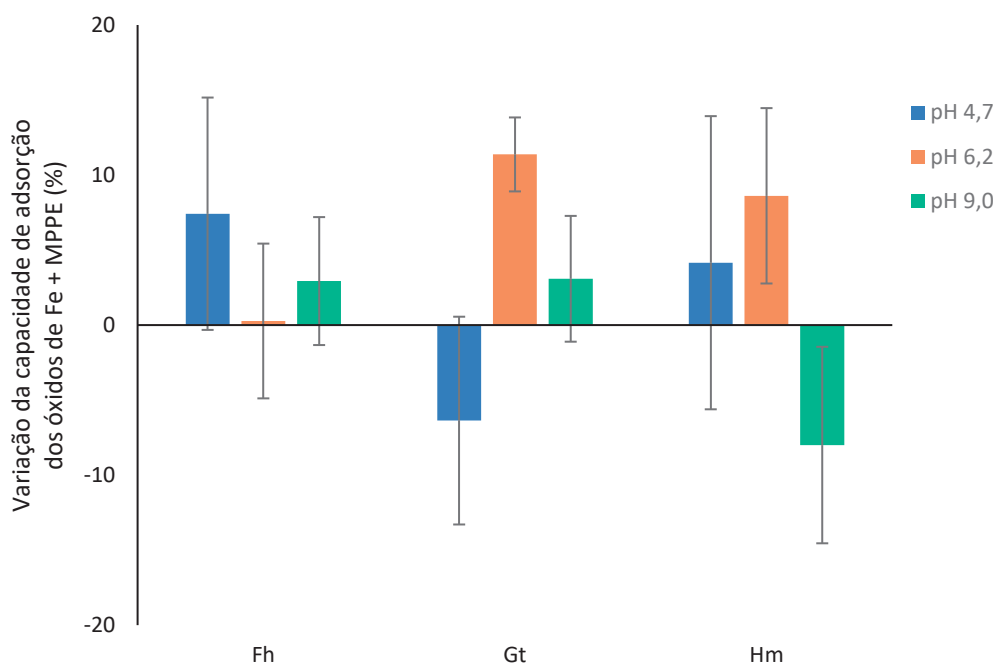
das partículas relativamente menores nas superfícies das maiores. Neste sentido, é possível que o recobrimento das partículas de MPPE pelos óxidos de Fe possa diminuir os sítios ativos para sorção de CIPRO em ambos os adsorventes o que poderia contribuir para redução da adsorção de CIPRO nos tratamentos com adição de MPPE. Ressalta-se, porém, que este efeito não foi evidente nos resultados deste trabalho, pois não foi observada diferença significativa entre as médias de adsorção nos sistemas pela presença do MPPE.

Outra possível evidência acerca do bloqueio de sítios de adsorção dos óxidos pelo MPPE são as diferenças entre a massa adsorvida teórica e massa adsorvida experimental (FIGURA 13). Variações percentuais positivas, ou seja, quando a massa adsorvida teórica foi maior que massa adsorvida experimental, indicam ocorrência de um efeito adicional que contribuiu para a redução da adsorção experimental além do efeito de diluição, isto é, o bloqueio de sítios para adsorção da CIPRO. Ao contrário, a variação negativa é indicativa de efeito sinérgico entre as superfícies minerais e do polímero aumentando a adsorção do fármaco em relação ao esperado para o conjunto óxido de Fe + MPPE considerando as capacidades de adsorção individuais. Para Gt esse efeito sinérgico foi observado em pH 4,7 o que pode estar relacionado ao efeito de aumento do pH na saturação (FIGURA 11) devido a adição de MPPE o que explicaria a maior adsorção observada em relação ao calculado, pois o aumento no pH favorece a formação de carga negativa na Gt e no MPPE e a atração eletrostática com CIPRO⁺. Já em valores de pH maiores (6,2 e 9,0) foi observado comportamento inverso, ou seja, a massa adsorvida teórica é maior do que os teores obtidos experimentalmente para o conjunto GtMPPE (FIGURA 13). Neste caso, espera-se que ocorra competição entre a superfície negativa do MPPE e a porção negativa da molécula da CIPRO (que predomina na faixa de pH 6, 2 a 9,0) pela adsorção nos grupos ferrol biprotonados da Gt ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$). Para Hm foi observado efeito sinérgico entre MPPE e superfície mineral em pH 9,0, condição oposta ao comportamento dos outros dois óxidos (FIGURA 13). Este resultado não era esperado, pois nesse tratamento não foi observada variação significativa do pH e os efeitos de diluição e competição atuariam no sentido de reduzir a adsorção. Em relação a Fh a influência foi sempre no sentido de bloqueio e/ou competição dos sítios reativos diminuindo a adsorção experimental em relação à teórica.

Com base no exposto, pondera-se que a soma dos efeitos diluição, competição e alteração do pH, decorrentes da adição de 5% de MPPE aos óxidos de

Fe não resultou em diferenças significativas na capacidade de adsorção total de CIPRO pelos sistemas.

FIGURA 13 – VARIAÇÃO ENTRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO.



FONTE: A autora (2023).

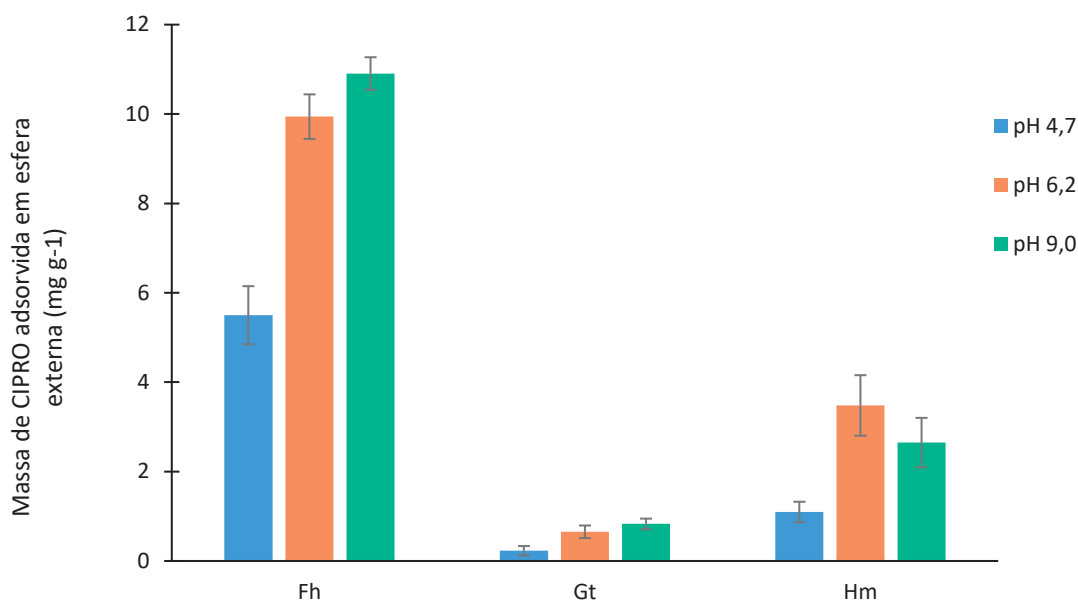
3.5.4 Adsorção de ciprofloxacina por esfera externa nos óxidos de Fe (fração trocável-NaOH)

Os teores de CIPRO na fração trocável apresentaram variações em função do óxido de Fe e do pH de saturação (FIGURA 14). Na Fh os teores trocáveis variaram de $5,50 \pm 0,65 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 4,7) a $10,91 \pm 0,36 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 9,0); na Gt a variação foi de $0,23 \pm 0,10 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 4,7) a $0,83 \pm 0,12 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 9,0) e na Hm os teores trocáveis variaram de $1,09 \pm 0,23 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 4,7) a $3,48 \pm 0,68 \text{ mg g}^{-1}$ (pH 6,2).

Os teores trocáveis, adsorvidos por esfera externa, correspondem a CIPRO desorvida pela solução de NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Elevando-se o pH do meio para 12,0 os grupos ferrol na superfície do óxido de Fe apresentam-se nas configurações desprotonada ($-\text{FeO}^{-1,5}$) ou monoprotonada ($-\text{FeOH}^{-0,5}$), ou seja, os minerais apresentam apenas CTC. Nesta condição a CIPRO se apresenta completamente na

espécie aniônica (FIGURA 1). Desta forma, as moléculas de CIPRO inicialmente adsorvidas por esfera externa na etapa de saturação foram repelidas pela superfície dos óxidos de Fe e transferidas para a solução, permanecendo apenas a CIPRO adsorvida por esfera interna na superfície dos óxidos de Fe.

FIGURA 14 – MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA EXTERNA (FRAÇÃO TROCÁVEL - NaOH) NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe EM DIFERENTES pH.



FONTE: A autora (2023).

A comparação entre os teores médios adsorvidos em esfera externa (em mg g⁻¹) não foi possível, pois os dados não atenderam o pressuposto de normalidade (FIGURA 14). Contudo, foram analisadas as diferenças percentuais da massa adsorvida por esfera externa em relação à massa total adsorvida (TABELA 7). Os percentuais de CIPRO adsorvidos por esfera externa seguem a ordem decrescente: Fh > Hm > Gt, sem diferenças significativas entre Hm e Gt em pH 4,7 e Fh e Hm em pH 9,0.

O menor percentual de massa adsorvida em esfera externa ocorreu para amostras saturadas no pH 4,7: Fh (29,86 ± 3,41%) > Hm (8,15 ± 1,95%) ≈ Gt (1,93 ± 0,78%). Enquanto o maior percentual de adsorção por esfera externa ocorreu nas amostras saturadas em pH 9,0: Fh (54,88 ± 2,60%) ≈ Hm (46,20 ± 4,67%) > Gt (23,90 ± 2,92%). Na condição de pH 9,0 a CIPRO ocorre nas espécies aniônica (63%) e zwitteriônica (37%), situação que resulta na repulsão pela superfície dos óxidos de Fe carregados negativamente ($-\text{FeOH}^{-0,5}$ e $-\text{FeO}^{-1,5}$). Cabe salientar que apesar do maior

percentual de adsorção por esfera externa em meio básico, nesta condição ocorreram as menores quantidades de adsorção total (FIGURA 10). Esse comportamento indica que a elevação do pH acima da neutralidade implica em redução da adsorção total da CIPRO, entretanto a adsorção ocorre predominantemente por esfera externa, não pela condição ideal de geração de cargas opostas no sistema (CIPRO⁻ e óxidos de Fe⁺), mas sim pela maior redução relativa na adsorção por esfera interna, pois o maior caráter covalente dos grupos ferrol Fe-OH^{-0,5} e Fe-O^{-1,5} é desfavorável à troca de ligantes.

Na comparação entre os tratamentos de óxidos puros e com adição de MPPE (TABELA 7), verificou-se aumento significativo nos percentuais adsorvidos na fração trocável (esfera externa) apenas para FhMPPE saturada em pH 6,2 e 9,0. Para Gt e Hm, não houve diferença significativa entre os percentuais adsorvidos por esfera externa pela presença de MPPE.

TABELA 7 – PERCENTUAL DA MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA EXTERNA (FRAÇÃO TROCÁVEL-NaOH) EM RELAÇÃO A ADSORÇÃO TOTAL NA ETAPA DE SATURAÇÃO NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.

Massa adsorvida por esfera externa (%)		
	Fh pura	FhMPPE
pH 4,7	29,86 ± 3,41 cA1	31,33 ± 1,94 c1
pH 6,2	47,76 ± 2,32 bA2	54,51 ± 0,93 b1
pH 9,0	54,88 ± 2,60 aA2	68,49 ± 2,07 a1
	Gt pura	GtMPPE
pH 4,7	1,93 ± 0,78 bB1	3,47 ± 1,46 b1
pH 6,2	5,11 ± 0,91 bC1	7,06 ± 1,48 b1
pH 9,0	23,90 ± 2,92 aB1	24,65 ± 6,96 a1
	Hm pura	HmMPPE
pH 4,7	8,15 ± 1,95 cB1	9,77 ± 2,50 c1
pH 6,2	25,19 ± 4,98 bB1	26,45 ± 3,23 b1
pH 9,0	46,20 ± 4,67 aA1	55,79 ± 2,72 a1

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra/número não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias dos óxidos de Fe puros no mesmo pH. Números indicam diferença entre as médias dos tratamentos com e sem MPPE no mesmo pH.

3.5.5 Adsorção de ciprofloxacina por esfera interna nos óxidos de Fe

3.5.5.1 Adsorção de ciprofloxacina por esfera interna nos óxidos de Fe avaliada por extração com fosfato

A etapa de extração com fosfato resultou na extração de teores inferiores a 4% da massa total adsorvida em todos os tratamentos (TABELA 8). Para a Fh os teores extraídos variaram de $0,18 \pm 0,05 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,76 \pm 0,10 \text{ mg g}^{-1}$, equivalentes a 0,97 e 3,81 % da massa total adsorvida na saturação em pH 4,7 e 9,0, respectivamente. Para a Hm os teores extraídos foram de 0,01 a $0,02 \text{ mg g}^{-1}$, inferiores a 0,20 % da massa total adsorvida na saturação e não houve extração de CIPRO adsorvida na Gt nesta etapa. Não houve diferença significativa no percentual de massa extraída pela presença de MPPE nos tratamentos com Fh e Hm.

TABELA 8 – PERCENTUAL DA MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA (EXTRAÇÃO COM FOSFATO) EM RELAÇÃO A ADSORÇÃO TOTAL NA ETAPA DE SATURAÇÃO NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.

Massa adsorvida por esfera interna, extração com fosfato (%)		
	Fh pura	FhMPPE
pH 4,7	$0,97 \pm 0,33 \text{ b1}$	$1,59 \pm 0,91 \text{ a1}$
pH 6,2	$2,08 \pm 1,17 \text{ ab1}$	$3,34 \pm 0,70 \text{ a1}$
pH 9,0	$3,81 \pm 0,54 \text{ a1}$	$2,17 \pm 0,75 \text{ a1}$
	Gt pura	GtMPPE
pH 4,7	n.d.	$0,19 \pm 0,33$
pH 6,2	n.d.	$0,22 \pm 0,37$
pH 9,0	n.d.	n.d.
	Hm pura	HmMPPE
pH 4,7	$0,11 \pm 0,20 \text{ a1}$	$0,38 \pm 0,33 \text{ a1}$
pH 6,2	$0,19 \pm 0,23 \text{ a1}$	$0,45 \pm 0,42 \text{ a1}$
pH 9,0	n.d.	$0,67 \pm 0,61 \text{ a}$

LEGENDA: n.d. não detectado, teor < LD ($0,24 \text{ mg L}^{-1}$). Médias seguidas da mesma letra/número não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo tratamento. Números indicam diferença entre as médias dos tratamentos com e sem MPPE no mesmo pH.

As extrações com KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5, foram realizadas com objetivo de promover a competição do oxiânion (H_2PO_4^-) com o grupo carboxílico da CIPRO pelos grupos ferrol dos óxidos de Fe e assim permitir a extração do antibiótico. A forma aniônica predominante de fosfato nos pH entre 2,1 e 7,2 é H_2PO_4^- (Lindsay, 1979). Nesta faixa de pH a configuração das cargas na superfície dos óxidos de Fe é predominantemente positiva e favorece a adsorção do fosfato, inicialmente por esfera

externa, ocupando posições na camada de Stern e dupla camada difusa, posteriormente por ligação covalente na superfície dos óxidos de Fe com a perda da água de hidratação. A proposição deste extrator foi baseada na força trocadora do oxiânion (H_2PO_4^-), resultante da densidade de cargas na superfície dessa molécula, e suficiente para quebrar a ligação entre Fe e O quando o grupo ferrol se encontra nas formas mono e biprotonadas ($-\text{FeOH}^{-0,5}$, $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$, respectivamente, FIGURA 3) e, assim, ligar-se diretamente ao Fe compartilhando o par de elétrons com o oxigênio do oxiânion, formando um complexo de esfera interna (de Albuquerque et al., 2022). Contudo, este extrator não demonstrou força suficiente para romper a ligação entre CIPRO e grupo ferrol. Em trabalhos futuros podem ser testadas soluções extratoras baseadas em ânions orgânicos com elevada força trocadora ou métodos mais agressivos de extração, como extrações ácidas assistidas por micro-ondas ou banho de ultrassom (Neves et al., 2018; Sturini et al., 2010).

