

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Quantificação de Cocaína, Benzoilecgonina e  
Anidroecgonina em Efluente Hospitalar e Remoção por  
Fotocatálise e Eletrocoagulação

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jeremias Bastos dos Santos

Santa Maria, RS, Brasil

2016

Jeremias Bastos dos Santos

Quantificação de Cocaína, Benzoilecgonina e Anidroecgonina em Efluente Hospitalar e Remoção por Fotocatálise e Eletrocoagulação

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Emérito Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins

Santa Maria, RS

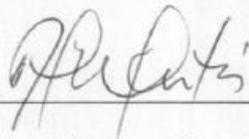
2016

Jeremias Bastos dos Santos

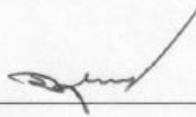
Quantificação de Cocaína, Benzoilecgonina e Anidroecgonina em Efluente Hospitalar e Remoção por Fotocatálise e Eletrocoagulação

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

**Aprovado em 29 de fevereiro de 2016:**



**Prof. Emérito Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins.**  
(Orientador/Presidente)



**Djalma Dias da Silveira, Dr.**  
(UFSM)



**Manoel Leonardo Martins, Dr.**  
(FURG)

Santa Maria, RS, Brasil  
2016

**Dedico esta Dissertação aos meus queridos pais  
Vera e Roberto**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Emérito Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins pela oportunidade e orientação ao longo deste trabalho.

Aos peritos Bruno e Gatelli e toda a polícia federal gaúcha pelo fornecimento dos padrões, orientações.

Aos professores Djalma Dias da Silveira e Manoel Leonardo Martins pela participação na banca examinadora e sugestões.

Ao professor Adilson Bem da Costa, Carlos Alberto Araújo de Almeida pelas consideráveis sugestões prestadas no exame de qualificação.

Aos demais professores que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos funcionários do PPGQ.

Aos colegas e ex-colegas do LATER pelo convívio, paciência e apoio no desenvolvimento desta dissertação. 4e

À Dr<sup>a</sup>. Daiane Skupin por toda a ajuda e apoio no trabalho realizado.

Às ICs Júlia Antunes, Loisleini Saldanha e Raiara Araújo pela imensa ajuda, principalmente na fase de conclusão deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Carla da Silveira Frank pelas sugestões no exame de qualificação, além disso, por toda ajuda e sugestões ao trabalho.

Aos meus pais, e meu irmão que sempre foram os apoiadores e incentivadores deste trabalho. A realização deste sonho, só foi possível devido a vocês.

A minha amada esposa Cátia Pereira, que esteve sempre ao meu lado, mesmo com as minhas ausências, que me apoiou, incentivou e ajudou literalmente em todo o processo, sem você na minha vida não seria possível todo este trabalho.

Às minhas cunhadas Clarisse e Cleonice, cunhado Marcelo e minha sogra Délcia por todo o apoio e ajuda quando recorri a vocês.

“Nada é por acaso  
Acredite em seus sonhos e nos seus potenciais  
Na vida tudo se supera.”

**Mema Velame**

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### Quantificação de Cocaína, Benzoilecgonina e Anidroecgonina em Efluente Hospitalar e Remoção por Fotocatálise e Eletrocoagulação

AUTOR: JEREMIAS BASTOS DOS SANTOS  
ORIENTADOR: PROF. EMÉRITO TIT. DR. AYRTON FIGUEIREDO MARTINS  
Santa Maria, 29 de fevereiro de 2016.

Neste trabalho foi estudado método analítico para identificação e quantificação de cocaína (COC), benzoilecgonina (BEG) e anidroecgonina (AEG) em amostras de efluente do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM). Utilizou-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detecção por Fluorescência (HPLC-FLD) e Arranjo de Diodos (HPLC-DAD). Extração em Fase Sólida (SPE) e Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) foram empregadas para a extração e a determinação de cocaína e seus metabólitos nas amostras investigadas. Para a SPE foi utilizado cartucho Chromabond<sup>®</sup> C18 ec 6 ml/500 mg, obtendo-se recuperações variando entre  $73,5\% \pm 6,3\%$  e  $85,0\% \pm 8,7\%$ , em solução aquosa; para amostra de efluente se obteve recuperações superiores a 78,0% quando fortificada para COC em  $15,8 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $195,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , para BEG em  $18,8 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $198,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e, para a AEG,  $30,9 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $210,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para a DLLME foram testadas diferentes combinações e volumes de solvente extrator/dispersor, pH, tempos de interação e extração. A melhor combinação foi dos solventes metanol e clorofórmio, pH 9, adição de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl,  $150/350 \mu\text{L}^{-1}$  de solventes extrator/dispersor, obtendo-se recuperações para COC, em solução aquosa e em efluente hospitalar, na faixa de 73-102% (DPR 6,0% e 16,5%). As concentrações de COC encontradas no efluente do HUSM foram de  $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$  (DPR 17,8%) e, de BEG,  $1,89 \mu\text{g L}^{-1}$  (DPR 18,5%), o que sugere uso de entorpecente por frequentadores do HUSM. Como processo para a remoção dos analitos foi aplicada a fotocatalise heterogênea usando-se reator tanque agitado, provido de jaqueta termostática, e catalisador  $\text{TiO}_2$  suportado em barras de polidimetilsiloxano (PDMS). A irradiação ultravioleta (UV) foi feita com lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média ( $125 \text{ W}$  e  $401 \text{ W m}^{-2}$ ). Em pH 7 e a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  obteve-se degradação de COC e BEG, de 97,0% e 93,0%, respectivamente, após 60 min de irradiação; e, para a degradação da AEG, a melhor taxa de degradação (32,5%) foi obtida com pH 5 e a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , em solução aquosa; em efluente hospitalar, as melhores condições para a degradação de COC, BEG e AEG foram pH 7 e  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , com taxas de degradação de 61,0%, 60,0% e 75,0%, respectivamente. Para a remoção eletroquímica dos analitos foi utilizado reator de vidro provido de dois pares de eletrodos de alumínio com distância intereletrodo ajustável, fonte redutora de tensão, multímetro digital, reostato e agitação constante. Para solução aquosa em pH 3, com adição de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e distância intereletrodos de 6 cm foram obtidas remoções de 86,0% e 91,0% para COC e BEG, respectivamente. Para o efluente hospitalar foram empregadas como melhores condições pH 7,0, adição de  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e distância intereletrodos de 10 cm, obtendo-se remoção de 72,0% e 88,0% para COC e BEG, respectivamente. A concentração média de COC e BEG encontradas no efluente apresentam baixo potencial de impacto ambiental.

Palavras-chave: Cocaína. Droga de abuso. Efluente hospitalar. Fotocatálise heterogênea. Eletrocoagulação. Microextração dispersiva líquido-líquido.

## ABSTRACT

## Quantification of Cocaine, Benzoylecgonine and Anidroecgonina in Effluent Hospital and removal by photocatalysis and Electrocoagulation

AUTHOR: JEREMIAS BASTOS DOS SANTOS

ADVISOR: EMERITUS PROFESSOR TIT. DR. AYRTON FIGUEIREDO MARTINS

In this work we studied an analytical method for identification and quantification of cocaine (COC), benzoylecgonine (BEG) and anidroecgonina (AEG) in effluent samples from the University Hospital of the Federal University of Santa Maria (HUSM). Solid phase extraction (SPE) and dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) were used for extraction and determination of cocaine and its metabolites in the analyzed samples. For SPE we used Chromabond C18<sup>®</sup> ec 6 ml/500 mg cartridge, yielding recoveries ranging from 73.5% ± 6.3% to 85.0% ± 8.7% in aqueous solution; for the effluent samples, recoveries exceeding 78.0% were obtained when spiked for COC at 15.8 µg L<sup>-1</sup> and 195.0 µg L<sup>-1</sup>; for BEG, at 18.8 µg L<sup>-1</sup> and 198.0 µg L<sup>-1</sup>, and, for AEG, at 30.9 µg L<sup>-1</sup> and 210.0 µg L<sup>-1</sup>. For DLLME we tested different combinations and volumes of solvent extractor/disperser, pH, interaction and extraction times. The best combination of the extraction solvents was of methanol and chloroform at pH 9, adding 0.3 mol L<sup>-1</sup> NaCl, 150/350 µL<sup>-1</sup> solvent extractor/disperser, resulting in recoveries for COC, in aqueous solution and hospital effluent, ranging from 73.5% to 102.0% (RSD 6.0% and 16.5%). The concentrations found in the HUSM effluent were 2.01 µg L<sup>-1</sup> (RSD17.8%) for COC and 1.89 µg L<sup>-1</sup> (RSD18.5%) for BEG, which suggests the use of narcotics by patients and/or hospital goers. In order to remove the analytes we applied heterogeneous photocatalysis, using stirred tank reactor fitted with a thermostatic jacket and TiO<sub>2</sub> catalyst supported by polydimethylsiloxane (PDMS) bars. Ultraviolet irradiation was carried out with medium pressure mercury vapor lamp (125 W and 401 W m<sup>-2</sup>). COC and BEG degradation of 97.0% and 93.0% occurred at pH 7 and 40 °C, respectively, after 60 min of irradiation; for the degradation of AEG, the best degradation rate (32,5%) was obtained at pH 5 and 25 °C in aqueous solution; for hospital effluent, the best conditions for the degradation of COC, BEG and AEG were at pH 7 and 30 °C with degradation rates of 61.0%, 60.0% and 75.0%, respectively. For electrochemical removal of the analytes we used a glass reactor equipped with two pairs of aluminum electrodes with adjustable distance between electrodes, voltage supply reducer, digital multimeter, rheostat and constant stirring. We observed removals of 86.0% and 91.0% for COC and BEG, respectively, for the aqueous solution at pH 3 with the addition of 0.2 mol L<sup>-1</sup> NaCl and distance of 6 cm between electrodes. For the hospital effluent best conditions were at pH 7.0, addition of 0.2 mol L<sup>-1</sup> NaCl and distance of 10 cm between electrodes, resulting in removals of 72.0% and 88.0% for COC and BEG, respectively. The average concentration of COC and BEG found in the effluent presented low potential environmental impact.

Keywords: Cocaine. Drug abuse. Hospital effluent. Heterogeneous photocatalysis. Electrocoagulation. Dispersive liquid-liquid microextraction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais metabólitos da cocaína em seres humanos.....	5
Figura 2 - Técnicas de microextração de compostos orgânicos.....	8
Figura 3 - Etapas do procedimento de DLLME (a) preparo da amostra e injeção da mistura dos solventes, (b) interação entre solventes/ analitos e centrifugação, (c) extração da gota e transferência da gota, (d) injeção da amostra.....	10
Figura 4 - Processos envolvidos na eletrocoagulação.....	13
Figura 5 - Representação esquemática do sistema de tratamento de efluentes adotado pelo HUSM:(a) fossa séptica conjugada (b) filtro anaeróbio. ....	16
Figura 6 - Esquema geral do tratamento do efluente e pontos de estudos.....	17
Figura 7 - Fluxograma experimental das etapas dos procedimentos analíticos.....	22
Figura 8 - Pontos de amostragem:(a) Efluente geral e (b) Ala psiquiátrica.....	23
Figura 9 - Procedimento de SPE para a determinação de cocaína e seus metabólitos.....	26
Figura 10 - Esquema experimental do procedimento da DLLME para COC, BEG e AEG; (a) Preparo da amostra; (b) Injeção da solução de Dispersor/Extrator; (c) Interação e Centrifugação; (d) Coleta da fase sedimentada; (e) Evaporação e reconstituição com H <sub>2</sub> O pH 3; (f) Injeção.....	28
Figura 11 - Sistema eletroquímico de eletrocoagulação: (1) Sistema completo: (a) reator; (b) fonte redutora de tensão; (c) multímetro digital; (d) reostato; (e) agitador magnético; (2) esquema do reator de eletrocoagulação: (A) vista frontal: (a) eletrodos e (B) vista superior: (a) orifícios para fixação de eletrodos em posições variáveis e (b) orifício para coleta de amostras.....	30
Figura 12 - Sistema fotocatalítico empregado na degradação dos analitos: (1). Reator tanque agitado; (2) Barras poliméricas com TiO <sub>2</sub> suportado; (3) Esquema da barra polimérica; (4) Esquema representativo do sistema fotocatalítico: (a) reator; (b) barras poliméricas com TiO <sub>2</sub> suportado; (c) lâmpada UV com tubo protetor de quartzo; (d) termômetro digital; (e) bomba dosadora; (f) reservatório com água e gelo; (g) entrada e (h) saída de água; (i) agitador magnético; (j) orifício para coleta de amostras; (k) rolha de silicone.....	33
Figura 13 - Cromatogramas HPLC obtidos nas condições descritas na Tabela 2: (a) COC e BEG por HPLC-FLD e (b) AEG por HPLC-DAD.....	37
Figura 14 - Avaliação do Efeito Matriz da curva de calibração.....	38
Figura 15 - Curvas analíticas para (A) Cocaína, (B) Benzoilecgonina e (C) Anidroecgonina.....	39
Figura 16 - Perfil dos resíduos (A) solução aquosa e (B) efluente.....	40
Figura 17 - Gráficos Box & Whisker para verificação de valores discrepantes da curva analítica: (A) Cocaína, (B) Benzoilecgonina e (C) Anidroecgonina.....	41
Figura 18 - Cromatogramas do teste de estabilidade de solução-padrão 1 mg L <sup>-1</sup> , no primeiro e no trigésimo dia :(a) Benzoilecgonina e (b) Cocaína.....	43
Figura 19 - Cromatogramas do teste de estabilidade de solução-padrão de AEG (1 mg L <sup>-1</sup> ): (a) 1º dia e (b) 30º dia.....	43
Figura 20 - Diagramas de Pareto para a DLLME de COC e seus metabólitos em solução aquosa.....	47

Figura 21 - Diagramas de Pareto para a DLLME de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.....	49
Figura 22 - Concentrações medidas no efluente geral e no efluente da ala psiquiátrica do HUSM para COC e BEG utilizando DLLME.....	54
Figura 23 - Concentrações medidas no efluente geral e no efluente da ala psiquiátrica do HUSM para COC e BEG utilizando SPE.....	54
Figura 24 - Perfil de concentrações médias de COC e BEG medidas ao longo da semana de amostragem; (A) extração por DLLME e (B) extração por SPE; ambos no efluente geral e na ala psiquiátrica. ....	55
Figura 25 - Diagramas de Pareto para a remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos em solução aquosa.....	57
Figura 26 - Diagramas de Pareto para a remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.....	59
Figura 27 - Estudo cinético da remoção eletroquímica de COC em solução aquosa (A) e em efluente (B).....	61
Figura 28 - Estudo cinético da remoção eletroquímica de BEG em solução aquosa 1ª ordem (A) e em efluente hospitalar em ordem zero (B).....	61
Figura 29 - Diagramas de Pareto para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa.....	63
Figura 30 - Diagramas de Pareto para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.....	65
Figura 31 - Estudo cinético da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa.....	66
Figura 32 - Estudo cinético da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos determinados pelo LATER no efluente do HUSM.....	17
Tabela 2 - Condições cromatográficas utilizadas na determinação de cocaína e seus metabólitos.....	24
Tabela 3 - Combinações de solventes extrator e dispersor empregados na DLLME de cocaína e seus metabólitos.....	27
Tabela 4 - Pontos da curva para COC, BEG e AEG.....	29
Tabela 5 - Combinações de solventes extrator e dispersor estudadas para a DLLME de cocaína e seus metabólitos.....	30
Tabela 6 - Características do sistema fotocatalítico utilizado na degradação de cocaína e seus metabólitos.....	32
Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos médios do efluente do HUSM e limites permitidos.....	34
Tabela 8 - Valores comparativos entre os detectores estudados.....	36
Tabela 9 - Equações de regressão linear.....	39
Tabela 10 - Recuperações e combinações de extratores e dispersores para DLLME de cocaína e seus metabólitos.....	44
Tabela 11 - Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado para a DLLME de COC e seus metabólitos em solução aquosa.....	45
Tabela 12 - Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado para a DLLME de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.....	48
Tabela 13 - Resultados de recuperação da DLLME de COC e seus metabólitos em solução aquosa, em 3 níveis de concentração e 6 replicatas ( $n=6$ ).....	50
Tabela 14 - Otimização da SPE de COC e seus metabólitos em solução aquosa e em efluente hospitalar.....	52
Tabela 15 - Resultados de recuperação da SPE de COC, BEG e AEG em efluente hospitalar, em 3 níveis de concentração e 3 replicatas ( $n=3$ ): precisão inter-dias.....	53
Tabela 16 - Matriz do planejamento DCCR fracionado, com variáveis independentes e resultados da eficiência da remoção eletroquímica em solução aquosa.....	56
Tabela 17 - Matriz do planejamento DCCR fracionado, com variáveis independentes e resultados da remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.....	58
Tabela 18 - Coeficientes de regressão para a Remoção eletroquímica de COC e BEG em solução aquosa e efluente hospitalar.....	60
Tabela 19 - Constantes cinéticas ( $k$ ), em $\text{min}^{-1}$ , para a remoção eletroquímica de COC e BEG em solução aquosa e as constantes cinéticas aparentes ( $k_{\text{ap}}$ ), em $\mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$ , para a remoção e efluente hospitalar.....	61

Tabela 20 - Matriz do planejamento DCCR fracionado, com variáveis independentes e resultados da degradação de COC e seus metabólitos por fotocatalise heterogênea em solução aquosa.....	62
Tabela 21 - Matriz do planejamento DCCR, variáveis independentes e resultados da degradação de COC e seus metabólitos por fotocatalise heterogênea em efluente hospitalar.....	64
Tabela 22 - Coeficientes de regressão para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa e efluente hospitalar.....	66
Tabela 23 - Constantes cinéticas (k), em min <sup>-1</sup> , para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa e constantes cinéticas aparentes (k <sub>ap</sub> ), em µg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> , para a degradação em efluente hospitalar.....	67
Tabela 24 - Riscos ambientais para COC, BEG e AEG.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $\phi$ : diâmetro.  
AEG: Anidroecgonina.  
ANOVA: análise de variância  
BC: banda de condução.  
BEG: Benzoilecgonina.  
BV: banda de valência.  
 $C_w$ : concentração do analito em água.  
COC: Cocaína.  
DAD: Detector por Arranjo de Diodos.  
DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês *Dispersive liquid-liquid Microextraction*)  
DQO: demanda química de oxigênio.  
 $E^\circ$ : Potencial de redução.  
HPLC-FLD: Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (do inglês *high performance liquid chromatography with fluorescence detection*).  
 $HO^\bullet$ : radical hidroxil.  
HUSM: Hospital Universitário de Santa Maria.  
 $h\nu$ : quantum de radiação eletromagnética.  
 $k$ : número de fatores.  
LATER: Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos.  
LD: limite de detecção.  
LIDs: Drogas lícitas/ilícitas (do inglês *illicit/illicit drugs*)  
LLE: extração líquido-líquido (do inglês *liquid-liquid extraction*).  
LPME: microextração em fase líquida (do inglês *liquid phase microextraction*).  
LQ: Limite de quantificação.  
M: molaridade.  
P.A.: padrão analítico.  
PAOs: processos avançados de oxidação.  
PF: Polícia Federal.  
PPCPs: medicamentos e produtos de cuidados pessoais (do inglês *pharmaceuticals and personal care products*).  
 $r^2$ : coeficiente de determinação.  
SBSE: extração sortiva em barra de agitação (do inglês *stir bar sorptive extraction*).  
SDME: microextração em gota suspensa (do inglês *single drop microextraction*).  
SPE: extração em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*).  
SPME: microextração em fase sólida (do inglês *solid phase microextraction*).  
SUS: Sistema Único de Saúde.  
UV: radiação eletromagnética ultravioleta.  
 $\lambda_{em}$ : comprimento de onda de emissão.  
 $\lambda_{ex}$ : comprimento de onda de excitação.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Drogas Ilícitas .....	4
2.1.1	Cocaína .....	4
2.1.2	Cocaína em Amostras Ambientais.....	6
2.2	Técnicas de Extração de Compostos Orgânicos.....	7
2.2.1	Técnicas de Microextração .....	8
2.2.2	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME).....	9
2.2.3	Princípios da DLLME.....	9
2.3	Processos Avançados de Oxidação (PAOs).....	11
2.3.1	Fotocatálise Heterogênea .....	11
2.3.2	Remoção Eletroquímica.....	12
2.4	Hospital Universitário de Santa Maria .....	15
2.5	Avaliação de Risco Ambiental.....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1	Reagentes e Soluções.....	21
3.2	Esquema Descrtivo da Parte Experimental .....	21
3.3	Coleta de Amostras de Efluente Hospitalar .....	22
3.4	Caracterização Físico-Química do Efluente do HUSM.....	23
3.5	Determinação de Cocaína e seus Metabólitos .....	24
3.5.1	Análise cromatográfica .....	24
3.6	Estabilidade da Cocaína e seus Metabólitos.....	24
3.7	Planejamento Fatorial.....	25
3.8	Técnicas de Extração e Microextração .....	25
3.8.1	Extração em Fase Sólida (SPE).....	25
3.8.2	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) .....	26
3.9	Aplicação de PAOs.....	28
3.9.1	Remoção Eletroquímica.....	29
3.9.2	Fotocatálise Heterogênea .....	30
3.10	Gerenciamento de Resíduos .....	32

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
4.1	Caracterização Físico-Química do Efluente do HUSM.....	34
4.2	Método Cromatográfico.....	35
4.2.1	Otimização do Método Cromatográfico .....	37
4.3	Estabilidade dos Analitos.....	42
4.4	Microextração Líquido-Líquido Dispersiva.....	44
4.4.1	Otimização do Processo DLLME.....	45
4.4.2	Validação da DLLME de COC, BEG e AEG.....	50
4.4.3	Extração em Fase Sólida .....	52
4.4.4	Validação de SPE para COC, BEG E AEG.....	52
4.4.5	Determinação de COC e seus Metabólitos em Efluente Hospitalar.....	56
4.5	Processos Avançados de Oxidação.....	56
4.5.1	Remoção Eletroquímica.....	56
4.5.2	Fotocatálise Heterogênea.....	63
4.6	Avaliação de Risco Ambiental .....	69
5	CONCLUSÕES .....	71
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

# 1 INTRODUÇÃO

O uso abusivo de drogas lícitas e ilícitas é um problema de grande magnitude na sociedade atual; em decorrência das enormes quantidades com que são produzidas e consumidas, tais substâncias químicas são detectadas, hoje, em diversos compartimentos ambientais e, portanto, consideradas contaminantes orgânicos emergentes. Seus resíduos podem alcançar águas naturais de superfície, principalmente, em consequência da ineficiente remoção de tais contaminantes nas estações de tratamento de água e esgoto (BAKER; KASPRZYK-HORDERN, 2011).

As drogas ilícitas e seus metabólitos são continuamente eliminados para o meio hídrico pela excreção humana e de animais, e, eventualmente, pela eliminação direta, ocasional, em despejos de laboratórios clandestinos. Após consumo, as drogas são excretadas inalteradas ou na forma de metabólitos, via urina, fezes, saliva ou suor. O processo de excreção ocorre de forma consistente, mesmo quando as drogas são administradas por diferentes processos - inalação, aspiração, injeção, entre outros (PAL *et al.*, 2013).

A identificação e detecção de contaminantes emergentes é o primeiro passo para a avaliação dos potenciais riscos à saúde humana e aos ecossistemas, em particular aqui, por substâncias psicoativas. A produção de informação científica, epidemiológica, forense e/ou toxicológica sobre tal classe de substâncias assume uma particular importância, necessitando ações de coleta de dados, atualização e disseminação na comunidade (UNODC, 2013).

O Brasil relata crescente aumento no uso de cocaína pela população em geral. De acordo com estudo feito pelo Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime, conduzido entre estudantes universitários nas 27 capitais brasileiras, o percentual de uso de cocaína é da ordem de 3%. Estima-se que o uso de cocaína pela população, em geral, é de 1,75%, o que equivale à, aproximadamente, 3,5 milhões de pessoas – valor consistente com a tendência de aumento do uso de cocaína no Brasil. (UNODC, 2013).

