

Otimização de metodologia para extração de fármacos, produtos de higiene pessoal e hormônios em sedimento utilizando ultrassom.

Diana Nara Ribeiro de Sousa (PG)*, Guilherme Martins Grosseli (PG), Antonio Aparecido Mozeto (PQ), Renato Lajarim Carneiro (PQ), Pedro Sergio Fadini (PQ).

*dnrsousa@yahoo.com.br

Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – Núcleo de Diagnósticos e Intervenções Ambientais (LBGqA-NEDIA), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luís, km 235, SP-310, São Carlos, SP.

Palavras Chave: Fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, sedimento, extração, ultrassom.

Introdução

A determinação de contaminantes emergentes em sedimentos e coluna de água, tem se tornado uma etapa indispensável do ponto de vista da partição desses contaminantes nos ecossistemas aquáticos. Para sedimentos, a extração por ultrassom vem se mostrando bastante promissora devido ao seu baixo custo, fácil processamento e disponibilidade¹. Neste trabalho, diferentes alternativas aplicando a técnica de ultrassom foram avaliadas para extração de contaminantes emergentes em amostras de sedimento de rio.

Resultados e Discussão

Inicialmente, diferentes solventes foram avaliados na etapa de ultrassom (US). As metodologias utilizadas foram: (1) MeOH ; MeOH:H₂O(1:1); Acetona (2) MeOH; MeOH:H₂O(1:1); AcEt:H₂O(1:1) Acetona:AcEt(1:1) (3) MeOH; MeOH:H₂O(1:1); Acetona; AcEt. Para isso 2,00 g de amostra composta de sedimento de um rio classe 2 e 4 (CONAMA 357/2005) foram submetidas a sucessivas etapas de extração de 30 min. Após centrifugação, os sobrenadantes foram homogêneos, secos e diluídos em 250 mL de água Milli-Q para a etapa de clean-up, onde foi utilizada extração em fase sólida (SPE). Para todos solventes testados os compostos apresentaram recuperações acima de 60%, à exceção do atenolol e propanolol.

A metodologia (1) foi escolhida para os testes seguintes, devido a menores etapas de extração, menor consumo de solventes e menor manipulação da amostra. Após otimização do tempo de ultrassom em 10 min, o efeito do pH na etapa de US foi avaliado adicionando uma etapa de MeOH:H₂O(1:2) com diferentes valores de pH: 2, 4, 9 e 12 (ácido fórmico e NH₄OH) (Figura 1). Na etapa de SPE o pH foi mantido em 9 (M2-M5), com exceção da metodologia M1 no qual não foi feito tal ajuste.

Na etapa de US, a extração em pH ácido possibilitou recuperações acima de 60% para todos os compostos. Em pH 12, verificou-se baixa eficiência

na recuperação dos hormônios e da cafeína (~40%). O ajuste do pH em 9 na etapa do *clean-up* mostrou-se fundamental para a recuperação do atenolol.

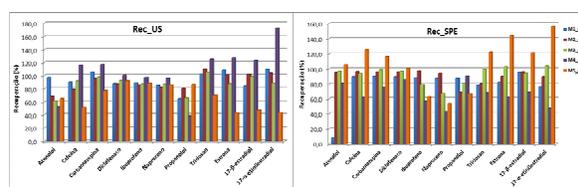


Figura 1. Efeito do pH de extração nas etapas de US e SPE.

Testes com diferentes níveis de concentração foram realizados, visando verificar a aplicabilidade do método em amostras com diferentes concentrações (Tabela 1). Para isso optou-se pela M2, devido aos menores valores de efeito matriz e CV, comparado às outras metodologias.

Tabela 1. Valores de recuperação e CV expressos em % (n=3).

Composto	5 ng g ⁻¹		50 ng g ⁻¹		100 ng g ⁻¹	
	Rec _T	CV	Rec _T	CV	Rec _T	CV
Atenolol	75	3.1	66	2.7	69	1.4
Cafeína	82	2.7	72	3.1	74	1.4
Carbamazepina	101	5.3	94	1.3	98	1.4
Diclofenaco	103	4.5	87	1.9	87	2.1
Ibuprofeno	89	8.9	85	2.3	88	1.2
Naproxeno	94	6.4	79	7.6	78	4.0
Propanolol	57	21.0	54	12.1	58	10.7
Triclosan	92	23.5	82	7.5	92	7.2
Estrona	94	12.0	91	2.0	101	3.1
Estradiol	120	9.1	88	4.1	107	5.6
Etinilestradiol	83	18.9	90	3.6	105	6.4

Conclusões

A metodologia desenvolvida mostrou-se eficiente para a extração simultânea de compostos com diferentes características físico-químicas (Rec>50%), apresentando reprodutibilidade satisfatória, mesmo em amostras com diferentes valores de concentração (5-100 ng.g⁻¹).

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Fapesp (2010/0171-0), Petrobras, PPGQ-UFSCar.

¹ Tadeo, J. L.; Sánchez-Brunete, C.; Albero, B.; García-Valcárcel, A. I.; Pérez, R. A. *Cent. Eur. J. Chem.* **2012**, *10*, 480.