Mesmo que, operacionalmente, a extração de CIPRO adsorvida por esfera interna com fosfato não tenha sido eficaz, essa informação é relevante em termos ambientais. Dentre os oxiânions relacionados à fertilidade dos solos, o fosfato é o mais abundante e possui energia de ligação com os óxidos de Fe e Al mais expressiva. Em seguida tem-se os sulfatos. Já os nitratos não apresentam capacidade de formação de complexos de esfera interna nos grupos ferrol e aluminol devido sua baixa eletronegatividade e baixa energia de ativação na troca de ligantes (de Albuquerque et al., 2022). Neste sentido, a adsorção por esfera interna da CIPRO em solos agricultáveis não pode ser desfeita por práticas de manejo, como adubações com fosfato, o que garante a baixa dispersão ambiental do antibiótico no ambiente, principalmente em solos oxídicos dos trópicos úmidos, nos quais ocorrem expressivos teores de óxidos de Fe (Kampf et al., 2015; Schaefer et al., 2008).

3.5.5.2 Adsorção de ciprofloxacina por esfera interna nos óxidos de Fe (fração residual)

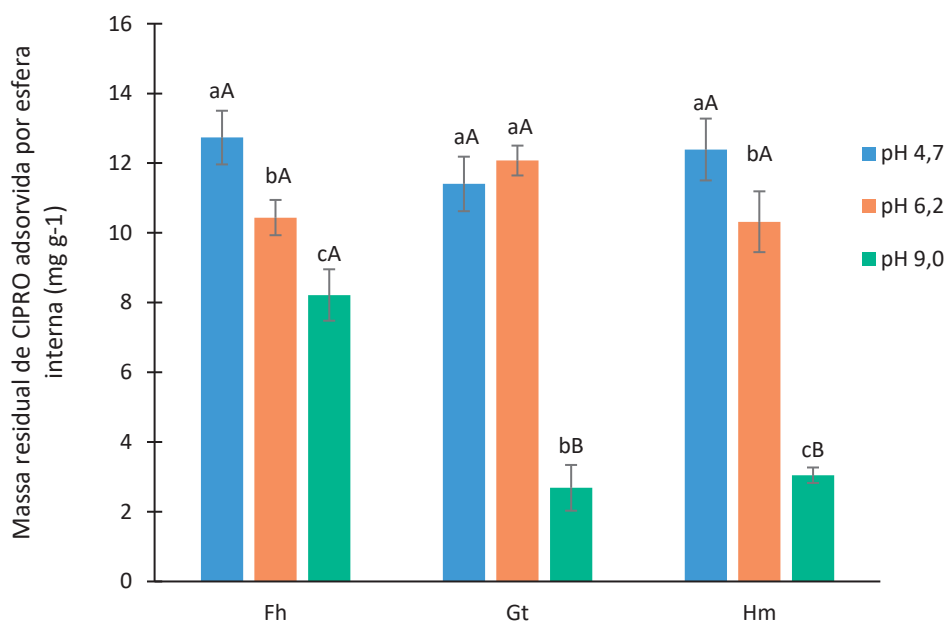
A fração residual de CIPRO que permaneceu adsorvida em esfera interna após as etapas de extração foi obtida por diferença, subtraindo-se as massas extraídas em esfera externa (extração alcalina NaOH, pH 12) e interna (extração ácida KH_2PO_4 , pH 4,5) da massa total adsorvida na etapa de saturação.

Para a Fh a massa residual adsorvida por esfera interna mostrou variação com o pH de saturação das amostras, na ordem decrescente: pH 4,7 > pH 6,2 > pH 9 (FIGURA 15). Verifica-se uma inversão dos teores adsorvidos por esfera interna quando comparados com a massa total adsorvida, isto é, apesar da maior adsorção total da Fh acontecer para amostras saturadas em pH 6,2, a maior adsorção por esfera interna acontece em pH 4,7. A Hm seguiu a mesma ordem de decréscimo da massa adsorvida por esfera interna em pH 4,7 > pH 6,2 > pH 9,0. Já para Gt não houve diferença significativa na massa adsorvida por esfera interna nos pH 4,7 e pH 6,2, resultando em pH 4,7 $\cong$ pH 6,2 > pH 9,0. Comparando a massa residual adsorvida por esfera interna pelos diferentes óxidos de Fe (FIGURA 15), a capacidade de adsorção pelo mecanismo de esfera interna obedeceu a seguinte ordem:

- ✓ Amostras saturadas em pH 4,7: Fh ($12,73 \pm 0,77$ mg/g) $\cong$ Gt ($11,40 \pm 0,78$ mg/g) $\cong$ Hm ($12,39 \pm 0,89$ mg/g), não há diferença significativa para adsorção de CIPRO nos três óxidos de Fe;
- ✓ Amostras saturadas em pH 6,2: Fh ($10,44 \pm 0,51$ mg/g) $\cong$ Gt ($12,08 \pm 0,43$ mg/g) $\cong$ Hm ($10,32 \pm 0,87$ mg/g), não há diferença significativa entre os três óxidos de Fe;
- ✓ Amostras saturadas em pH 9,0: Fh ($8,22 \pm 0,74$ mg/g) > Gt ($2,69 \pm 0,61$ mg/g) $\cong$ Hm ($3,05 \pm 0,22$ mg/g), há diferença significativa na massa adsorvida pela por esfera interna na Fh.

O caráter covalente da ligação Fe–O é reduzido quando a molécula está na forma biprotonada ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$), que acontece devido ao aumento da eletronegatividade da molécula de água, que se comporta como ácido de Lewis, provocando um deslocamento do par eletrônico para mais próximo do ligante (OH_2) em relação ao centro da ligação Fe–O (FIGURA 3). Essa condição é mais significativa em meio ácido e favoreceu a troca do ligante pelo grupo carboxílico desprotonado, configurando o mecanismo de ligação por esfera interna da molécula de CIPRO nos óxidos de Fe em pH 4,7 > pH 6,2 > pH 9,0.

FIGURA 15 – MASSA RESIDUAL DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe EM DIFERENTES pH.



FONTE: A autora (2023).

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo óxido de Fe. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes óxidos de Fe no mesmo pH.

Na comparação entre os óxidos de Fe, o percentual de massa adsorvida por esfera interna (TABELA 9) em relação ao total adsorvido na saturação seguiu a ordem decrescente $Gt > Hm > Fh$ em todas as condições de pH. Isto é, apesar de não haver diferença significativa entre os teores (em $mg\ g^{-1}$) adsorvidos por esfera interna entre os óxidos na condição de saturação em pH 4,7 e 6,2, o percentual adsorvido por este mecanismo em relação à massa total adsorvida é mais favorável nos óxidos cristalinos, Gt e Hm, do que na Fh. Isto implica que, em situações de manejo do solo para correção da acidez e adubação fosfatada, solos com maior teor de Gt tendem a ser menos impactados quanto a remobilização de CIPRO para a solução do solo, uma vez que o mecanismo predominante para adsorção na Gt foi a formação de complexos de esfera interna, responsável por $98,07 \pm 0,78\ %$ a $94,89 \pm 0,91\ %$ da adsorção de CIPRO em pH 4,7 e 6,2, respectivamente, enquanto na Hm foi de $91,73 \pm 1,90\ %$ a $74,62 \pm 5,09\ %$.

Analisando o percentual de CIPRO adsorvido por esfera interna nos tratamentos com MPPE (TABELA 9), verifica-se redução na adsorção de CIPRO na Fh para amostras saturadas em pH 6,2 e 9,0 e para Hm em pH 9,0. Esta diminuição

na formação de complexos de esfera interna para Fh e Hm com o aumento do pH do meio pode ser atribuída ao efeito competitivo entre MPPE e CIPRO, ambos com predomínio de cargas negativas, pelos grupos $-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ remanescentes nos óxidos de Fe e/ou aumento proporcional observado na formação de complexos de esfera externa entre a CIPRO e as superfícies dos minerais (TABELA 7).

Com isto, conclui-se que a dose de 5% de MPPE não foi suficiente para promover o bloqueio de quantidade expressiva dos grupos ferrol biprotonado ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) nos óxidos de Fe, configuração que é predominante em pH ácido, e assim reduzir significativamente a adsorção por esfera interna na condição de pH 4,7, que é a mais favorável para esse mecanismo.

TABELA 9 – PERCENTUAL DA MASSA DE CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA (FRAÇÃO RESIDUAL) EM RELAÇÃO AO TOTAL ADSORVIDO NA SATURAÇÃO NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.

Massa residual adsorvida por esfera interna (%)		
	Fh pura	FhMPPE
pH 4,7	69,16 ± 3,42 aB1	67,08 ± 1,28 a1
pH 6,2	50,16 ± 2,37 bC1	42,15 ± 1,62 b2
pH 9,0	41,31 ± 3,12 cC1	29,34 ± 2,53 c2
	Gt pura	GtMPPE
pH 4,7	98,07 ± 0,78 aA1	96,34 ± 1,39 a1
pH 6,2	94,89 ± 0,91 aA1	92,72 ± 1,60 a1
pH 9,0	76,10 ± 2,92 bA1	75,35 ± 6,96 b1
	Hm pura	HmMPPE
pH 4,7	91,73 ± 1,90 aA1	89,85 ± 2,67 a1
pH 6,2	74,62 ± 5,09 bB1	73,11 ± 3,31 b1
pH 9,0	53,80 ± 4,67 cB1	43,53 ± 2,58 c2

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra/número não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes óxidos de Fe no mesmo pH. Números indicam diferença entre as médias dos tratamentos com e sem MPPE no mesmo pH.

Com base nos resultados de adsorção residual por esfera interna, foi calculado o percentual da ASE ocupada por CIPRO adsorvida por esfera interna (EQUAÇÃO 8). Os maiores % de cobertura da superfície (TABELA 10) foram para Hm nos pH 4,7 ($56,19 \pm 0,35$ %) e pH 6,2 ($51,06 \pm 1,34$ %). Este resultado corrobora a maior exposição de grupos ferrol reativos na Hm. Independente do pH de saturação, a ordem decrescente de cobertura da superfície por moléculas de CIPRO adsorvidas por esfera interna foi Hm > Gt > Fh.

Quanto a influência do pH de saturação na cobertura da área superficial por adsorção de esfera interna, não foi verificado efeito para Fh pura ou com MPPE. Para

Gt e Hm o aumento do pH resultou em redução do percentual de ASE ocupado por CIPRO adsorvida por esfera interna, tanto no mineral puro como na associação com MPPE.

Quando se analisa o efeito da adição do MPPE na cobertura da ASE, houve diferença no percentual da ASE ocupada por CIPRO. A Fh com adição de MPPE teve menor razão da ASE ocupada para as amostras saturadas em pH 6,2 e 9,0, (TABELA 10) que corresponde aos tratamentos onde houve redução da adsorção por esfera interna (TABELA 9). Já para Hm a redução no percentual de ASE ocupada por moléculas de CIPRO foi reduzida na presença de MPPE em pH 6,2.

TABELA 10 – PERCENTUAL DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (ASE) OCUPADA POR CIPROFLOXACINA ADSORVIDA POR ESFERA INTERNA (RESIDUAL) NOS TRATAMENTOS COM ÓXIDOS DE Fe E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO EM DIFERENTES pH.

ASE ocupada por CIPRO adsorvida por esfera interna – fração residual (%)		
	Fh pura	FhMPPE
pH 4,7	5,91 ± 0,36 aC1	5,15 ± 0,24 a1
pH 6,2	4,84 ± 0,24 aC1	3,93 ± 0,33 a2
pH 9,0	3,81 ± 0,34 aC1	2,53 ± 0,32 a2
	Gt pura	GtMPPE
pH 4,7	38,39 ± 2,63 aB1	39,39 ± 2,25 a1
pH 6,2	40,65 ± 1,44 aB1	34,42 ± 2,27 a1
pH 9,0	9,04 ± 2,21 bB1	9,02 ± 2,88 b1
	Hm pura	HmMPPE
pH 4,7	56,19 ± 0,35 aA1	53,63 ± 2,17 a1
pH 6,2	51,06 ± 1,34 bA1	42,49 ± 0,82 b2
pH 9,0	14,41 ± 1,05 cA1	12,31 ± 1,34 c1

LEGENDA: Médias seguidas da mesma letra/número não diferem pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Letras minúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes pH no mesmo tratamento. Letras maiúsculas indicam diferença entre as médias para diferentes óxidos de Fe no mesmo pH. Números indicam diferença entre as médias dos tratamentos com e sem MPPE no mesmo pH.

Considerando o número de moléculas adsorvidas em esfera interna (residual) por unidade de ASE, também se obteve a ordem decrescente Hm > Gt > Fh. Para a Hm as cargas variam de 0,74 moléculas nm⁻² (pH 4,7) a 0,18 moléculas nm⁻² (pH 9,0), para Gt variam de 0,49 moléculas nm⁻² (pH 4,7) a 0,11 moléculas nm⁻² (pH 9,0), e para Fh variam de 0,08 moléculas nm⁻² (pH 4,7) a 0,05 moléculas nm⁻² (pH 9,0). Taxas de adsorção nesta ordem de grandeza foram descritas anteriormente na literatura para Gt e Hm, considerando teores de adsorção total (Martin et al., 2015; H. Zhang & Huang, 2007). Observa-se que estas taxas são inferiores à densidade de grupo ferrol reativos reportadas para os três óxidos de Fe (Barrón & Torrent, 1996; Christl &

Kretzschmar, 1999; Hiemstra, 2013; Villalobos et al., 2009; Zhong et al., 2007). Além disto, os teores adsorvidos por esfera interna (FIGURA 15) não variaram significativamente entre os óxidos de Fe, apesar das diferenças observadas na adsorção total (FIGURA 10). Estes resultados indicam que a adsorção por esfera interna em meio ácido não foi limitada pela quantidade de grupos ferrol protonados nos óxidos de Fe. Por outro lado, em meio básico (pH 9,0) no qual a espécie aniônica da CIPRO não é o fator limitante, a adsorção por esfera interna foi limitada pelo maior caráter covalente da ligação Fe-O no grupo ferrol desprotonado ($-\text{FeO}^{-1,5}$), com maior dificuldade para troca de ligante.

3.6 CONCLUSÕES

A máxima adsorção total de CIPRO, considerando os mecanismos de esfera externa e interna, foi observada em meio ácido, nos três óxidos de Fe (Fh, Gt e Hm), condição em que ocorre predomínio de grupos ferrol na forma biprotonada, condizente com resultados disponíveis na literatura. A capacidade de adsorção total para os óxidos de Fe seguiu a ordem decrescente $Fh > Hm > Gt$ em pH 4,7 e 9,0 enquanto no pH 6,2, Gt e Hm não apresentaram diferença significativa. Os teores adsorvidos foram associados à exposição de grupos ferrol reativos, com base na razão entre massa total adsorvida e ASE, o que indicou maior exposição de grupos ferrol reativos para $Hm > Gt > Fh$.