Ademais, segundo informações das autoridades brasileiras, o país de hoje é entreposto importante de cocaína traficada para a África e a Europa, notavelmente, para a Península Ibérica. No caso de apreensões relatadas, p. ex. por Portugal, a frequência com que o Brasil é o país de remessa da droga aumentou acentuadamente entre 2008 e 2009 (UNODC, 2013).

Portanto, há grande necessidade de estudos de identificação, monitoramento e quantificação destes contaminantes orgânicos em efluentes, particularmente, de serviços médicos e hospitais, e da rede pública de saúde. Não apenas no sentido de conhecimento e controle, mas também porque, após tratamento primário, os efluentes dos serviços médicos costumam ser descartados para a rede urbana de esgotos ou, diretamente para cursos d'água receptores.

Em resumo, os hospitais podem ser considerados áreas públicas, onde há um fluxo constante de pessoas de diferentes regiões. A par desta característica peculiar, os hospitais possuem alas de tratamento de pacientes dependentes de produtos químicos, o que reforça ainda mais a necessidade de investigação da presença da droga no efluente hospitalar. Neste contexto, esta investigação foi feita com amostras de efluente coletadas nas dependências do Hospital Universitário da Universidade Federal de Santa Maria (HUSM), que é a mais importante instituição de saúde da região centro do RS.

Alguns compostos orgânicos são considerados espécies recalcitrantes a tratamentos convencionais de remediação de sítios contaminados. Assim, os Processos Avançados de Oxidação (PAOs) se apresentam como alternativa para o tratamento de matrizes complexas como um efluente hospitalar, constituído por uma gama de substâncias tóxicas e recalcitrantes (ARSAND *et al.*, 2013).

O trabalho com drogas de abuso ilegais, neste caso, cocaína e seus metabólitos majoritários, constitui nova fronteira científica para o Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos (LATER) da Universidade Federal de Santa Maria. O LATER tem experiência neste tipo de investigação, pois vem desenvolvendo dissertações, teses e artigos científicos na área de determinação/degradação de contaminantes emergentes em efluentes há muito, sendo que mais de 60 fármacos e produtos químicos, das mais diversas categorias, já foram determinados no efluente do HUSM (DA SILVA, 2012).

Sendo a quantificação de cocaína e seus metabólicos no efluente hospitalar do HUSM o principal objetivo deste trabalho, propõe-se, entre outros procedimentos analíticos, o emprego de técnicas de extração e de microextração, o aperfeiçoamento de método analítico, bem como o uso de PAOs, para a investigação da degradação e remoção destes analitos da matriz em questão – usufruindo-se da cobertura legal resultante da parceria inédita entre a Universidade Federal de Santa Maria (LATER) e a Polícia Federal (PF).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivos específicos.

- Desenvolver, otimizar e validar metodologia de extração em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*, SPE) e da técnica de microextração líquido-líquido dispersiva

(do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*, DLLME) para a determinação analítica de cocaína e seus metabólitos em amostras de efluente do HUSM.

- Detectar e quantificar cocaína e seus metabólitos presentes no efluente geral do HUSM, por meio de HPLC-FLD e HPLC-DAD.
- Investigar a degradação fotocatalítica e eletroquímica de cocaína e seus metabólitos em amostras de efluente hospitalar.
- Avaliar o risco potencial para a saúde pública e o meio ambiente resultante da emissão dos analitos investigados através do efluente tratado do HUSM.
- Propor um método mais rápido e barato que o atualmente utilizado pela PF em perícias ambientais, para os analitos em questão, através da cooperação técnico-científica LATER/PF.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Drogas Ilícitas

O abuso de drogas tornou-se problema global com impacto significativo, direto ou indireto, sobre a saúde pública e o bem estar social (SLOAN, 2009). As drogas ilícitas, resumidamente, se enquadram nas categorias de opiáceos, cocaína, maconha, anfetaminas (TERNES, 1998). O uso comercial, não médico, é proibido pelas leis internacionais e nacionais; no Brasil é regido pela lei nº 11.343 de 23 de agosto de 2006, conforme o Art. 33: “*Importar, exportar, remeter, preparar, produzir, fabricar, adquirir, vender, expor à venda, oferecer, ter em depósito, transportar, trazer consigo, guardar, prescrever, ministrar, entregar a consumo ou fornecer drogas, ainda que gratuitamente, sem autorização ou em desacordo com determinação legal ou regulamentar*” (BRASIL, 2006).

A situação do uso mundial de drogas em 2013 se manteve relativamente estável em termos de quantidades consumidas e apreendidas. Embora tenha havido aumento do número total de usuários de drogas, o número de dependentes ou de indivíduos com transtornos, tem se mantido. O aumento nos números é, em grande medida, um reflexo do aumento da população mundial (UNODC, 2013).

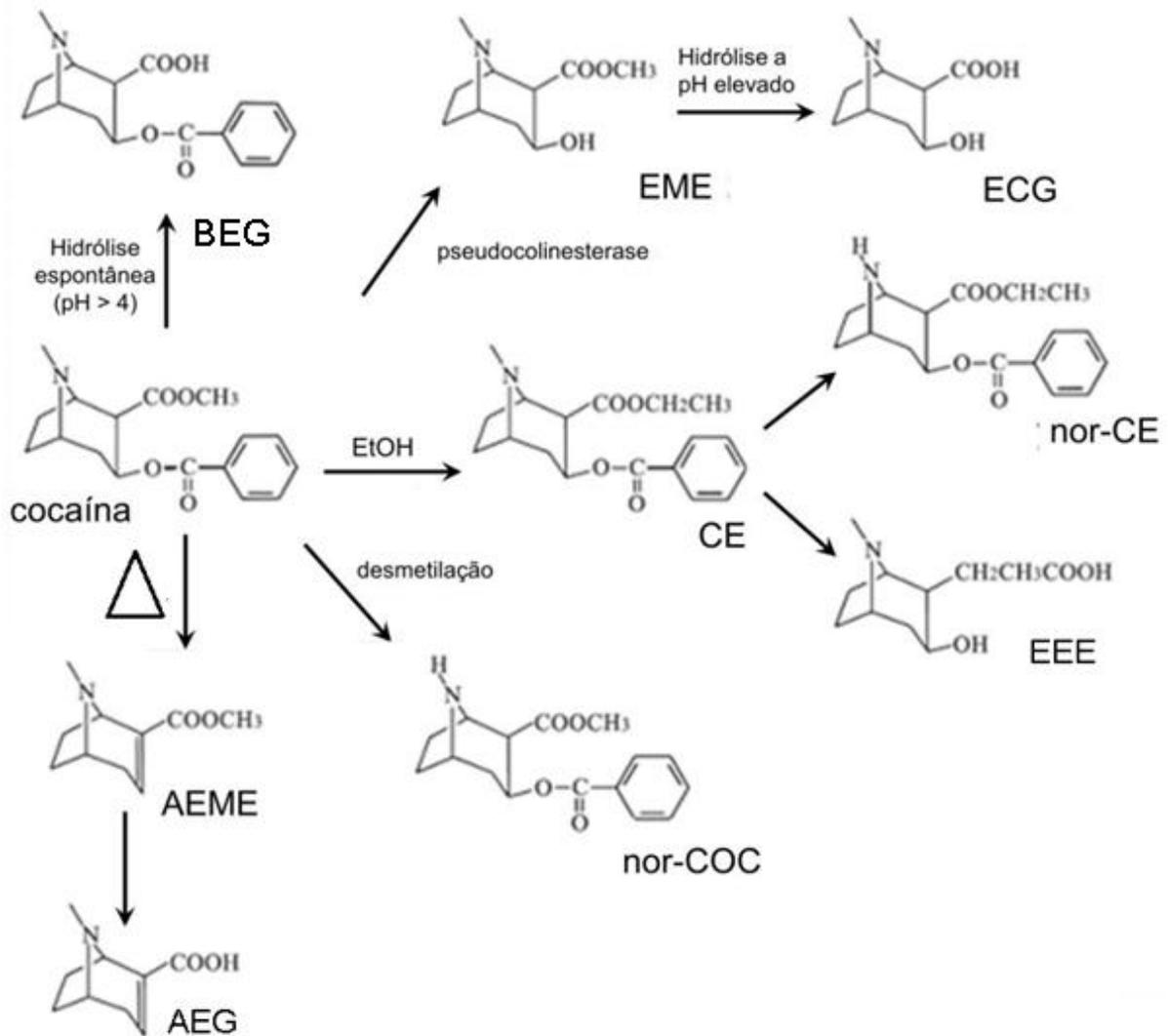
#### 2.1.1 Cocaína

A cocaína, alcaloide extraído da planta *Erythroxylum coca*, é uma das drogas mais consumidas nas Américas e na Europa, e largamente cultivada na América do Sul. É consumida, principalmente, em duas formas: como sal cloridrato, sólido cristalino branco, em pó, que pode ser aspirado, ingerido ou injetado; ou, na forma de pasta base (crack), que pode ser fumado (JAGERDEO, ABDEL-REHIM, 2009).

A cocaína é um estimulante potente, que acelera a atividade do cérebro e outras partes do sistema nervoso central, provocando euforia, hipercinesia, vontade de falar, aumento da autoconfiança, da energia e da disposição para assumir riscos. A cocaína (COC) é rapidamente metabolizada *in vivo*, quer por ação de esterases hepáticas e colinesterase plasmática ou por hidrólise espontânea à Benzoilecgonina (BEG) em pH > 4 (MAGALHÃES *et al.*, 2013). Aproximadamente 45% da COC absorvida pelo organismo é hidrolisada no

fígado à benzoilecgonina (BEG) pela enzima carboxilesterase-1 (GOLDSTEIN *et al.*,2009). Ainda, no fígado pode ocorrer desmetilação e a formação da nor-cocaína (nor-COC), um metabólito comum na urina e no sangue de usuários (EMCDDA, 2008b). Todavia, quando consumida concomitantemente com bebida alcoólica, a COC é, preferencialmente, transformada em cocaetilo (CE) por transesterificação. Posteriormente, o CE formado é transformado em nor-cocaetilo (nor-CE) e ecgonina etil éster (EEE) (EMCDDA, 2008b; GOLDSTEIN *et al.*, 2009). A Figura 1 mostra as principais transformações da Cocaína no organismo.

Figura 1– Principais metabólitos da cocaína em seres humanos.



Fonte: Adaptado de GOLDSTEIN *et al.*, 2009.

Na corrente sanguínea, as enzimas responsáveis pela metabolização da COC são a pseudocolinesterase-2 e a carboxilesterase-2, que a transformam em ecgonina metil-éster (EME). Esta, por sua vez, pode ser hidrolisada levando à formação de ecgonina (ECG) (CASTIGLIONI *et al.*, 2011). As quantidades de BE e EME excretadas na urina respondem por aproximadamente 85% do total de COC absorvida pelo organismo (CASTIGLIONI *et al.*, 2008; GOLDSTEIN *et al.*, 2009).

Quando consumida sob a forma de crack, a COC é fumada e outras substâncias, além das mencionadas, são produzidas em função do processo de combustão incompleta e pirólise da droga (GOLDSTEIN *et al.*, 2009). A anidroecgonina metil-éster (AEME) é o principal produto formado durante este processo e seu principal metabólito, a anidroecgonina (AEG), costuma ser utilizado para a identificação de usuários de crack (EMCDDA, 2008b). Finalmente, depois de metabolizada, apenas uma pequena fração da COC consumida (1 -9%) é excretada sob sua forma inalterada (EMCDDA, 2008; ZUCCATO *et al.*, 2009; CASTIGLIONI *et al.*, 2011).

### 2.1.2 Cocaína em Amostras Ambientais

Com o uso crescente de medicamentos e produtos de cuidado pessoal (do inglês *pharmaceuticals and personal care products*, PPCPs), surge a nova classificação de drogas lícitas/ilícitas (do inglês *licit/illicit drugs*, LIDs), que inclui grupos de compostos opiáceos, alcalóides, anfetaminas e drogas ditas “sintéticas”. Estes compostos, juntamente, com outros produtos farmacêuticos, alcançam águas superficiais na forma inalterada ou ligeiramente transformados, principalmente, via efluentes de estações de tratamento, ou mesmo, descarte ilegal/inapropriado (BOLEDA *et al.*, 2009).

No caso do Brasil, corredor de rotas de transporte de drogas, existem laboratórios clandestinos de preparo e purificação, cujos despejos do trabalho ilegal chegam aos cursos d’água e à rede de esgotos urbanos, sendo identificados e monitorados, principalmente, pela presença de cocaína *in natura*. (UNODC, 2013).

Estudos recentes confirmam a ocorrência de LIDs, com frequência, em águas de superfície, porém, seus efeitos ecotoxicológicos não são ainda muito bem conhecidos, particularmente, em baixas concentrações. Os efeitos biológicos e comportamentais provocados pelos LIDs estão bem definidos para seres humanos; todavia, esses mimetizadores de reguladores bioquímicos e neurotransmissores têm, ainda, que serem investigados quanto a

sua ação em organismos aquáticos e efeitos sobre todo o ecossistema (ROSI-MARSHALL *et al.*, 2014).

## 2.2 Técnicas de Extração de Compostos Orgânicos

A determinação de LIDs em amostras ambientais e fluidos biológicos, normalmente, é feita por meio de técnicas cromatográficas e envolve etapas preliminares, como amostragem, extração e pré-concentração dos analitos. Geralmente, são detectados em concentrações-traço em amostras ambientais, fazendo-se necessárias metodologias analíticas com limites de detecção (LDs) na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$ –  $\mu\text{g L}^{-1}$  (VALCÁRCEL *et al.*, 2012).

As técnicas mais utilizadas para a extração de drogas de abuso de amostras complexas são a extração líquido-líquido (do inglês *liquid-liquid extraction*, LLE) e a extração em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*, SPE). A LLE é processo demorado e usa grandes volumes de solventes. Já, a SPE utiliza menor volume de solvente orgânico e envolve várias etapas: condicionamento do sorvente, adição da amostra, lavagem e eluição dos analitos de interesse (BRUNETTO *et al.*, 2005)

Na escolha do sorvente para a SPE devem ser levadas em conta as características dos analitos de interesse, a natureza da matriz e as impurezas a serem eliminadas. (MARTINS *et al.*, 2012).

A etapa de condicionamento do cartucho destina-se a ativar o sorvente; o solvente a ser utilizado, nessa etapa, dependerá principalmente do material sorvente a ser ativado (C8, C18). A adição de um certo volume de amostra objetiva a retenção dos analitos no sorvente, deixando passar os interferentes. O pH da amostra pode ser crítico para uma retenção efetiva das drogas no sorvente. Por isso, em alguns casos, o ajuste do pH da amostra é necessário para estabilizar os analitos e aumentar sua retenção na fase sólida (CALDAS *et al.*, 2011).

A etapa de limpeza (*clean up*) é fundamental para eliminar compostos componentes da matriz, que podem interferir no método analítico e causar sobreposição de sinais. A etapa de eluição é um passo importante para a extração dos analitos adsorvidos, evitando-se a co-eluição de interferentes ainda retidos no sorvente após a etapa de lavagem. Os solventes mais empregados na eluição de drogas, em geral, são metanol e acetonitrila (CALDAS *et al.*, 2011).

Fernández *et al.* utilizaram SPE para a extração de cocaína e seus metabólitos, BEG e CE, em plasma sanguíneo, obtendo recuperações de 69%-90% (FERNÁNDEZ *et al.*, 2006).

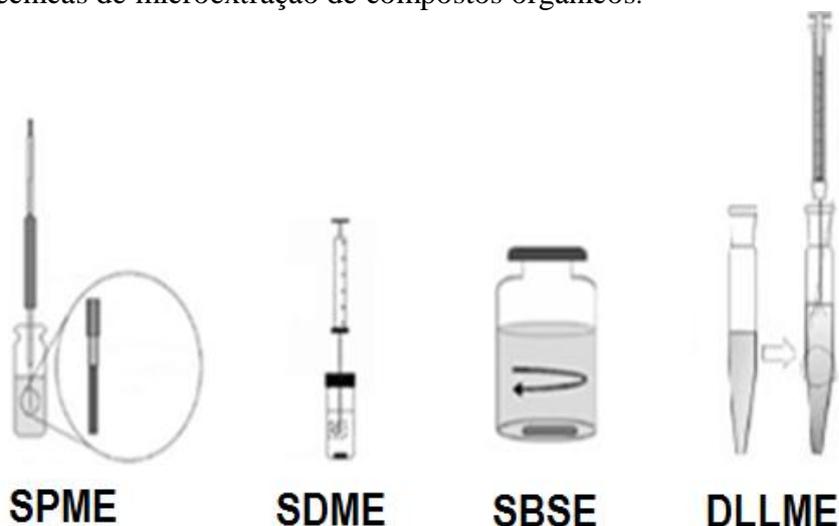
Nefau e colaboradores (2013) investigaram a presença de drogas em 25 estações de tratamento de efluentes francesas, obtendo recuperações de 107%-110% para COC, BEG e CE. Recentemente, Boix e colaboradores, desenvolveram um método analítico rápido para a determinação de 40 drogas de abuso, em águas superficiais, utilizando SPE online, com taxas de recuperação de 77%-111% para cocaína e seus metabólitos.

### 2.2.1 Técnicas de Microextração

Técnicas de microextração, livres de solventes, ou que fazem uso de volumes diminutos de solventes, vêm sendo amplamente empregadas e tornaram-se indispensáveis, representando uma tendência irreversível em termos de metodologia analítica, particularmente, na área ambiental (DA SILVA *et al.*, 2013).

Entre as principais técnicas de microextração empregadas para a determinação de drogas de abuso em amostras biológicas e ambientais, destacam-se a microextração em fase sólida (do inglês *solid phase microextraction*, SPME), a microextração em gota suspensa (do inglês *single drop microextraction*, SDME), a extração sortiva em barra de agitação (do inglês *stir bar sorptive extraction*, SBSE) e a microextração liquido-liquido dispersiva (do inglês *dispersive liquid-liquid microextraction*, DLLME) (ALEKSA *et al.*, 2012; LAN *et al.*, 2010; REAZEE *et al.*, 2006). Na Figura 2 estão representadas as técnicas de microextração mais empregadas na extração de compostos orgânicos.

Figura 2 – Técnicas de microextração de compostos orgânicos.



### 2.2.2 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)

A microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) é uma técnica analítica introduzida por Rezaee e colaboradores (REZAAE *et al.*, 2006); como outras técnicas de microextração anteriormente desenvolvidas, a DLLME rapidamente tornou-se popular na comunidade analítica.

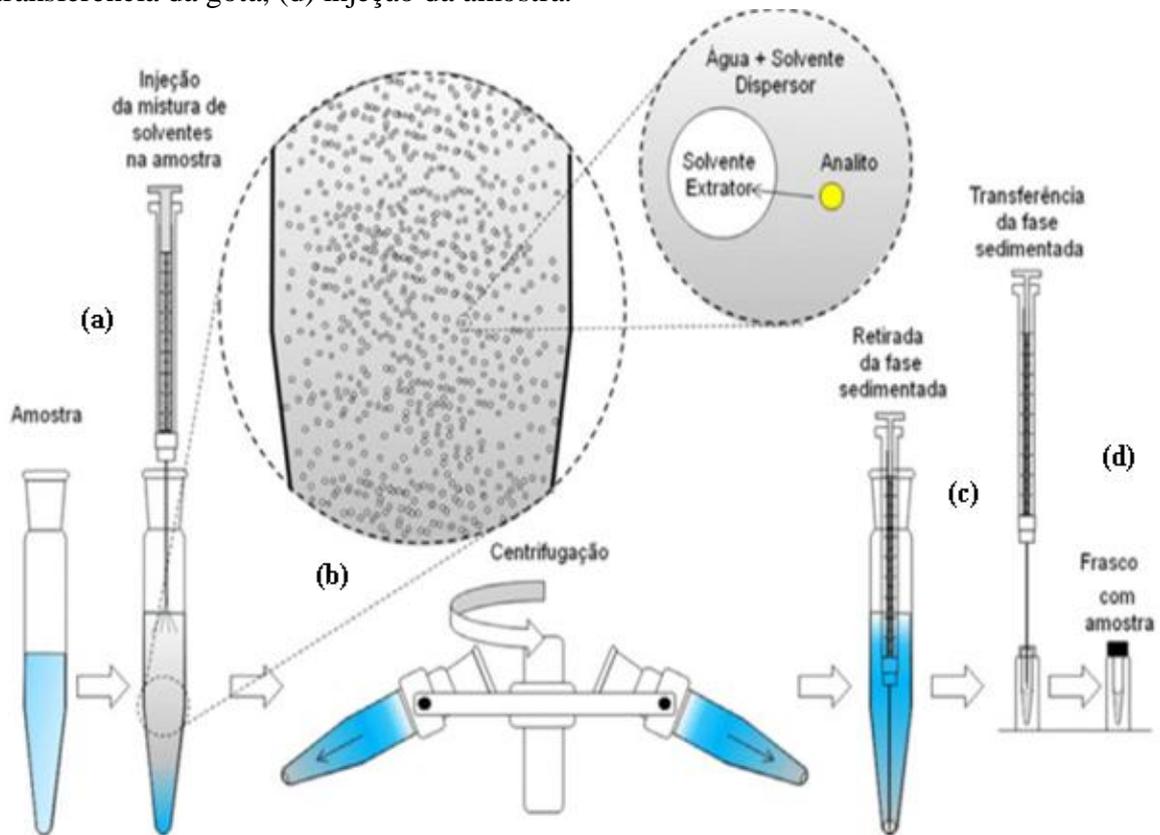
Esta metodologia utiliza um solvente dispersor, miscível no solvente extrator (fase orgânica) e na amostra (fase aquosa), bem como um solvente extrator, imiscível na fase aquosa. Baseia-se em um sistema ternário de solventes e é, ao mesmo tempo, técnica de microextração e de pré-concentração, que atende aos requisitos de miniaturização, baixo custo, rapidez, eficiência de extração e alto potencial para a aplicação direta à amostras complexas (MARTINS *et al.*, 2012).

Na DLLME, o tempo de extração é definido como o intervalo entre a injeção da mistura de solventes e a centrifugação, e a área de contato entre o solvente de extração e a fase aquosa é grande; assim, a transferência dos analitos da fase aquosa para a fase extratora é rápida e, portanto, o estado de equilíbrio é atingido em pouco tempo (CALDAS *et al.* 2011).

### 2.2.3 Princípios da DLLME

A técnica DLLME é, normalmente, realizada em duas etapas. A primeira etapa consiste na injeção de uma mistura adequada dos solventes extrator e dispersor na amostra aquosa contendo os analitos. Nesta etapa, o solvente extrator é disperso na fase aquosa em gotas muito finas, extraíndo os analitos. Esta dispersão do solvente extrator é favorecida pelo solvente dispersor, que deve ser solúvel na amostra aquosa e na fase orgânica. Devido à grande área superficial entre o solvente extrator e a amostra aquosa, o equilíbrio é atingido rapidamente e a extração independe do tempo, sendo esta a principal vantagem. A segunda etapa é a de centrifugação da solução turva e a transferência da fase sedimentada para um frasco adequado, que permitirá a determinação dos analitos (CALDAS *et al.* 2011). O procedimento de DLLME e suas etapas podem ser observados na Figura 3.

Figura 3 – Etapas do procedimento de DLLME: (a) preparo da amostra e injeção da mistura dos solventes, (b) interação entre solventes/analitos e centrifugação, (c) extração da gota e transferência da gota, (d) injeção da amostra.



Fonte: CALDAS *et al.*, 2011

Os principais fatores que afetam a eficiência da extração por DLLME são o tipo e o volume dos solventes extrator e dispersor. O principal parâmetro a ser definido para a otimização de um procedimento de DLLME é o tipo de solvente extrator, escolhido com base na sua densidade, capacidade de extração dos analitos e adequação à técnica analítica escolhida (MARTINS *et al.*, 2012).

O volume do solvente extrator determina o fator de pré-concentração da DLLME. Aumentando o volume do solvente extrator, aumenta o volume da fase sedimentada obtido após a centrifugação, resultando em menor fator de pré-concentração. Assim, o volume de solvente extrator deve garantir tanto um alto fator de pré-concentração quanto permitir a obtenção de um volume de fase sedimentada suficiente para as análises (CALDAS *et al.*, 2011).

