

AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES SÓLIDOS PARA DETERMINAÇÃO DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS EM ESGOTOS SANITÁRIOS

Carla Bastos Vidal^{1}; Alexandra Feitosa¹; Germana Paiva¹; Giselle Santiago Cabral Raulino¹; Suzana Ferrarini²; Ariela Cardoso²; Marçal José Rodrigues Pires²; André Bezerra dos Santos¹; Ronaldo Ferreira do Nascimento³.*

Resumo

Nos últimos anos, muitos métodos para a análise dos desreguladores endócrinos (DE) em amostras de águas foram publicados, porém ainda há dificuldade na detecção destes compostos nas matrizes ambientais justamente por serem encontrados na faixa de μg e ng , necessitando assim de métodos analíticos sensíveis e com baixo limite de detecção. Apesar da alta sensibilidade do HPLC, esta técnica tem algumas limitações e necessita de técnicas de pré-concentração dos anélitos antes de injeção no equipamento. A eficiência dos cartuchos de SPE depende de alguns parâmetros como o volume de quebra. Neste trabalho avaliou-se três diferentes adsorventes na pré-concentração de DE de três categorias diferentes: produtos farmacêuticos (sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco), hormônios (estrone, 17β -estradiolacetate e 17β -estradiol) e materiais plásticos (bisfenol A) em solução aquosa multicomponente. Os adsorventes foram: uma sílica modificada (octadecilsilano) - DSC-18 (Supelco) e dois polímeros, um divinilbenzeno-N-vinilpirolidona - Oasis HLB[®] (Waters) e um estireno-divinilbenzeno modificado com butirolactona - Strata-X[™] (Phenomenex). Os parâmetros selecionados para avaliar o melhor adsorvente foram volume de quebra, recuperação e a capacidade de adsorção. Os resultados mostraram que os cartuchos Oasis e Strata apresentaram boa separação e capacidade seletiva, sugerindo que eles podem ser úteis para a técnica de pré-concentração.

Palavras-chave: SPE; volume de quebra; desreguladores endócrinos.

EVALUATION OF SOLID ADSORBENTS FOR DETERMINATION OF ENDOCRINE DISRUPTERS IN SEWAGE

Abstract

In recent years, many methods for analyzing endocrine disrupters (ED) in water samples were published, but it is still difficult to detect these compounds in the environmental matrices precisely, because they are found. Despite the high sensitivity of HPLC, this technique has some limitations and requires technical preconcentration of analytes before injection equipment. The efficiency of the SPE cartridges depends on several parameters such as breakthrough volume, which determines the maximum volume of water sample can be pre-concentration the cartridge. In this study three different adsorbents preconcentration of ED three different categories: pharmaceuticals (sulfamethoxazole, trimethoprim and diclofenac), hormones (estrone, 17β -estradiolacetate and 17β -estradiol) and plastics (bisphenol A) in solution aqueous multicomponent. The adsorbents were: one modified silica (octadecylsilane) - DSC-18 (Supelco), and the two polymers, one divinylbenzene-N-vinylpyrrolidone - Oasis[®] HLB (Waters), and a styrene-divinylbenzene modified with butyrolactone - Strata-X[™] (Phenomenex). The parameters selected for evaluating the best adsorbent were recovery and adsorption capacity. The results showed that the Oasis and Strata cartridges showed good separation and selective ability, suggesting that they may be useful technique for preconcentration

¹Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

²Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

³Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

Keywords: SPE, breakthrough volume; endocrine disrupters.

1. INTRODUÇÃO

As substâncias denominadas desreguladores endócrinos (DE) são uma categoria recente de poluentes ambientais que interferem nas funções do sistema endócrino. Essas substâncias são encontradas no meio ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} e são suspeitas de causarem efeitos adversos à saúde humana e animal. Os DE abrangem uma grande faixa de classe de substâncias com estruturas distintas, incluindo hormônios sintéticos e naturais, substâncias naturais e uma grande quantidade de substâncias sintéticas (Bila e Dezotti, 2007).