A formação de complexos de esfera externa foi mais significativa para Fh (29 a 55%) > Hm (8 a 46%) > Gt (2 a 24%) nas condições de pH testadas (4,7; 6,2 e 9,0) e este mecanismo foi mais importante nas condições de saturação em meio básico do que em meio ácido. Na condição de pH acima do neutro, apesar da redução da adsorção total, tem-se um aumento da adsorção por esfera externa, devido a maior redução relativa na proporção adsorvida por esfera interna.

A adsorção pelo mecanismo de esfera interna foi predominante na adsorção de CIPRO em Gt (76 a 98%) e Hm (54 a 92%) em todos os pH de trabalho e foi mais expressiva em meio ácido (pH 4,7) para os três óxidos de Fe. Os teores adsorvidos por esfera interna não variaram significativamente entre os óxidos de Fe em meio ácido. As taxas de adsorção por esfera interna normalizadas por unidade de ASE também seguem a ordem decrescente $Hm > Gt > Fh$.

Não foram observadas diferenças significativas na adsorção total de CIPRO nos óxidos de Fe pela presença de 5% MPPE. Contudo, em presença de MPPE houve redução da fração adsorvida por esfera interna em Fh, nas condições de saturação em pH 6,2 e 9,0, assim como para Hm em pH 9,0.

REFERÊNCIAS

- Albero, B., Tadeo, J. L., Escario, M., Miguel, E., & Pérez, R. A. (2018). Persistence and availability of veterinary antibiotics in soil and soil-manure systems. *Science of the Total Environment*, 643, 1562–1570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.314>
- An, D., Na, J., Song, J., & Jung, J. (2021). Size-dependent chronic toxicity of fragmented polyethylene microplastics to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 271, 129591. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129591>
- Atugoda, T., Wijesekara, H., Werellagama, D. R. I. B., Jinadasa, K. B. S. N., Bolan, N. S., & Vithanage, M. (2020). Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100971. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100971>
- Bantarapiwat, K., Rojsanga, P., Ruangwises, N., & Buranaphalin, S. (2016). Simultaneous determination of ciprofloxacin hydrochloride and dexamethasone in ophthalmic solution by high performance liquid chromatography and derivative spectrophotometry. *Mahidol University*, 43(4), 183–192.
- Barrón, V., & Torrent, J. (1996). Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2), 407–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0051>
- Bizi, M., & El Bachra, F. E. (2020). Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technology*, 362, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.047>
- Caço, A. I., Varanda, F., De Melo, M. J. P., Dias, A. M. A., Dohrn, R., & Marrucho, I. M. (2008). Solubility of antibiotics in different solvents. Part II. non-hydrochloride forms of tetracycline and ciprofloxacin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(21), 8083–8089. <https://doi.org/10.1021/ie8003495>
- Castan, S., Henkel, C., Hüffer, T., & Hofmann, T. (2021). Microplastics and nanoplastics barely enhance contaminant mobility in agricultural soils. *Communications Earth and Environment*, 2(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00267-8>
- Cazedey, E. C. L. (2009). *Análise químico-farmacêutica de cloridrato de ciprofloxacino em solução oftálmica (Thesis)* [Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”]. https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/102422/cazedey_ecl_dr_arafcf.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Cheng, W. (2019). *Fate and transport of quinolones at iron oxides / water interface. (Thesis)*. [Universite Bretagne Loire]. <https://www.theses.fr/2019ENCR0058.pdf>
- Chia, R. W., Lee, J. Y., Jang, J., Kim, H., & Kwon, K. D. (2022). Soil health and microplastics: a review of the impacts of microplastic contamination on soil properties. *Journal of Soils and Sediments*, 2690–2705. <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03254-4>
- Christl, I., & Kretzschmar, R. (1999). Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19–20), 2929–2938. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00266-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00266-5)
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses* (2nd ed.). Wiley-VCH.

- Costa, A. C. S. da, & Bigham, J. M. (2009). Óxidos de Ferro. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos* (1st ed., pp. 505–572). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Czyrski, A., & Sznura, J. (2019). The application of Box-Behnken-Design in the optimization of HPLC separation of fluoroquinolones. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55761-z>
- de Albuquerque, C. G., Gavelaki, F., Melo, V. F., Motta, A. C. V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2022). Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite-Why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 46, 1–18. <https://doi.org/10.36783/18069657rbcs20210146>
- De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., De Ruyck, M., & Van Langenhove, H. (2007). Critical points in the analysis of ciprofloxacin by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1140(1–2), 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.076>
- Ertl, P., Rohde, B., & Selzer, P. (2000). Fast calculation of molecular polar surface area as a sum of fragment-based contributions and its application to the prediction of drug transport properties. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43(20), 3714–3717. <https://doi.org/10.1021/jm000942e>
- Ezzariai, A., Hafidi, M., Khadra, A., Aemig, Q., El Fels, L., Barret, M., Merlina, G., Patureau, D., & Pinelli, E. (2018). Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. *Journal of Hazardous Materials*, 359(July), 465–481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.092>
- Fu, L., Li, J., Wang, G., Luan, Y., & Dai, W. (2021). Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217(February), 112207. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
- Gu, C., & Karthikeyan, K. G. (2005). Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, 39(23), 9166–9173. <https://doi.org/10.1021/es051109f>
- Guo, H., Xu, H., & Barnard, A. S. (2013). Can hematite nanoparticles be an environmental indicator? *Energy and Environmental Science*, 6(2), 561–569. <https://doi.org/10.1039/c2ee23253g>
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., & Xing, B. (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition. *Environmental Science and Technology*, 46(13), 7252–7259. <https://doi.org/10.1021/es301386z>
- Han, J., & Katz, L. E. (2019). Capturing the variable reactivity of goethites in surface complexation modeling by correlating model parameters with specific surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 248–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.008>
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., & Lei, L. (2018). Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 109, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>

- Hiemstra, T. (2013). Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.002>
- Hüffer, T., & Hofmann, T. (2016). Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution*, 214, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>
- Hüffer, T., Metzelder, F., Sigmund, G., Slawek, S., Schmidt, T. C., & Hofmann, T. (2019). Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment*, 657, 242–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.047>
- Jamovi. (2021). *The Jamovi project [computer software]* (Version 2.2). <https://www.jamovi.org>.
- Kampf, N., Marques, J. J., & Curi, N. (2015). Mineralogia de solos brasileiros. In J. C. Ker, N. Curi, C. E. Schaefer, & P. Vidal-Torrado (Eds.), *Pedologia: Fundamentos* (1st ed., pp. 81–145). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-Hackmam, E. R. M., & Santoro, M. I. R. M. (2005). Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. *Revista Brasileira de Ciências Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41(4), 507–513. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000400014>
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (2nd ed.). John Wiley and Sons.
- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>
- Li, J., Guo, K., Cao, Y., Wang, S., Song, Y., & Zhang, H. (2021). Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. *Environmental Pollution*, 269, 116151. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116151>
- Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
- Li, M., He, L., Zhang, M., Liu, X., Tong, M., & Kim, H. (2019). Cotransport and Deposition of Iron Oxides with Different-Sized Plastic Particles in Saturated Quartz Sand. *Environmental Science and Technology*, 53(7), 3547–3557. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06904>
- Li, X., Lei, F., Li, B., & Bi, E. (2021). Different binding characteristics of ciprofloxacin to iron mineral surfaces: Thermodynamic evidence and site energy distribution analysis. *Journal of Environmental Quality*, 50(3), 706–716. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20214>
- Li, Z., Zhang, T., & Li, K. (2011). One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water. *Dalton Transactions*, 40(9), 2062–2066. <https://doi.org/10.1039/c0dt01138j>
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibrium in Soils*. Wiley.
- Liu, J., Zhu, R., Ma, L., Fu, H., Lin, X., Parker, S. C., & Molinari, M. (2021). Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr)oxides: A comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite. *Geoderma*, 383(March 2020), 114799.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114799>

- Martin, S., Shchukarev, A., Hanna, K., & Boily, J. F. (2015). Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 49(20), 12197–12205. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02851>
- Medyńska-Juraszek, A., & Jadhav, B. (2022). Influence of Different Microplastic Forms on pH and Mobility of Cu^{2+} and Pb^{2+} in Soil. *Molecules*, 27(5). <https://doi.org/10.3390/molecules27051744>
- Neves, M. A., Silva, G. S., Brito, N. M., Araújo, K. C. M., Marques, E. P., & Silva, L. K. (2018). Aqueous ultrasound-assisted extraction for the determination of fluoroquinolones in mangrove sediment by high-performance liquid chromatography and fluorescence detector. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(1), 24–32. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170108>
- Nguyen, T. B., Ho, T. B. C., Huang, C. P., Chen, C. W., Hsieh, S. L., Tsai, W. P., & Dong, C. Di. (2021). Adsorption characteristics of tetracycline onto particulate polyethylene in dilute aqueous solutions. *Environmental Pollution*, 285(February), 117398. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117398>
- Ostergren, J. D., Trainor, T. P., Bargar, J. R., Brown, G. E., & Parks, G. A. (2000). Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). I. Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(2), 466–482. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6701>
- Pal, P. C., & Das, S. P. (2014). Determination of solubility and thermophysical properties of tetracycline hydrochloride and ciprofloxacin antibiotics in different solvent system. *International Journal of Applied Biology And Pharmaceutical Technology*, 5, 72–80.
- Palansooriya, K. N. (2022). *Effect of LDPE microplastics on chemical properties and microbial communities in soil. November 2021*, 1481–1492. <https://doi.org/10.1111/sum.12808>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 545–546, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2017). Leaching behavior of veterinary antibiotics in animal manure-applied soils. *Science of the Total Environment*, 579, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.072>
- Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of the Total Environment*, 703, 134722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>
- Rath, S., Fostier, A. H., Pereira, L. A., Dioniso, A. C., de Oliveira Ferreira, F., Doretto, K. M., Maniero Peruchi, L., Viera, A., de Oliveira Neto, O. F., Dal Bosco, S. M., & Martínez-Mejía, M. J. (2019). Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, 214, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>
- Schaefer, C. E. G. R., Fabris, J. D., & Ker, J. C. (2008). Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, 43(1), 137–154.

<https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>

- Schwertmann, U., Cambier, P., & Murad, E. (1985). Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays & Clay Minerals*, 33(5), 369–378. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330501>
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2001). *Iron Oxides in the Laboratory (Second Edition)*. Wiley-VCH.
- Schwertmann, U., & Fechter, H. (1982). The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Minerals*, 17(4), 471–476. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.4.10>
- Schwertmann, U., & Taylor, R. M. (1989). Iron Oxides. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments* (2nd ed., pp. 379–438). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
- Shrinivas, S., & Revanasiddappa, M. (2015). Analytical Stability Indicative Method Development and Validation by High Pressure Liquid Chromatography for Assay in Ciprofloxacin hydrochloride Drug Substances. *American Journal of Analytical Chemistry*, 06(09), 719–730. <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.69069>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. In *Area* (Vol. 57, Issue 4).
- Sirisha, T., Gurupadayya, B. M., & Sridhar, S. (2014). Simultaneous determination of ciprofloxacin and tinidazole in tablet dosage form by reverse phase high performance liquid chromatography. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 13(6), 981–987. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v13i6.23>
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Rivagli, E., & Profumo, A. (2010). Solvent-free microwave-assisted extraction of fluoroquinolones from soil and liquid chromatography-fluorescence determination. *Journal of Chromatography A*, 1217(47), 7316–7322. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.09.053>
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. M. (2019). Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>
- Urdiales, C., Gacitua, M., Villacura, L., Pizarro, C., Escudey, M., Canales, C., & Antilén, M. (2020). Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: Influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 385(July 2019), 121520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121520>
- Varanda, F., Pratas De Melo, M. J., Caço, A. I., Dohrn, R., Makrydaki, F. A., Voutsas, E., Tassios, D., & Marrucho, I. M. (2006). Solubility of antibiotics in different solvents. 1. Hydrochloride forms of tetracycline, moxifloxacin, and ciprofloxacin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(18), 6368–6374. <https://doi.org/10.1021/ie060055v>
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH-

- dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3–4), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007>
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433–446. <https://doi.org/10.18268/BSGM2015v67n3a7>
- Villalobos, M., Cheney, M. A., & Alcaraz-Cienfuegos, J. (2009). Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.052>
- Wang, F., Shih, K. M., & Li, X. Y. (2015). The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119, 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.047>
- Wang, F., Wang, Q., Adams, C. A., Sun, Y., & Zhang, S. (2022). Effects of microplastics on soil properties: Current knowledge and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 424(PC), 127531. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127531>
- Wang, F., Wang, X., & Song, N. (2021). Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment. *Science of the Total Environment*, 784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147133>
- Wu, J., Wang, J., Li, Z., Guo, S., Li, K., Xu, P., Ok, Y. S., Jones, D. L., & Zou, J. (2022). Antibiotics and antibiotic resistance genes in agricultural soils: A systematic analysis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(7), 847–864. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2094693>
- Wu, S. S., Chein, C. Y., & Wen, Y. H. (2008). Analysis of ciprofloxacin by a simple high-performance liquid chromatography method. *Journal of Chromatographic Science*, 46(6), 490–495. <https://doi.org/10.1093/chromsci/46.6.490>
- Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018a). Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 240, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.113>
- Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018b). The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 131(April), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.027>
- Xu, B., Liu, F., Cryder, Z., Huang, D., Lu, Z., He, Y., Wang, H., Lu, Z., Brookes, P. C., Tang, C., Gan, J., & Xu, J. (2020). Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate—A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(21), 2175–2222. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., & Guo, X. (2021). Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141891>
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of the Total Environment*, 780, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>

- Yang, M., Ren, X., Hu, L., Zhou, H., & Guo, W. (2021). Insights into the facet-dependent adsorption of antibiotic ciprofloxacin on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 11486–11497. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11422-7>
- Zhang, H., & Huang, C. H. (2007). Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 66(8), 1502–1512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.024>
- Zhang, S., Han, B., Sun, Y., & Wang, F. (2020). Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. *Journal of Hazardous Materials*, 388(October 2019), 121775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121775>
- Zhang, Z., Zhao, S., Chen, L., Duan, C., Zhang, X., & Fang, L. (2022). A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks. *Environmental Pollution*, 306(January), 119374. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119374>
- Zhao, T., Lozano, Y. M., & Rillig, M. C. (2021). Microplastics Increase Soil pH and Decrease Microbial Activities as a Function of Microplastic Shape, Polymer Type, and Exposure Time. *Frontiers in Environmental Science*, 9(June), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.675803>
- Zhong, B., Stanforth, R., Wu, S., & Chen, J. P. (2007). Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.055>
- Zhu, B. S., Jia, Y., Jin, Z., Sun, B., Luo, T., Kong, L. T., & Liu, J. H. (2015). A facile precipitation synthesis of mesoporous 2-line ferrihydrite with good fluoride removal properties. *RSC Advances*, 5(103), 84389–84397. <https://doi.org/10.1039/c5ra15619j>
- Zhu, Y., Yang, Q., Lu, T., Qi, W., Zhang, H., Wang, M., Qi, Z., & Chen, W. (2020). Effect of phosphate on the adsorption of antibiotics onto iron oxide minerals: Comparison between tetracycline and ciprofloxacin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 205(May), 111345. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111345>

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Destaca-se a importância de compreender os mecanismos de adsorção dos antibióticos em solos, pois governam sua mobilidade em meio aquoso, bem como sua biodisponibilidade. Considerando a contribuição dos óxidos de Fe em solos intemperizados destaca-se que a adsorção por esfera interna da CIPRO é mais favorável nos óxidos de Fe cristalinos, Gt e Hm, do que na Fh. Neste trabalho, considera-se que o processo de dessorção é uma ferramenta para determinar os mecanismos de reação, que permite avaliar a efetividade da adsorção e fornecer indícios sobre o papel dos óxidos de Fe como fonte secundária de liberação de fluoroquinolonas para a solução do solo. Avaliando que o mecanismo predominante para adsorção de CIPRO em Gt e Hm foi a formação de complexos de esfera interna, com baixos percentuais de extração, tanto em solução básica (NaOH, pH12) quanto em solução KH_2PO_4 (pH 4,5), pondera-se que em situações de manejo do solo para correção da acidez e adubação fosfatada, os solos com maior teor de óxidos de Fe cristalinos (Gt e Hm) tendem a ser menos impactados quanto a remobilização de CIPRO para a solução do solo. Contudo, para recuperação de matriz contaminada com CIPRO, a Fh será mais eficiente na adsorção total, tendo em vista os maiores teores adsorvidos.

A ocorrência de MP no ambiente terrestre também vem sendo reportada com frequência e sua presença tem efeitos quantitativos na adsorção de poluentes orgânicos, incluindo fármacos. Este trabalho pretendeu contribuir para a compreensão dos efeitos da presença de MP de polietileno sobre adsorção nos óxidos de Fe. A partir dos resultados obtidos com este trabalho, algumas questões podem ser levantadas para fomentar estudos futuros: 1) Qual seria a dose de MP capaz de provocar a redução significativa da adsorção total (esfera externa e esfera interna) de CIPRO nos óxidos de Fe?; 2) Quais seriam os efeitos do envelhecimento do MP na adsorção de CIPRO?; 3) Qual é a capacidade de adsorção total e por esfera interna de CIPRO em óxidos de Fe de solos oxídicos naturais?; 4) Desenvolver métodos para extração de CIPRO adsorvida por esfera interna (ex.: solvente orgânico, ácido clorídrico, ultrassom, micro-ondas, etc.); 5) Uso de técnicas mais avançadas (como EXAFS (*Extended X-ray Adsorption Fine Structure*) e ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared*) para verificar as ligações de esfera interna entre grupos carboxílico e amina com os grupos ferrol e ligações por pontes de H entre CIPRO e óxidos de Fe.

REFERÊNCIAS

- Akdogan, Z., & Guven, B. (2019). Microplastics in the environment: A critical review of current understanding and identification of future research needs. *Environmental Pollution*, 254, 113011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113011>
- Albero, B., Tadeo, J. L., Escario, M., Miguel, E., & Pérez, R. A. (2018). Persistence and availability of veterinary antibiotics in soil and soil-manure systems. *Science of the Total Environment*, 643, 1562–1570. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.314>
- Albini, A., & Monti, S. (2003). Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. *Chemical Society Reviews*, 32(4), 238–250. <https://doi.org/10.1039/b209220b>
- Álvarez-Lopezello, J., Robles, C., & del Castillo, R. F. (2021). Microplastic pollution in neotropical rainforest, savanna, pine plantations, and pasture soils in lowland areas of Oaxaca, Mexico: Preliminary results. *Ecological Indicators*, 121(April 2020). <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107084>
- An, D., Na, J., Song, J., & Jung, J. (2021). Size-dependent chronic toxicity of fragmented polyethylene microplastics to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 271, 129591. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129591>
- Andriamalala, A., Vieublé-Gonod, L., Dumeny, V., & Cambier, P. (2018). Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products. *Chemosphere*, 191, 607–615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.093>
- Aristilde, L., & Sposito, G. (2008). Molecular modeling of metal complexation by a fluoroquinolone antibiotic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(11), 2304–2310. <https://doi.org/10.1897/08-059.1>
- Aristilde, L., & Sposito, G. (2010). Binding of ciprofloxacin by humic substances: A molecular dynamics study. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(1), 90–98. <https://doi.org/10.1002/etc.19>
- Atugoda, T., Vithanage, M., Wijesekara, H., Bolan, N., Sarmah, A. K., Bank, M. S., You, S., & Ok, Y. S. (2021). Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environment International*, 149, 106367. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106367>
- Atugoda, T., Wijesekara, H., Werellagama, D. R. I. B., Jinadasa, K. B. S. N., Bolan, N. S., & Vithanage, M. (2020). Adsorptive interaction of antibiotic ciprofloxacin on polyethylene microplastics: Implications for vector transport in water. *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100971. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100971>
- Babić, S., Horvat, A. J. M., Mutavdžić Pavlović, D., & Kaštelan-Macan, M. (2007). Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1043–1061. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.09.004>

- Bantarapiwat, K., Rojsanga, P., Ruangwises, N., & Buranaphalin, S. (2016). Simultaneous determination of ciprofloxacin hydrochloride and dexamethasone in ophthalmic solution by high performance liquid chromatography and derivative spectrophotometry. *Mahidol University*, 43(4), 183–192.
- Barrón, V., & Torrent, J. (1996). Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2), 407–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0051>
- Berendsen, B. J. A., Lahr, J., Nibbeling, C., Jansen, L. J. M., Bongers, I. E. A., Wipfler, E. L., & van de Schans, M. G. M. (2018). The persistence of a broad range of antibiotics during calve, pig and broiler manure storage. *Chemosphere*, 204, 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.042>
- Berkowitz, B., Dror, I., & Yaron, B. (2008). *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment* (1st ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74382-8>
- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W., & Schulze, D. G. (2002). Iron Oxides. In J. B. Dixon & D. G. Schulze (Eds.), *Soil Mineralogy with Environmental Applications* (pp. 323–376). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser7>
- Bizi, M., & El Bachra, F. E. (2020). Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment. *Powder Technology*, 362, 323–333. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.047>
- Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of the Total Environment*, 612, 422–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>
- Böhm, H. J., Banner, D., Bendels, S., Kansy, M., Kuhn, B., Müller, K., Obst-Sander, U., & Stahl, M. (2004). Fluorine in medicinal chemistry. *ChemBioChem*, 5(5), 637–643. <https://doi.org/10.1002/cbic.200301023>
- Bohn, H. L., McNeal, B. L., & O'Connor, G. A. (2001). *Soil Chemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Boily, J. F., & Song, X. (2020). Direct identification of reaction sites on ferrihydrite. *Communications Chemistry*, 3(1). <https://doi.org/10.1038/s42004-020-0325-y>
- Bolt, G. H., Boodt, M. F., Hayes, M. H. B., McBride, M. B., & Strooper, E. B. A. (Eds.). (1991). *Interactions at the Soil Colloid — Soil Solution Interface* (1st ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-1909-4>
- Boots, B., Russell, C. W., & Green, D. S. (2019). Effects of Microplastics in Soil Ecosystems: Above and below Ground. *Environmental Science and Technology*, 53(19), 11496–11506. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03304>
- Boxall, A. B. A. (2008). Fate of Veterinary Medicines Applied to Soils. In K. Kümmerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (3rd ed., pp. 103–120). Springer.

- Caço, A. I., Varanda, F., De Melo, M. J. P., Dias, A. M. A., Dohrn, R., & Marrucho, I. M. (2008). Solubility of antibiotics in different solvents. Part II. non-hydrochloride forms of tetracycline and ciprofloxacin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(21), 8083–8089. <https://doi.org/10.1021/ie8003495>
- Callister, W. D. J., & Rethwisch, D. G. (2016). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução* (9th ed.). LTC Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.
- Cardarelli, F. (2008). *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference* (2nd ed.). Springer London. <https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8>
- Carrasquillo, A. J., Bruland, G. L., Mackay, A. A., & Vasudevan, D. (2008). Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure. *Environmental Science and Technology*, 42(20), 7634–7642. <https://doi.org/10.1021/es801277y>
- Caruso, G. (2019). Microplastics as vectors of contaminants. *Marine Pollution Bulletin*, 146(July), 921–924. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.052>
- Castan, S., Henkel, C., Hüffer, T., & Hofmann, T. (2021). Microplastics and nanoplastics barely enhance contaminant mobility in agricultural soils. *Communications Earth and Environment*, 2(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00267-8>
- Cazedey, E. C. L. (2009). *Análise químico-farmacêutica de cloridrato de ciprofloxacino em solução oftálmica (Thesis)* [Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”]. https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/102422/cazedey_ecl_dr_arafcf.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Chae, Y., & An, Y. J. (2018). Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution*, 240, 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.008>
- Chen, H., Ma, L. Q., Gao, B., & Gu, C. (2013). Effects of Cu and Ca cations and Fe/Al coating on ciprofloxacin sorption onto sand media. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.014>
- Cheng, W. (2019). *Fate and transport of quinolones at iron oxides / water interface. (Thesis)*. [Universite Bretagne Loire]. <https://www.theses.fr/2019ENCR0058.pdf>
- Chia, R. W., Lee, J. Y., Jang, J., Kim, H., & Kwon, K. D. (2022). Soil health and microplastics: a review of the impacts of microplastic contamination on soil properties. *Journal of Soils and Sediments*, 2690–2705. <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03254-4>
- Christl, I., & Kretzschmar, R. (1999). Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface: Implications for surface site density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19–20), 2929–2938. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00266-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00266-5)
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties,*

Reactions, Occurrences and Uses (2nd ed.). Wiley-VCH.

- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., & Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of the Total Environment*, 671, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>
- Costa, A. C. S. da, & Bigham, J. M. (2009). Óxidos de Ferro. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos* (1st ed., pp. 505–572). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Cudennec, Y., & Lecerf, A. (2006). The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.030>
- Czyrski, A., & Sznura, J. (2019). The application of Box-Behnken-Design in the optimization of HPLC separation of fluoroquinolones. *Scientific Reports*, 9(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55761-z>
- de Albuquerque, C. G., Gavelaki, F., Melo, V. F., Motta, A. C. V., Zarbin, A. J. G., & Ferreira, C. M. (2022). Model of inner-sphere adsorption of oxyanions in goethite-Why is phosphate adsorption more significant than that of sulfate? *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 46, 1–18. <https://doi.org/10.36783/18069657rbcs20210146>
- De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K., De Ruyck, M., & Van Langenhove, H. (2007). Critical points in the analysis of ciprofloxacin by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1140(1–2), 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.11.076>
- Drillia, P., Stamatelatou, K., & Lyberatos, G. (2005). Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere*, 60(8), 1034–1044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032>
- Dümichen, E., Barthel, A. K., Braun, U., Bannick, C. G., Brand, K., Jekel, M., & Senz, R. (2015). Analysis of polyethylene microplastics in environmental samples, using a thermal decomposition method. *Water Research*, 85, 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.002>
- Ertl, P., Rohde, B., & Selzer, P. (2000). Fast calculation of molecular polar surface area as a sum of fragment-based contributions and its application to the prediction of drug transport properties. *Journal of Medicinal Chemistry*, 43(20), 3714–3717. <https://doi.org/10.1021/jm000942e>
- Ezzariai, A., Hafidi, M., Khadra, A., Aemig, Q., El Fels, L., Barret, M., Merlina, G., Patureau, D., & Pinelli, E. (2018). Human and veterinary antibiotics during composting of sludge or manure: Global perspectives on persistence, degradation, and resistance genes. *Journal of Hazardous Materials*, 359(July), 465–481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.092>
- Figueroa-Diva, R. A., Vasudevan, D., & MacKay, A. A. (2010). Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. *Chemosphere*, 79(8), 786–793.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.017>

- Fotopoulou, K. N., & Karapanagioti, H. K. (2015). Surface properties of beached plastics. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(14), 11022–11032. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4332-y>
- Fu, L., Li, J., Wang, G., Luan, Y., & Dai, W. (2021). Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 217(February), 112207. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112207>
- Galafassi, S., Nizzetto, L., & Volta, P. (2019). Plastic sources: A survey across scientific and grey literature for their inventory and relative contribution to microplastics pollution in natural environments, with an emphasis on surface water. *Science of the Total Environment*, 693, 133499. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.305>
- Gavelaki, F. (2020). *Mecanismos de adsorção de esfera interna de chumbo e arseniato em goethita. (Dissertação de mestrado)* [Universidade Federal do Paraná]. <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/69359>
- Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C., & Giger, W. (2003). Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Environmental Science and Technology*, 37(15), 3243–3249. <https://doi.org/10.1021/es0264448>
- Gomes, M. P., Rocha, D. C., Moreira de Brito, J. C., Tavares, D. S., Marques, R. Z., Soffiatti, P., & Sant'Anna-Santos, B. F. (2020). Emerging contaminants in water used for maize irrigation: Economic and food safety losses associated with ciprofloxacin and glyphosate. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 196(April), 110549. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110549>
- Gorman, D., Moreira, F. T., Turra, A., Fontenelle, F. R., Combi, T., Bícago, M. C., & de Castro Martins, C. (2019). Organic contamination of beached plastic pellets in the South Atlantic: Risk assessments can benefit by considering spatial gradients. *Chemosphere*, 223, 608–615. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.094>
- Gros, M., Mas-Pla, J., Boy-Roura, M., Geli, I., Domingo, F., & Petrović, M. (2019). Veterinary pharmaceuticals and antibiotics in manure and slurry and their fate in amended agricultural soils: Findings from an experimental field site (Baix Empordà, NE Catalonia). *Science of the Total Environment*, 654, 1337–1349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.061>
- Gu, C., & Karthikeyan, K. G. (2005). Sorption of the antimicrobial ciprofloxacin to aluminum and iron hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, 39(23), 9166–9173. <https://doi.org/10.1021/es051109f>
- Gu, X., Tan, Y., Tong, F., & Gu, C. (2015). Surface complexation modeling of coadsorption of antibiotic ciprofloxacin and Cu(II) and onto goethite surfaces. *Chemical Engineering Journal*, 269, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.114>

- Guo, B., Meng, J., Wang, X., Yin, C., Hao, W., Ma, B., & Tao, Z. (2020). Quantification of pesticide residues on plastic mulching films in typical farmlands of the North China. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 14(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1181-9>
- Guo, H., Xu, H., & Barnard, A. S. (2013). Can hematite nanoparticles be an environmental indicator? *Energy and Environmental Science*, 6(2), 561–569. <https://doi.org/10.1039/c2ee23253g>
- Guo, X., Chen, C., & Wang, J. (2019). Sorption of sulfamethoxazole onto six types of microplastics. *Chemosphere*, 228, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.155>
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Sorption of antibiotics onto aged microplastics in freshwater and seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 149(July), 110511. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110511>
- Guo, X., Wang, X., Zhou, X., Kong, X., Tao, S., & Xing, B. (2012). Sorption of four hydrophobic organic compounds by three chemically distinct polymers: Role of chemical and physical composition. *Environmental Science and Technology*, 46(13), 7252–7259. <https://doi.org/10.1021/es301386z>
- Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., & Khatri, O. P. (2019). Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 272, 102009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
- Han, J., & Katz, L. E. (2019). Capturing the variable reactivity of goethites in surface complexation modeling by correlating model parameters with specific surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244, 248–263. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.09.008>
- Hartmann, N. B., Rist, S., Bodin, J., Jensen, L. H. S., Schmidt, S. N., Mayer, P., Meibom, A., & Baun, A. (2017). Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 13(3), 488–493. <https://doi.org/10.1002/ieam.1904>
- He, D., Luo, Y., Lu, S., Liu, M., Song, Y., & Lei, L. (2018). Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 109, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.006>
- Hiemstra, T. (2013). Surface and mineral structure of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.002>
- Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4423–4436. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.04.032>
- Hiemstra, T., Venema, P., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr)oxides: The bond valence principle.