Variações no volume do solvente dispersor causam variações no volume da fase sedimentada, tornando-se necessário modificar, simultaneamente, a quantidade do solvente extrator /dispersor para manter constante o volume da fase sedimentada. O volume adequado

de solvente dispersor para uma boa formação da solução turvada contendo microgotas, depende tanto do volume da fase aquosa quanto do volume do solvente extrator (CALDAS *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2012).

### 2.3 Processos Avançados de Oxidação (PAOs)

Os processos avançados de oxidação constituem uma classe especial de técnicas de oxidação apontadas como promissoras e que, geralmente, envolvem temperatura e pressão ambientais ou próximas disto. Diversos sistemas reacionais podem ser empregados, mas em todos os PAOs são produzidos radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ). Estas espécies ativas reagem com as moléculas orgânicas de forma rápida, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (MALATO *et al.*, 2009).

Os radicais hidroxilas são considerados, em geral, as espécies ativas responsáveis pela decomposição de poluentes, graças ao seu potencial de redução padrão de 2,8 V em meio ácido. São capazes de oxidar, no limite, quase todos os compostos orgânicos a dióxido de carbono e água, exceto alguns compostos orgânicos mais simples, como os ácidos oxálico e maléico, e a acetona. Estes produtos da oxidação apresentam, na grande maioria dos casos, baixo risco ecotoxicológico (BRITTO; RANGEL, 2008).

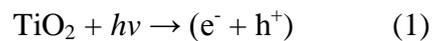
#### 2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A oxidação química de contaminantes mediada por um semicondutor inorgânico sólido (ZnO, CdS ou  $\text{TiO}_2$ ), ativado por radiação UV, é denominada fotocatalise heterogênea. O semicondutor mais empregado neste processo é o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) devido às características de boa fotoatividade, estabilidade e baixo custo (HASHIMOTO *et al.*, 2005; MALATO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009).

Anatase, rutilo e brookita são as três formas alotrópicas do  $\text{TiO}_2$ . Anatase e brookita podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo quando submetidas à temperatura acima de 700 °C. Tanto a forma anatase, como a rutila, são ativas em reações fotocatalíticas, mas, mesmo apresentando energias de “band gap” similares, a forma anatase apresenta maior

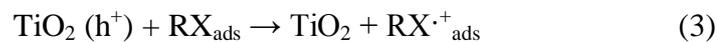
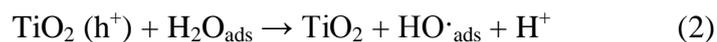
atividade fotocatalítica. É o componente principal do TiO<sub>2</sub> P-25 da Degussa, que tem, aproximadamente, 75% de anatase e 25% de rutilo, na forma de partículas muito pequenas (21 nm), com área superficial da ordem de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (HASHIMOTO *et al.*, 2005).

Quando irradiado, o semicondutor é promovido a estado eletronicamente excitado, no qual um elétron da banda de valência (BV) passa para a banda de condução (BC) gerando um par elétron-lacuna (e<sup>-</sup> + h<sup>+</sup>), como pode ser observado na Equação 1 (MELO *et al.*, 2009; KHAN *et al.*, 2010; HERRMANN, 2010).



A promoção dos elétrons da BV para a BC ocorre quando a radiação incidente tem fótons com energia suficiente para fornecer a energia mínima necessária: o “*band-gap*” do TiO<sub>2</sub> é de 3,2 eV (λ= 387,5 nm).

Radicais hidroxilas são gerados pelo caráter oxidante da lacuna da BV, através da oxidação de moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas na superfície do semicondutor (mecanismo indireto) (Equação 2). O semicondutor é, também, capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas via lacuna fotogerada (Equação 3). Em geral, o mecanismo de oxidação indireta dos contaminantes predomina sobre o mecanismo direto devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (YANG *et al.*, 2008; MELO *et al.*, 2009).

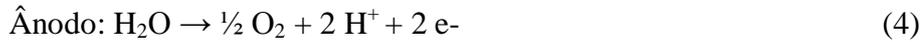


### 2.3.2 Remoção Eletroquímica

A eletrocoagulação tem sido aplicada no tratamento de efluentes de indústria de gêneros alimentícios, de efluentes contendo óleos, corantes, partículas em suspensão, matéria orgânica da percolação de aterros (chorume), efluentes contendo detergentes sintéticos, resíduos de mineração e outros (PADILLA-ROBLES *et al.*, 2014).

O processo de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema, que pode ser caracterizado por vários fenômenos

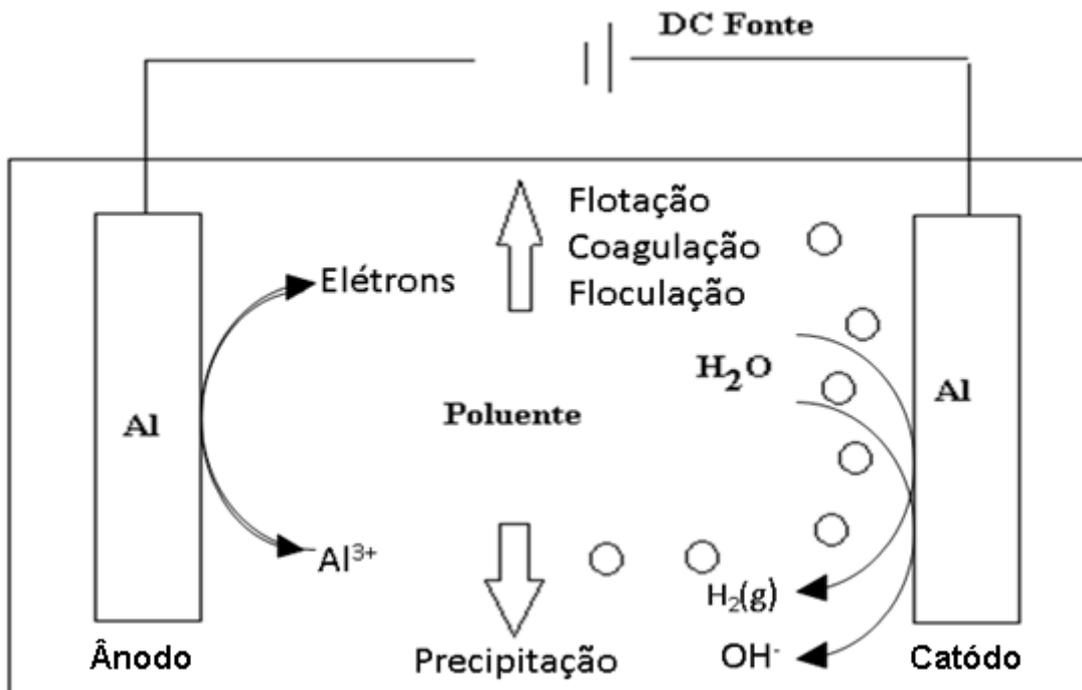
representados de forma resumidas na Figura 4. Na eletrólise da água há formação de gases e ocorrem as seguintes reações:



A água é reduzida a hidrogênio no cátodo e oxidada a oxigênio no ânodo. Esses gases ajudam a flotar os poluentes presentes no meio para a superfície (KUOKKANEN *et al.*, 2015).

A eletrocoagulação envolve a geração de íons metálicos no ânodo, enquanto gás hidrogênio é liberado no cátodo. Dependendo das condições de operação do reator e do poluente investigado, estas bolhas podem flotar parcela do contaminante coagulado à superfície líquida no reator (KERWICK *et al.*, 2005).

Figura 4 - Processos envolvidos na eletrocoagulação



Fonte: Elaborado pelo Autor

No processo eletroquímico, os poluentes são destruídos por processo de oxidação tanto direto quanto indireto. Através da oxidação eletroquímica, as moléculas de várias substâncias

orgânicas (os poluentes) se decompõem em produtos como dióxido de carbono, água, amônia e outros. Em alguns casos a oxidação anódica de compostos orgânicos e inorgânicos resulta na formação de produtos orgânicos mais simples, não tóxicos ou menos tóxicos, e oxidáveis biologicamente (FARHANA *et al.*, 2014).

As vantagens relacionadas ao sistema de eletrocoagulação são:

- Requer equipamento simples e de fácil de operação;
- O lodo formado tende a ser rapidamente decantado e é de fácil desidratação, diferentemente do lodo gerado com os coagulantes comuns;
- Gera efluentes com menor quantidade de sólidos dissolvidos, comparado a outros tratamentos químicos;
- Não há adição de substâncias químicas, diminuindo eventual poluição secundária;
- Bolhas de gases produzida durante o processo podem favorecer a eletroflotação, em que partículas sólidas são carregadas para a superfície, favorecendo a concentração, a coleta e a remoção dos poluentes (YOUSUF *et al.*, 2001).

Dentre as limitações do processo temos:

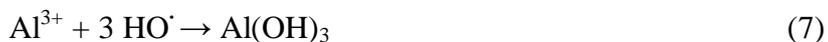
- O consumo de energia elétrica eleva o custo operacional do processo;
- Alta condutividade da suspensão do efluente é requerida;
- Os eletrodos são dissolvidos e precisam ser substituídos, constantemente;
- Uma camada de óxido pode se formar na superfície do cátodo (passivação), levando à perda de eficiência;
- Formação de lodo eletroquímico, por vezes, tóxico (CHEN *et al.*, 2000).

As reações abaixo são observadas durante o processo de eletrocoagulação (CHEN, 2003):

Para o ânodo de alumínio:



Em condições alcalinas:



Em condições ácidas:



Para o ânodo de ferro:



Em condições alcalinas:



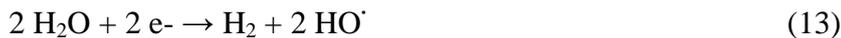
Em condições ácidas:



Em adição, ocorre a evolução de oxigênio:



A reação no cátodo é:



Se o potencial do ânodo é suficientemente alto, reações secundárias podem ocorrer, como a oxidação direta de compostos orgânicos e de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Cl}^-$ , presentes no efluente.



O cloro produzido sofre reações de hidrólise em pH acima de 3-4.



Estas reações demonstram a complexidade desta técnica de remoção de poluentes. A eficiência da eletrocoagulação depende de vários parâmetros operacionais, como material e área do eletrodo, pH inicial, temperatura, presença de eletrólito e densidade de corrente e diferença de potencial aplicada. Os materiais mais usados como ânodo na eletrocoagulação são ferro e alumínio, devido à disponibilidade, ao baixo custo, efetividade nos processos, além de serem bons coagulantes. Eles podem hidrolisar próximo ao ânodo, produzindo uma série de intermediários ativos, que são capazes de desestabilizar as partículas finamente dispersas do efluente (CHEN *et al.*, 2002).

O pH é um fator importante, que exerce influência no desempenho do processo eletroquímico, pois determina a especiação do íon metálico, exerce influência no estado das outras espécies em solução e na solubilidade dos produtos formados (HOLT *et al.*, 2002).

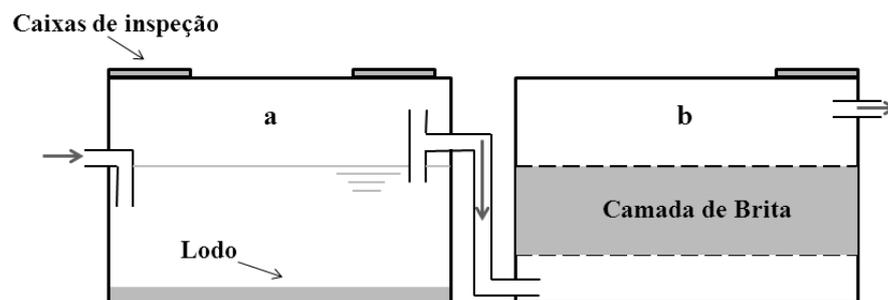
#### 2.4 Efluente Hospitalar

Após o consumo, os fármacos e as drogas utilizadas são excretados pelos pacientes através da urina ou das fezes, quer como compostos de origem, conjugados ou metabólitos (LANGFORD & THOMAS, 2009, ROSI-MARSHALL *et al.*, 2014).

Na maioria dos países, os efluentes hospitalares são descartados para o esgoto urbano, sem tratamento prévio, sendo assim, introduzidos nas redes de águas residuais municipais, onde, posteriormente, são tratados juntamente com outros efluentes. A maioria das estações de tratamento de esgotos municipais é despreparada para a eficaz remoção dos compostos presentes em efluentes hospitalares, pois são projetadas para a remoção de compostos facilmente biodegradáveis, remoção de carbono, nitrogênio, fósforo e organismos microbiológicos (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

O Hospital Universitário da Universidade Federal de Santa Maria (HUSM) é a mais importante instituição de saúde da região centro do Estado do Rio Grande do Sul. Possui 291 leitos na unidade de Internação e 37 leitos da Unidade de Tratamento Intensivo, além das 53 salas de ambulatório, 11 salas para atendimento de emergência, 06 salas do Centro Cirúrgico e 02 salas do Centro Obstétrico. No HUSM, o tratamento das águas servidas geradas é feito através de sistema de tanques sépticos conjugados a tanques anaeróbios (Figura 5), sendo o efluente tratado descartado em um córrego que corta o campus da universidade (DA SILVA, 2012). Um esquema geral do tratamento do efluente e dos pontos de estudos são representados na Figura 6.

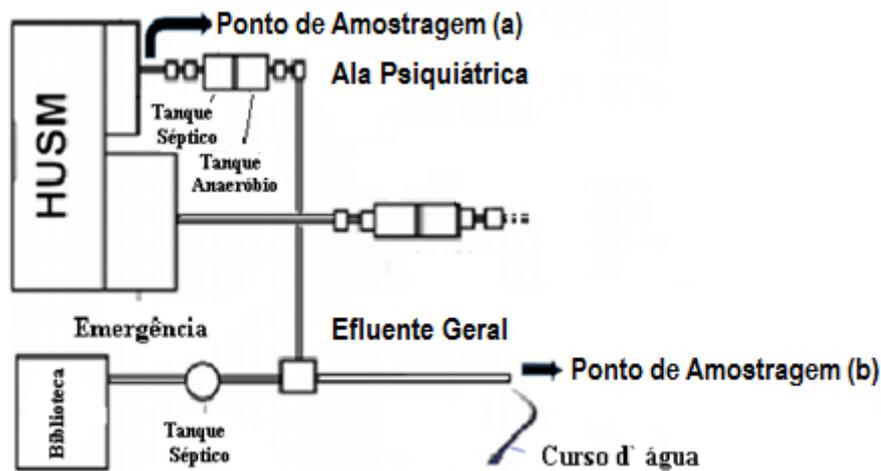
Figura 5 – Representação esquemática do sistema de tratamento de efluentes adotado pelo HUSM: (a) Tanque séptico, conjugada a (b) Tanque anaeróbio.



Fonte: DA SILVA, 2012.

O consumo de água do HUSM é em torno de  $1,3 \text{ m}^3$  por paciente por dia e, segundo Vasconcelos *et al.* (2009), com média de aproximadamente 185 pacientes internados, mais os pacientes que recebem atendimento e são liberados, há um gasto diário de  $\pm 240 \text{ m}^3$  de água, e o lançamento de esgoto tem fluxo médio de aproximadamente  $\pm 190 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  (DA SILVA, 2012).

Figura 6 – Esquema geral do tratamento do efluente e pontos de amostragem.



Fonte: adaptado de ALMEIDA *et al.*, 2015

O LATER vem realizando estudos enfocando o lançamento de efluentes e abordando potenciais soluções para a questão. Características físico-químicas do efluente do HUSM, determinação/degradação de contaminantes são investigados há alguns anos, e parte dos resultados podem ser vistos na Tabela 1 (MARTINS *et al.*, 2008; VASCONCELOS *et al.*, 2009; BRENNER *et al.*, 2011; HENRIQUES *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013).

Tabela 1 – Alguns compostos determinados pelo LATER no efluente do HUSM

(Continua)

Composto	Compra anual (kg) <sup>a</sup>	Técnica analítica	Concentração média determinada ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Amoxicilina	5,81	SPE + HPLC-UV	27,00
Atenolol	0,09	SPE + HPLC-FLD	1,55
Propranolol	0,17	SPE + HPLC-FLD	0,58
Metoprolol	0,07	SPE + HPLC-FLD	2,21
Ciprofloxacina	1,67	SPE + HPLC-DAD LC-MS/MS-Q Trap	21,00
Cefazolina	2,5	SPE + HPLC-DAD LC-MS/MS-Q Trap	*
Ceftazidima	3,0	SPE + HPLC-DAD LC-MS/MS-Q Trap	*
Diclofenaco	0,03	SPE + HPLC-DAD	1,70
Dexametazona	2,51	SPE + HPLC-DAD	2,63
Sulfametoxazol	5,41	LC-MS/MS-Q Trap	27,80

<b>Trimetoprima</b>	-	LC-MS/MS-Q Trap	6,65
<b>Acetato de Ciproterona</b>	0,17	SPE + HPLC-DAD	2,20
<b>Flutamida</b>	0,45	SPE + HPLC-DAD	9,00
<b>Citrato de Tamoxifeno</b>	1,56	SPE + HPLC-DAD	n.d.
<b>Espironolactona</b>	0,33	SPE + HPLC-DAD	4,00
<b>Azitromicina</b>	1,50	SPE + HPLC-MS MS-Q Trap	1,32
<b>Claritromicina</b>	0,90	SPE + HPLC-MS MS-Q Trap	0,22
<b>Eritromicina</b>	0,60	SPE + HPLC-MS MS-Q Trap	n.d.
<b>Roxitromicina</b>	-	SPE + HPLC-MS MS-Q Trap	n.d.
<b>Carbamazepina</b>	1,00	SPE + LC-MS	3,00
<b>Diazepam</b>	0,18	SPE + LC-MS	21,00
<b>Clonazepam</b>	0,02	SPE + LC-MS	0,30
<b>Lorazepam</b>	0,01	SPE + LC-MS	0,60
<b>Bromazepam</b>	-	SPE + LC-MS	2,60
<b>Benzeno</b>	-	SBSE + HPLC-FLD	1,20
<b>Tolueno</b>	-	SBSE + HPLC-FLD	10,40
<b>Etilbenzeno</b>	-	SBSE + HPLC-FLD	1,80
<b>Tolueno</b>	-	SBSE + HPLC-FLD	10,40
<b>Xileno</b>	-	SBSE + HPLC-FLD	15,90
<b>Metil parabeno</b>	-	SPE + HPLC-DAD	2,01
<b>Etil parabeno</b>	-	SPE + HPLC-DAD	0,87
<b>Propil parabeno</b>	-	SPE + HPLC-DAD	1,90
<b>Butil parabeno</b>	-	SPE + HPLC-DAD	n.d.
<b>Benzil parabeno</b>	-	SPE + HPLC-DAD	1,04

<sup>a</sup> Fonte: Farmácia do HUSM; \* Somente metabólitos; n.d. = não detectado.

## 2.5 Avaliação de Risco Ambiental

Drogas de abuso (DOA) e seus metabólitos foram, recentemente, reconhecidos como um grupo de contaminantes ambientais (ZUCCATO *et al.*, 2009). Devido ao aumento da sensibilidade dos métodos analíticos e ao grande consumo mundial, as DOA figuram agora juntamente com os compostos emergentes detectados em meios hídricos, entre eles esgotos e águas superficiais. A atenção especial recebida se deve, também, a uma nova abordagem adotada, que enfatiza o estudo do padrão de consumo de uma população por meio da análise da água de esgoto (DAUGHTON, 2001; ZUCCATO *et al.*, 2005.; VAN NUIJS *et al.*, 2010).

Embora as concentrações de DOA em águas superficiais, em geral, são relativamente baixas, possíveis efeitos toxicológicos em animais, plantas e humanos não podem ser descartados, especialmente, considerando-se efeitos a longo prazo. Ademais, há que considerar-se a exposição combinada à diversos compostos que se formam durante os processos de tratamento de águas, como por ex. na cloração. No entanto, muito poucas informações ecotoxicológicas estão disponível na literatura (HUERTA-FONTELA *et al.*, 2008).

Os princípios gerais para esta avaliação estão disponíveis no Documento de Orientação Técnica de Avaliação de Risco (do inglês, *Technical Guidance Document on Risk Assessment*, TGD) e na diretriz da Agência Europeia de Medicamentos (do inglês, *European Medicines Evaluation Agency*, EMEA) (TGD, 2003; EMEA, 2006; HERNANDO *et al.*, 2006).

Nos dois documentos, a avaliação de risco é baseada em valores da Concentração Ambiental Preditada (do inglês, *Predict Environmental Concentration*, PEC), e da Concentração Ambiental Preditada que Não Causa Efeito (do inglês, *Predict No Effect Environmental Concentration*, PNEC), estimada a partir de testes-padrão de toxicidade (HERNANDO *et al.*, 2006).

Para a avaliação preliminar de risco, a EMEA propõe três etapas de estudo. A primeira compreende a avaliação da concentração ambiental predita, através do valor de PEC, ou seja, a avaliação teórica da quantidade de fármaco lançada no meio ambiente de acordo com seu uso e exposição. Esta fase apresenta um limite de avaliação de  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ , isto é, se o fármaco possui concentração abaixo deste limite assume-se que o mesmo não apresenta, comumente, risco ao meio ambiente; porém, esse limite não se aplica a todas as substâncias, como, por exemplo, aos desreguladores endócrinos (EMEA, 2006; WILDE, 2011).

Se a PEC for maior ou igual a  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ , então o fármaco passa para a segunda fase da investigação; esta envolve estudos de toxicidade, destino e efeitos no meio ambiente. Aqui, são efetuados cálculos mais realísticos de dosagens diárias do fármaco, taxas de excreção humana e taxas de remoção em sistemas de tratamento. E, por fim, a terceira fase, que consiste em maior refinamento, avaliando-se o comportamento específico e o risco (EMEA, 2006; WILDE, 2011).

A PEC, em caso específico, como, por exemplo, de um hospital, pode ser calculada através da Equação 18 (WILDE, 2011).

$$PEC_{Efl.} = \frac{A \cdot E}{V_{Efl.} \cdot 365} \quad (18)$$

Onde  $PEC_{Efl.}$  é a concentração predita no efluente ( $g L^{-1}$ ),  $A$  é o quantidade do fármaco consumido no hospital (g),  $E$  é a fração excretada na urina e nas fezes (%) e  $V_{Efl.}$  é a quantidade de efluente lançado por dia ( $L dia^{-1}$ ).

Outro indicador de avaliação de risco ambiental é o Quociente de Risco (QR), que é calculado através da razão PEC/PNEC. O QR apresenta valor limite de 1; quando o fator excede a 1, isto indica que a substância nesta concentração apresenta risco ecotoxicológico. Uma análise mais detalhada do valor de QR pode ser admitida, onde  $QR < 0,1$  indica risco mínimo para os organismos aquáticos,  $0,1 \leq QR < 1$  indica risco médio e, finalmente,  $QR \geq 1$  risco alto (HERNANDO *et al.*, 2006).

Hernando *et al.* (2006) propuseram o cálculo do QR utilizando a Concentração Ambiental Medida, MEC (do inglês, *Measured Environmental Concentration*), que obedece ao mesmo critério de valor para indicação de risco do bioacumulação.

Outro parâmetro utilizado para o estudo da avaliação do risco potencial é o valor de  $\log K_{ow}$ , que indica a polaridade da substância em estudo e, conseqüentemente, seu potencial de bioacumulação no ambiente. Porém, caso a substância apresente  $\log K_{ow} > 4,5$ , a avaliação de risco deve prosseguir de acordo com o TGD, que introduz outro parâmetro na avaliação de risco: o Fator de Bioconcentração (do inglês, *Bioconcentration Factor*, BCF) (TGD, 2003; EMEA, 2006; ARSAND, 2010).

O BCF é mensurado a partir da relação entre a concentração no organismo e a concentração em água em um estado de equilíbrio (TGD, 2003). Segundo Hernando e colaboradores (2007), o Fator de Bioconcentração é a medida mais ampla de bioacumulação; o valor de  $\log K_{ow}$  só deve ser utilizado como indicador quando o BCF não for conhecido. Para que uma substância seja considerada bioacumulável deve apresentar  $BCF > 2000$ .