As substâncias classificadas como DE, incluindo substâncias naturais e sintéticas, usadas ou produzidas para uma infinidade de finalidades podem ser agrupadas em duas classes: 1. substâncias sintéticas - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscicidas; utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, PCB, alquilfenóis e seus subprodutos, HAP, ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos, como os estrogênios sintéticos DES e 17α -etinilestradiol e, 2. substâncias naturais - fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol e estrogênios naturais 17β - estradiol, estrona e estriol (Bila & Dezotti, 2007)

O monitoramento da presença de DE no meio ambiente tem sido realizado em uma grande variedade de estudos em todo mundo. No ambiente aquático, essas substâncias são encontradas nas águas superficiais e de subsolo, sedimentos marinhos, solo, efluentes e lodo biológico das ETEs e água potável. São continuamente introduzidos no meio ambiente em concentrações detectáveis e podem afetar a qualidade da água, a saúde dos ecossistemas e, potencialmente, impactar o suprimento de água potável.

A determinação analíticas destes compostos em efluentes de ETE, em águas de rios, de solos e água potável requer ainda o desenvolvimento de métodos mais sensíveis para a detecção de concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L (Bila e Dezotti, 2007). A utilização do HPLC é interessante para determinação dos DEs em efluentes sanitários e em água superficial. Porém, apesar da alta sensibilidade do HPLC, esta técnica tem algumas limitações e necessita de técnicas de pré-concentração dos analitos antes de injeção no equipamento.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de três adsorventes sólidos comerciais (DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X), utilizados na pré-concentração de desreguladores endócrinos (DE) (Sulfametoxazol, Trimetoprima e 17β -Estradiol Acetato). Busca-se assim um desenvolvimento analítico para avaliação da capacidade de diferentes sistemas de tratamento de efluentes em remover DE.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Uma solução estoque de 1000 mg. L^{-1} dos compostos foi preparada em metanol (grau HPLC, VETEC) a partir dos padrões adquiridos da Sigma-Aldrich. Em seguida, foram preparadas soluções de trabalho em diluições com água deionizada com concentração de 5 mg. L^{-1} para teste de adsorção. As concentrações dos compostos foram analisadas por cromatógrafo líquido Shimadzu (20A prominence) com detector por arranjo de diodo (SPD-M20A) (230nm), duas bombas (LC-20AT), forno (CTO-20A), degaseificador (DGU-20A3), coluna Hichrom5 C18, 25 cm x 4,6mm, com eluição por gradiente (Acetonitrila/HCl 0,1%): aumento de 10 até 100% de acetonitrila em 10 minutos, retornando a 10% em 4 minutos. O fluxo inicial foi de $1,4 \text{ mL.min}^{-1}$ e após 5 minutos de

¹Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

²Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

³Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

corrida o fluxo foi aumentado para 2,0 mL.min⁻¹. A temperatura do forno foi mantida em 35°C. Volume de injeção de 20 µL.

Foram testados três adsorventes comerciais: uma sílica modificada (octadecilsilano)- DSC-18 (Supelco), dois polímeros, um divinilbenzeno-N-vinilpirolidona - Oasis® HLB (Waters) e um estireno-divinilbenzeno modificado com butirolactona - Strata™-X (Phenomenex).

Três colunas de polietileno (6,6 cm x 1,3 cm d.i) foram preenchidas com massas conhecidas dos adsorventes comerciais testados correspondentes a 0,7 cm de leito, o qual foi percolado com 1 L de solução multicomponente com fluxo de 1,0 mL/min em processador manual *Vacuum Manifold* (modelo Speed Mate 12; damarca Apllied Separations) o qual era conectado a uma bomba a vácuo (modelo VP-24; marca MFS), o fluxo foi mantido com o auxílio de equipamentos de uso hospitalar (marca: Embramed).

As curvas de ruptura do modelo de pré-concentração foram obtidas plotando C/C₀ versus o volume. Alíquotas de 10 mL foram coletadas do final da coluna e, em seguida, analisadas as concentrações dos desreguladores endócrinos.

Uma curva de ruptura ideal é mostrada na Figura 1, onde C₀ é a concentração inicial afluyente à coluna de adsorção. O ponto de ruptura (breakpoint) (C_b,V_b) acontece quando a concentração de saída é igual a 5% de C₀, sendo assim V_b é o volume de ruptura ou volume de quebra, após o qual o adsorvente já começa a perder eficiência de adsorção. A coluna atingiu completa saturação, quando a concentração C_x aproxima de C₀ (Bielicka-Daszkiwicz e Voelkel, 2009; Sousa et al., 2010).

