

Introdução

Os disruptores endócrinos são substâncias que podem atuar como agonistas ou antagonistas de hormônios no sistema endócrino, interferindo no funcionamento do organismo de seres vivos. Entre os hormônios com esta característica, os que se destacam pertencem a classe dos estrógenos e dos progestágenos. Estas substâncias após serem metabolizadas pelo organismo são excretadas, entrando no sistema de esgotos comum e posteriormente podendo surgir no meio ambiente. Por isso, é importante o conhecimento do processo de degradação dessas substâncias, quando ocorrer, através de processos oxidativos avançados (POAs), como a fotólise.

Devido a baixa concentração em que estes compostos são encontrados no meio ambiente, há necessidade de pré-concentração destes compostos através da técnica de extração em fase sólida (SPE), para que os mesmos possam ser detectados por técnicas analíticas específicas como a Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (GC/MS).

Os objetivos deste trabalho foram implementar uma metodologia analítica de pré-concentração de hormônios já desenvolvida e validada, para determinar e quantificar os estrógenos naturais: estrona (E1), β -estradiol (E2), estriol (E3) e o estrógeno sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), em amostras aquosas ambientais e estudar a degradação dos hormônios 17 α -etinilestradiol, gestodeno (GES) e drospirenona (DRO).

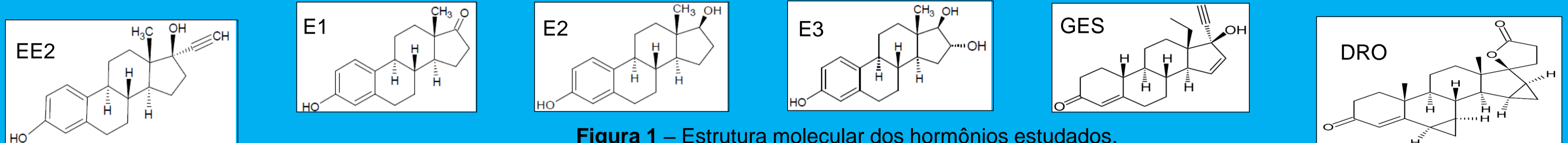


Figura 1 – Estrutura molecular dos hormônios estudados.

Metodologia

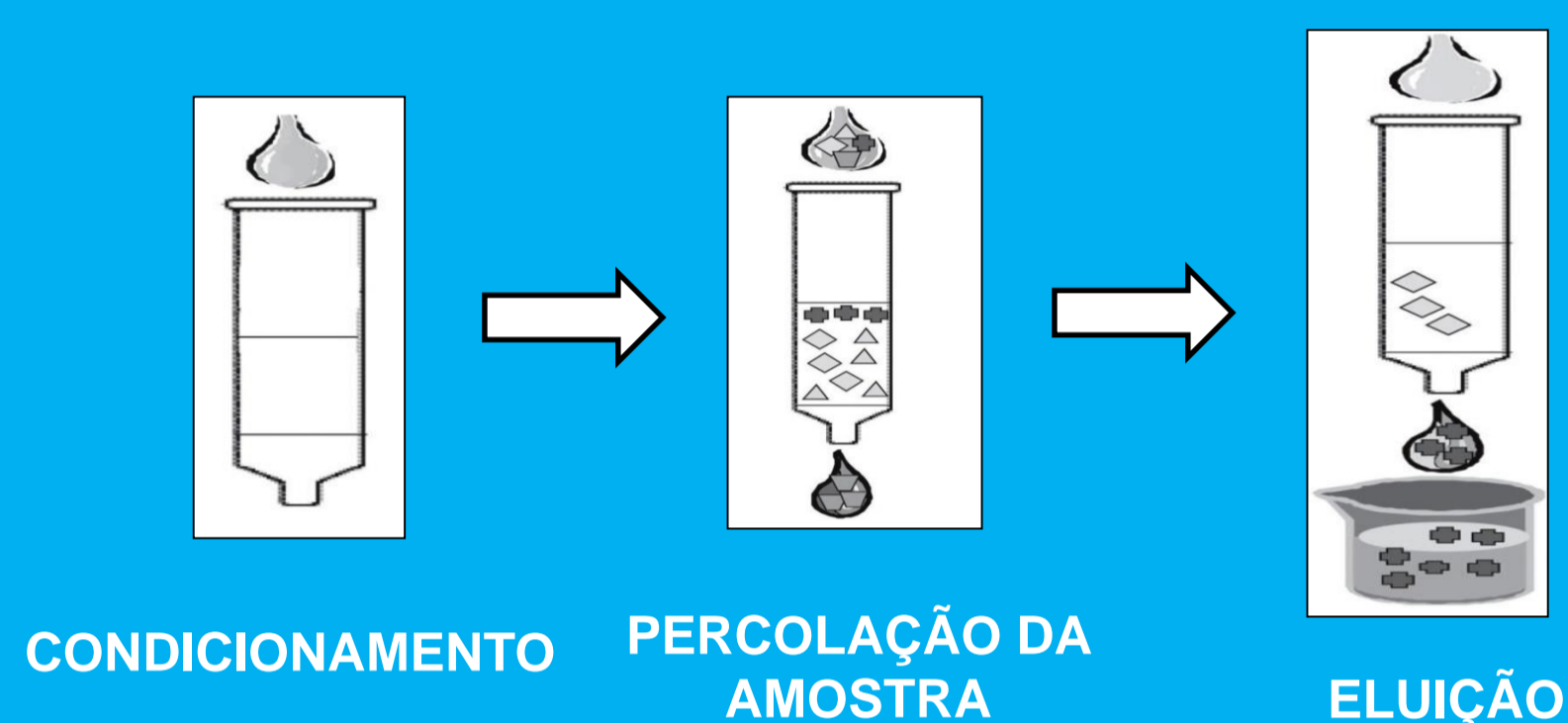


Figura 2 – Etapas realizadas para Extração em Fase Sólida (SPE).

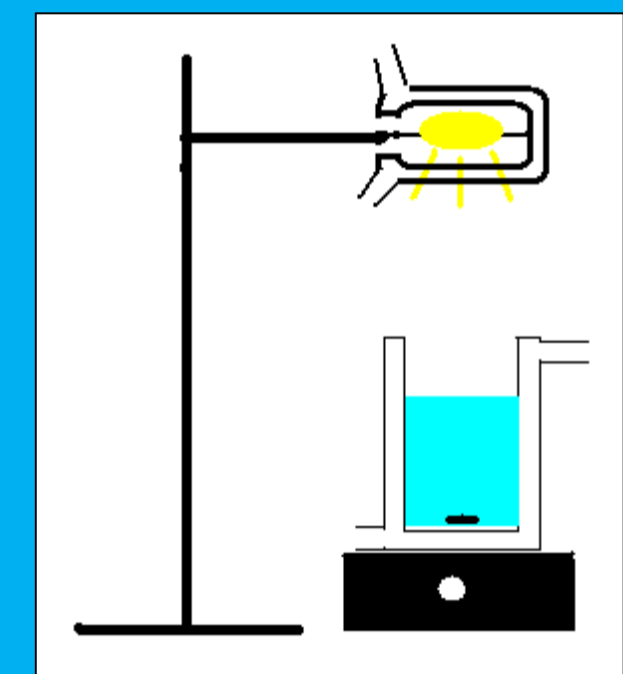
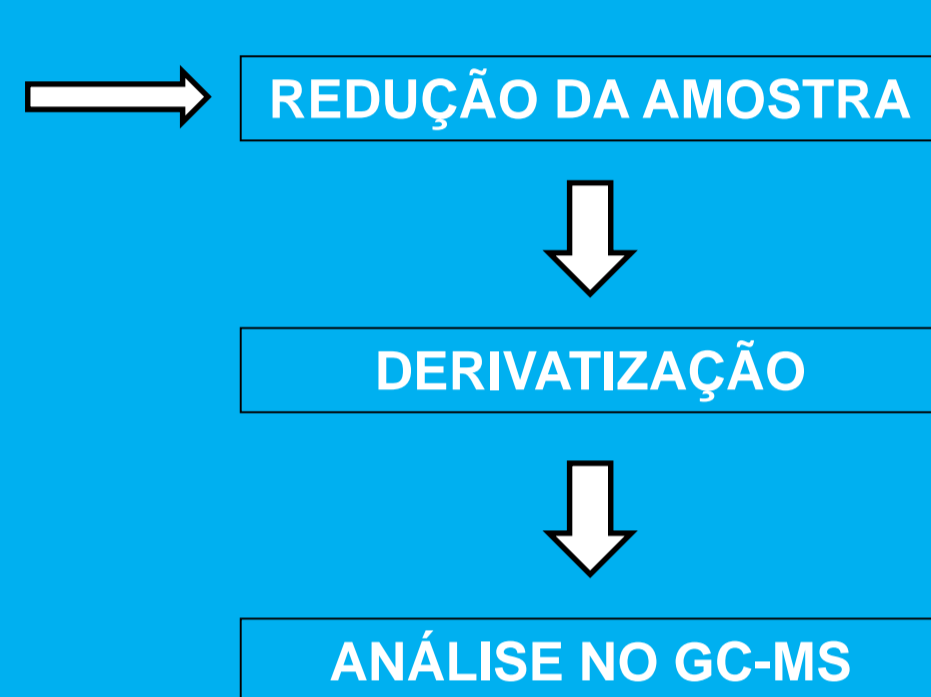


Figura 3 – Experimento de fotólise.