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e Soluções

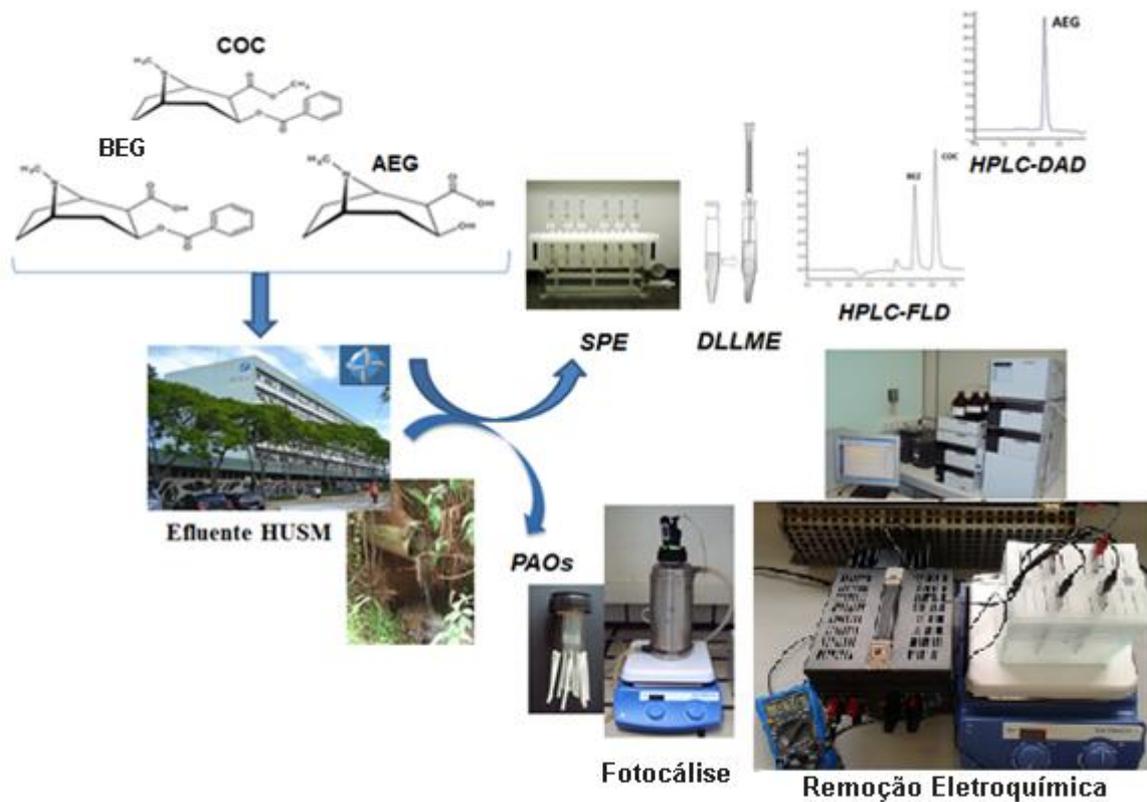
No desenvolvimento do presente trabalho utilizaram-se reagentes de grau analítico e as soluções injetadas no cromatógrafo a líquido foram preparadas com água de alta pureza, 18 MΩ cm, de um aparelho Direct-Q 3 Ultrapure Water Systems da Millipore (Merck Millipore, São Paulo, SP). Todos os solventes usados nas análises cromatográficas foram de grau HPLC: acetonitrila, 1-decanol, metanol, clorofórmio, tetracloreto de carbono (Merck, Darmstadt, Alemanha); e cloreto de sódio P.A. (Synth, Diadema-SP, Brasil).

Substâncias químicas de referência: cocaína, benzoilecgonina e anidroecgonina foram disponibilizadas pela Superintendência de Polícia Federal do Rio Grande do Sul (PF); Delegacia de Polícia Federal em Porto Alegre, com grau de pureza de 99,2% de acordo com certificado de análise, fornecido pela PF, lote PF001a.

#### 3.2 Esquema Descritivo da Parte Experimental

A Figura 7 apresenta um esquema descritivo da parte experimental enfatizando o desenvolvimento do método cromatográfico para a determinação de cocaína e seus metabólitos, a etapa de coleta de amostras do efluente do HUSM e a aplicação de PAOs para a degradação dos analitos em efluente hospitalar.

Figura 7 – Esquema descritivo da parte experimental do trabalho.



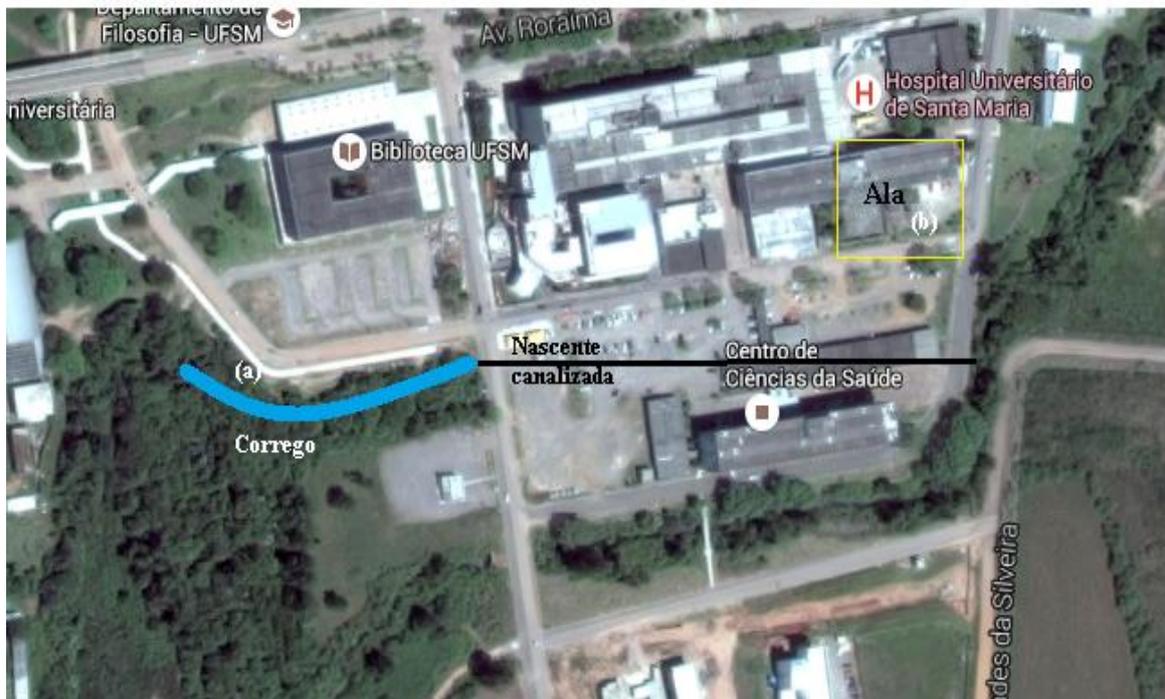
Fonte: Elaborado pelo Autor

### 3.3 Coleta de Amostras de Efluente Hospitalar

Antecedendo ao período de coleta de amostras de efluente hospitalar, todos os alunos do LATER têm que se submeterem a processo de imunização contra tétano, hepatite A e B. Durante as coletas utilizaram-se, permanentemente, equipamentos de proteção individual (EPIs), como aventais, luvas, máscaras, óculos de proteção e calçados fechados.

As amostras de efluente foram coletadas da canalização do efluente geral do HUSM, após o sistema de tratamento (tanque séptico e tanque anaeróbio), e, também, na ala psiquiátrica, antes do tratamento (Figura 8), e submetidos à filtração em filtro qualitativo (celulose, 26  $\mu\text{m}$ ), tanto para os experimentos de extração, quanto para os de aplicação de PAOs.

Figura 8 – Pontos de amostragem: (a) Efluente geral e (b) Ala psiquiátrica



Fonte: Imagem gerada pelo *google maps*.

O procedimento de coleta de amostras adotado foi o de amostragem composta. Foram feitas coletas durante 7 dias consecutivos, de hora em hora, das 08:00 até as 18:00 h, durante os dias 22/11/2015 até 28/11/2015. Após este horário, devido ao difícil acesso e questões de permissão para tanto, não foram feitas coletas de efluente hospitalar. As amostras coletadas foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar e mantidas sob refrigeração (4–8 °C) até utilização.

### 3.4 Caracterização Físico-Química do Efluente do HUSM

Os parâmetros físico-químicos de amostras de efluente do HUSM foram avaliados de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). As análises físico-químicas foram feitas, parcialmente, no LATER e no LAQIA (Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais), ambos do Departamento de Química da UFSM (Anexo A).

### 3.5 Determinação de Cocaína e seus Metabólitos

#### 3.5.1 Análise Cromatográfica

O sistema de cromatografia a líquido utilizado para a determinação de cocaína e seus metabólitos foi um equipamento da marca Shimadzu, constituído por bomba quaternária (LC-20AT), degaseificador (DGU-20A<sub>5</sub>), amostrador automático (SIL-20A), detector de fluorescência (RF-10A<sub>XL</sub>), detector por arranjo de diodos (SPD-M20A), modulo comunicador (CBM-20A) e Software LC Solution (<http://www.shimadzu.com>). Na Tabela 2 são apresentadas as condições cromatográficas para a determinação dos compostos pesquisados.

Tabela 2– Condições cromatográficas utilizadas na determinação de cocaína e seus metabólitos.

<b>Condições cromatográficas</b>	
<b>Coluna</b>	Phenomenex C18 Luna (2)
<b>Pré-coluna</b>	Phenomenex C18 Luna (2)
<b>Fase móvel</b>	água ultra-pura pH 3:acetonitrila (75:25, v/v)
<b>Vazão da fase móvel</b>	0,5 mL min <sup>-1</sup>
<b>Eluição</b>	Modo isocrático
$\lambda_{\text{ex}}$	230 nm
$\lambda_{\text{em}}$	315 nm
$\lambda_{\text{DAD}}$	210 nm
<b>Temperatura do forno</b>	40 °C
<b>Volume de injeção</b>	20 µL
<b>Tempo de retenção (min)</b>	2,5 (Anidroecgonina); 5,2 (Benzoilecgonina); 6,2 (Cocaína)
<b>Corrida cromatográfica</b>	8 min

A validação do método cromatográfico foi efetuada segundo as recomendações da ANVISA (2003), do INMETRO (2011) e do MAPA (2011).

### 3.6 Estabilidade da Cocaína e seus Metabólitos

A estabilidade das soluções-estoque de cocaína e seus metabólitos foi verificada utilizando-se soluções-padrão contendo 1 mg L<sup>-1</sup> dos analitos em água ultra-pura pH 3, um

dos constituintes da fase móvel. As amostras foram armazenadas a 4–8 °C, ao abrigo da luz (geladeira), por um período máximo de um mês. Foi feita a comparação das concentrações dos padrões entre o primeiro e o trigésimo dia de armazenagem.

### 3.7 Planejamento Fatorial

Foi utilizado planejamento experimental com auxílio do software STATISTICA<sup>®</sup> 8.0. Aplicou-se delineamento composto central rotacional (DCCR) fracionado para os experimentos de DLLME, como também de degradação fotocatalítica e de eletrocoagulação.

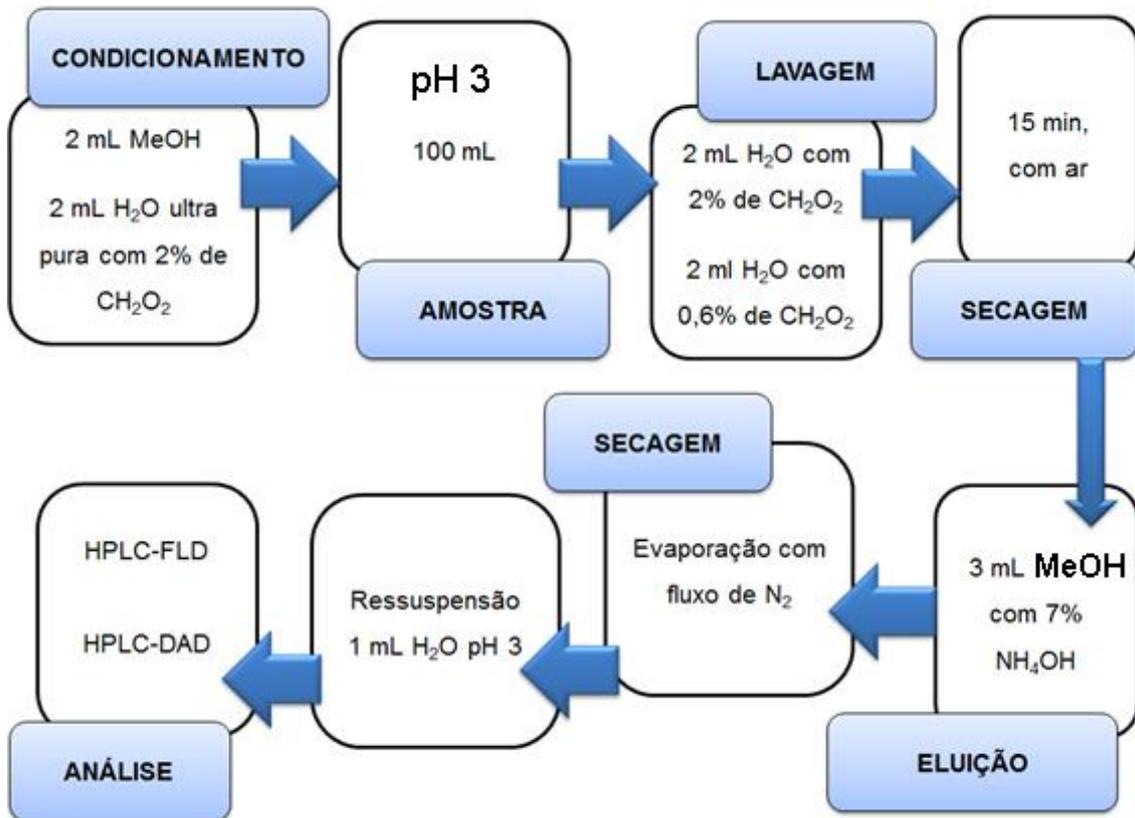
### 3.8 Técnicas de Extração e Microextração

#### 3.8.1 Extração em Fase Sólida (SPE)

A otimização do método de SPE para a determinação de cocaína e seus metabólitos, em solução aquosa, foi feita empregando-se sistema a vácuo Chromabond<sup>®</sup> Manifold e bomba de vácuo Weg modelo B481194. Testes iniciais foram feitos empregando-se dois diferentes sorventes de extração: Chromabond<sup>®</sup> C18 ec 6 ml/500 mg (Macherey-Nagel, Düren, Alemanha) e Strata-XC<sup>®</sup> 3ml/200mg (Phenomenex, Torrance, USA).

O procedimento geral para a SPE é apresentado na Figura 9; os testes prévios foram realizados com concentração média dos analitos que caem na faixa linear da curva de calibração.

Figura 9 – Procedimento de SPE para a determinação de cocaína e seus metabólitos.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Primeiramente, foi feito o condicionamento do sorvente com 2 ml de metanol (MeOH) e 2ml de água ultra pura com 2% de ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); em seguida, foi passado pelo cartucho 100 ml da amostra com pH 3,0 (solução aquosa e efluente), com fluxo de 1 ml L<sup>-1</sup>; para a lavagem dos interferentes, usou-se 2 ml de água ultra pura com 2% de CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 2ml de água ultra pura com 0,6% de CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; na sequência, deixou-se secar por 15 minutos e eluiu-se com 3 ml de MeOH com 7% de NH<sub>4</sub>OH. Após isto, evaporou-se o eluato com fluxo de nitrogênio e ressuspendeu-se o resíduo em 1 ml de H<sub>2</sub>O ultra pura pH 3,0, para injeção no HPLC.

A validação do método de SPE foi efetuada em solução aquosa e em efluente hospitalar. A precisão do método foi avaliada intra e inter-dias, utilizando-se três níveis de concentração, dentro da faixa linear do método (COC 15, 75 e 195 µg L<sup>-1</sup>; BEG 18, 78 e 198 µg L<sup>-1</sup>; AEG 30, 90 e 210 µg L<sup>-1</sup>), em três diferentes dias. Todos os procedimentos foram efetuados em triplicata.

### 3.8.2 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)

A primeira tarefa de otimização da DLLME envolveu a escolha da combinação de solventes dispersor e extrator (Tabela 3), que resultou na proporção ótima de 500:100  $\mu\text{L}$ , respectivamente.

Tabela 3 – Combinações de solventes extrator e dispersor estudadas para a DLLME de cocaína e seus metabólitos.

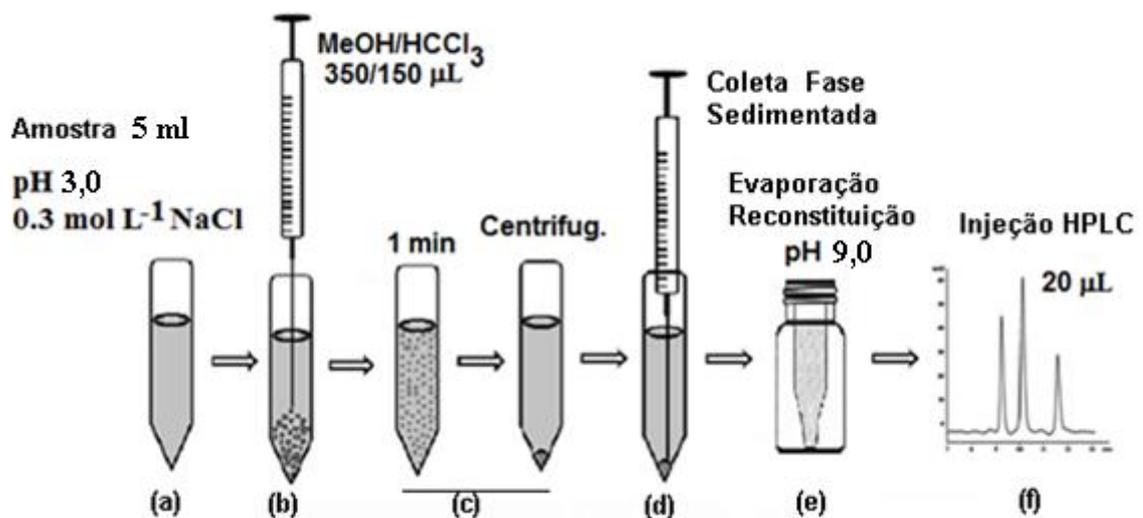
<b>Combinação</b>	<b>Dispersor</b>	<b>Extrator</b>
1	Metanol	Tetracloroeto de Carbono
2	Acetonitrila	Tetracloroeto de Carbono
3	Metanol	Clorofórmio
4	Acetonitrila	Clorofórmio
5	Acetona	1-Decanol
6	Acetonitrila	1-Decanol
7	Metanol	1-Decanol
8	Acetona	Tetracloroeto de Carbono
9	Acetona	Clorofórmio
10	Acetona	Clorobenzeno
11	Metanol	Clorobenzeno
12	Acetonitrila	Clorobenzeno
13	Metanol	1-Decanol/Clorofórmio

Além de avaliarem-se diferentes combinações de solvente extrator e dispersor, otimizaram-se os tempos de interação de 1 minuto e de centrifugação de 5 minutos a 3000 rpm. Empregaram-se 5 ml de amostra previamente filtrada. Foi feito o ajuste de pH (3-11) e a adição de NaCl (0-0,5 mol L<sup>-1</sup>), conforme condições estabelecidas por meio de planejamento de experimentos, que visou também estabelecer os melhores volumes de solvente extrator (30-180  $\mu\text{L}$ ) e dispersor (300-500  $\mu\text{L}$ ). Todos os experimentos foram realizados em recipientes de vidro, para minimizar perdas dos analitos por adsorção.

A injeção da mistura solvente extrator/dispersor foi feita com o auxílio de seringa graduada de 1 mL. Após a extração, foi feita a separação da microgota formada e a sua transferência para *insert* no interior de *vial* de 1,5 mL, para o procedimento de secagem com

nitrogênio e posterior reconstituição em 100  $\mu\text{L}$  de água pH 3 (pré-concentração de 50 x) para análise por HPLC, conforme demonstrado na figura 10.

Figura 10 - Esquema experimental do procedimento da DLLME para COC, BEG e AEG; (a) Preparo da amostra; (b) Injeção da solução de Dispensor/Extrator; (c) Interação e Centrifugação; (d) Coleta da fase sedimentada; (e) Evaporação e reconstituição com  $\text{H}_2\text{O}$  pH 3; (f) Injeção.



Fonte: Elaborado pelo Autor

A validação do método de DLLME, como no caso da SPE, foi efetuada em solução aquosa e em efluente hospitalar. A precisão do método foi avaliada intra e inter-dias, utilizando três níveis de concentração dos analitos, dentro da faixa linear do (COC 15, 75 e 195  $\mu\text{g L}^{-1}$ , para BEG 18, 78 e 198  $\mu\text{g L}^{-1}$ , e para AEG 30, 90 e 210  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), durante três dias. Os procedimentos foram efetuados utilizando seis replicatas.

### 3.8.3 Validação para SPE e DLLME.

Para a validação das técnicas de microextração estudadas foram utilizados níveis de concentração diferentes para cada analito. Aplicaram-se 3 diferentes níveis de concentração compreendidos pela faixa linear de cada composto, nomeados como N1, N3 e N7, demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Pontos da curva analítica para COC, BEG e AEG.

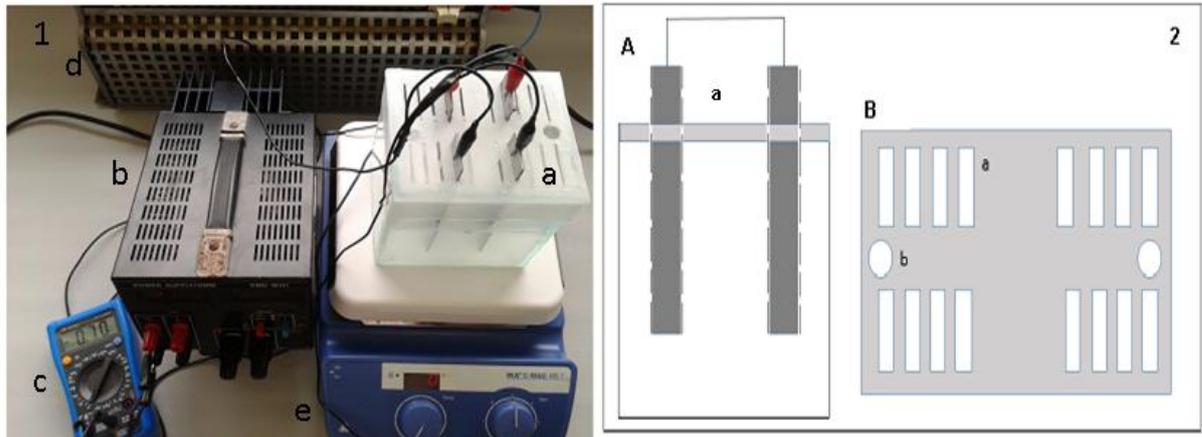
<b>Analito</b>	<b>Faixa linear</b> <b>(<math>\mu\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>	<b>N4</b>	<b>N5</b>	<b>N6</b>	<b>N7</b>
<b>COC</b>	15-195	15	45	75	105	135	165	195
<b>BEG</b>	18-200	18	48	78	108	138	168	198
<b>AEG</b>	30-220	30	60	90	120	150	180	210

### 3.9 Aplicação de processos avançados de oxidação

#### 3.9.1 Remoção Eletroquímica

Para a remoção eletroquímica de cocaína e seus metabólitos empregou-se o sistema ilustrado na Figura 11, constituído por reator de vidro, dois pares de eletrodos monopolares de alumínio conectados em paralelo, com densidade de corrente de  $2,3 \text{ A.m}^{-2}$  e distância intereletrodo ajustável. O sistema utilizou, ainda, fonte redutora de tensão Power Supply/DMM EMG18131 (Budapeste, Hungria), multímetro digital ET-1110A (Minipa, Joinville, Brasil) e reostato (Phywe, Göttingen, Alemanha). A agitação da solução foi feita com o auxílio de um agitador magnético IKA C-MAG HS 7 (IKA, Staufen, Alemanha) e barra magnética de 35 mm.