A máxima capacidade de adsorção dos compostos na coluna é dada pela Equação 1 (Moura et al., 2011; Sousa et al., 2010):

$$Q = \frac{c_0 \times V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (\text{Eq.1})$$

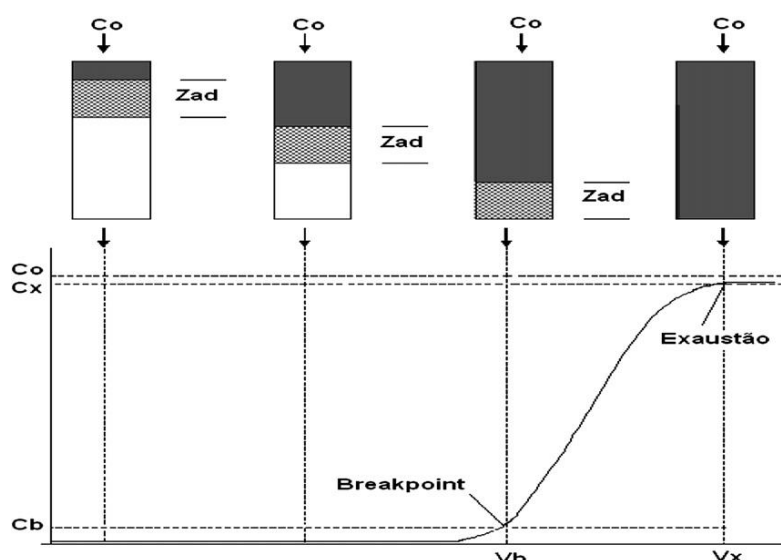


Figura 1 – Curva de ruptura ideal (FONTE: Sousa et al., 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físicas de caracterização das partículas dos adsorventes estão descritas na Tabela 1.

¹Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

²Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

³Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

Tabela 1 – Propriedades físicas de caracterização das partículas dos cartuchos DSC-18, Oasis HLB e Strata-X

Parâmetro	Unidade	DSC-18	Oasis® HLB	Strata™-X
Área de superfície	(m ² /g)	463	823	818
Diâmetro do poro	(Å)	73	82	88
Volume do poro	(mL/g)	0,85	1,34	1,26
Diâmetro da partícula	(µm)	53	30,3	28

As curvas de ruptura do fármaco sulfametoxazol nos diferentes adsorventes testados são mostradas na Figura 2. Os resultados indicam que os volumes de ruptura são 100, 170, 170 mL para os adsorventes DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X, respectivamente, e que os volumes de saturação são 260, 410, 410 para os adsorventes DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X, respectivamente. Assim, observa-se um bom comportamento dos adsorventes Oasis® HLB e Strata™-X..

