

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES (17 β – ESTRADIOL E AMOXICILINA) PRESENTES EM RESERVATÓRIOS DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO HUMANO, UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E FOTÓLISE: ESTUDO DE CASO: ETA – PETRÓPOLIS – CARUARU – PE

Ingrid Saiala Cavalcante de Souza Feitosa¹; Gilson Lima da Silva²

¹Estudante do Curso de Engenharia de Produção – CAA – UFPE; E-mail: i.saiala@hotmail.com,

²Docente/pesquisador do Núcleo de Tecnologia – CAA – UFPE. E-mail: glimasilva21@yahoo.com.br.

Sumário: O 17 β -Estradiol, a Amoxicilina são micropoluentes produtos da ação antrópica cuja presença foi identificada em corpos d'água utilizados para abastecimento e consumo humano no estado de Pernambuco e que despertam atenção devido aos efeitos no ambiente e efeitos adversos que podem causar nos seres vivos. A pesquisa realizada dedicou-se à aplicação de procedimentos de degradação destes contaminantes e à avaliação da eficiência destes na sua remoção, utilizando-se da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para apresentação e comparação dos resultados obtidos. Os resultados obtidos permitem afirmar que o processo Foto-Fenton pode ser aplicado na degradação da Amoxicilina e do 17 β -estradiol em solução aquosa, porém faz-se necessário a realização de novos testes para verificar os subprodutos formados e sua respectiva toxicidade.

Palavras-chave: 17 β -Estradiol; Amoxicilina; cromatografia; micropoluentes;

INTRODUÇÃO

Aos já conhecidos possíveis contaminantes presentes em corpos d'água, recentemente acrescentou-se a classe dos micropoluentes. Presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} , estes contaminantes são originados de ações antrópicas como a descarga de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto. Entre as classes mais investigadas destes estão fármacos, desreguladores (interferentes) endócrinos e poluentes orgânicos persistentes (POP), devido, principalmente, aos seus efeitos no meio ambiente e à possibilidade de produção de efeitos adversos nos organismos expostos a concentrações realmente muito baixas (BILA e DEZOTTI, 2007). Entre os efeitos adversos que estes podem provocar aos seres vivos estão a diminuição da qualidade de esperma, a alteração da fertilidade, o aumento do número de abortos espontâneos, a alteração da razão macho/fêmea, o aumento da frequência de deficiências do aparelho reprodutor masculino, principalmente o criptorquidismo e as hipospadias, o aumento de casos de endometriose e puberdade precoce e o aumento de diversos tipos de neoplasias (HENRIQUES, 2008).

Outro aspecto preocupante referente aos micropoluentes é o fato destes não serem removidos através dos processos convencionais das Estações de Tratamento de Água e Esgoto. A literatura tem destacado como poderosa ferramenta para sua degradação o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs), dentre os quais a presente pesquisa propôs-se a aplicar a fotólise, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ (foto-fenton) e $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ (fenton) para avaliação de sua eficiência. Os micropoluentes alvo desse trabalho foram o 17 β -Estradiol, a Amoxicilina e o Nonilfenol, que são respectivamente, um hormônio natural, um fármaco de efeito antibiótico e um surfactante sintético. Todos estes foram identificados anteriormente em mananciais do estado de Pernambuco (SOUZA et al, 2012; SANTOS

JUNIOR et al, 2012). A avaliação da eficiência dos procedimentos de degradação empregados deu-se através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

MATERIAIS E MÉTODOS

A etapa inicial do trabalho diz respeito à construção da curva de calibração dos micropoluentes estudados, para o que utilizou-se solução de 8 ppm de 17 β -estradiol e Amoxicilina preparada pesando-se 1 mg de cada micropoluente em 125 ml de metanol, e realizando-se então diluições sucessivas para obter, além de 8 mg/l, as concentrações de 0,4; 1,4; 2,4; 3,4; 4,4; 5,4; 6,4; 8 ppm, sendo estes os pontos de concentração para determinação da curva, seguindo metodologia adotada por Yilmaz e Kadioglu (2013). A curva de calibração foi determinada em HPLC marca Prominence LC - 20AD com detector PDA Fase móvel - metanol - modo isocrático, fluxo - 0,3 mL/mim, Coluna C18, 100 X 200 mm, 3 micrometros Phenomenex Gemini 110^a Tempo de Análise - 6 min, Scan 200 - 500 nm. A etapa seguinte consistiu na realização dos ensaios de degradação dos micropoluentes, utilizando solução 8 ppm de Amoxicilina e 17 β -Estradiol. O POA empregado, cuja eficiência foi posteriormente comparada, foi o processo Foto-Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺). Os ensaios foram realizados em bancada com auxílio de reator, sendo utilizada luz ultravioleta branca. O delineamento estatístico, que pode ser visto na Tabela 1, teve a finalidade de encontrar condições eficientes e econômicas para a degradação.