- Journal of Colloid and Interface Science*, 184(2), 680–692.
<https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0666>
- Horton, A. A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., & Svendsen, C. (2017). Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. *Science of the Total Environment*, 586, 127–141.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.190>
- Hu, X., Zhou, Q., & Luo, Y. (2010). Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental Pollution*, 158(9), 2992–2998.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.023>
- Huerta Lwanga, E., Mendoza Vega, J., Ku Quej, V., Chi, J. de los A., Sanchez del Cid, L., Chi, C., Escalona Segura, G., Gertsen, H., Salánki, T., van der Ploeg, M., Koelmans, A. A., & Geissen, V. (2017). Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. *Scientific Reports*, 7(1), 1–7.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-14588-2>
- Hüffer, T., & Hofmann, T. (2016). Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution*, 214, 194–201.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.018>
- Hüffer, T., Metzelder, F., Sigmund, G., Slawek, S., Schmidt, T. C., & Hofmann, T. (2019). Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment*, 657, 242–247.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.047>
- Idowu, T., & Schweizer, F. (2017). Ubiquitous nature of fluoroquinolones: The oscillation between antibacterial and anticancer activities. *Antibiotics*, 6(4).
<https://doi.org/10.3390/antibiotics6040026>
- Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., & Chattopadhyaya, M. C. (2013). Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 281–289.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.007>
- Jamovi. (2021). *The Jamovi project [computer software]* (Version 2.2).
<https://www.jamovi.org>.
- Jechalke, S., Heuer, H., Siemens, J., Amelung, W., & Smalla, K. (2014). Fate and effects of veterinary antibiotics in soil. *Trends in Microbiology*, 22(9), 536–545.
<https://doi.org/10.1016/j.tim.2014.05.005>
- Jiménez-Lozano, E., Marqués, I., Barrón, D., Beltrán, J. L., & Barbosa, J. (2002). Determination of pKa values of quinolones from mobility and spectroscopic data obtained by capillary electrophoresis and a diode array detector. *Analytica Chimica Acta*, 464(1), 37–45. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00435-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00435-X)
- Kampf, N., Curi, N., & Marques, J. J. (2009). Intemperismo e Ocorrência de Minerais no Ambiente do Solo. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e*

Mineralogia do Solo. Parte I: Conceitos Básicos (1st ed., pp. 333–379). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.

- Kampf, N., Marques, J. J., & Curi, N. (2015). Mineralogia de solos brasileiros. In J. C. Ker, N. Curi, C. E. Schaefer, & P. Vidal-Torrado (Eds.), *Pedologia: Fundamentos* (1st ed., pp. 81–145). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Kassab, N. M., Singh, A. K., Kedor-Hackmam, E. R. M., & Santoro, M. I. R. M. (2005). Quantitative determination of ciprofloxacin and norfloxacin in pharmaceutical preparations by high performance liquid chromatography. *Revista Brasileira de Ciencias Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41(4), 507–513. <https://doi.org/10.1590/S1516-93322005000400014>
- Kleinteich, J., Seidensticker, S., Marggrander, N., & Zarf, C. (2018). Microplastics reduce short-term effects of environmental contaminants. part II: Polyethylene particles decrease the effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on microorganisms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(2). <https://doi.org/10.3390/ijerph15020287>
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* (2nd ed.). John Wiley and Sons.
- Kosmulski, M. (2016). Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 238, 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>
- Kümmerer, K. (2008a). Antibiotics in the Environment. In K. Kümmerer (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (3rd ed., pp. 75–94). Springer Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5>
- Kümmerer, K. (2008b). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks* (K. Kümmerer (Ed.); 3rd ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5>
- Langenbach, T. (2013). Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). In Y. Patil (Ed.), *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches* (1st ed., pp. 307–331). InTech. <https://doi.org/10.5772/56418>
- Leach, M. R. (2013). Concerning electronegativity as a basic elemental property and why the periodic table is usually represented in its medium form. *Foundations of Chemistry*, 15(1), 13–29. <https://doi.org/10.1007/s10698-012-9151-3>
- Leal, R. M. P., Alleoni, L. R. F., Tornisielo, V. L., & Regitano, J. B. (2013). Sorption of fluoroquinolones and sulfonamides in 13 Brazilian soils. *Chemosphere*, 92(8), 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.018>
- Li, H., & Liu, L. (2022). Short-term effects of polyethene and polypropylene microplastics on soil phosphorus and nitrogen availability. *Chemosphere*, 291(P2), 132984. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132984>
- Li, J., Guo, K., Cao, Y., Wang, S., Song, Y., & Zhang, H. (2021). Enhance in mobility

- of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. *Environmental Pollution*, 269, 116151. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116151>
- Li, J., Zhang, K., & Zhang, H. (2018). Adsorption of antibiotics on microplastics. *Environmental Pollution*, 237, 460–467. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.050>
- Li, M., He, L., Zhang, M., Liu, X., Tong, M., & Kim, H. (2019). Cotransport and Deposition of Iron Oxides with Different-Sized Plastic Particles in Saturated Quartz Sand. *Environmental Science and Technology*, 53(7), 3547–3557. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06904>
- Li, X., & Bi, E. (2019). Different surface complexation patterns of gatifloxacin at typical iron mineral/water interfaces. *Environmental Earth Sciences*, 78(21), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8641-1>
- Li, X., Lei, F., Li, B., & Bi, E. (2021). Different binding characteristics of ciprofloxacin to iron mineral surfaces: Thermodynamic evidence and site energy distribution analysis. *Journal of Environmental Quality*, 50(3), 706–716. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20214>
- Li, Z., Zhang, T., & Li, K. (2011). One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water. *Dalton Transactions*, 40(9), 2062–2066. <https://doi.org/10.1039/c0dt01138j>
- Lin, W., Jiang, R., Wu, J., Wei, S., Yin, L., Xiao, X., Hu, S., Shen, Y., & Ouyang, G. (2019). Sorption properties of hydrophobic organic chemicals to micro-sized polystyrene particles. *Science of the Total Environment*, 690, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.537>
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibrium in Soils*. Wiley.
- Liu, G., Zhu, Z., Yang, Y., Sun, Y., Yu, F., & Ma, J. (2019). Sorption behavior and mechanism of hydrophilic organic chemicals to virgin and aged microplastics in freshwater and seawater. *Environmental Pollution*, 246, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.100>
- Liu, H., Chen, T., & Frost, R. L. (2014). An overview of the role of goethite surfaces in the environment. *Chemosphere*, 103, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>
- Liu, J., Zhu, R., Ma, L., Fu, H., Lin, X., Parker, S. C., & Molinari, M. (2021). Adsorption of phosphate and cadmium on iron (oxyhydr)oxides: A comparative study on ferrihydrite, goethite, and hematite. *Geoderma*, 383(March 2020), 114799. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114799>
- Liu, X. (2021). *Organic Chemistry I* (1st ed.). Kwantlen Polytechnic University. <https://kpu.pressbooks.pub/organicchemistry/>
- Livi, K. J. T., Villalobos, M., Leary, R., Varela, M., Barnard, J., Villacís-García, M., Zanella, R., Goodridge, A., & Midgley, P. (2017). Crystal Face Distributions and

- Surface Site Densities of Two Synthetic Goethites: Implications for Adsorption Capacities as a Function of Particle Size. *Langmuir*, 33(36), 8924–8932. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01814>
- Lizondo, M., Pons, M., Gallardo, M., & Estelrich, J. (1997). Physicochemical properties of enrofloxacin. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 15(12), 1845–1849. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(96\)02033-X](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(96)02033-X)
- Luis Vázquez, J., Berlanga, M., Merino, S., Domènech, Ò., Viñas, M., Teresa Montero, M., & Hernández-Borrell, J. (2001). Determination by Fluorimetric Titration of the Ionization Constants of Ciprofloxacin in Solution and in the Presence of Liposomes¶. *Photochemistry and Photobiology*, 73(1), 14. [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2001\)073<0014:dbftot>2.0.co;2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2001)073<0014:dbftot>2.0.co;2)
- Luo, Y., Zhang, Y., Xu, Y., Guo, X., & Zhu, L. (2020). Distribution characteristics and mechanism of microplastics mediated by soil physicochemical properties. *Science of the Total Environment*, 726, 138389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138389>
- Mai, L., Bao, L. J., Wong, C. S., & Zeng, E. Y. (2018). Microplastics in the terrestrial environment. In *Microplastic Contamination in Aquatic Environments: An Emerging Matter of Environmental Urgency*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00012-6>
- Mangold, J. E. (2013). *Predicting Ion Adsorption onto the Iron Hydroxide Mineral Goethite in Single and Multi-Solute Systems*. Tese de Doutorado -. University Of Texas.
- Martin, S., Shchukarev, A., Hanna, K., & Boily, J. F. (2015). Kinetics and Mechanisms of Ciprofloxacin Oxidation on Hematite Surfaces. *Environmental Science and Technology*, 49(20), 12197–12205. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02851>
- Medyńska-Juraszek, A., & Jadhav, B. (2022). Influence of Different Microplastic Forms on pH and Mobility of Cu²⁺ and Pb²⁺ in Soil. *Molecules*, 27(5). <https://doi.org/10.3390/molecules27051744>
- Mehmetli, E., & Koumanova, B. (Eds.). (2008). *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment* (1st ed.). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6642-9>
- Mirsal, I. A. (2010). *Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation* (2nd ed.). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70777-6>
- Moltved, K. A., & Kepp, K. P. (2019). The chemical bond between transition metals and Oxygen: Electronegativity, d-Orbital Effects, and Oxophilicity as Descriptors of Metal-Oxygen Interactions. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(30), 18432–18444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04317>
- Neves, M. A., Silva, G. S., Brito, N. M., Araújo, K. C. M., Marques, E. P., & Silva, L. K. (2018). Aqueous ultrasound-assisted extraction for the determination of fluoroquinolones in mangrove sediment by high-performance liquid chromatography and fluorescence detector. *Journal of the Brazilian Chemical*

- Society*, 29(1), 24–32. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170108>
- Ng, E. L., Huerta Lwanga, E., Eldridge, S. M., Johnston, P., Hu, H. W., Geissen, V., & Chen, D. (2018). An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. *Science of the Total Environment*, 627, 1377–1388. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.341>
- Nguyen, T. B., Ho, T. B. C., Huang, C. P., Chen, C. W., Hsieh, S. L., Tsai, W. P., & Dong, C. Di. (2021). Adsorption characteristics of tetracycline onto particulate polyethylene in dilute aqueous solutions. *Environmental Pollution*, 285(February), 117398. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117398>
- Oliveira Jr., R. S. de, & Regitano, J. B. (2009). Dinâmica de pesticidas no solo. In V. de F. Melo & L. R. F. Alleoni (Eds.), *Química e Mineralogia do Solo. Parte II: Aplicações* (1st ed., pp. 187–248). Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.
- Ostergren, J. D., Trainor, T. P., Bargar, J. R., Brown, G. E., & Parks, G. A. (2000). Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite (α -FeOOH). I. Carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225(2), 466–482. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6701>
- Pal, P. C., & Das, S. P. (2014). Determination of solubility and thermophysical properties of tetracycline hydrochloride and ciprofloxacin antibiotics in different solvent system. *International Journal of Applied Biology And Pharmaceutical Technology*, 5, 72–80.
- Palansooriya, K. N. (2022). *Effect of LDPE microplastics on chemical properties and microbial communities in soil. November 2021*, 1481–1492. <https://doi.org/10.1111/sum.12808>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2016). Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Science of the Total Environment*, 545–546, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040>
- Pan, M., & Chu, L. M. (2017). Leaching behavior of veterinary antibiotics in animal manure-applied soils. *Science of the Total Environment*, 579, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.072>
- Paul, T., Liu, J., Machesky, M. L., & Strathmann, T. J. (2014). Adsorption of zwitterionic fluoroquinolone antibacterials to goethite: A charge distribution-multisite complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.034>
- Picó, Y., & Andreu, V. (2007). Fluoroquinolones in soil-risks and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1287–1299. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0843-1>
- Qi, R., Jones, D. L., Li, Z., Liu, Q., & Yan, C. (2020). Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. *Science of the Total Environment*, 703, 134722. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134722>
- Qin, X., Liu, F., Wang, G., Li, L., Wang, Y., & Weng, L. (2014). Modeling of levofloxacin

- adsorption to goethite and the competition with phosphate. *Chemosphere*, 111, 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.032>
- Rath, S., Fostier, A. H., Pereira, L. A., Dioniso, A. C., de Oliveira Ferreira, F., Doretto, K. M., Maniero Peruchi, L., Viera, A., de Oliveira Neto, O. F., Dal Bosco, S. M., & Martínez-Mejía, M. J. (2019). Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, 214, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.083>
- Ravve, A. (2012). *Principles of Polymer Chemistry* (3rd ed.). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>
- Razanajatovo, R. M., Ding, J., Zhang, S., Jiang, H., & Zou, H. (2018). Sorption and desorption of selected pharmaceuticals by polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 136(September), 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.048>
- Resende, M., Curi, N., Ker, J. C., & Rezende, S. B. de. (2011). *Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações* (2nd ed.). UFLA.
- Riaz, L., Mahmood, T., Khalid, A., Rashid, A., Ahmed Siddique, M. B., Kamal, A., & Coyne, M. S. (2018). Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil. *Chemosphere*, 191, 704–720. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.092>
- Ribeiro, J. P., & Nunes, M. I. (2021). Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. *Environmental Research*, 197(July 2020). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
- Roca Jalil, M. E., Baschini, M., & Sapag, K. (2015). Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. *Applied Clay Science*, 114, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>
- Ross, D. L., & Riley, C. M. (1994). Dissociation and complexation of the fluoroquinolone antimicrobials - an update. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 12(10), 1325–1331. [https://doi.org/10.1016/0731-7085\(94\)00081-6](https://doi.org/10.1016/0731-7085(94)00081-6)
- Salvador, A. J. de L. M. (2012). *Efeito do substituinte “-F” nas propriedades electrónicas e estruturais das fluoroquinolonas de 3ª e 4ª gerações. Dissertação de Mestrado.* [Universidade Fernando Pessoa]. <https://bdigital.ufp.pt/handle/10284/3753>
- Schaefer, C. E. G. R., Fabris, J. D., & Ker, J. C. (2008). Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. *Clay Minerals*, 43(1), 137–154. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.11>
- Schäffer, A., Kästner, M., & Trapp, S. (2018). A unified approach for including non-extractable residues (NER) of chemicals and pesticides in the assessment of persistence. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1–14. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0181-x>

- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2002). *Environmental organic chemistry* (2nd ed.). Wiley.
- Schwertmann, U., Cambier, P., & Murad, E. (1985). Properties of goethites of varying crystallinity. *Clays & Clay Minerals*, 33(5), 369–378. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330501>
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2000). *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2001). *Iron Oxides in the Laboratory (Second Edition)*. Wiley-VCH.
- Schwertmann, U., & Fechter, H. (1982). The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Minerals*, 17(4), 471–476. <https://doi.org/10.1180/claymin.1982.017.4.10>
- Schwertmann, U., & Taylor, R. M. (1989). Iron Oxides. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments* (2nd ed., pp. 379–438). Soil Science Society of America. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c8>
- Seidensticker, S., Grathwohl, P., Lamprecht, J., & Zarfl, C. (2018). A combined experimental and modeling study to evaluate pH-dependent sorption of polar and non-polar compounds to polyethylene and polystyrene microplastics. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0155-z>
- Shrinivas, S., & Revanasiddappa, M. (2015). Analytical Stability Indicative Method Development and Validation by High Pressure Liquid Chromatography for Assay in Ciprofloxacin hydrochloride Drug Substances. *American Journal of Analytical Chemistry*, 06(09), 719–730. <https://doi.org/10.4236/ajac.2015.69069>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., & Siemieniewska, T. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. In *Area* (Vol. 57, Issue 4).
- Sirisha, T., Gurupadayya, B. M., & Sridhar, S. (2014). Simultaneous determination of ciprofloxacin and tinidazole in tablet dosage form by reverse phase high performance liquid chromatography. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 13(6), 981–987. <https://doi.org/10.4314/tjpr.v13i6.23>
- Sparks, D. L. (2002). *Environmental Soil Chemistry* (2nd ed.). Academic Press.
- Spielmeyer, A. (2018). Occurrence and fate of antibiotics in manure during manure treatments: A short review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 9(July), 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2018.06.004>
- Sposito, G. (2008). *The Chemistry of Soils* (2nd ed.). Oxford University Press.
- Srinivasan, P., Sarmah, A. K., & Manley-Harris, M. (2014). Sorption of selected veterinary antibiotics onto dairy farming soils of contrasting nature. *Science of the*

- Total Environment*, 472, 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.104>
- Strawn, D. G. (2021). Sorption mechanisms of chemicals in soils. *Soil Systems*, 5(1), 1–22. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5010013>
- Streck, E. V., Kämpf, N., Dalmolin, R. S. D., Klamt, E., Nascimento, P. C. do, Giasson, E., & Pinto, L. F. S. (2018). *Solos do Rio Grande do Sul* (3rd ed.). EMATER/RS – ASCAR.
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Rivagli, E., & Profumo, A. (2010). Solvent-free microwave-assisted extraction of fluoroquinolones from soil and liquid chromatography-fluorescence determination. *Journal of Chromatography A*, 1217(47), 7316–7322. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.09.053>
- Sun, X. D., Yuan, X. Z., Jia, Y., Feng, L. J., Zhu, F. P., Dong, S. S., Liu, J., Kong, X., Tian, H., Duan, J. L., Ding, Z., Wang, S. G., & Xing, B. (2020). Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Nature Nanotechnology*, 15(9), 755–760. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0707-4>
- Tan, Y., Guo, Y., Gu, X., & Gu, C. (2015). Effects of metal Cations and Fulvic acid on the adsorption of ciprofloxacin onto goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), 609–617. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3351-4>
- Thiele-Bruhn, S. (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166(2), 145–167. <https://doi.org/10.1002/jpln.200390023>
- Timmers, K., & Sternglanz, R. (1978). Ionization and divalent cation dissociation constants of nalidixic and oxolinic acids. *Bioinorganic Chemistry*, 9(2), 145–155. [https://doi.org/10.1016/S0006-3061\(00\)80286-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3061(00)80286-0)
- Tolls, J. (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environmental Science and Technology*, 35(17), 3397–3406. <https://doi.org/10.1021/es0003021>
- Tourinho, P. S., Kočí, V., Loureiro, S., & van Gestel, C. A. M. (2019). Partitioning of chemical contaminants to microplastics: Sorption mechanisms, environmental distribution and effects on toxicity and bioaccumulation. *Environmental Pollution*, 252, 1246–1256. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.06.030>
- Trivedi, P., & Vasudevan, D. (2007). Spectroscopic investigation of ciprofloxacin speciation at the goethite-water interface. *Environmental Science and Technology*, 41(9), 3153–3158. <https://doi.org/10.1021/es061921y>
- Turel, I. (2002). The interactions of metal ions with quinolone antibacterial agents. *Coordination Chemistry Reviews*, 232(1–2), 27–47. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00027-9)
- Uber, T. H., Hüffer, T., Planitz, S., & Schmidt, T. C. (2019). Sorption of non-ionic organic compounds by polystyrene in water. *Science of the Total Environment*, 682, 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.040>

- Urdiales, C., Gacitua, M., Villacura, L., Pizarro, C., Escudey, M., Canales, C., & Antilén, M. (2020). Variable surface charge of humic acid-ferrihydrite composite: Influence of electrolytes on ciprofloxacin adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 385(July 2019), 121520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121520>
- Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2014). Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *Science of the Total Environment*, 500–501, 250–269. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075>
- Varanda, F., Pratas De Melo, M. J., Caço, A. I., Dohrn, R., Makrydaki, F. A., Voutsas, E., Tassios, D., & Marrucho, I. M. (2006). Solubility of antibiotics in different solvents. 1. Hydrochloride forms of tetracycline, moxifloxacin, and ciprofloxacin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(18), 6368–6374. <https://doi.org/10.1021/ie060055v>
- Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, 151(3–4), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007>
- Velez, J. F. M., Shashoua, Y., Syberg, K., & Khan, F. R. (2018). Considerations on the use of equilibrium models for the characterisation of HOC-microplastic interactions in vector studies. *Chemosphere*, 210, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.020>
- Venema, P., Hiemstra, T., Weidler, P. G., & Van Riemsdijk, W. H. (1998). Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198(2), 282–295. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5245>
- Verlicchi, P., & Zambello, E. (2015). Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: Occurrence and environmental risk in the case of application on soil - A critical review. *Science of the Total Environment*, 538, 750–767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108>
- Vieira, A. P. (2016). *Sorção e dessorção dos antimicrobianos enrofloxacin, ciprofloxacin e sulfaclopiridazina em solos do Estado de São Paulo (Tese de Doutorado)* [Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas]. <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/979496>
- Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Laboratory synthesis of goethite and ferrihydrite of controlled particle sizes. *Boletín de La Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433–446. <https://doi.org/10.18268/BSGM2015v67n3a7>
- Villalobos, M., Cheney, M. A., & Alcaraz-Cienfuegos, J. (2009). Goethite surface reactivity: II. A microscopic site-density model that describes its surface area-normalized variability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(2), 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.052>
- Wang, F., Shih, K. M., & Li, X. Y. (2015). The partition behavior of

- perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119, 841–847. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.047>
- Wang, F., Wang, Q., Adams, C. A., Sun, Y., & Zhang, S. (2022). Effects of microplastics on soil properties: Current knowledge and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 424(PC), 127531. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127531>
- Wang, F., Wang, X., & Song, N. (2021). Polyethylene microplastics increase cadmium uptake in lettuce (*Lactuca sativa* L.) by altering the soil microenvironment. *Science of the Total Environment*, 784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147133>
- Wang, F., Wong, C. S., Chen, D., Lu, X., Wang, F., & Zeng, E. Y. (2018). Interaction of toxic chemicals with microplastics: A critical review. *Water Research*, 139, 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.003>
- Wang, F., Zhang, M., Sha, W., Wang, Y., Hao, H., Dou, Y., & Li, Y. (2020). Sorption behavior and mechanisms of organic contaminants to nano and microplastics. *Molecules*, 25(8). <https://doi.org/10.3390/molecules25081827>
- Wang, J., Liu, X., Li, Y., Powell, T., Wang, X., Wang, G., & Zhang, P. (2019). Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. *Science of the Total Environment*, 691, 848–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.209>
- Wang, L., Qiang, Z., Li, Y., & Ben, W. (2017). An insight into the removal of fluoroquinolones in activated sludge process: Sorption and biodegradation characteristics. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 56, 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.10.006>
- Wang, S., & Wang, H. (2015). Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 9(4), 565–574. <https://doi.org/10.1007/s11783-015-0801-2>
- Wang, T., Yu, C., Chu, Q., Wang, F., Lan, T., & Wang, J. (2020). Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films. *Chemosphere*, 244. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125491>
- Weber, C. J., Santowski, A., & Chiffard, P. (2022). Investigating the dispersal of macro- and microplastics on agricultural fields 30 years after sewage sludge application. *Scientific Reports*, 12(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10294-w>
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J., & Wilson, J. T. (1999). *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface* (1st ed.). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470172964>
- Wu, J., Wang, J., Li, Z., Guo, S., Li, K., Xu, P., Ok, Y. S., Jones, D. L., & Zou, J. (2022). Antibiotics and antibiotic resistance genes in agricultural soils: A systematic analysis. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(7), 847–864. <https://doi.org/10.1080/10643389.2022.2094693>

- Wu, S. S., Chein, C. Y., & Wen, Y. H. (2008). Analysis of ciprofloxacin by a simple high-performance liquid chromatography method. *Journal of Chromatographic Science*, 46(6), 490–495. <https://doi.org/10.1093/chromsci/46.6.490>
- Xing, X., Feng, J., Lv, G., Song, K., Mei, L., Liao, L., Wang, X., & Xu, B. (2015). Adsorption mechanism of ciprofloxacin from water by synthesized birnessite. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/148423>
- Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018a). Microplastics play a minor role in tetracycline sorption in the presence of dissolved organic matter. *Environmental Pollution*, 240, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.113>
- Xu, B., Liu, F., Brookes, P. C., & Xu, J. (2018b). The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics. *Marine Pollution Bulletin*, 131(April), 191–196. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.04.027>
- Xu, B., Liu, F., Cryder, Z., Huang, D., Lu, Z., He, Y., Wang, H., Lu, Z., Brookes, P. C., Tang, C., Gan, J., & Xu, J. (2020). Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate—A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(21), 2175–2222. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694822>
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., & Guo, X. (2021). Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141891>
- Yang, L., Wu, L., Liu, W., Huang, Y., Luo, Y., & Christie, P. (2018). Dissipation of antibiotics in three different agricultural soils after repeated application of biosolids. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 104–114. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8062-6>
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of the Total Environment*, 780, 146546. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146546>
- Yang, M., Ren, X., Hu, L., Zhou, H., & Guo, W. (2021). Insights into the facet-dependent adsorption of antibiotic ciprofloxacin on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 11486–11497. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11422-7>
- Yu, F., Yang, C., Zhu, Z., Bai, X., & Ma, J. (2019). Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 694, 133643. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133643>
- Zhang, H., & Huang, C. H. (2007). Adsorption and oxidation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines with goethite. *Chemosphere*, 66(8), 1502–1512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.024>
- Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., Christie, P., & Luo, Y.

- (2018). Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243, 1550–1557. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.122>
- Zhang, M., He, L. Y., Liu, Y. S., Zhao, J. L., Liu, W. R., Zhang, J. N., Chen, J., He, L. K., Zhang, Q. Q., & Ying, G. G. (2019). Fate of veterinary antibiotics during animal manure composting. *Science of the Total Environment*, 650, 1363–1370. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.147>
- Zhang, S., Han, B., Sun, Y., & Wang, F. (2020). Microplastics influence the adsorption and desorption characteristics of Cd in an agricultural soil. *Journal of Hazardous Materials*, 388(October 2019), 121775. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121775>
- Zhang, Z., Zhao, S., Chen, L., Duan, C., Zhang, X., & Fang, L. (2022). A review of microplastics in soil: Occurrence, analytical methods, combined contamination and risks. *Environmental Pollution*, 306(January), 119374. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119374>
- Zhao, F., Yang, L., Chen, L., Li, S., & Sun, L. (2019). Bioaccumulation of antibiotics in crops under long-term manure application: Occurrence, biomass response and human exposure. *Chemosphere*, 219, 882–895. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.076>
- Zhao, L., Dong, Y. H., & Wang, H. (2010). Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China. *Science of the Total Environment*, 408(5), 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.014>
- Zhao, T., Lozano, Y. M., & Rillig, M. C. (2021). Microplastics Increase Soil pH and Decrease Microbial Activities as a Function of Microplastic Shape, Polymer Type, and Exposure Time. *Frontiers in Environmental Science*, 9(June), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.675803>
- Zhi, D., Yang, D., Zheng, Y., Yang, Y., He, Y., Luo, L., & Zhou, Y. (2019). Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil. *Journal of Environmental Management*, 251, 109598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109598>
- Zhong, B., Stanforth, R., Wu, S., & Chen, J. P. (2007). Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(1), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.055>
- Zhu, B. S., Jia, Y., Jin, Z., Sun, B., Luo, T., Kong, L. T., & Liu, J. H. (2015). A facile precipitation synthesis of mesoporous 2-line ferrihydrite with good fluoride removal properties. *RSC Advances*, 5(103), 84389–84397. <https://doi.org/10.1039/c5ra15619j>
- Zhu, F., Zhu, C., Wang, C., & Gu, C. (2019). Occurrence and Ecological Impacts of Microplastics in Soil Systems: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(6), 741–749. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02623-z>
- Zhu, Y., Yang, Q., Lu, T., Qi, W., Zhang, H., Wang, M., Qi, Z., & Chen, W. (2020).

Effect of phosphate on the adsorption of antibiotics onto iron oxide minerals:
Comparison between tetracycline and ciprofloxacin. *Ecotoxicology and
Environmental Safety*, 205(May), 111345.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111345>

APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE CIPROFLOXACINA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (HPLC)

1. INTRODUÇÃO

A validação de um procedimento analítico tem objetivo de assegurar a qualidade dos resultados, dentro de critérios de aceitação, garantindo que são confiáveis, comparáveis e rastreáveis (Paschoal et al., 2008). No Brasil, os parâmetros para validação são instruídos por três referenciais:

- Resolução ANVISA RDC nº 166/2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017), de caráter regulatório, com aplicação em métodos analíticos utilizados em insumos farmacêuticos, medicamentos e produtos biológicos em todas as suas fases de produção;
- DOQ-CGCRE-008 - Orientação sobre validação de métodos analíticos do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental (INMETRO, 2016), de caráter orientativo, com aplicação para acreditação de laboratórios especialistas na área de laboratórios de ensaios;
- Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011), com caráter de referência normativa aplicável a controle de qualidade de medicamentos veterinários e produtos para alimentação animal.

Os parâmetros para validação dos procedimentos analíticos usualmente citados na literatura são: seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação, e robustez. No entanto, como o objetivo de confirmar que os métodos são apropriados para um determinado uso pretendido, a validação deve ser suficiente para atender as necessidades de uma determinada aplicação, e pode não conter, obrigatoriamente, todos os parâmetros.

1.1. Seletividade e efeito matriz

Este parâmetro refere-se à capacidade do método para identificar ou quantificar o analito de interesse, sem equívocos, na presença de componentes que podem interferir com sua determinação em uma amostra complexa. De modo geral, a seletividade é verificada comparando-se a resposta instrumental, no caso os picos cromatográficos, gerados na leitura de uma amostra processada e do analito de interesse. Em análises cromatográficas como realizadas neste trabalho, com emprego de métodos como a cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por arranjos de fotodiodos, a seletividade pode ser avaliada também pela análise da pureza de pico. Os espectros de UV obtidos nos pontos de início, ápice e fim do pico, quando comparados com o espectro do padrão do analito e devem ser idênticos, ou seja, indicando que o pico cromatográfico é atribuído somente ao analito de interesse (MAPA, 2011).

A avaliação do efeito matriz se enquadra dentro do parâmetro de seletividade (INMETRO, 2016). O estudo do efeito matriz é realizado com o objetivo de verificar a ocorrência de possíveis interferências na resposta instrumental (do equipamento) devido à presença de substâncias que compõem a matriz amostral, como ampliação ou redução do sinal.

A avaliação do efeito matriz pode ser realizada comparando-se os cromatogramas do analito em solução aquosa e em soluções contendo a matriz de interesse. Preparam-se dois conjuntos de amostras sendo um conjunto com a matriz e outro sem, sendo que ambos os conjuntos devem ter a concentração do analito idêntica em cada nível de concentração (INMETRO, 2016). Devem ser aplicados os testes (i) de homogeneidade das variâncias para cada nível de concentração comparando-se amostras não matrizadas com aquelas matrizadas, se as variâncias forem iguais, a matriz não tem efeito e pode ser aplicado (ii) teste para comparação das médias por nível de concentração (INMETRO, 2016). Nos testes de hipótese deve ser considerado nível de significância 5%. Para aplicação destes testes a normalidade dos dados deve ser testada.

Caso ocorram dificuldades devido ao número reduzido de repetições, alternativamente, o efeito matriz pode ser avaliado com base na comparação das inclinações das curvas analíticas do analito no solvente e na matriz (i) pela aplicação de testes estatísticos, teste F e teste *t* (Rath et al., 2015; ANVISA, 2017), ou (ii)

segundo Equação (A.1), onde S_m = Inclinação da curva obtida a partir das soluções matrizadas e S_s = Inclinação da curva obtida a partir das soluções em solvente. O efeito matriz é considerado baixo para intervalos entre $-20\% < C\% < 20\%$, médio para $-50\% < C\% < -20\%$ ou $20\% < C\% < 50\%$ e elevado para $C\% < -50\%$ ou $C\% > 50\%$ (Economou et al., 2009). Caso seja verificado o efeito matriz, então, a quantificação da amostra não poderá ser realizada utilizando apenas a curva do analito preparada em solvente. Neste caso deverá ser realizada empregando curva do analito na matriz.

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

1.2. Linearidade

O parâmetro linearidade refere-se à capacidade do método de produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra dentro de uma determinada faixa de concentração. É expressa, matematicamente, pelo coeficiente de correlação linear (r), calculado a partir dos pontos da curva analítica. Quanto mais próximo de 1,0 for o valor de r , menor é a dispersão dos pontos experimentais e menor será a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

Considerando a linearidade, define-se a faixa de trabalho linear, que corresponde à região entre a menor e a maior concentração que pode ser determinada com precisão e exatidão. Assim, primeiro seleciona-se o intervalo de trabalho com base no nível estimado de concentração do analito, e depois, determina-se a linearidade (INMETRO, 2016).

Outro parâmetro associado à curva analítica é a sensibilidade, que corresponde a variação do sinal analítico em função da variação da concentração do analito. É determinada, matematicamente, pela inclinação da curva analítica (coeficiente angular). Quanto maior a sensibilidade do método, ou seja, maior coeficiente angular (b), maior é a variação na resposta analítica para pequenas variações de concentração.

1.3. Precisão

Representa a dispersão dos resultados de ensaios independentes. A precisão pode ser avaliada em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária (inter-dia) e reprodutibilidade. É expressa, matematicamente, pela estimativa do coeficiente de variação (CV em %) também chamado de desvio padrão relativo (DPR), determinado Equação A.2, onde DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada (INMETRO, 2016).

$$CV = DPR = \left(\frac{DP}{CMD} \right) \times 100 \quad (\text{Equação A.2})$$

1.4. Exatidão

A exatidão de um método analítico representa o grau de concordância dos resultados obtidos pelo método (ex.: concentração) em relação a um valor verdadeiro. Existem três formas principais para avaliar a exatidão: (i) usar material de referência certificado, (ii) comparação com um método de referência, (iii) ensaios de recuperação na matriz. Os ensaios de recuperação na matriz são comumente utilizados para avaliar a exatidão de métodos cromatográficos. A recuperação é estimada pela análise de amostras branco fortificadas com quantidades conhecidas do analito em diferentes concentrações. As análises são realizadas de acordo com o procedimento estabelecido e as respectivas concentrações experimentais são calculadas pela curva analítica. Paschoal et al. (2008) e MAPA (2011) alertam sobre as dificuldades de interpretação dos ensaios de recuperação, e salientam que os resultados não devem ser confundidos com eficiência da extração do analito, sendo que a eficiência de extração não deve ser considerada um parâmetro de validação. Isto ocorre porque o analito presente na amostra pode ter comportamento diferente do que quando é adicionado no branco de amostra. Para efeitos de avaliar a exatidão, o percentual de recuperação depende do nível de adição no branco de amostra (fortificação) e, considerando que a curva analítica também é elaborada a partir da fortificação de brancos de amostra, então a recuperação reflete a precisão nos diferentes níveis de concentração (Paschoal et al., 2008).

1.5. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) representa a mais baixa concentração do analito que pode ser detectada, porém, não necessariamente quantificada. Já o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão.

Os limites LD e LQ podem ser estimados (entre outras formas) a partir da curva analítica por meio das Equações A.3 e A.4, onde s = desvio padrão do branco e b = coeficiente angular (inclinação) da curva analítica.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{b} \quad (\text{Equação A.3})$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{b} \quad (\text{Equação A.4})$$

Caso seja identificada ocorrência de efeito matriz, LD e LQ poderão ser estimados pelo desvio padrão do branco, empregando-se as Equações A.5 e A.6, conforme método recomendado pelo INMETRO (2016). Analisando-se sete replicatas de amostras branco (matriz sem o analito), obtém-se X = média dos valores dos brancos das amostras, s = desvio padrão dos brancos das amostras e t = abscissa da distribuição de *Student*, para $n = 7$, $t = 3,143$.

$$LD = X + t \cdot s \quad (\text{Equação A.5})$$

$$LQ = X + 10 \cdot s \quad (\text{Equação A.6})$$

1.6. Robustez

O parâmetro robustez indica a capacidade do método em resistir a variações deliberadas das condições analíticas, por exemplo, diferentes analistas, reagentes e equipamentos, temperaturas. A avaliação deste parâmetro não faz parte do escopo do trabalho proposto.

Além dos parâmetros descritos, alguns protocolos orientam a realização de estudos de estabilidade para avaliar a ocorrência de degradação e perdas por

adsorção do analito nas condições empregadas durante os ensaios (OECD, 2000; MAPA, 2011). Desta forma, foram realizados testes de estabilidade nas condições do experimento de adsorção para avaliar possíveis perdas por degradação e/ou adsorção nos tubos tipo Falcon usados.

O método proposto para quantificação de ciprofloxacina (CIPRO) neste trabalho foi testado e adaptação a partir de outros métodos previamente descritos na literatura. O objetivo desta etapa foi validar o método analítico empregado para quantificação de CIPRO por cromatografia líquida de alta eficiência, visando atender critérios de qualidade, aceitação e confiabilidade.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo das soluções

Foram preparadas as seguintes soluções:

- a) Solução de HCl (Qhemis, teor 37% P.A.) – preparada pela diluição de 8,4 mL de HCl em 1000 mL de água ultrapura, na concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usada no ajuste de pH e no preparo da solução de CIPRO;
- b) Solução de CIPRO (Sigma-Aldrich, teor $\geq 98\%$, grau HPLC) – preparada na concentração 100 mg L^{-1} pela dissolução em 5 mL de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e aferida em água ultrapura, esta solução foi preparada no dia do uso, sem armazenamento;
- c) Solução de NaOH (Vetec, teor 85% P.A.) – preparada a concentração 1 mol L^{-1} pela dissolução de 40 g de NaOH em 1000 mL de água ultrapura, posteriormente diluída para concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para ajuste de pH;

Toda vidraria utilizada foi previamente lavada com solução do detergente Extran 2 % (v/v), descontaminada em solução de HNO_3 (Qhemis, teor 65% P.A.) 10% (v/v) por quatro horas, enxaguada com água ultrapura e seca antes do uso. Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura (Millipore Direct-Q System $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C).

2.2. Seletividade e efeito matriz

A seletividade do método foi verificada pela análise dos picos cromatográficos (resposta instrumental), comparando-se o sinal proveniente das leituras de amostras após preparo em óxido de Fe e do padrão de CIPRO, analisando-se a pureza do pico e o tempo de retenção.

A avaliação do efeito matriz foi realizada comparando-se os cromatogramas do analito (CIPRO) em solução aquosa e em soluções dos óxidos de Fe (INMETRO, 2016). Foram preparados dois conjuntos de amostras sendo um conjunto com a matriz e outro sem, com concentração do analito idêntica em cada nível de concentração de interesse. Considerando que a matriz se trata das amostras de óxidos de Fe sintéticos (ferrihidrita, goethita e hematita), a solução das matrizes foi preparada em Erlenmeyer (500 mL), pesando-se 0,5g de óxido de Fe, adicionados 500 mL de água ultrapura, mantida em agitador orbital por 24h, o sobrenadante foi coletado e filtrado em papel filtro quantitativo faixa azul (QM 42). Nestas soluções (uma para cada óxido) foram preparadas as curvas nas matrizes, adicionado o analito em 5 níveis de concentração (5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 30,0 mg L⁻¹), com 3 replicatas por nível. Todas as amostras foram filtradas em filtro de seringa de PTFE (0,45 µm) hidrofóbico e acondicionadas em *vials* de 1,5 mL para injeção no cromatógrafo. Foram aplicados os testes (i) de homogeneidade das variâncias (teste F) para cada nível de concentração comparando-se amostras não matrizadas com aquelas matrizadas; (ii) normalidade dos dados (teste *Shapiro-Wilk*); (iii) teste t (*Student*) para comparação das médias por nível de concentração (INMETRO, 2016).

2.3. Linearidade

Os parâmetros linearidade, faixa de trabalho e sensibilidade foram avaliados com base nas curvas analíticas para o método cromatográfico. Foram preparadas curvas analíticas em triplicata, com 07 níveis de concentração de CIPRO, analisados em ordem aleatória. Procede-se o ajuste das curvas analíticas a um modelo de regressão linear simples e calculam-se os coeficientes do modelo, os resíduos e o coeficiente de correlação linear (*r*). Em seguida deve ser analisada a homocedasticidade dos resíduos (i.e. homogeneidade das variâncias) pelo teste de

Levene (INMETRO, 2016). A condição de homocedasticidade é prerrogativa para que a regressão linear seja realizada pelo método dos mínimos quadrados ordinários não ponderados. A linearidade é expressa pelo valor do coeficiente de correlação (r) e a sensibilidade pelo valor do coeficiente angular (b) da equação de regressão. Considera-se adequado $r \geq 0,990$ e coeficiente angular deve ser significativamente diferente de zero (ANVISA, 2017).

2.4. Precisão e exatidão

A precisão foi avaliada em nível de (i) repetibilidade, em quadruplicata no mesmo dia e (ii) intermediária (inter-dia) em três dias diferentes, sendo quadruplicata no primeiro dia e triplicata em dois dias, apenas para o nível de fortificação 10,0 mg L⁻¹ foram realizadas ao todo 25 leituras em 7 dias diferentes. Os resultados são expressos como desvio padrão relativo, (Equação A.2). Foram analisadas amostras com adição de padrão em branco de amostras para 04 níveis de concentração de CIPRO (1,0; 5,0; 10,0 e 30,0 mg L⁻¹). Estas amostras também foram usadas para estimativa da exatidão, que foi quantificada como porcentagem de recuperação (Equação A.7).

$$Rec \% = 100 \times \left(\frac{\text{valor observado}}{\text{valor esperado}} \right) \quad (\text{Equação A.7})$$

2.5. Limites de detecção e quantificação

Uma vez comprovada não ocorrência do efeito matriz, os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram estimados a partir das curvas analíticas, por meio das Equações A.3 e A.4.

2.6. Testes de estabilidade

Além dos parâmetros de validação foram realizados testes de estabilidade nas condições do experimento para avaliar possíveis perdas por degradação e/ou adsorção nos tubos tipo Falcon usados. Para este teste foi preparada uma solução de CIPRO 100 mg L⁻¹, o teste foi realizado em triplicata, adicionando-se 30 mL desta solução em tubos Falcon, mantidos em agitação (180 rpm) por 24h, após este período uma alíquota da solução foi filtrada em filtro seringa PTFE hidrofóbico (45 µm) e analisada para quantificação do fármaco. O restante da solução foi mantido no tubo Falcon ao abrigo da luz em temperatura ambiente por 7 dias, quando foi novamente retirada uma alíquota, filtrada e analisada para avaliação de perdas por sorção e/ou degradação. Os resultados são expressos em % de perda (Equação A.8).

$$Perda \% = 100 \times \left(\frac{\text{concentração inicial} - \text{concentração final}}{\text{concentração inicial}} \right) \quad (\text{Equação A.8})$$

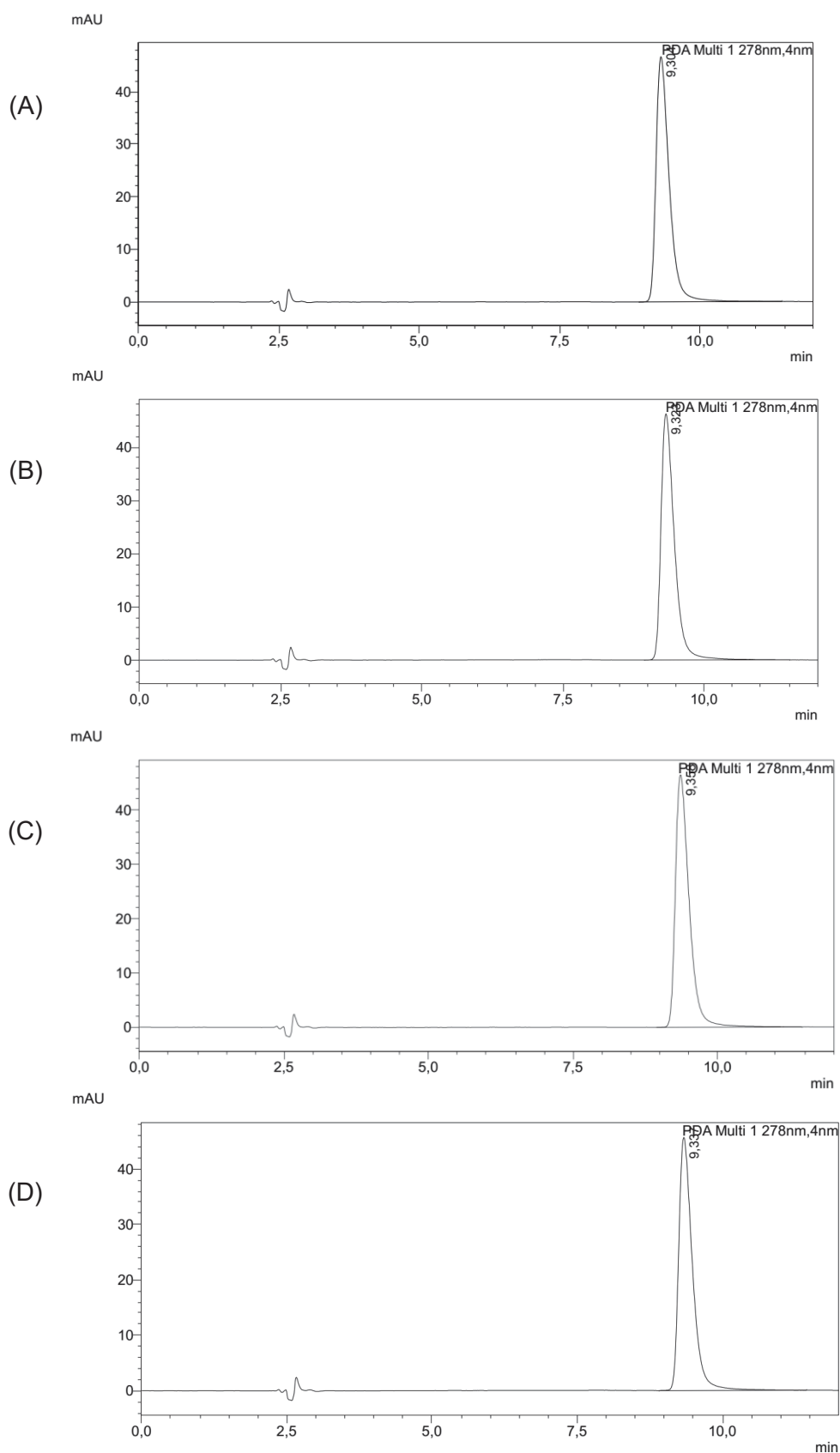
Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Jamovi, versão 2.2 (Jamovi, 2021), ao nível de significância 5% (p-valor ≤ 0,05).

3. RESULTADOS

3.1. Seletividade e efeito matriz

Considerando que a natureza das amostras neste projeto é bem definida e conhecida, consistindo de composições entre óxidos de Fe e CIPRO, a seletividade foi avaliada comparando-se o sinal do analito nas amostras e no padrão analítico, sendo a identidade do analito confirmada pela pureza do pico cromatográfico, conforme ilustrado na FIGURA A. 1. Como pode ser observado, os picos cromatográficos, espectros na região UV, para comprimento de onda 278 nm são idênticos no início, meio e fim. Além disso, a ausência de picos interferentes no tempo de retenção da CIPRO indica a não ocorre a presença de outros compostos na amostra preparada, sendo este o comportamento padrão observado em todas as análises realizadas no experimento.

FIGURA A. 1 – COMPARAÇÃO DOS CROMATOGRAMAS OBTIDOS PARA PADRÃO DE CIPROFLOXAINA 10 mg L⁻¹ EM (A) ÁGUA ULTRAPURA; (B) EM AMOSTRA PREPARADA DE FERRIHIDRITA; (C) EM AMOSTRA PREPARADA DE GOETHITA; (D) EM AMOSTRA PREPARADA DE HEMATITA.



Para avaliação do efeito matriz foram comparadas as concentrações obtidas nas leituras da curva padrão em solução aquosa com as leituras das amostras matricizadas para cada óxido, nos 5 níveis de concentração (5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 30,0 mg L⁻¹), sendo 3 replicatas independentes por nível. Em cada nível de concentração os resultados foram comparados empregando-se o teste F para homogeneidade das variâncias e teste t de *Student* para comparação das médias, além do teste de normalidade *Shapiro-Wilk*, todos com nível de confiança 95%. Os resultados da aplicação do teste F em todos os níveis de concentração para os 3 óxidos testados indicaram que as variâncias podem ser consideradas estatisticamente homogêneas (p-valor do teste F > 0,05), assim como os resultados do teste t indicaram que as médias das amostras preparadas nas soluções dos óxidos de Fe não são estatisticamente diferentes (p-valor do teste t > 0,05) das amostras padrão em solução aquosa, resultados apresentados na TABELA A. 1. Ou seja, estatisticamente não há evidências de que as médias das concentrações em cada nível seja diferente comparando-se as amostras matricizadas e não matricizadas, portanto, não há efeito matriz na quantificação de CIPRO nas amostras preparadas nas soluções dos óxidos de Fe e a quantificação pode ser realizada pela curva padrão.

TABELA A. 1 – COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS PARA CURVA PADRÃO E CURVAS COM MATRIZ.

Nível (mg L ⁻¹)	Padrão		Ferrihidrita			Goethita			Hematita		
	(mg L ⁻¹)		(mg L ⁻¹)		p-valor teste t	(mg L ⁻¹)		p-valor teste t	(mg L ⁻¹)		p-valor teste t
	Média	DP	Média	DP		Média	DP		Média	DP	
5,0	4,80	0,09	4,55	0,13	0,24	4,70	0,10	0,34	4,66	0,22	0,05
10,0	9,07	0,24	9,16	0,27	0,50	8,95	0,15	0,18	9,31	0,08	0,68
15,0	13,34	0,54	13,78	0,43	0,78	13,22	0,38	0,16	13,97	0,34	0,34
20,0	17,61	0,83	18,39	0,60	0,85	17,49	0,61	0,16	18,63	0,60	0,26
30,0	26,14	1,42	27,61	0,93	0,90	26,01	1,05	0,16	27,94	1,14	0,21

Segundo Dorival-García et al. (2013) o estudo do efeito matriz é negligenciado por grande parte dos trabalhos publicados na literatura. Estes autores, observaram que as fluoroquinolonas são mais susceptíveis a supressão do sinal do que outras classes de antibióticos, especialmente na presença de matéria orgânica dissolvida. Rath et al. (2019) avaliaram que as fluoroquinolonas são mais afetadas pelo efeito matriz devido a interação com compostos orgânicos solúveis do solo e íons de cálcio em solução, que resultou na deformação dos picos cromatográficos.

O efeito matriz foi observado em experimentos de sorção de fluoroquinolonas, norfloxacin (Peruchi, 2015), enrofloxacin e CIPRO (Vieira, 2016) em amostras de 04 solos distintos, Neossolo Quartzarênico, Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-amarelo, Argissolo Vermelho-amarelo. Este efeito foi atribuído à formação de complexo entre substâncias húmicas solúveis nos extratos de solo, cátions divalentes e as fluoroquinolonas. O efeito matriz foi eliminado adicionando EDTA no extrato final, antes da análise cromatográfica.

Com relação a ocorrência de efeito matriz quando a matriz se trata de óxidos de Fe puros, Gu & Karthikeyan (2005) indicam a possibilidade de interferência de Fe nos picos cromatográficos de CIPRO. No entanto, o efeito matriz não foi avaliado por estes autores, nem nas demais publicações cujo objetivo central foi o estudo dos mecanismos de reação entre fluoroquinolonas e óxidos de Fe.

3.2. Linearidade

Inicialmente foi definida a faixa de trabalho com base no nível estimado de concentração do analito esperado nas amostras do experimento. Considerando que a concentração de saturação foi de 100 mg L^{-1} , definiu-se a faixa de trabalho entre 0 e 30 mg L^{-1} , assumindo-se a condição de diluição das amostras (10x) para que as concentrações ficassem dentro da faixa linear de trabalho.

A linearidade da curva padrão foi avaliada pelo ajuste do modelo de regressão linear para 7 níveis de concentração (0,2; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 e $30,0 \text{ mg L}^{-1}$) em triplicatas independentes pelo método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO). Os pressupostos para emprego do MMQO são a normalidade e homogeneidade dos resíduos, que foram analisados pelos testes *Shapiro-Wilk* (p-valor $0,489 > 0,05$) e *Levene* (p-valor $0,149 > 0,05$), indicando que os pressupostos foram atendidos. A curva padrão ajustada é ilustrada na FIGURA A. 2 e na TABELA A. 2 são apresentados os parâmetros da regressão linear com os respectivos desvios padrão, o coeficiente de correlação (r) obtido foi de 0,9996 indicando bom ajuste do modelo ($r > 0,99$) e os coeficientes da regressão apresentaram significância estatística (p-valor da estatística $F < 0,001$).

FIGURA A. 2 – AJUSTE DO MODELO DE REGRESSÃO LINEAR PARA CURVA ANALÍTICA PADRÃO DE CIPROFLOXACINA.

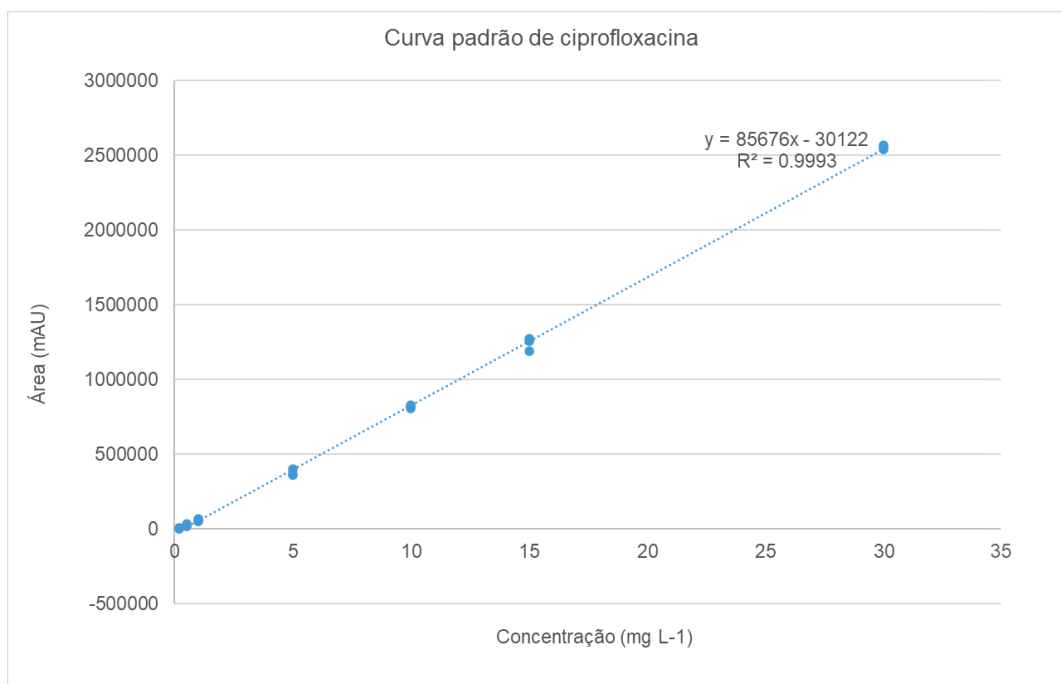


TABELA A. 2 – COEFICIENTES DA EQUAÇÃO OBTIDA NA REGRESSÃO LINEAR.

	a (inclinação)	b (intercepto)
Coeficiente	85676	-30122
Desvio padrão	504	6736

3.3. Precisão e exatidão

A precisão foi avaliada para o método na condição de repetibilidade (no mesmo dia) e intermediária (inter-dia), ou seja, com variação no tempo, mantendo-se analistas, reagentes e equipamentos. Os resultados de precisão são expressos em % coeficiente de variação (desvio padrão relativo – DPR) enquanto a exatidão é expressa em % de recuperação, apresentados na TABELA A. 3.

Os coeficientes de variação (DPR %) obtidos são inferiores ao critério de aceitação para repetibilidade, para análises realizadas no mesmo dia, recomendados pelo INMETRO (2016), sendo 7,3% para os níveis 10,0 e 30,0 mg L⁻¹ (razão do analito 10⁻⁵) e 11% para os níveis 1,0 e 5,0 mg L⁻¹ (razão do analito 10⁻⁶). Para reprodutibilidade, análises realizadas em dias diferentes, também os coeficientes de

variação (DPR %) obtidos são inferiores ao critério de aceitação, 16%, recomendados pelo INMETRO (2016).

A exatidão, expressa pelo percentual de recuperação das concentrações em relação ao valor esperado, esteve entre 97 e 103%, isto é, dentro da faixa recomendada como critério de aceitação pelo INMETRO (2016).

TABELA A. 3 – COEFICIENTES DA EQUAÇÃO OBTIDA NA REGRESSÃO LINEAR.

Nível (mg L ⁻¹)	Repetibilidade						Reprodutibilidade					
	Dias	Repetições	DPR (%)	Critério de aceitação (%) (INMETRO, 2016)	Recuperação (%)	Critério de aceitação (%) (INMETRO, 2016)	Dias	Repetições	DPR (%)	Critério de aceitação (%) (INMETRO, 2016)	Recuperação (%)	Critério de aceitação (%) (INMETRO, 2016)
1,0	1	4	7,60	11	97,25	80-110	3	10	8,62	16	102,48	80-110
5,0	1	4	3,27	11	101,19	80-110	3	10	4,41	16	97,50	80-110
10,0	1	4	2,52	7,3	99,85	80-110	7	25	1,92	16	99,07	80-110
30,0	1	4	2,93	7,3	100,05	80-110	3	10	4,94	16	97,43	80-110

3.4. Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação determinados a partir da curva analítica foram, respectivamente 0,24 mg L⁻¹ e 0,79 mg L⁻¹, estão na mesma ordem de grandeza dos limites reportados por outros autores para métodos de quantificação de CIPRO por cromatografia líquida usando detector UV-VIS e arranjo de diodos (Rath et al., 2019).

3.5. Testes de estabilidade

A estabilidade da CIPRO nas condições do experimento foi testada para avaliar possíveis perdas por degradação e/ou sorção nos tubos tipo Falcon, utilizados no experimento. Os resultados obtidos indicaram perda de 2,04 %, sendo este valor

inferior aos critérios de aceitação para repetibilidade e reprodutibilidade na faixa de concentração estudada (item 3.3), portanto, sugerindo que as perdas por degradação e/ou sorção nos tubos não foram significativas.

Resultados disponíveis na literatura para testes de estabilidade da CIPRO obtiveram diferenças na recuperação inferiores a 3% (Vieira, 2016) e 5% (Leal, 2012), indicando que não ocorre adsorção significativa em recipientes tipo Falcon (polipropileno) nem degradação no período de 6 dias (144 horas), sendo estas condições também observadas neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

O método analítico para a quantificação de ciprofloxacina pôde ser validado de forma satisfatória, mostrando-se adequado ao objetivo deste trabalho. Todos os parâmetros avaliados apresentaram valores dentro da faixa aceitável segundo os referenciais orientativos. Assim, estima-se que os resultados apresentados satisfazem critérios de qualidade, aceitação e confiabilidade suficientes e necessários para comparação entre si e com a literatura.

REFERÊNCIAS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2017). Resolução RDC N° 166: Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Publicado no *DOU* em 25/07/2017. Edição: 141. Seção: 1, página: 87. 12 p.
- Dorival-García, N.; Zafra-Gómez, A.; Cantarero, S.; Navalón, A.; Vílchez, J.L. (2013). Simultaneous determination of 13 quinolone antibiotic derivatives in wastewater samples using solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 106, p. 323-333.
- Economou, A.; Botitsi, H.; Antoniou, S.; Tsiipi, D. (2009) Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal Of Chromatography A*, v. 1216, n. 31, p. 5856-5867.
- Gu, C.; Karthikeyan, K. G. (2005). Sorption of the Antimicrobial Ciprofloxacin to Aluminum and Iron Hydrous Oxides. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 23, p.9166-9173.

- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental. (2016). *DOQ-CGCRE-008: orientação sobre validação de métodos analíticos*. Rev. 05 ed. 31 p.
- Jamovi. (2021). *The jamovi project*. Version 2.2. [Computer Software]. Retrieved from <https://www.jamovi.org>.
- Leal, R. M. P. (2012). *Ocorrência e comportamento ambiental de resíduos de antibióticos de uso veterinário*. Tese de Doutorado. Centro De Energia Nuclear Na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. (2011) Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação animal e medicamentos veterinários. Brasília: *BINAGRI*. 72 p.
- OECD – Organization For Economic Cooperation And Development. (2000). *Guideline for the Testing of Chemicals 106: Adsorption-Desorption using a Batch Equilibrium Method*. Paris. 44p.
- Paschoal, J.A.R.; Airoidi, F.P.S.; Reyes, F.G.R.; Rath, S. (2008) Validação de Métodos Cromatográficos para Determinação de Resíduos de Contaminantes em Alimentos. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1190-1198.
- Peruchi, L. M. (2015). *Antimicrobianos veterinários: estudos de sorção em solos e desenvolvimento e validação de métodos para a determinação em medicamentos e solos*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP.
- Rath, S.; Fostier, A. H.; Pereira, L. A.; Dioniso, A. C.; Ferreira, F. De O.; Doretto, K. M.; Peruchi, L. M.; Viera, A.; Oliveira Neto, O. F. de; Bosco, S. M. dal. (2019) Sorption behaviors of antimicrobial and antiparasitic veterinary drugs on subtropical soils. *Chemosphere*, v. 214, p. 111-122.
- Rath, S.; Martínez-Mejia, M. J.; Schröder, C. H. K. (2015) Considerations and practical implications of the guide for validation and analytical quality control of drugs in feed and veterinary drugs. *Química Nova*, v. 5, n. 38, p. 697-708.
- Vieira, A. P. (2016). *Sorção e dessorção dos antimicrobianos Enrofloxacin, Ciprofloxacina e Sulfaclopiridazina em solos do Estado de São Paulo*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, SP. Recuperado de <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/979496>.