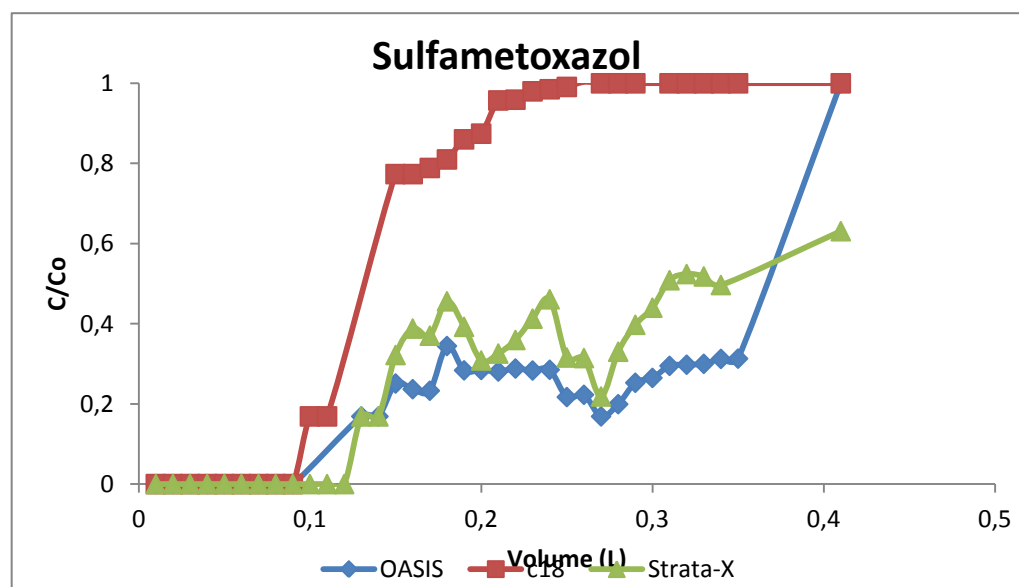


Figura 2 – Curvas de rupturas do fármaco sulfametoxazol nos três adsorventes

Já para o fármaco trimetoprima foi possível observar maiores valores de V_b e V_x para todos os adsorventes estudados. Foram obtidos volumes de ruptura de 160, 260, 180 mL para os adsorventes DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X, respectivamente, e os volumes de saturação foram 700, 700, 710 para os adsorventes DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X, respectivamente. Assim, observa-se um bom comportamento do adsorvente Oasis® HLB

As curvas de ruptura do hormônio 17β-Estradiol Acetato apresentaram comportamento similar ao do fármaco trimetoprima, com volumes de ruptura de 150, 160, 170 mL para os adsorventes DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X, respectivamente, e os volumes de saturação foram 710, 690, 260, para os adsorventes DSC-18, Oasis® HLB e Strata™-X, respectivamente. Assim, observa-se um bom comportamento dos adsorventes Oasis® HLB e Strata™-X