Resultados

A implementação da metodologia para a pré-concentração de amostras ambientais envolveu a SPE, onde foram avaliadas quatro condições distintas de extração, utilizando soluções aquosas mistas dos hormônios E₁, E₂, E₃ e EE₂ na concentração de 2 ng mL⁻¹. A condição que foi escolhida para ser utilizada na análise das amostras ambientais é mostrada na Tabela 1.

Condicionamento	Percolação	Secagem	Eluição
5 mL Acetato de etila 5 mL Metanol 2 X 5 mL água pH 3	2 ng/mL de cada hormônio em água purificada	15 minutos sob vácuo	2 X 2,5 mL Acetato de etila

O preparo das amostras ambientais iniciou-se com a filtração utilizando um sistema de filtração a vácuo. Depois, o pH das amostras foi ajustado para pH3 e, após foram separadas 3 alíquotas de 250 mL de cada amostra para a realização do processo de SPE. Os resultados obtidos com essas amostras são mostrados na Tabela 2.

Hormônios	Agosto, concentração (ng/L) \pm DP				
	Afluente da ETE	Efluente da ETE	Rio dos Sinos	Rio Gravataí	Dilúvio
Estrona	n.d	275,6 \pm 59,3	8,8 \pm 1,8	n.d	125,1 \pm 14,7
β -estradiol	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
EE2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Estriol	1640,1 \pm 38,1	n.d	n.d	n.d	716,8 \pm 18,3
Setembro, concentração (ng/L) \pm DP					
Estrona	25,1 \pm 2,1	n.d	22,4 \pm 8,5	n.d	541,4 \pm 120,5
β -estradiol	n.d	n.d	n.d	n.d	46,2 \pm 12,7
EE2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Estriol	582,4 \pm 66,1	37,5 \pm 2,1	54,1 \pm 17,2	n.d	66,2 \pm 19,2
Outubro, concentração (ng/L) \pm DP					
Estrona	30,3 \pm 2,8	116,2 \pm 22,1	6,2 \pm 1,9	n.d	106,0 \pm 6,0
β -estradiol	n.d	n.d	n.d	n.d	29,0 \pm 1,0
EE2	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
Estriol	391,7 \pm 15,7	n.d	n.d	n.d	76,6 \pm 6,7

Os experimentos de fotólise foram realizados em um reator de vidro com dupla camisa e lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. A concentração das soluções de EE2, gestodeno e drospirenona foi de 3 mg L⁻¹ em água purificada. Nessas reações utilizou-se bateladas de 210 mL de solução para cada analito. As amostras foram analisadas através da técnica de cromatografia a líquido de ultra alta performance com detecção de ultravioleta (UHPLC/UV). Os resultados obtidos nesses experimentos podem ser observados na Tabela 3.

Fotodegradação	ln (A/A0) = -kt	t _{1/2} = ln2/k	R ²
Gestodeno	0,0525	13,20	0,994
Drospirenona	0,0241	28,76	0,635
Etinilestradiol	0,0271	25,78	0,995

Conclusões

Os valores obtidos com os experimentos realizados através da técnica de SPE, servem de alerta para as regiões onde foram detectados hormônios, pois esses compostos em concentrações elevadas podem ser prejudiciais aos seres vivos que habitam esses locais.

Os dados obtidos nos experimentos de fotólise em meio aquoso, demonstraram que a fotodegradação é responsável por uma percentagem considerável da degradação dos hormônios estudados, indicando que a ação da luz solar já seria significativa para a remoção destes compostos no meio ambiente.

Referências

- DALLEGRAVE, Alexsandro, Determinação de hormônios estrógenos e progestágenos em amostras ambientais por GC-MS (Dissertação do mestrado), Porto Alegre, 2012.
- FRONTISTIS, Z. et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 240, p. 33-41, 2012.
- NASH, J. P. et al. *Environmental Health Perspectives*, v. 112, n. 17, p. 1725-1733, Dec 2004.

Agradecimentos