Tabela 1 - Planejamento detalhado dos procedimentos

Ensaios	Ferro(mg)	Peroxido (μ l)	Tempo (h)
1	2	20	90
2	1	20	90
3	2	10	90
4	1	10	90
5	2	20	30
6	1	20	30
7	2	10	30
8	1	10	30

As amostras, alíquotas de 50 ml, conforme detalhado acima, foram deixadas em exposição no reator nos intervalos de tempo de 30 e 90 minutos, num reator de bancada composto de três lâmpadas fluorescentes com potência 20 W. Terminado seu tempo de exposição no reator, cada amostra foi transferida para funil de separação, onde foram acrescentados 8 ml de diclorometano para separação das fases (processo repetido três vezes). A fase inferior foi coletada em balão volumétrico de fundo redondo, este foi acoplado em rotoevaporador, permanecendo em banho-maria na temperatura de aproximadamente 50° C, sendo a rotoevaporação encerrada quando restaram aproximadamente 0,5 ml do produto. Este volume final foi coletado e então transferido para balão volumétrico de 10 ml, que teve seu volume completado com metanol até a marca. Logo após a transferência para o balão de 10 ml, acrescentou-se 68 mg de Sulfito de sódio, para inibir a continuidade da reação do peróxido. Finalmente, a solução foi transferida para um vial e levada para análise cromatográfica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



A amoxicilina e 17 β -estradiol foram tratados com o processo foto-Fenton com luz artificial com a utilização do reator apresentado na Figura 1, conforme planejamento apresentado na Tabela 3. As curvas analíticas obtidas e utilizadas para quantificar as degradações da amoxicilina e do 17 β -estradiol estão apresentadas nas Figuras 2 e 3.

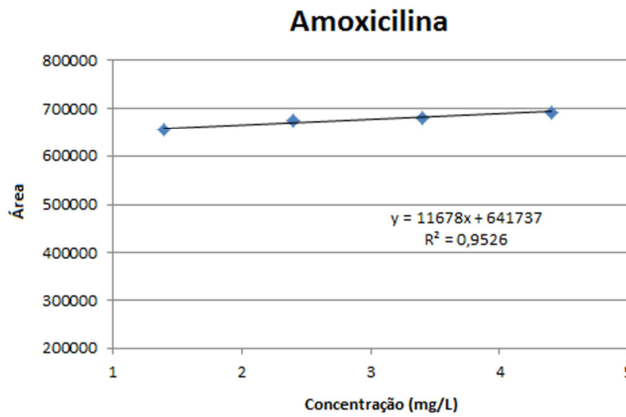


Figura 1 - Curva Analítica Amoxicilina

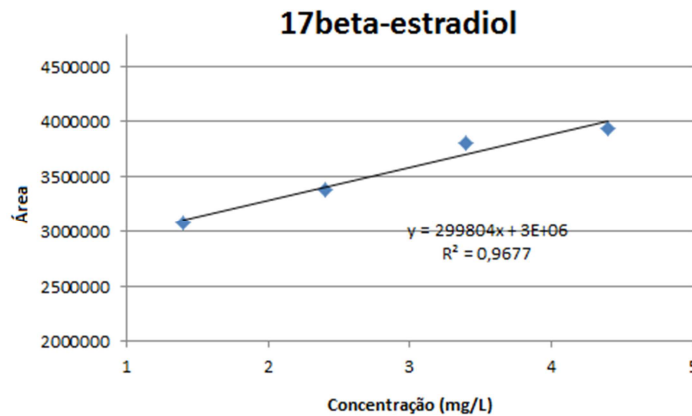


Figura 1 - Curva Analítica 17beta-estradiol

As curvas analíticas determinadas com base nos dados obtidos por um cromatógrafo líquido de alta eficiência marca marca Prominence LC - 20AD com detector PDA, observa-se na Figura 4 nos cromatogramas obtidos dois picos, o primeiro, com tempo de retenção de 0,99 minutos, representa a Amoxicilina e, o segundo, com tempo de retenção de 1,22 minutos representa o 17 β -estradiol.

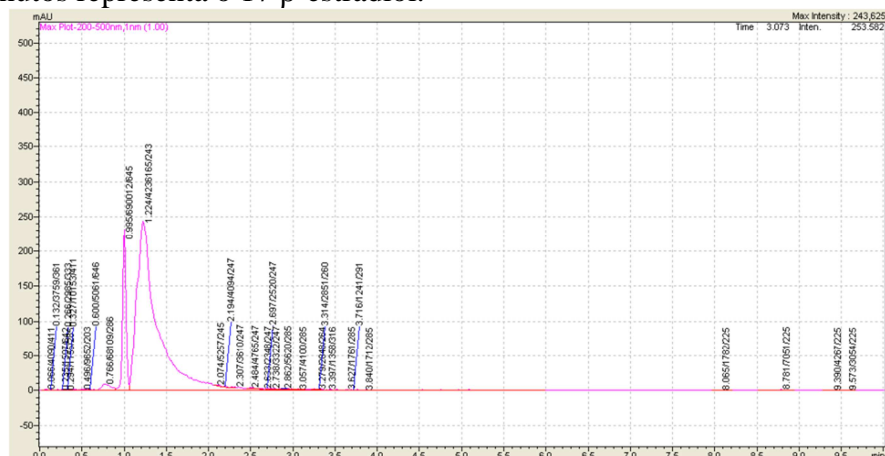


Figura 2 - Cromatograma da mistura da Amoxicilina e 17 β -estradiol para curva analítica correspondente a concentração de 0,4 ppm de cada composto

A melhor condição experimental obtida no planejamento para Amoxicilina e 17 β -estradiol está apresentada na Tabela 4, bem como o resultado da degradação.

Compostos	Volume de Peróxido (μL)	Massa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (mg)	Tempo (min.)	Degradação(%)
Amoxicilina	20	1	90	> 90
17 β -estradiol	20	1	90	> 90

Tabela 4. Melhor condição experimental e resultado da degradação para amoxicilina e 17 β -estradiol.

Na Figura 5 está apresentado o cromatograma obtido para degradação da mistura de 17 β -estradiol e Amoxicilina. Ao comparar com o cromatograma apresentado na Figura 4, pode-se observar a formação de novos picos, os quais representam subprodutos de degradação, o que nos remete a relevância de tais subprodutos serem identificados em estudos futuros.

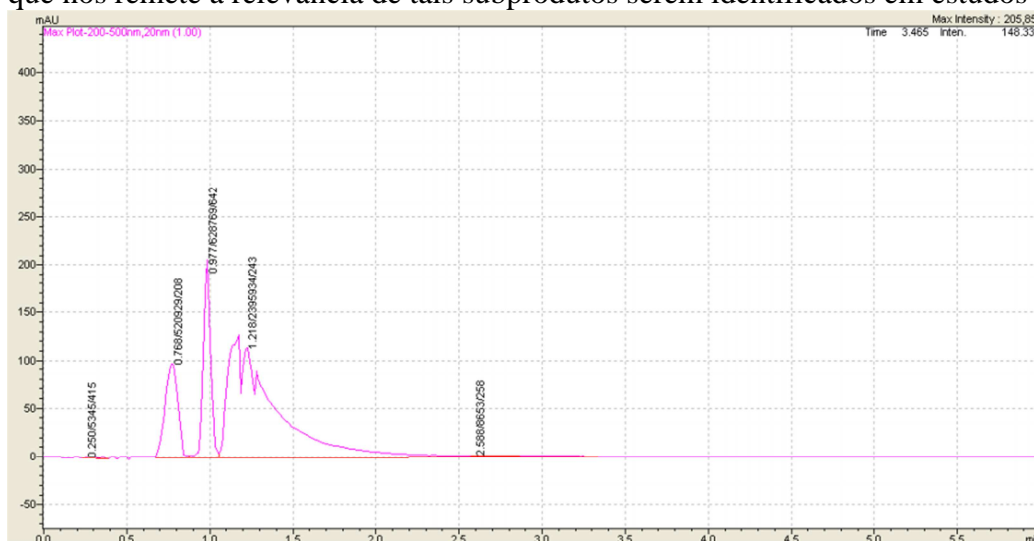


Figura 3 - Cromatograma degradação da mistura de 17beta-estradiol e Amoxicilina

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem afirmar que o processo Foto-Fenton pode ser aplicado na degradação da Amoxicilina e do 17 β -estradiol em solução aquosa, porém apresenta-se a necessidade da realização de novos testes para verificar os subprodutos formados e sua respectiva toxicidade.

AGRADECIMENTOS

O sincero reconhecimento a Propesq/UFPE e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo apoio financeiro, aos Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ-DEQ), Laboratório de Química (LQ-CAA), Central Analítica do DQF, todos da UFPE, pelo apoio técnico e ao Grupo de Pesquisa de Gestão Ambiental Avançada (GAMA).

REFERÊNCIAS

- Bila, D. M.; Dezotti, M. 2007. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quím. Nova* vol.30 no.3 São Paulo.
- Henriques, M.L.G.D. 2008. Hormonas naturais e de síntese, bisfenol A, octilfenol e nonilfenol em águas para consumo humano: otimização do método de análise por SPE-LC-ESI-MS/MS. Dissertação de mestrado. Universidade de Lisboa, Portugal.

Santos Junior, H. L.; Silva, G. L.; Silva, V. L. 2012. Análise qualitativa da presença de contaminantes emergentes em reservatórios de água para abastecimento humano: estudo de caso: açude de Guilherme de Azevedo/Caruaru-PE. In: XIX Simpósio de Engenharia de Produção - SIMPEP, Bauru - SP.