¹Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

²Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

³Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

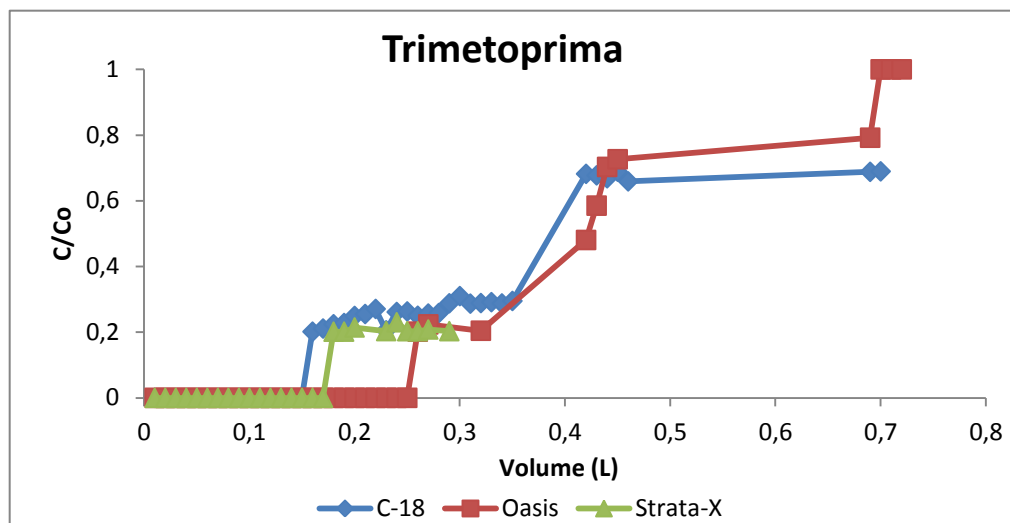


Figura 3 – Curvas de rupturas do fármaco trimetoprima nos três adsorventes

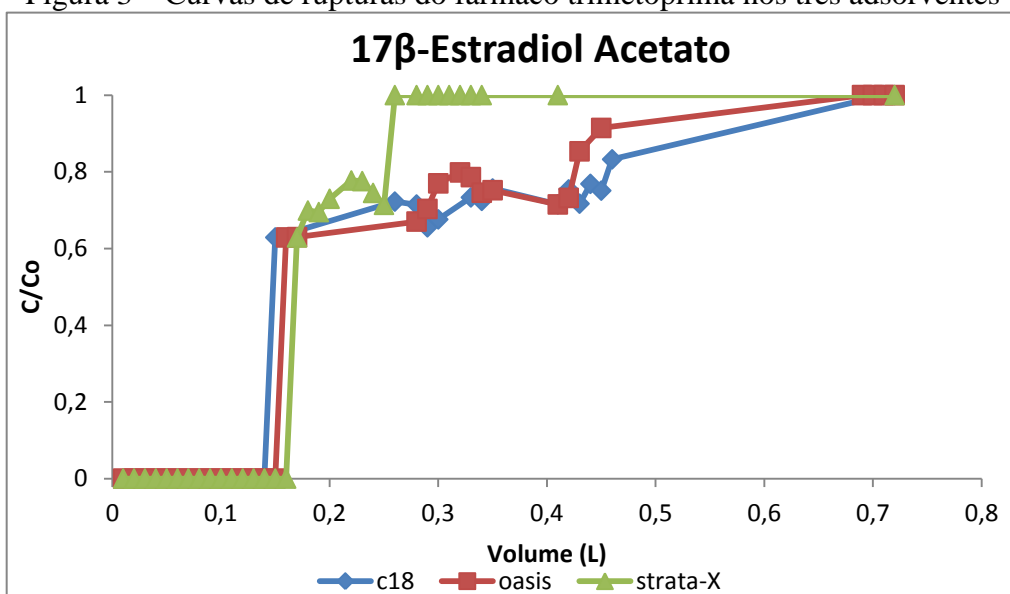


Figura 4 – Curvas de rupturas do hormônio 17β-Estradiol Acetato nos três adsorventes

A Tabela 2 apresenta os resultados de capacidade de adsorção para os diferentes adsorventes. Foi possível notar que o Oasis® HLB foi o adsorvente mais eficiente em termos de capacidade de adsorção para todos os compostos, com exceção do 17β-Estradiol Acetato, que revelou ter uma capacidade de adsorção um pouco melhor quando adsorvido no Strata™-X. Isto pode ser explicado devido à área superficial do Oasis® HLB ser superior a dos outros adsorventes. Este parâmetro está diretamente relacionado à capacidade de adsorção, pois quanto maior a área superficial de um adsorvente, maior será o número de sítios ativos disponíveis para interação do adsorvente com o adsorvato.

Tabela 2 – Capacidades de adsorção dos compostos em diferentes adsorvente em sistema de leito fixo. Condições: C_0 5 mg. L^{-1} de cada composto em solução multicomponente, fluxo $1 mL \cdot min^{-1}$.

Compostos	Q (mg. g^{-1})		
	DSC-18	Oasis® HLB	Strata™-X

¹Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

²Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

³Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará

Sulfametoxazol	1,7	9,1	3,2
Trimetoprima	7,3	21,8	13,68
17 β -Estradiol Acetato	1,2	2,5	2,7

Os resultados dos volumes de ruptura mostraram também que o adsorvente Oasis® HLB foi superior aos outros, possibilitando o tratamento de maior volume de amostra, sendo o mais eficiente dos três adsorventes quando aplicado em pré-concentração de amostras contendo esses desreguladores endócrinos.

Atualmente estão sendo realizados estudos de recuperação dessas amostras depois de saturadas nos adsorventes.

4. CONCLUSÕES

Dentre os três materiais testados, os dois adsorventes poliméricos Oasis® HLB e Strata™-X foram superiores em termos de capacidade de adsorção em relação à sílica modificada (DSC-18). Além disso, foi possível com o cartucho Oasis® HLB a obtenção de maiores volumes de ruptura e saturação para os três desreguladores endócrinos, possibilitando assim tratamento de maior volume de amostra.

5. REFERÊNCIAS

BIELICKA-DASZKIEWICZ, K., VOELKEL, A. (2009). Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents. *Talanta*, 80, pp.614–621.

MOURA, C. P., VIDAL, C.B., BARROS, A.L, COSTA, L.S., VASCONCELLOS, L.C.G. DIAS, F.S., NASCIMENTO, R. F. (2011). Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science* 363, pp.626–634.

SOUSA, F.W., OLIVEIRA, A.G., RIBEIRO, J.P., ROSA, M.F., KEUKELEIRE, D. NASCIMENTO, R.F. (2010). Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, 91 pp.1634-1640.

¹Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará. *carlab.vidal@gmail.com

²Departamento de Química Aplicada - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

³Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará
