

## Interação entre alguns Interferentes Endócrinos e Matéria Orgânica Dissolvida Natural Empregando Fluorescência Molecular

Jéssica E. Fonsaca (IC)<sup>\*1</sup>, Vanessa E. dos Anjos (PQ)<sup>1</sup>, Marco T. Grassi (PQ)<sup>1</sup>, Bruno B. Cunha (PG)<sup>2</sup>, André H. Rosa (PQ)<sup>2</sup>. \*jessikeliza@hotmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Química – UFPR, 81531-990, Curitiba - PR; <sup>2</sup>Departamento de Engenharia Ambiental – UNESP, 18087-180, Sorocaba - SP.

Palavras Chave: *interferentes endócrinos, matéria orgânica dissolvida, fluorescência molecular.*

### Introdução

Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, hormônios e alguns subprodutos industriais são considerados contaminantes emergentes e têm recebido atenção especial devido ao seu crescente aporte em mananciais utilizados para o abastecimento público. Muitos destes contaminantes são hoje classificados como interferentes endócrinos (IE), compostos hormonalmente ativos, de origem natural ou antrópica, que podem causar efeitos adversos em organismos vivos. Uma vez em ambientes aquáticos, os IE podem interagir com a matéria orgânica dissolvida (MOD), macromoléculas de elevada massa molar e com estruturas complexas e variadas, que podem governar o comportamento destes contaminantes. O estudo desta interação pode ajudar no esclarecimento dos mecanismos responsáveis pela sorção, mobilidade e comportamento dos IE nos sistemas aquáticos. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a interação entre a matéria orgânica dissolvida e alguns IE utilizando a fluorescência molecular, ferramenta que permite a realização de medidas de baixo custo, com rapidez e elevada sensibilidade.

### Experimental

Os compostos estudados foram os hormônios estrona e 17 $\beta$ -estradiol (naturais) e 17 $\alpha$ -etinilestradiol (sintético) e o plastificante bisfenol A. Foram utilizadas substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas dos rios Ribeira de Iguape (RDI) e Itapanhaú (ITA) - SP. Realizou-se a caracterização dos interferentes e SHA através da fluorescência molecular nos modos emissão-excitação e sincronizada. A interação entre as duas SHA e os interferentes foi avaliada através da supressão do sinal destes últimos a partir de titulações realizadas em batelada<sup>2</sup>, com concentrações fixas dos interferentes (1 mg L<sup>-1</sup>) e adições crescentes de SHA (0,16 a 14 mg C L<sup>-1</sup>). Após 24 h de tempo de contato foram obtidos espectros nos modos emissão e sincronizada entre 200 e 600 nm. O modelo de Stern-Volmer<sup>2</sup> foi utilizado para o tratamento dos dados das titulações, sendo obtidos os valores de  $K_{oc}$ , coeficiente de partição carbono orgânico-água.

### Resultados e Discussão

A supressão de fluorescência confirmou a interação entre os IE e as SHA. Os valores de  $K_{oc}$  obtidos variaram entre  $3,4 \times 10^4$  -  $31 \times 10^4$  e  $6,1 \times 10^4$  -  $112 \times 10^4$  para as substâncias húmicas dos rios ITA e RDI, respectivamente. De modo geral, foi possível observar uma similaridade na ordem da interação dos IE para ambas as amostras de SHA: 17 $\alpha$ -etinilestradiol > 17 $\beta$ -estradiol > estrona > bisfenol A. Essa ordem de afinidade corresponde também ao coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) dos IE, que indica o grau de hidrofobicidade de uma substância. Assim, verificou-se que o composto mais hidrofóbico, o 17 $\alpha$ -etinilestradiol, apresentou maior afinidade pela MOD, sugerindo que este composto pode apresentar uma menor biodisponibilidade e sofrer uma provável diminuição da toxicidade<sup>3</sup>. Além disso, observou-se que os interferentes possuem maior afinidade pela MOD-RDI. A caracterização das amostras de substâncias húmicas indicou que aquela do rio Ribeira de Iguape possui uma estrutura mais complexa e humificada<sup>1</sup>, com maior abundância de estruturas policíclicas aromáticas com 7 anéis conjugados, o que deve favorecer a interação com os interferentes endócrinos. Nossos resultados sugerem que interações hidrofóbicas representam o principal mecanismo de interação entre os interferentes estudados e as substâncias húmicas aquáticas de ambos os rios.

### Conclusões

Os resultados obtidos indicam que a supressão de fluorescência foi eficiente na avaliação da interação entre os diferentes tipos de MOD e IE. Além disso, foi possível verificar que as características estruturais da MOD natural apresentam um papel importante na sorção e comportamento dos interferentes endócrinos em sistemas aquáticos.

### Agradecimentos

INCTAA, CNPq, CAPES.

<sup>1</sup> Rosa A., Bellin I., Goveia D., Oliveira L., Lourenço R., Filho N., Burba P. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 567, 152.

<sup>2</sup> Yamamoto H., Liljestrand H. M., Shimizu Y., Morita M. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 2646.

<sup>3</sup> Jardim W., Ghiselli G. *Quím. Nova*. **2007**, 30, 695.