Figura 11 – Sistema eletroquímico de eletrocoagulação: (1) Sistema completo: (a) reator; (b) fonte redutora de tensão; (c) multímetro digital; (d) reostato; (e) agitador magnético; (2) esquema do reator de eletrocoagulação: (A) vista frontal: (a) eletrodos e (B) vista superior: (a) orifícios para fixação de eletrodos em posições variáveis e (b) orifício para coleta de amostras.



Fonte: Elaborado pelo Autor

As condições empregadas na remoção de cocaína e seus metabólitos, em solução aquosa e em efluente hospitalar, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições utilizadas na investigação da remoção de Cocaína e seus metabólitos.

<b>Condições experimentais</b>	
<b>Reator</b>	Vidro (125x105x120 mm)
<b>Capacidade volumétrica reator</b>	1000 ml
<b>Reostato</b>	0,7 A; $\Omega = 1000$ ohm
<b>Eletrodo de Alumínio</b>	30x110 mm
<b>Densidade de corrente eletrodos</b>	2,3 A.m <sup>-2</sup>
<b>Corrente aplicada</b>	0,7 A

A otimização da remoção eletroquímica de cocaína e seus metabólitos de solução aquosa e de efluente hospitalar foi feita por meio de planejamento fatorial. As variáveis independentes investigadas foram: distância intereletrodos (2-10 cm), concentração de eletrólito (0-0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaCl) e pH da solução (3-11). O volume de amostra foi de 750 mL e a concentração de COC e seus metabólitos de 1000 µg mL<sup>-1</sup>. Amostras foram coletadas nos tempos de: 0, 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. As determinações analíticas dos

experimentos de remoção eletroquímica foram feitas por HPLC, nas condições descritas no item 3.5.1.

Com as condições ótimas resultantes da aplicação de planejamento fatorial para a remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos avaliou-se a cinética de reação, levando-se em consideração a remoção de cada analito, no período de até 60 minutos de tratamento. As alíquotas coletadas foram submetidas à análise por HPLC e com os dados obtidos para o decréscimo da concentração no tempo, foram levantadas curvas cinéticas.

Para calcular a massa de alumínio perdida nos experimentos, os eletrodos foram secos em estufa, a 100 °C, por 20 minutos, e deixados esfriar em dessecador por mais 30 minutos. O mesmo procedimento foi repetido em todos os experimentos com vistas a comparar-se o valor calculado teoricamente, com o valor de massa de alumínio perdida experimentalmente.

### 3.9.2 Fotocatálise Heterogênea

Para a aplicação do processo de degradação fotocatalítica de cocaína e seus metabólitos em solução aquosa e em amostras de efluente hospitalar, empregou-se reator tipo tanque agitado de construção caseira, provido de jaqueta termostática (DA SILVA, 2012). Como fonte de irradiação ultravioleta (UV) foi empregada lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (125 W e 401 W m<sup>-2</sup>), em que o bulbo foi removido e substituído por tubo de imersão de quartzo.

A lâmpada UV foi alimentada com fonte de tensão Intral (Caxias do Sul, Brasil); a temperatura do sistema foi controlada por recirculação de água gelada com auxílio de bomba dosadora pulsante ProMinent (São Bernardo do Campo, Brasil); a agitação foi feita com agitador magnético IKA C-MAG HS 7 (Staufen, Alemanha) provido de barra magnética de 125 mm.

A Tabela 6 apresenta as condições empregadas na degradação fotocatalítica de cocaína e seus metabólitos em solução aquosa e em efluente hospitalar.

Tabela 6 – Características do sistema fotocatalítico utilizado na degradação de cocaína e seus metabólitos.

<b>Condições experimentais</b>	
<b>Reator</b>	Tanque agitado; cilíndrico; 800 mL; aço inox; 0,0349 m <sup>2</sup> área reflexiva interna; jaqueta termostática
<b>Radiação UV</b>	Lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média, 125 W e 401 W m <sup>-2</sup>
<b>Fonte para lâmpada</b>	220 V, 60 Hz
<b>Tubo de quartzo</b>	$\phi_e = 24$ mm; $\phi_i = 22$ mm; h = 200 mm
<b>Catalisador</b>	TiO <sub>2</sub> P-25 (Degussa) imobilizado em PDMS

Fonte: DA SILVA, 2012.

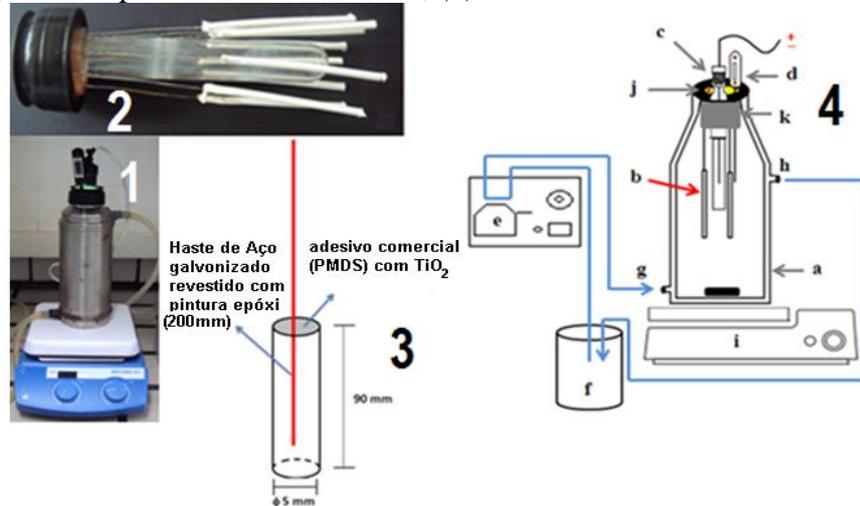
Empregaram-se barras de polidimetilsiloxano (PDMS) com catalisador TiO<sub>2</sub> P-25 imobilizado segundo a metodologia descrita por DA SILVA (2012). As barras cilíndricas (90 mm x  $\phi$  5 mm) de PDMS/TiO<sub>2</sub> foram posicionadas em torno da lâmpada UV, fixadas à tampa do reator fotocatalítico.

Aplicou-se planejamento tipo DCCR fracionado, com auxílio do programa, STATISTICA<sup>®</sup> 8.0, para a avaliação da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos. Como variáveis independentes investigou-se o pH da amostra (4-10) e a temperatura (20-40 °C). O volume de amostra foi de 750 mL e, a concentração de COC e seus metabólitos, de 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Amostras foram coletadas nos tempos de irradiação de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. A determinação do decaimento da concentração dos analitos pela degradação fotocatalítica foi feita por meio de HPLC, nas condições descritas no item 3.5.1.

O sistema fotocatalítico empregado para a investigação da degradação de cocaína e seus metabólitos em solução aquosa e em efluente hospitalar é apresentado na Figura 12.

Com as condições ótimas resultantes do planejamento fatorial para da degradação fotocatalítica, avaliou-se a cinética de reação levando-se em consideração a degradação de cada analito, em até 60 minutos. As alíquotas coletadas foram submetidas à análise por HPLC e os dados do decaimento da concentração dos analitos foram utilizados para o levantamento de curvas cinéticas.

Figura 12 – Sistema fotocatalítico empregado na degradação dos analitos: (1). Reator tanque agitado; (2) Barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  suportado; (3) Esquema da barra polimérica; (4) Esquema representativo do sistema fotocatalítico: (a) reator; (b) barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  suportado; (c) lâmpada UV com tubo protetor de quartzo; (d) termômetro digital; (e) bomba dosadora; (f) reservatório com água e gelo; (g) entrada e (h) saída de água; (i) agitador magnético; (j) orifício para coleta de amostras; (k) rolha de silicone.



Fonte: DA SILVA, 2012.

### 3.10 Gerenciamento de Resíduos

Os resíduos de laboratório, gerados neste trabalho, foram segregados e, da mesma maneira que os demais resíduos gerais do LATER, armazenados em recipientes adequados, de acordo com sua classe e reatividade.

Semanalmente, os resíduos gerados são encaminhados ao Almoarifado de Química, segundo as normas do Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos do Departamento de Química da UFSM, que dá a destinação final, através de empresa especializada e credenciada para tal atividade.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Físico-Química do Efluente do HUSM

As características físico-químicas do efluente tratado do HUSM foram determinadas, em diferentes períodos, pelo LATER, bem como pelo Laboratório de Análises Químicas e Industriais e Ambientais (LAQIA, Laudo Anexo A), ambos do Departamento de Química da UFSM; juntamente com os valores limites estabelecidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2011) e pela Resolução 128 do CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente) (2006) podem ser vistos reunidos na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros físico-químicos médios do efluente do HUSM e limites permitidos.

<b>Parâmetro</b>	<b>Limites (CONAMA)</b>	<b>Limites (CONSEMA)</b>	<b>Efluente</b>
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )*	≤ 120	≤ 120	303,7
DQO (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup>	-	≤ 330	200-612
A <sub>UV 254</sub>	-	-	1,254
Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )*	20	20	52,0
Nitrogênio total (mg L <sup>-1</sup> )*	10	20	59,1
Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	-	-	149,0
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	27,9
Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )	1	-	3,1
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	<10	-	0,3
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	8,5
Potássio (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	8,1± 0,2
Sódio (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	27,2 ± 1,1
Sólidos suspensos (mg L <sup>-1</sup> )	≤ 150	≤ 140	16,0
Sólidos totais (mg L <sup>-1</sup> )	-	-	248,7
pH	5-9	6-9	7,7
Temperatura média (°C)	< 40	< 40	23,0

Fonte: WILDE *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2012. \*Dados de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa.

Da Tabela 7 pode-se perceber o problema ambiental relativo ao efluente do HUSM. Mesmo após passar por tratamento, o efluente apresenta ainda alta carga orgânica variável, representada por DBO (303,7 mg L<sup>-1</sup>), DQO (200 – 612 mg L<sup>-1</sup>) e sólidos totais (248,7 mg L<sup>-1</sup>) e, ainda, outros parâmetros acima dos limites estabelecidos pelos órgãos reguladores.

Outros indicadores do efluente do HUSM foram relatados, em trabalhos anteriores (Tabela 1) do LATER, com concentrações acima dos limites determinados pelos órgãos reguladores: nitrogênio total ( $59,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e nitrogênio amoniacal ( $52,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). A concentração de nitrogênio amoniacal está diretamente ligada aos indicadores de matéria orgânica, em que altos valores indicam alta concentração de matéria orgânica no efluente e, também, possível decorrência do uso de detergentes na lavanderia do HUSM.

Verlicchi e pesquisadores (2015) publicaram uma revisão da literatura em que dão uma visão geral sobre o tratamento de efluentes hospitalares, em todo o mundo, nos últimos vinte anos. Descrevem as principais características físico-químicas de efluentes hospitalares, sendo que valores de nitrogênio total entre  $60$  e  $98 \text{ mg L}^{-1}$  e nitrogênio amoniacal, entre  $10$  e  $68 \text{ mg L}^{-1}$  são relatados.

Segundo Baur e colaboradores (2012), a determinação da forma predominante de nitrogênio pode fornecer indicações do estágio de poluição gerada pelo lançamento de efluente em cursos d'água. Se a poluição é recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amoniacal, e, se antiga, na forma de nitrato — tendo-se em mente a ocorrência de quantidade suficiente de oxigênio dissolvido para permitir a nitrificação.

#### 4.2 Método Cromatográfico

O sistema de detecção para a determinação de COC e seus metabólitos por cromatografia a líquido foi avaliado usando-se dois detectores, de arranjo de diodos (DAD) e de fluorescência (FLD). Porém, como são muito poucas as referências na literatura sobre a utilização destes detectores para a determinação de cocaína, as menções encontradas dizem respeito ao uso em aplicações a fluidos humanos, muito pouco ou quase nada à aplicação à amostras ambientais.

A separação dos analitos na análise cromatográfica foi feita no modo isocrático, utilizando-se como fase móvel uma mistura de acetonitrila e água com pH ajustado, detalhe muito importante; todas as referências fazem uso de tampão para a determinação de COC. Na otimização do processo foi testado o pH da água entre 2-9, obtendo-se os melhores resultados com água pH 3,0, o que resultou também em uma grande vantagem ao método, que prescinde do de qualquer tipo de tampão. Sabidamente, o uso de solução tampão tem a desvantagem de ocorrências de precipitação de sais de sua composição (ex. na bomba de alta pressão) e

saturação mais rápida da coluna cromatográfica. Ademais, dispensando-se o uso de tampão e regulando-se a fase aquosa para pH 3,0, constituinte da fase móvel, a COC passa para a forma protonada. Este ajuste do pH é importante para a separação dos analitos, melhorando a seletividade e a resolução dos picos cromatográficos. A corrida cromatográfica reduz-se a apenas oito minutos, o que representa mais uma grande vantagem, com economia de tempo, reagentes e possibilidade de mais rápida determinação de cocaína em amostras ambientais.

Por possuírem anéis aromáticos na estrutura, fortes geradores de fluorescência, para COC e BEG foram utilizados o detector FLD com comprimentos de ondas de 230 nm (excitação) e 315 nm (emissão), relatados na literatura como os mais adequados (MERCOLINI *et al.* 2010). Porém, como a AEG possui somente um anel aromático, foi utilizado o detector DAD. Primeiramente, foram feitas varreduras entre 200-300 nm para determinar-se o melhor comprimento de onda, que produz o melhor sinal com mínima interferência, 210 nm. Os cromatogramas HPLC-FLD e HPLC-DAD obtidos para os analitos em questão estão representado na Figura 13. Os analitos COC e BEG tiveram as melhores sensibilidades com detector tipo FLD do que com DAD; em contrapartida, o analito AEG possui baixa fluorescência, e, conseqüentemente, deu uma melhor resposta com o detector DAD, como pode ser observado na Tabela 8.

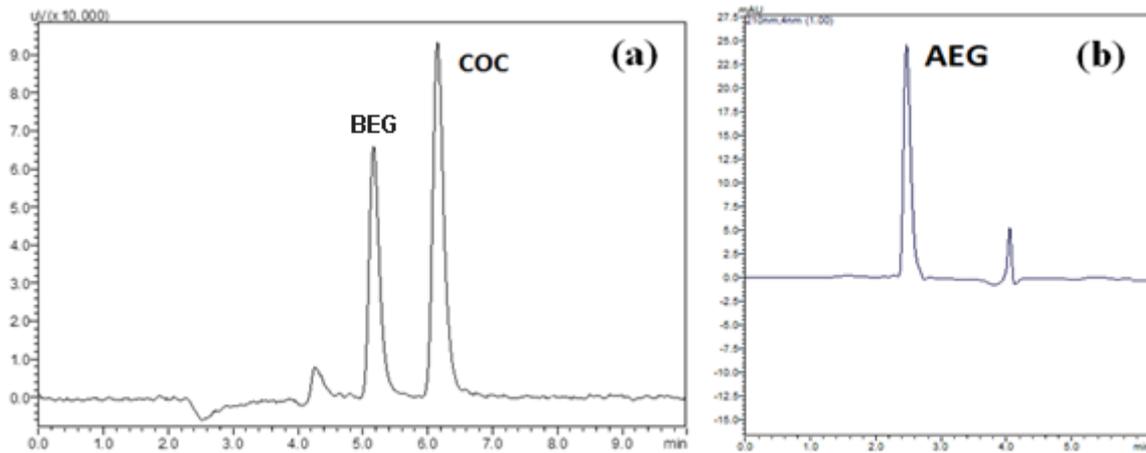
Tabela 8 - Valores de comparação entre os detectores estudados para os analitos.

<b>Analito</b>	<b>Detector</b>	<b>Faixa linear (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LD<sup>a</sup> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ<sup>b</sup> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
<b>COC</b>	DAD	100-1080	35	100
<b>BEG</b>	DAD	120-1280	40	120
<b>AEG</b>	DAD	30-220	10,0	30,0
<b>COC</b>	FLD	15-195	5,0	15,0
<b>BEG</b>	FLD	18-200	7,0	18,0
<b>AEG</b>	FLD	800-8050	260	800

<sup>a</sup> Limite de detecção para  $S/N = 3,3$  ( $n=6$ ).

<sup>b</sup> Limite de quantificação para  $S/N = 10$  ( $n=6$ ).

Figura 13 – Cromatogramas de HPLC obtidos nas condições descritas na Tabela 2: (a) COC e BEG por HPLC-FLD e (b) AEG por HPLC-DAD.



#### 4.2.1 Validação do Método Cromatográfico

Para garantir o desempenho do método analítico desenvolvido e fornecer informações confiáveis, foram estabelecidos a faixa linear de trabalho da curva de calibração e os limites de detecção e de quantificação para cada analito estudado, em fase aquosa e em efluente hospitalar.

Como não há material certificado de referência para efluente hospitalar, a garantia de qualidade analítica foi garantida através de medidas de amostras submetidas a *spiking*. Assim, a curva de calibração para a validação do método cromatográfico foi feita através de adição de padrão em sete níveis de concentração (Tabela 4). A precisão do método cromatográfico foi avaliada intra e inter-dias, durante três dias, utilizando-se seis replicatas.

Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) foram obtidos através de cálculos da relação sinal ruído, como demonstrado nas Equações 19 e 20, em sextuplicata; os valores do LD foram de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cocaína,  $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Benzoilecgonina e  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para a Anidroecgonina; e os valores do LQ,  $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Cocaína,  $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Benzoilecgonina e  $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para Anidroecgonina.

$$LD = C_s \cdot \frac{3}{S \cdot N} \quad (19)$$

$$LQ = C_s \cdot \frac{10}{S \cdot N} \quad (20)$$

Onde  $C_s$  é a concentração do analito injetada e  $S/N$  é a razão sinal ruído. As figuras de mérito obtidas na validação do método cromatográfico estão apresentadas na Tabela 9.

Uma das formas de avaliação do efeito matriz foi conduzida com base na comparação das inclinações das curvas analíticas obtidas a partir das soluções analíticas preparadas em solução aquosa, com aquelas obtidas a partir das soluções analíticas preparadas na matriz.

O cálculo para a avaliação do efeito matriz a partir das inclinações das curvas analíticas foi realizado de acordo com a Equação 21.

$$\text{Efeito Matriz \%} = 100x(1 - \frac{S_m}{S_s}) \quad (21)$$

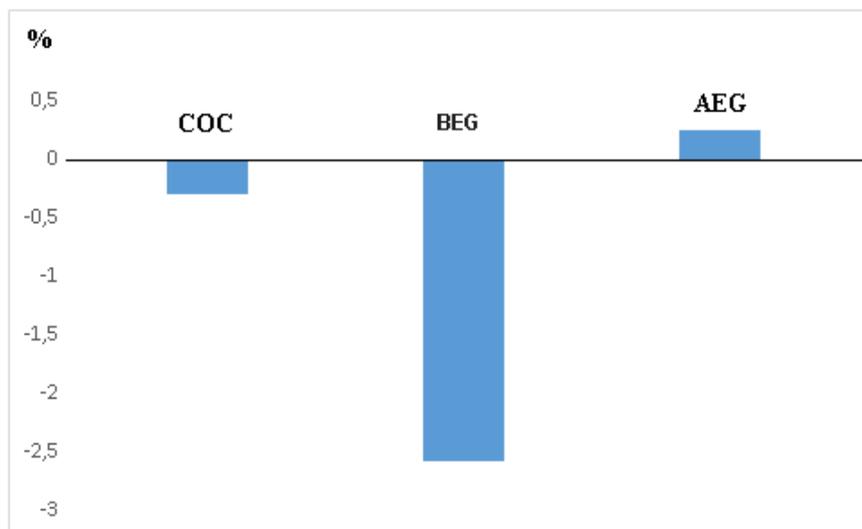
Onde:

$S_m$  = inclinação da curva analítica

$S_s$  = inclinação da curva analítica preparada em solvente orgânico.

Através dessas equações, é possível se determinar se a matriz exerce efeito positivo (acréscimo na intensidade do sinal) ou negativo (supressão do sinal) sobre o resultado da análise.

Figura 14 - Avaliação do Efeito Matriz da curva de calibração



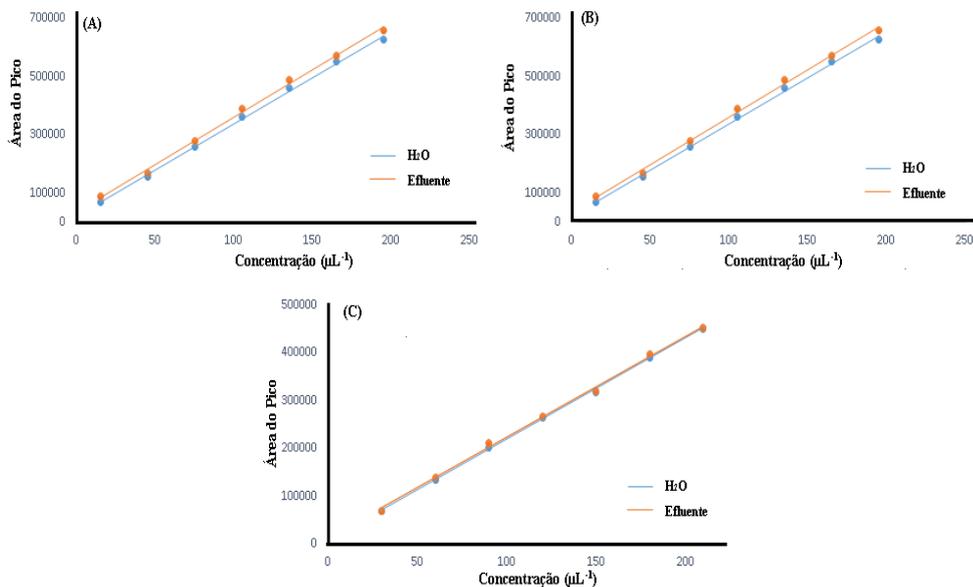
Conforme o SANCO, resultados com efeito matriz entre +20% e -20% são considerados aceitáveis para análises de contaminantes em nível de traços. Como pode ser observado na Figura 14, os valores ficaram bem abaixo dos 20%; para COC -0,3%, BEG -2,58% e para AEG 0,41% (uma pequena supressão, mas não significativa).

A linearidade do método foi determinada através do cálculo do modelo de regressão linear, aplicando-se o teste de Grubbs (GRUBBS, 1969) para a verificação de valores discrepantes e análise do perfil de resíduos para verificação de homocedastidade. As equações de regressão linear e os coeficientes de correlação ( $r^2$ ) estão apresentados na Tabela 9; as curvas analíticas para COC, BEG e AEG estão representadas na Figura 15. Ademais, foi aplicado o teste F para determinar-se as variâncias das curvas, verificando-se se elas possuem diferenças significativas.

Tabela 9 : Equações de regressão linear e coeficientes de correlação.

	Analito	Equação de regressão linear	Coefficiente de correlação ( $r^2$ )
<b>Solução</b>	COC	$y = 3261,9x + 37385$	0,998
	BEG	$y = 3168,9x + 21991$	0,998
<b>Aquosa</b>	AEG	$y = 2107,6x + 8479,7$	0,999
	COC	$y = 3271,7x + 55626$	0,998
<b>Efluente</b>	BEG	$y = 3250,8x + 37148$	0,997
	AEG	$y = 2151,8x + 8626,4$	0,993

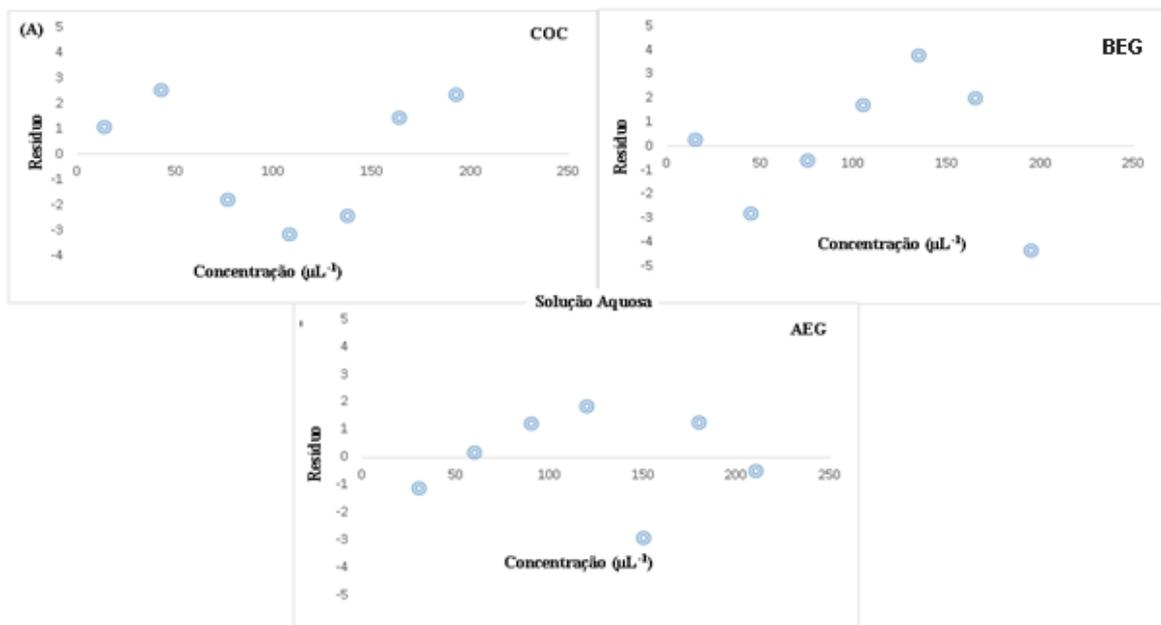
Figura 15 - Curvas analíticas para (A) Cocaína, (B) Benzoilecgonina e (C) Anidroecgonina.



Ao analisar o gráfico do perfil de resíduos (Figura 16) apresenta uma ordem aleatória em todos os pontos ao longo da faixa de trabalho, indicando assim a ausência de tendências e erros sistemáticos na faixa linear das concentrações. O teste F para o método proposto possui como F Tabelado 14.939, para as curvas em água e matriz; para COC, BEG e AEG os valores de F calculado apresentaram, todos, valores abaixo do Tabelado, sendo, respectivamente, 0,99, 0,94 e 1,003.

O teste de Grubbs demonstrou a ausência de valores discrepantes para a avaliação de cada nível de concentração, considerando como valor crítico 1,94 para 5% de significância (GRUBBS, 1969); a Figura 17 apresenta os gráficos Box & Whisker para a variância média determinada, demonstrando que não há a ocorrência de valores discrepantes.

Figura 16 – Perfil dos resíduos (A) solução aquosa e (B) efluente



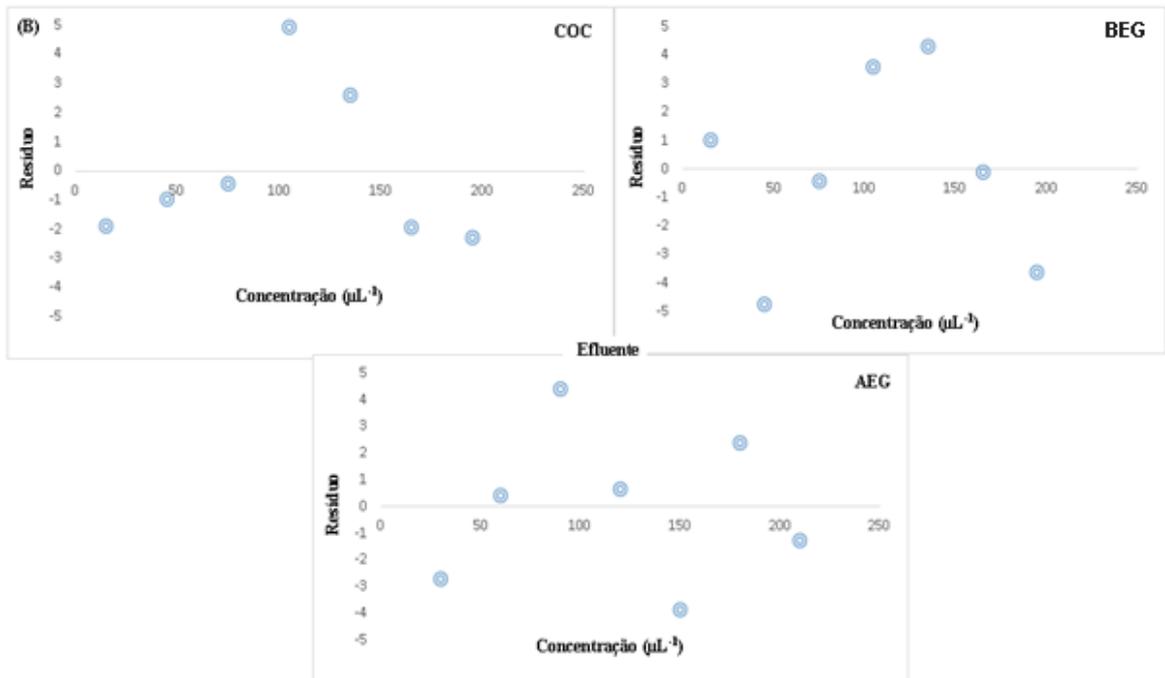
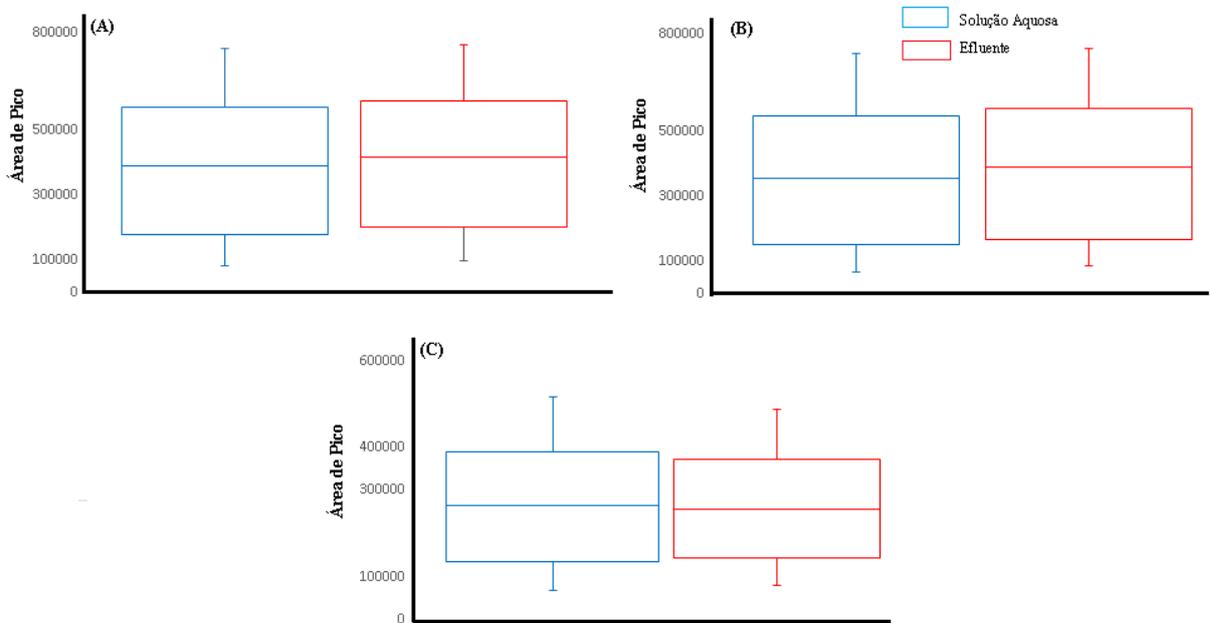


Figura 17 – Gráficos Box & Whisker para a verificação de valores discrepantes da curva analítica: (A) Cocaína, (B) Benzoilecgonina e (C) Anidroecgonina.



A seletividade do método cromatográfico foi comprovada comparando-se as curvas analíticas preparadas em água ultra pura e em efluente; segundo Ribani e colaboradores

(2004), deve-se comparar as duas curvas analíticas, e, caso sejam paralelas, não há interferência da matriz na determinação da substância de interesse, sendo o método, assim, seletivo.

#### 4.3 Estabilidade dos Analitos

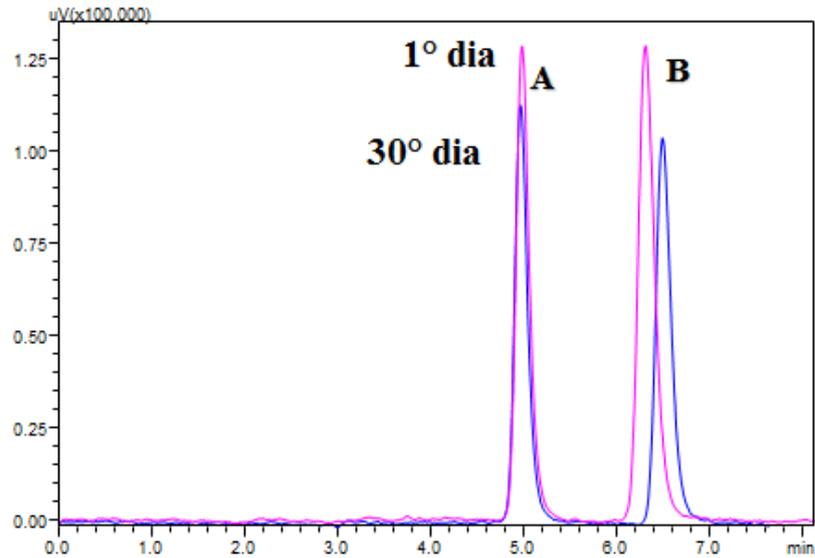
Testes de estabilidade no armazenamento dos analitos foram feitos para avaliar-se a ocorrência de eventual degradação, uma vez que a estabilidade é dependente de fatores como temperatura, tempo de armazenamento e presença ou ausência de luz (RIBANI *et al.*, 2004).

A cocaína e seus metabólitos, *in-natura*, são estáveis, desde que corretamente armazenados à temperatura ambiente, em local seco e ao abrigo da luz. A cocaína é hidrolisada em presença de umidade e degrada-se rapidamente em seu metabólito BEG (POSTIGO *et al.*, 2011). Para evitar esse problema, os padrões foram preparados em frascos de cor âmbar, diluídos em acetonitrila, devidamente lacrados e acondicionados sob refrigeração.

Como a degradação ocorre facilmente em condições propícias, a manipulação dos frascos foi conduzida em condições de baixa umidade e ao abrigo de luz direta, mantendo-se os frascos abertos pelo menor tempo possível. As soluções de trabalho foram preparadas diariamente, em água pH 3 que é um dos componentes da fase móvel usada empregada na análise cromatográfica.

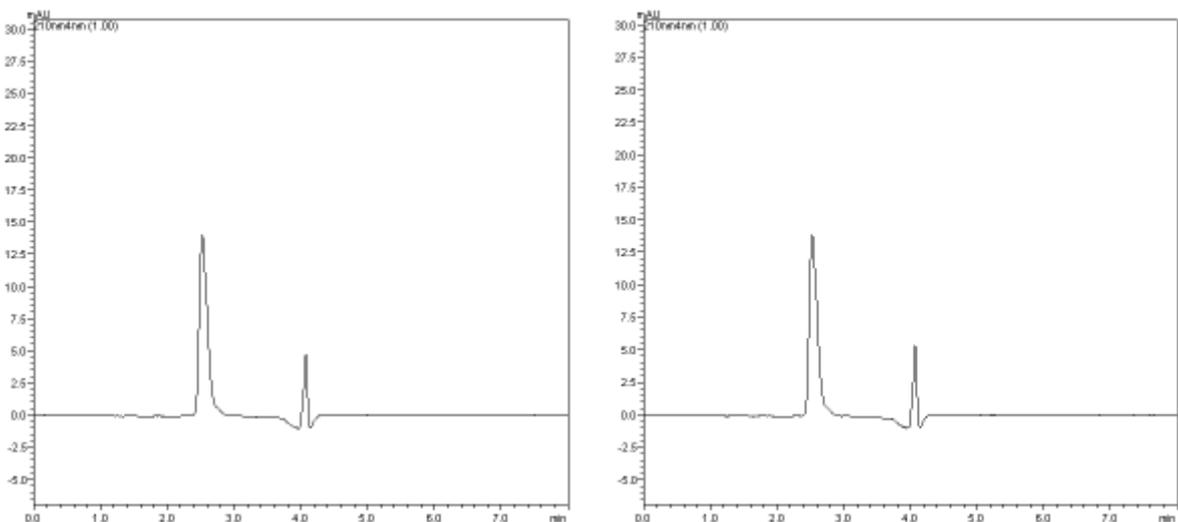
Como pode observado na Figura 18, após 30 dias do preparo da solução padrão dos analitos observou-se degradação de 15,1% da COC; para BEG ocorreu degradação de 8,01% (mesmo com armazenamento e manipulação adequados). A maior degradação da COC ocorre por hidrólise, principalmente em  $\text{pH} \geq 4$ , degradando-se em seu metabólito majoritário, BEG (POSTIGO *et al.*, 2011; BAKER; KASPRZYK-HORDERN, 2011).

Figura 18 – Cromatograma do teste de estabilidade de solução-padrão de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , no primeiro e no trigésimo dia de armazenamento: (a) Benzoilecgonina e (b) Cocaína.



A AEG, analisada por HPLC-DAD, não apresenta degradação após 30 dias de preparo da solução padrão, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 – Cromatograma do teste de estabilidade da solução-padrão de AEG ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ): (a) 1º dia e (b) 30º dia.



#### 4.4 Microextração Líquido-Líquido Dispersiva

Neste trabalho procurou-se, também, investigar alternativas para a extração de drogas ilícitas de matriz complexa, tendo em vista que, em efluentes e águas superficiais, as extrações são feitas, preferencialmente, por SPE (BAKER; KASPRZYK-HORDERN, 2011). A DLLME pode ser considerada uma técnica bastante rara na determinação de COC e seus metabólitos em efluentes, uma vez que existem muito poucos trabalhos na literatura sobre esta aplicação (FISICHELLA *et al.*, 2015).

Testes iniciais foram feitos combinando-se diferentes solventes extratores e dispersores, selecionando-se os solventes mais utilizados em microextração de analitos semelhantes em amostras humanas, com diferentes condições. Na Tabela 10 pode-se observar os resultados obtidos para a extração de COC e seus metabólitos, em solução aquosa, aplicando-se diferentes combinações de solvente extrator/dispersor, na proporção 100:500  $\mu\text{L}$  (v/v), exceto para a combinação 13, em que foi investigado o uso de mais de um solvente extrator - neste caso, clorofórmio e 1-Decanol, usando-se a proporção de 500:50:50  $\mu\text{L}$  (v/v/v).

Tabela 10 – Recuperações e combinações de extratores e dispersores para DLLME de cocaína e seus metabólitos.

	<b>Dispersor</b>	<b>Extrator</b>	<b>%COC (DPR)</b>	<b>%BEG (DPR)</b>	<b>%AEG (DPR)</b>
1	Metanol	Tetracloroeto de Carbono	54,3 $\pm$ 12,5	10,9 $\pm$ 9,4	0,0
2	Acetonitrila	Tetracloroeto de Carbono	0,0	0,0	0,0
3	Metanol	Clorofórmio	75,2 $\pm$ 10,8	7,2 $\pm$ 9,8	2,5 $\pm$ 12,5
4	Acetonitrila	Clorofórmio	61,8 $\pm$ 14,6	20,5 $\pm$ 7,5	2,42 $\pm$ 15,1
5	Acetona	1-Decanol	15,7 $\pm$ 16,5	20,5 $\pm$ 10,4	17,1 $\pm$ 16,0
6	Acetonitrila	1-Decanol	10,9 $\pm$ 17,8	5,6 $\pm$ 18,2	2,3 $\pm$ 20,5
7	Metanol	1-Decanol	19,3 $\pm$ 14,5	18,3 $\pm$ 17,5	21,2 $\pm$ 20,5
8	Acetona	Tetracloroeto de Carbono	60,0 $\pm$ 8,5	6,8 $\pm$ 19,5	5,9 $\pm$ 20,3
9	Acetona	Clorofórmio	70,5 $\pm$ 14,5	0,0	0,0
10	Acetona	Tetracloroeto de Carbono	20,3 $\pm$ 15,9	2,2 $\pm$ 20,5	2,1 $\pm$ 22,4
11	Metanol	Tetracloroeto de Carbono	1,8 $\pm$ 20,7	2,1 $\pm$ 20,9	22,4 $\pm$ 19,8
12	Acetonitrila	Tetracloroeto de Carbono	3,1 $\pm$ 19,8	1,5 $\pm$ 21,3	20,1 $\pm$ 15,4
13	Metanol	1-Decanol/Clorofórmio	20,1 $\pm$ 15,8	4,9 $\pm$ 19,4	2,1 $\pm$ 20,5

Testes preliminares investigaram as melhores condições, tais como: pH (3, 5, 7, 9); diferentes volumes de extratores e dispersores; tempos de interação (1, 3, 5, 7 minutos); tempo (3, 5, 7, 9 minutos) e velocidade de centrifugação (2.000, 3.000 e 4.000 rpm).

Com os resultados dos testes preliminares, os experimentos foram feitos sob as melhores condições: pH 9, tempo de interação de 1 min, centrifugação por 5 min à 3.000 rpm. Como pode ser visto na Tabela 10, a combinação nº 3, com metanol/clorofórmio como solventes extrator/dispersor, obteve-se a melhor taxa de recuperação para COC — o analito de maior interesse neste trabalho e para a perícia criminal ambiental.

#### 4.4.1 Otimização do Processo DLLME

Foi aplicado planejamento fatorial do tipo DCCR fracionado em virtude da pequena disponibilidade de padrões analíticos (fornecidos pela PF) para a otimização das variáveis significativas da DLLME. Foram investigados: pH, força iônica, volume de solvente extrator e volume de solvente dispersor. Nestes experimentos foram fixados o tempo de interação de 1 min, o tempo de extração de 5 min, centrifugação à 3.000 rpm e a combinação extrator/dispersor de metanol/clorofórmio. A Tabela 11 apresenta a matriz experimental do planejamento fatorial para a otimização da microextração de COC e seus metabólitos por DLLME.

Tabela 11 - Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado para a DLLME de COC e seus metabólitos, em solução aquosa.

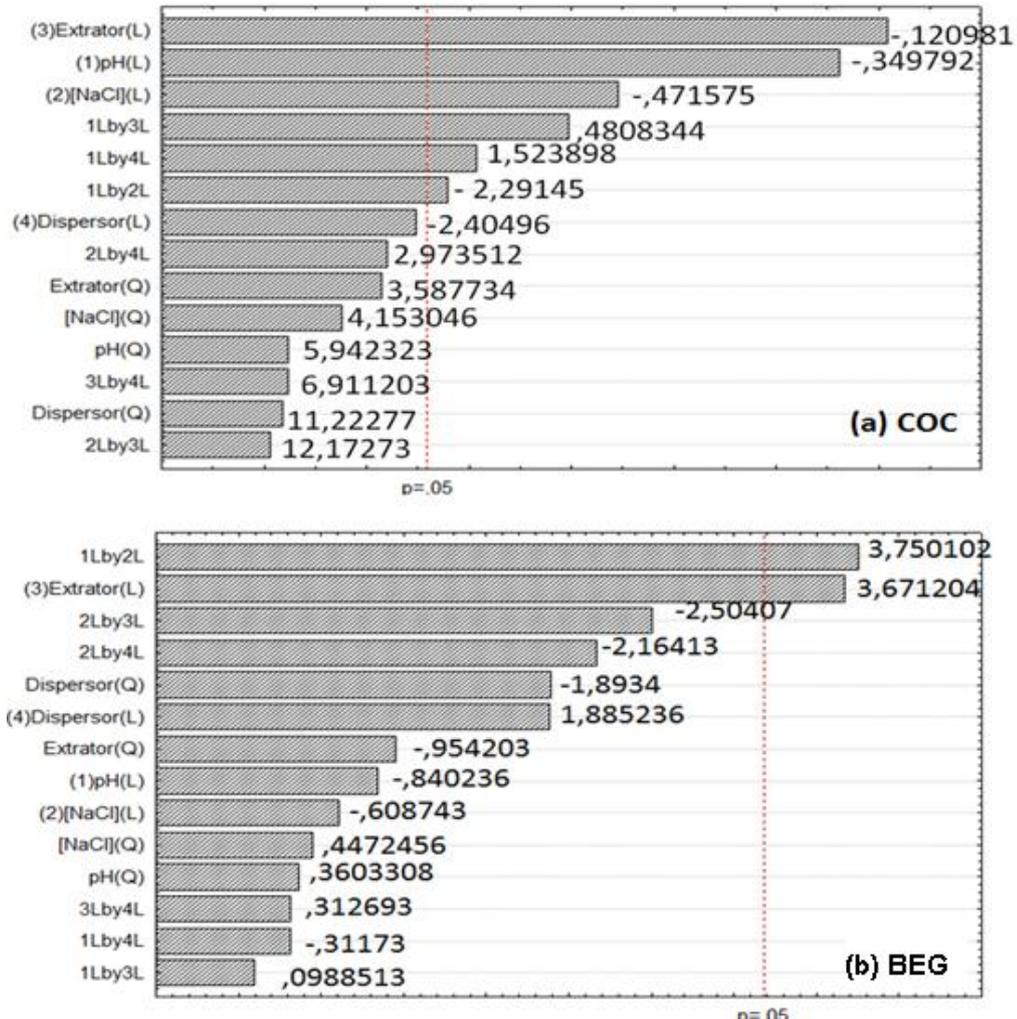
(continua)

Variáveis	X1	X2		X3	X4		
	pH	NaCl (mol L <sup>-1</sup> )		Extrator (µL)	Dispersor (µL)		
-1,68	3	0		30	300		
-1	5	0,1		50	350		
0	7	0,2		100	400		
1	9	0,3		150	450		
1,68	11	0,5		180	500		
EXP	pH	NaCl	Extrator	Dispersor	COC (%)	BEG (%)	AEG (%)
①	9(1)	0,3(1)	150(1)	350(-1)	70,65	0,53	13,80
2	9(1)	0,3(1)	50(-1)	350(-1)	33,77	0,56	20,84
3	9(1)	0,1(-1)	150(1)	450(1)	60,45	0,48	6,47
4	5(-1)	0,3(1)	50(-1)	450(1)	2,57	0,00	8,07
5	9(1)	0,1(-1)	50(-1)	450(1)	25,29	0,00	0,19

6	5(-1)	0,1(-1)	150(1)	350(-1)	10,08	0,55	6,45
7	5(-1)	0,3(1)	150(1)	450(1)	7,95	0,00	21,74
8	5(-1)	0,1(-1)	50(-1)	350(-1)	1,78	0,15	6,24
9	3(-1,68)	0,2(0)	100(0)	400(0)	1,33	0,49	19,98
10	11(1,68)	0,2(0)	100(0)	400(0)	56,44	0,34	9,99
11	7(0)	0(-1,68)	100(0)	400(0)	14,91	0,48	0,30
12	7(0)	0,3(1,69)	100(0)	400(0)	48,84	0,37	0,00
13	7(0)	0,2(0)	30(-1,68)	400(0)	0,00	0,00	0,00
14	7(0)	0,2(0)	180(1,68)	400(0)	41,90	0,55	9,29
15	7(0)	0,2(0)	100(0)	300(-1,68)	19,21	0,00	5,48
16	7(0)	0,2(0)	100(0)	500(1,68)	33,81	0,35	18,09
17	7(0)	0,2(0)	100(0)	400(0)	30,71	0,50	17,61
18	7(0)	0,2(0)	100(0)	400(0)	23,55	0,22	0,86

A Figura 20 apresenta os diagramas de Pareto para a DLLME de COC e seus metabólitos em solução aquosa. Dentre as variáveis independentes avaliadas por meio de planejamento de experimentos, o volume de solvente extrator mostrou-se a mais significativa, de forma linear negativa; com a diminuição do volume de extrator há uma tendência em aumentar a extração de COC; e, para BEG, a combinação das variáveis pH e concentração do sal (responsável pelo efeito *salting out*), juntamente com o volume do extrator, apresentou maior significância, de forma linear e negativa, ou seja, com a diminuição dos valores da combinação pH/[NaCl] e do volume do extrator, há uma tendência em aumentar a extração. A COC apresentou, ainda, o pH e a [NaCl] como variáveis significativas, lineares, ambas agindo de forma negativa no processo de DLLME, em solução aquosa. Para a AEG nenhuma das variáveis apresentou efeito estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ).

Figura 20 – Diagramas de Pareto para a DLLME de COC e seus metabólitos em solução aquosa.



Os parâmetros da ANOVA foram utilizados na análise estatística; para a DLLME de COC, a verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados foi feita pela determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,99, podendo-se dizer que 99% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Para BEG e AEG, os coeficientes de determinação do modelo foram 0,94 e 0,83, respectivamente.

As melhores condições para a extração de COC, BEG e AEG, por DLLME, em solução aquosa, foram as do experimento 1 do planejamento fatorial: pH 9, adição de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl,  $150 \mu\text{L}$  de solvente extrator (clorofórmio) e  $350 \mu\text{L}$  de solvente dispersor (metanol).

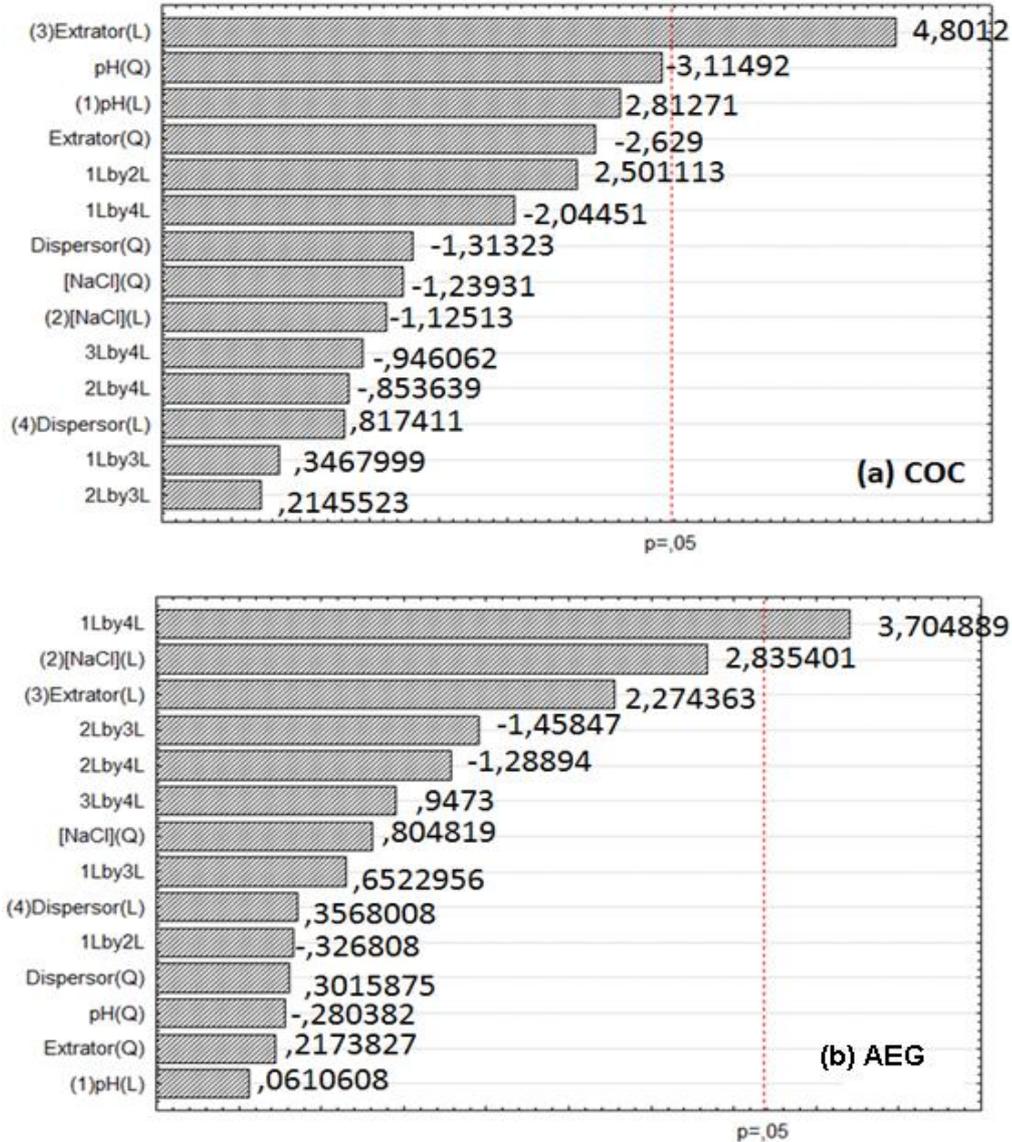
A Tabela 12 apresenta a matriz experimental do planejamento fatorial para a otimização do método de microextração de COC e seus metabólitos, por DLLME, em amostras de efluente hospitalar.

Tabela 12 - Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado para a DLLME de COC e seus metabólitos, em efluente hospitalar.

Variáveis	X1	X2	X3	X4			
	pH	NaCl (mol L <sup>-1</sup> )	Extrator (µL)	Dispensor (µL)			
-1,68	3	0	30	300			
-1	5	0,1	50	350			
0	7	0,2	100	400			
1	9	0,3	150	450			
1,68	11	0,5	180	500			
EXP	pH	NaCl	Extrator	Dispensor	COC (%)	BEG (%)	AEG (%)
1	9(1)	0,3(1)	150(1)	350(-1)	94,20	5,89	0,39
2	9(1)	0,3(1)	50(-1)	350(-1)	56,89	0,06	0,66
3	9(1)	0,1(-1)	150(1)	450(1)	40,73	11,50	3,04
4	5(-1)	0,3(1)	50(-1)	450(1)	0,00	0,00	0,00
5	9(1)	0,1(-1)	50(-1)	450(1)	24,41	0,50	1,09
6	5(-1)	0,1(-1)	150(1)	350(-1)	30,26	3,01	0,91
7	5(-1)	0,3(1)	150(1)	450(1)	13,93	0,00	0,00
8	5(-1)	0,1(-1)	50(-1)	350(-1)	3,11	1,88	0,44
9	3(-1,68)	0,2(0)	100(0)	400(0)	8,74	2,14	0,70
10	11(1,68)	0,2(0)	100(0)	400(0)	59,60	1,96	0,75
11	7(0)	0(-1,68)	100(0)	400(0)	64,12	0,69	0,00
12	7(0)	0,3(1,69)	100(0)	400(0)	43,78	1,06	2,62
13	7(0)	0,2(0)	30(-1,68)	400(0)	0,00	0,00	0,00
14	7(0)	0,2(0)	180(1,68)	400(0)	78,59	1,77	1,99
15	7(0)	0,2(0)	100(0)	300(-1,68)	45,78	0,68	0,87
16	7(0)	0,2(0)	100(0)	500(1,68)	60,56	0,45	1,20
17	7(0)	0,2(0)	100(0)	400(0)	63,41	0,00	1,09
18	7(0)	0,2(0)	100(0)	400(0)	62,63	0,00	0,00

A Figura 21 apresenta os diagramas de Pareto para a DLLME de COC e seus metabólitos em amostras de efluente hospitalar. Dentre as variáveis independentes avaliadas por meio de planejamento de experimentos, o volume de solvente extrator mostrou-se significativo, de forma linear e de forma positiva, com o aumento do volume de extrator há aumento da extração para a COC ( $p < 0,05$ ). Para AEG, a interação entre as variáveis pH e volume do dispensor foi significativa, de forma linear e positiva, e, para BEG, nenhuma das variáveis apresentou efeito estatisticamente significativo, segundo os diagramas de Pareto.

Figura 21 – Diagramas de Pareto para a DLLME de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.



Os parâmetros da ANOVA foram utilizados na análise estatística; para a DLLME de COC em efluente hospitalar, o modelo que melhor se ajustou aos resultados foi determinado pelo  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,79, podendo-se dizer que 79% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Para BEG e AEG, os coeficientes de determinação do modelo foram 0,90, para ambos os analitos.

As melhores condições para a extração de COC, BEG e AEG, por DLLME, em amostras de efluente hospitalar foram as do experimento nº 1 do planejamento fatorial, mesma condição empregada para solução aquosa: pH 9, adição de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl,  $150 \mu\text{L}$  de solvente extrator (clorofórmio) e  $350 \mu\text{L}$  de solvente dispersor (metanol).

#### 4.4.2 Validação da DLLME de COC, BEG e AEG

Os poluentes orgânicos emergentes, em geral, estão presentes em baixas concentrações em amostras ambientais, o que torna indispensável uma etapa de pré-concentração para a posterior determinação COC e seus metabólitos em amostras de efluente hospitalar por HPLC-FLD e HPLC-DAD.

A validação da DLLME foi feita em três níveis de concentração compreendidos na faixa linear da curva de calibração de cada analito (iniciando no LQ) e com seis replicatas ( $n = 6$ ). O procedimento foi repetido em três diferentes dias para amostras de efluente hospitalar (fortificado com concentrações conhecidas de COC e seus metabólitos). Os resultados dos testes de recuperação para COC e seus metabólitos, por SPE, podem ser vistos na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de recuperação da DLLME de COC e seus metabólitos, em solução aquosa, em 3 níveis de concentração e 6 replicatas ( $n=6$ ).

<b>Analito<sup>a±b</sup></b>	<b>N1</b>	<b>N3</b>	<b>N7</b>
<b>Solução aquosa</b>			
<b>COC% ± DPR%</b>	85,5 ± 16,5	79,1 ± 12,3	73,3 ± 6,0
<b>BEG% ± DPR%</b>	1,3 ± 18,2	1,2 ± 14,5	1,8 ± 14,7
<b>AEG% ± DPR%</b>	40,9 ± 14,4	38,3 ± 20,6	28,0 ± 16,4
<b>Efluente hospitalar</b>			
<b>COC% ± DPR%</b>	102,6 ± 5,3	101,5 ± 4,6	98,3 ± 7,6
<b>BEG% ± DPR%</b>	7,8 ± 15,0	4,5 ± 10,3	3,1 ± 10,5
<b>AEG% ± DPR%</b>	42,4 ± 7,4	39,9 ± 5,4	28,0 ± 16,3

<sup>a</sup>recuperação média de 3 dias de validação em 3 níveis de concentração.

<sup>b</sup>média do desvio padrão relativo de 3 dias de validação em 3 níveis de concentração.

Para assegurar a confiabilidade da DLLME empregada para COC e seus metabólitos, utilizou-se três níveis de concentração para a avaliação. Segundo RIBANI *et al.* (2004) recuperações no intervalo de 70% e 120% são aceitáveis, com precisão de até  $\pm 20\%$ , sendo também consideradas recuperações satisfatórias segundo a ANVISA (2003). Para COC, as recuperações da DLLME, em solução aquosa e em efluente hospitalar, variaram de 73-102%, dentro da faixa de recuperação aceitável para uma validação analítica, demonstrando que a metodologia empregada na determinação de COC é adequada para amostras ambientais. Compararam-se as recuperações obtidas no presente trabalho com aquelas do estudo

disponível na literatura de Fisichella et al. (2015), que, para COC, obtiveram recuperações na faixa de 87-106% empregando DLLME, porém, em amostras de sangue, empregando os mesmos solventes extrator/dispersor.

Para BEG, as recuperações por DLLME, em solução aquosa e em efluente hospitalar, variaram de 1,2% a 7,8%, o que está de acordo com o relatado por Fisichella *et al.* (2015): 3 a 6%. Para AEG, as recuperações variaram de 28,0% a 42,4%, neste trabalho. Não se encontrou valores comparativos na literatura para este metabólito da COC. Uma provável justificativa para as baixas recuperações de BEG e AEG é que, o clorofórmio, solvente com considerável polaridade, tem mais afinidade pela COC do que pelos seus metabólitos.

Kohler e colaboradores (2013) utilizaram eletroforese capilar para determinar drogas de abuso em amostras de urina e obtiveram para 3-4 Metilenodioximetanfetamina (MDMA) recuperações de 75%. Meng e colaboradores (2015) compararam membrana de fibra oca e DLLME na extração de drogas de abuso de amostras biológicas, obtendo taxas de recuperação de 82-85% para MDMA (MENG *et al.*, 2015).

Há muito poucos trabalhos sobre DLLME de COC e seus metabólitos na literatura, praticamente nenhum estudos em amostras ambientais, apenas em amostras biológicas.

As recuperações obtidas neste trabalho para a COC por DLLME (73-102%) são consideradas satisfatórias, apesar da baixa recuperação para os metabólitos BEG e AEG. Porém, o objetivo principal da parceria UFSM/PF foi atingido com êxito: o desenvolvimento de metodologia analítica cromatográfica de HPLC para a determinação de COC em amostras ambientais. Acresce-se a isto, o uso de DLLME, uma técnica de preparo de amostras rápida, de fácil aplicação, que exige volume diminuto de solventes e tem baixo custo, comparada à SPE, por exemplo.

Toda melhoria na metodologia analítica para a determinação da COC em amostras ambientais tem grande importância para a ciência forense. A detecção de BEG, principal metabólito, em amostras ambientais, é um indicativo do uso de COC ou da ocorrência de hidrólise espontânea ( $\text{pH} > 4$ ) desta.

#### 4.4.3 Extração em Fase Sólida

Devido às baixas taxas de recuperação apresentadas para BEG e AEG por DLLME, no presente trabalho, e, também, pelo que se constata em trabalhos da literatura, empregou-se SPE para a determinação dos metabólitos da COC em efluente hospitalar.

Os sorventes investigados para tanto foram: C18 ec 6 ml/500 mg e XC3 ml /200 mg. Os testes iniciais de recuperação de COC, BEG, AEG por SPE, em solução aquosa e em efluente hospitalar, foram feitos no ponto central da curva analítica, em duplicata, e os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Otimização da SPE de COC e seus metabólitos em solução aquosa e em efluente hospitalar.

<b>Solução aquosa</b>	<b>COC(%)</b>	<b>BEG(%)</b>	<b>AEG(%)</b>
C18 ec	85,0 ±6,3	80,2 ±7,7	73,5 ± 7,8
Strata-XC	79,4 ±6,9	62,3 ±10,0	42, 8 ±9,7
<b>Efluente hospitalar</b>	<b>COC(%)</b>	<b>BEG(%)</b>	<b>AEG(%)</b>
C18 ec	97,2±9,9	90,7±7,1	78,0±9,9
Strata-XC	82,8±8,7	70,4±6,8	45,2±9,7

O Sorvente C18 ec 6 ml/500 mg apresentou os melhores resultados para a extração dos analitos por SPE com resultados variando entre 73,5% e 85,0% (DPR6,3% e 8,7%), em solução aquosa. Sendo assim este tipo de sorvente foi aplicado para a SPE das amostras de efluente com recuperações superiores a 78,0%.

#### 4.4.4 Validação da SPE de COC, BEG e AEG

A validação da SPE para COC e seus metabólitos foi feita em 3 níveis de concentração compreendidos na faixa linear da curva de calibração de cada analito (iniciando no LQ) e com 3 replicatas ( $n = 3$ ). O procedimento foi repetido em 3 diferentes dias para amostras de efluente hospitalar, fortificadas com concentrações conhecidas das drogas. Na Tabela 15, podem ser observados os resultados dos testes de recuperação para COC e seus metabólitos, em diferentes concentrações.

Tabela 15 – Resultados de recuperação da SPE de COC, BEG e AEG, em efluente hospitalar, em 3 níveis de concentração, em triplicata, para verificação da precisão inter-dias.

	Níveis	N1	N3	N7
<b>Analito<sup>a±b</sup></b>				
<b>COC% ± DPR%</b>		98,3 ± 5,1	96,6 ± 5,7	98,8 ± 5,9
<b>BEG% ± DPR%</b>		89,7 ± 9,4	90,2 ± 8,7	88,3 ± 9,2
<b>AEG% ± DPR%</b>		79,8 ± 6,5	80,5 ± 7,0	78,7 ± 8,6

recuperação média de 3 dias de validação em 3 três níveis de concentração.

<sup>b</sup> média do desvio padrão relativo de 3 dias de validação em 3 três níveis de concentração.

Um mínimo de 3 níveis de concentração é necessário para assegurar a confiabilidade analítica da metodologia aplicada, como citado anteriormente. Intervalos aceitáveis de recuperação para a análise de resíduos, geralmente, estão entre 70% a 120%, com precisão de até  $\pm 20\%$ . Porém, dependendo da complexidade analítica, este valor pode ser de 50% a 120%, com precisão de até  $\pm 15\%$  (RIBANI *et al.*, 2004).

Os resultados das taxas de recuperação para a SPE dos analitos ficaram dentro da faixa aceitável. Para amostras de efluente hospitalar fortificado, os resultados dos experimentos de recuperação ficaram entre 78,7% e 98,8%, com DPR de 5,1% a 9,4%. Assim, a metodologia proposta, de microextração por SPE para a determinação de COC, BEG e AEG, em amostras de efluente hospitalar, pode ser considerada adequada aos objetivos.

Andrés-Costas e colaboradores (2014) obtiveram, também, recuperações satisfatórias para COC, entre  $76,0\% \pm 20,0\%$  e  $114,0\% \pm 19,0\%$ , e, para BEG, recuperações entre  $91,0\% \pm 8,0\%$  e  $102,0\% \pm 20,0\%$ , em efluente de estações de tratamento da cidade de Valência, Espanha.

Da mesma forma, semelhantes recuperações foram obtidas por Bijlsma e colaboradores (2009) para COC, entre  $76,0\% \pm 9,0\%$  e  $90,0\% \pm 15,0\%$ , e, para BEG,  $84,0\% \pm 11,0\%$  e  $103,0\% \pm 12,0\%$ , para amostras de águas superficiais; e em efluente de estações de tratamento, as recuperações obtidas ficaram entre  $109,0\% \pm 4,0\%$  e  $125,0\% \pm 11,0\%$  para COC e, para BEG, entre  $114,0\% \pm 14,0\%$  e  $120,0\% \pm 7,0\%$ , na província de Castellón, Espanha.

#### 4.4.5 Determinação de COC e seus Metabólitos em Efluente Hospitalar

A concentração de AEG em amostras de efluente hospitalar ficou abaixo do LD em todos os pontos de coleta, nos dias de amostragem. Ao contrário, COC e BEG foram detectadas em ambos os pontos de coleta, em todos os dias de amostragem.

A concentração média de COC foi de  $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$  (DPR17,8%) e de BEG  $1,89 \mu\text{g L}^{-1}$  (DPR18,5%). Estes valores são superiores aos relatados por Baker e colaboradores (2011) para efluentes de estações de tratamento,  $109,0 \text{ ng L}^{-1}$  para COC e  $368,3 \text{ ng L}^{-1}$  para BEG; em água de rios foram determinados  $14,0 \text{ ng L}^{-1}$  e  $52,0 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente. Metcalfe e colaboradores (2010) encontraram em efluentes de estações de tratamento de três cidades do Canadá concentrações médias para COC de  $348,0 \text{ ng L}^{-1}$  e para BEG de  $452,0 \text{ ng L}^{-1}$ .

As Figuras 22 e 23 mostram as concentrações encontradas nos dois pontos de coleta (efluente geral e ala psiquiátrica), utilizando-se as técnicas de extração SPE e DLLME.

Figura 22 – Concentrações medidas no efluente geral e no efluente da ala psiquiátrica do HUSM para COC e BEG utilizando DLLME.

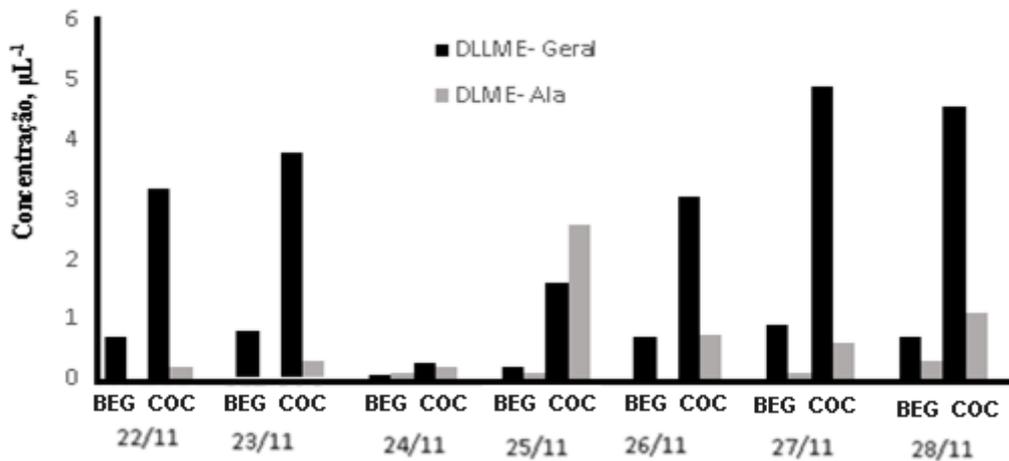
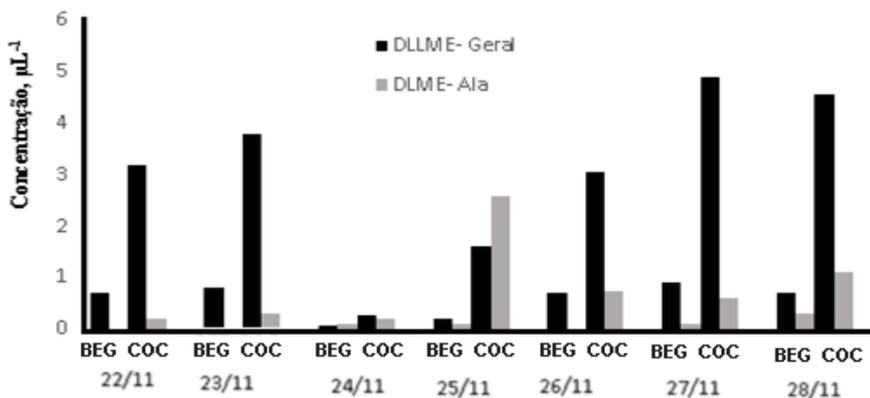
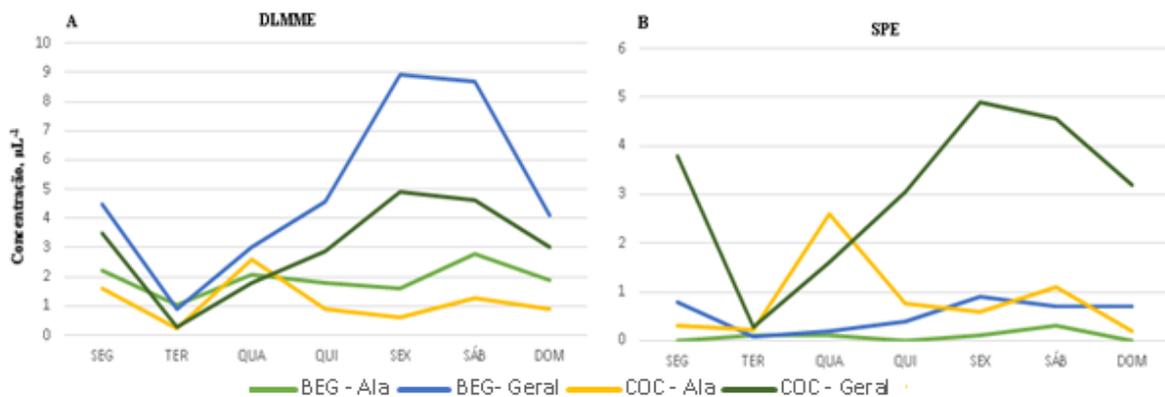


Figura 23 – Concentrações medidas no efluente geral e no efluente da ala psiquiátrica do HUSM para COC e BEG utilizando SPE.



As concentrações de COC e BEG parecem sofrer um aumento progressivo ao longo dos dias da semana, medindo-se concentrações médias maiores no final da semana, conforme a Figura 24. Nos dias 26/11 e 27/11 (sexta e sábado) mediram-se as mais altas concentrações. Outra avaliação relevante diz respeito à concentração de COC, no dia 25/11, no ponto de coleta da ala psiquiátrica – mais elevada do que a do efluente geral. As concentrações médias dos analitos, em geral, foram mais elevadas no efluente geral do que no efluente da ala psiquiátrica, este com ponto de coleta localizado antes da passagem pelo sistema de tratamento dos efluentes; isto pode ser uma indicação da ineficiência do tratamento e que existe, sim, necessidade de adoção de alternativas mais eficientes de tratamento para os efluentes do HUSM.

Figura 24 – Perfil de concentrações médias de COC e BEG medidas ao longo da semana de amostragem; (A) extração por DLLME e (B) extração por SPE; ambos no efluente geral e na ala psiquiátrica.



As extrações por DLLME e SPE para COC obtiveram resultados semelhantes, o que indica que a microextração proposta é adequada para a aplicação à amostras ambientais. Com isso foi atingido um dos objetivos da parceria UFSM/PF, que foi desenvolver método mais rápido e um processo de extração e pré-concentração tão eficiente quanto a SPE.

O HUSM, por ser tratar de um hospital universitário, possui um fluxo relativamente grande de pacientes, acompanhantes e funcionários. A presença de COC e BEG é um indicador do uso desta droga ilícita, ou até mesmo, a lavagem de algo que possa ter sido utilizado para consumo e/ou transporte da droga dentro do hospital, ou do descarte da droga, intencional ou não, *in natura*, para a rede de esgotos do HUSM.

## 4.5 Processos Avançados de Oxidação

### 4.5.1 Remoção Eletroquímica

Será usada nesta dissertação a expressão “remoção” em vez de “degradação”, uma vez que constatou-se que a floculação de óxidos-hidróxidos de alumínio, formados pela dissolução eletroquímica dos eletrodos, carrega analitos e concomitantes englobados nos flocos para o fundo do reator, na forma de lama residual.

Para avaliar a remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos empregou-se planejamento fatorial fracionado para as três variáveis independentes analisadas, com 8 combinações possíveis para os 2 níveis estudados ( $2^3$ ), acrescidas de 6 ensaios axiais e de 2 repetições no ponto central, totalizando 16 experimentos. Não foi possível avaliar a remoção de AEG, pois ocorre a sobreposição do pico cromatográfico do eletrólito utilizado no procedimento, na região de absorção da AEG no detector DAD. O experimento nº 9 apresentou as melhores taxas de remoção nos analitos em solução aquosa.

Tabela 16 - Matriz do planejamento DCCR fracionado, com variáveis independentes e com os resultados da eficiência de remoção eletroquímica dos analitos em solução aquosa.

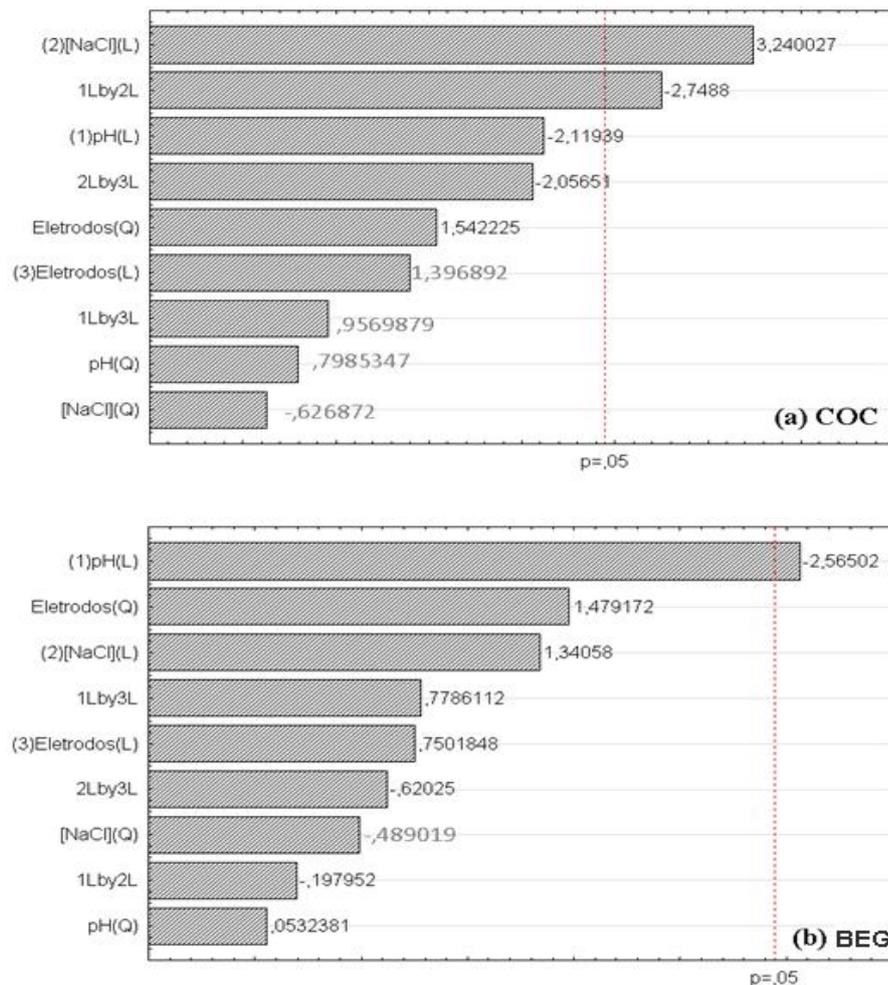
(continua)

Item	Variáveis↓	Níveis→				
		-1,68	-1	0	1	1,68
X <sub>1</sub>	pH da amostra	3	5	7	9	11
X <sub>2</sub>	[NaCl] (mol L <sup>-1</sup> )	0	0,1	0,2	0,3	0,5
X <sub>2</sub>	Distância intereletrodos (cm)	2	4	6	8	10
Exp.	pH da amostra	[NaCl]	Eletrodos	COC (%)	BEG (%)	AEG (%)
1	-1(5)	-1(0,1)	-1(4)	4	87	-
2	-1(5)	-1(0,1)	1(8)	31	95	-
3	-1(5)	1(0,3)	-1(4)	80	97	-
4	-1(5)	1(0,3)	1(8)	76	100	-
5	1(9)	-1(0,1)	-1(4)	10	39	-
6	1(9)	-1(0,1)	1(8)	80	95	-
7	1(9)	1(0,3)	-1(4)	38	60	-
8	1(9)	1(0,3)	1(8)	38	74	-
9	-1,68(3)	0(0,2)	0(6)	86	91	-
10	1,68(11)	0(0,2)	0(6)	20	6	-
11	0(7)	-1,68(0)	0(6)	0	0	-
12	0(7)	1,68(0,5)	0(6)	60	70	-

13	0(7)	0(0,2)	-1,68(2)	66	86	-
14	0(7)	0(0,2)	1,68(10)	64	82	-
15	0(7)	0(0,2)	0(6)	31	61	-
16	0(7)	0(0,2)	0(6)	42	67	-

De acordo com os diagramas de Pareto apresentados na Figura 25, a concentração do eletrólito se mostrou mais significativa para a remoção eletroquímica de COC em solução aquosa, de forma linear positiva, ou seja, observa-se uma tendência de elevação da remoção com o aumento da concentração do eletrólito; ainda, a relação entre pH e a concentração do eletrólito se mostrou significativa, de forma linear e negativa. Para a remoção de BEG, o pH revelou-se como variável significativa, de forma linear e negativa.

Figura 25 – Diagramas de Pareto para a remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos em solução aquosa.



Os parâmetros da ANOVA foram utilizados na análise estatística. A remoção eletroquímica de COC, em solução aquosa, foi avaliada por meio da determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,85, podendo-se dizer que 85% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Para BEG, calculado em 0,69. O experimento nº 9 foi escolhido como a melhor condição de remoção eletroquímica para os analitos em solução aquosa, empregando-se pH 3, 0,2 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e 6 cm de distância intereletródos.

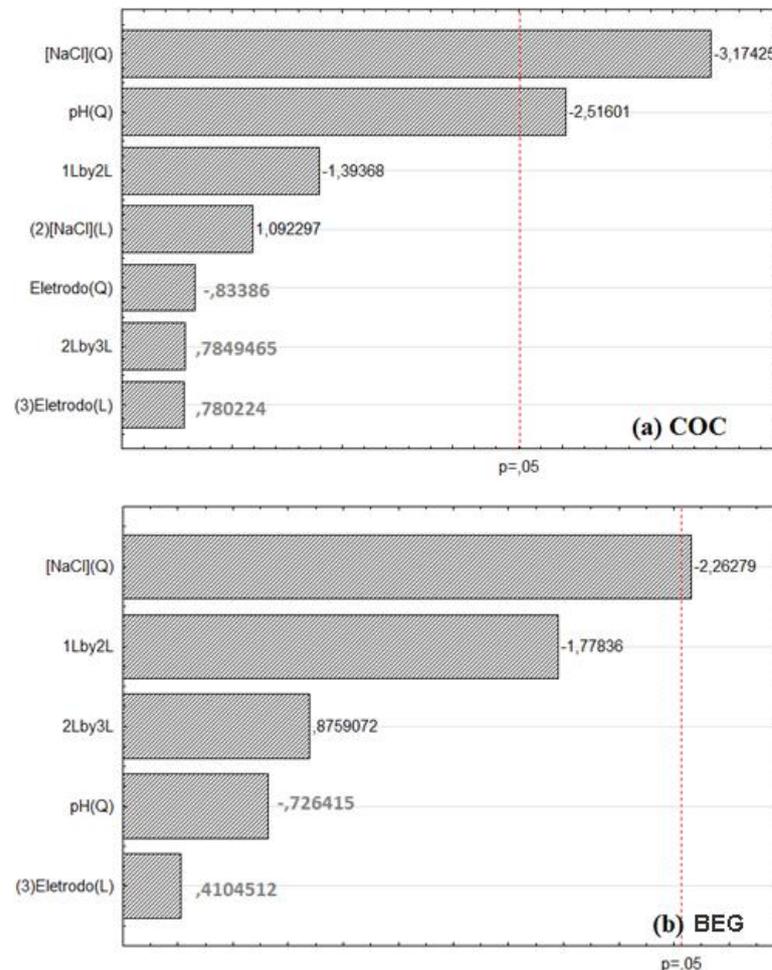
O comportamento da variável pH está de acordo com o observado por autores como DANESHVAR e colaboradores (2004) e CASILLAS e colaboradores (2007). Em pH ácido há maior facilidade de dissolução do ânodo, liberando mais íons Al<sup>3+</sup>, fundamentais para a adsorção de cargas, neutralização e/ou precipitação na forma de óxidos e hidróxidos de alumínio, responsáveis pela remoção dos analitos. A matriz de delineamento, com seus 16 ensaios, e a taxa de remoção eletroquímica de cada analito, em efluente hospitalar, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Matriz do planejamento DCCR fracionado, com variáveis independentes e com resultados da remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos, em efluente hospitalar.

Item	Níveis→					
	Variáveis↓	-1,68	-1	0	1	1,68
X <sub>1</sub>	pH da amostra	3	5	7	9	11
X <sub>2</sub>	[NaCl] (mol L <sup>-1</sup> )	0	0,1	0,2	0,3	0,5
X <sub>2</sub>	Distância eletrodos (cm)	2	4	6	8	10
Exp.	pH da amostra	[NaCl]	Eletrodos	COC (%)	BEG (%)	AEG (%)
1	-1(5)	-1(0,1)	-1(4)	1	35	-
2	-1(5)	-1(0,1)	1(8)	5	25	-
3	-1(5)	1(0,3)	-1(4)	2	12	-
4	-1(5)	1(0,3)	1(8)	50	52	-
5	1(9)	-1(0,1)	-1(4)	29	86	-
6	1(9)	-1(0,1)	1(8)	34	79	-
7	1(9)	1(0,3)	-1(4)	6	13	-
8	1(9)	1(0,3)	1(8)	16	22	-
9	-1,68(3)	0(0,2)	0(6)	51	81	-
10	1,68(11)	0(0,2)	0(6)	26	56	-
11	0(7)	-1,68(0)	0(6)	0	0	-
12	0(7)	1,68(0,5)	0(6)	50	68	-
13	0(7)	0(0,2)	-1,68(2)	74	83	-
14	0(7)	0(0,2)	1,68(10)	72	88	-
15	0(7)	0(0,2)	0(6)	68	70	-
16	0(7)	0(0,2)	0(6)	78	70	-

De acordo com os diagramas de Pareto apresentados na Figura 26, a concentração do eletrólito e o pH são variáveis significativas, ambas afetam na forma de quadrante, negativamente, ou seja, existe uma região em que ocorrem os melhores resultados para a remoção eletroquímica de COC, em efluente hospitalar. Para a remoção de BEG, apenas a concentração do eletrólito apresentou-se como variável significativa, de forma de quadrante e negativamente.

Figura 26 – Diagramas de Pareto para a remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.



Os parâmetros da ANOVA foram utilizados na análise estatística. A remoção eletroquímica de COC, em efluente hospitalar, foi avaliada pela determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,68, podendo-se dizer que 68% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Para BEG, calculou-se 0,47. O

experimento n° 14 foi escolhido como a melhor condição de remoção eletroquímica para os analitos em efluente hospitalar, empregando-se pH 7, 0,2 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e 10 cm de distância intereletródos.

Pesquisa conduzida em bancos de dados, como o *Science Direct*, mostrou que não existem relatos de utilização da eletrocoagulação para a remoção de cocaína e seus metabólitos, constituindo, assim, o procedimento aqui descrito, uma alternativa inédita de remoção dos analitos em questão.

Para determinar-se a ordem da reação de remoção eletroquímica de COC e seus metabólitos, primeiramente, foram avaliados os coeficientes de regressão das curvas  $C/C_0$  versus tempo (para cinética de ordem zero), curvas  $\ln C/C_0$  versus tempo (para cinética de primeira ordem), onde:  $C_0$  é concentração inicial do analito,  $C$  é a concentração em determinado tempo (tempo de coleta das amostras), e  $k$  é a constante de velocidade reacional (dada pelo coeficiente angular da curva).

Na Tabela 18 são apresentados os coeficientes de regressão para a remoção eletroquímica de COC e BEG, em solução aquosa e efluente hospitalar.

Tabela 18 – Coeficientes de regressão para a Remoção eletroquímica de COC e BEG em solução aquosa e efluente hospitalar.

Analito	Solução aquosa		Efluente hospitalar	
	Ordem zero	1ª ordem	Ordem zero	1ª ordem
<b>COC</b>	0,99	0,97	0,9887	0,9871
<b>BEG</b>	0,90	0,94	0,980	0,88

O modelo cinético de ordem zero se ajustou bem aos dados experimentais, quando se avalia a remoção fotocatalítica de COC em solução aquosa e em amostra real de efluente hospitalar; e, para a BEG, se ajustam melhor os modelos de primeira ordem e de ordem zero, respectivamente, considerando-se os melhores coeficientes de regressão. Na Figura 27 e 28 podem ser observados os respectivos gráficos, com as devidas constantes cinéticas da remoção eletroquímica de COC e BEG.

Figura 27 - Estudo cinético da remoção eletroquímica de COC em solução aquosa (A) e em efluente hospitalar (B).

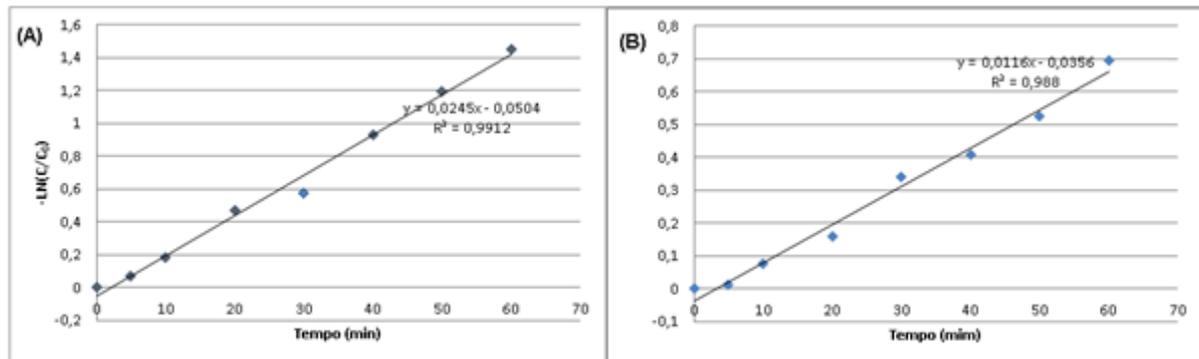
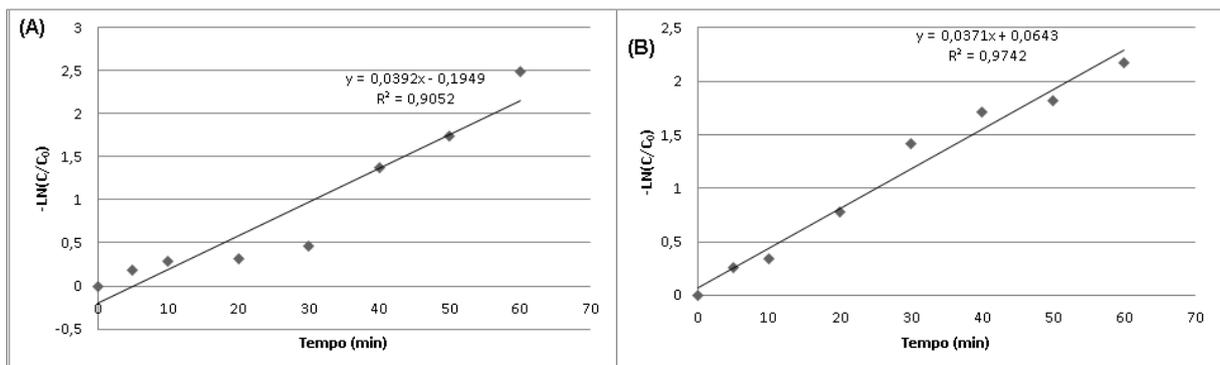


Figura 28 – Estudo cinético da remoção eletroquímica de BEG em solução aquosa (A) e em efluente hospitalar (B).



Na Tabela 19 são apresentadas as constantes cinéticas ( $k$ ), do estudo de remoção eletroquímica de COC e BEG em solução aquosa e em amostras reais de efluente hospitalar.

Tabela 19 – Constantes cinéticas ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ) para a remoção eletroquímica de COC e BEG em solução aquosa, e as constantes cinéticas aparentes ( $k_{\text{ap}}$ ,  $\mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), para a remoção em efluente hospitalar.

Analito	Solução aquosa	Efluente hospitalar
<b>COC</b>	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$
<b>BEG</b>	$3,9 \times$	$3,7 \times 10^{-2}$

Analisando-se as constantes cinéticas da remoção eletroquímica pode-se observar que BEG, em solução aquosa e em efluente hospitalar, apresenta maior valor de  $k$ , sendo assim, sua remoção completa ocorre em um tempo menor comparando-se com COC. Porém, os valores de  $k$  para a remoção dos analitos, em solução aquosa e em efluente hospitalar, guardadas as diferenças de unidades, apresentam mesma ordem de grandeza ( $10^{-2}$ ).

A partir da massa do eletrodo anódico, que sofre dissolução no processo de eletrocoagulação (remoção eletroquímica), foi feita comparação com o valor teórico obtido no cálculo da massa (g), conforme a equação 20. A massa teórica de eletrodo, consumida no processo, é de 0,2350 g de alumínio (Al), e, a perda experimental de massa de Al no experimento 9, em solução aquosa, foi de 0,2361 g. Assim, os valores teórico e experimental foram muito semelhantes, demonstrando que a corrente medida é concordante com a aplicada experimental através do conjunto fonte/reostato.

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot n} \quad 20$$

Onde  $i$  é a corrente (A);  $t$  o tempo de aplicação da corrente (s);  $M$  a massa molar do Al ( $\text{g mol}^{-1}$ );  $n$  o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento de constituição do ânodo e  $F$  a constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ).

#### 4.5.2 Fotocatálise Heterogênea

Para o avaliar a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos empregou-se planejamento fatorial DCCR, na  $2^2$ , com duas variáveis independentes: pH da amostra e temperatura. O planejamento foi avaliado em dois níveis, incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 3 repetições do ponto central (PC), totalizando 11 experimentos. A matriz de delineamento com seus 11 ensaios e a taxa de degradação de cada analito em solução aquosa, no tempo de irradiação de 60 min, é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 - Matriz do planejamento DCCR fracionado, com variáveis independentes e resultados da degradação de COC e seus metabólitos por fotocatalise heterogênea, em solução aquosa.

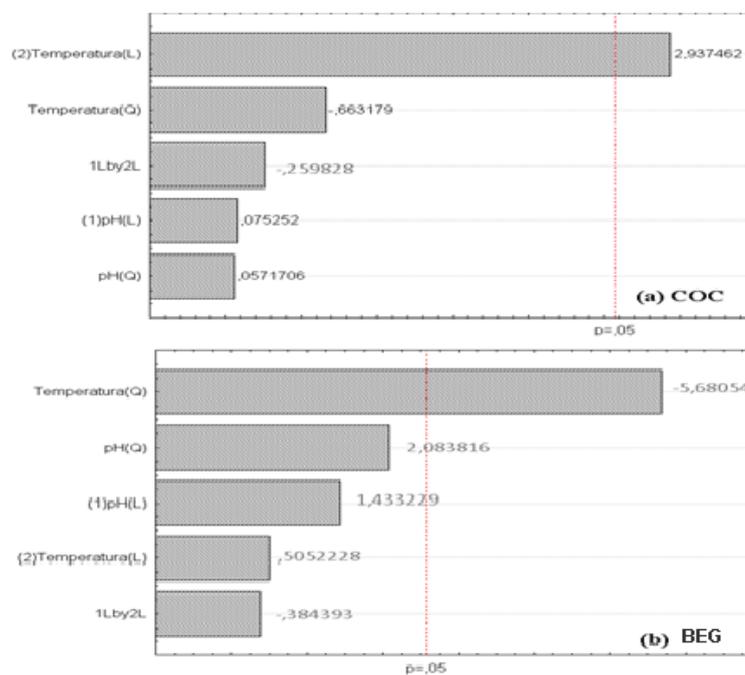
Item	Variáveis↓	Níveis→				
		-1,41	-1	0	1	1,41
X <sub>1</sub>	pH da amostra	4	5	7	9	10
X <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	20	25	30	35	40
Exp.	pH da amostra	Temperatura	COC (%)	BEG (%)	AEG (%)	
1	5 (-1)	25 (-1)	64	56	75	
2	9 (1)	25 (-1)	59	96	9	
3	5 (-1)	35 (1)	26	18	12	
4	9 (1)	35 (1)	67	40	31	
5	4 (-1,41)	30 (0)	84	74	15	

(continua)

6		30 (0)	72	50	73
7	7 (0)	20 (-1,41)	33	7	56
8	7 (0)	40 (1,41)	97	93	32
9	7 (0)	30 (0)	59	58	67
10	7 (0)	30 (0)	60	62	64
11	7 (0)	30 (0)	63	51	61

A temperatura apresentou-se como variável significativa para a degradação de COC e BEG em solução aquosa demonstrado na Figura 29. Para AEG, nenhuma das variáveis apresentou efeitos significativos ( $p < 0,05$ ).

Figura 29 – Diagramas de Pareto para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa.



Os parâmetros da ANOVA foram utilizados na análise estatística. A degradação de COC em solução aquosa foi avaliada pela determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,74, e, para AEG, 0,65. Para a degradação de BEG calculou-se 0,86, podendo-se dizer que 86% da variação total em torno da média é explicada pela regressão.

O experimento nº 8 (pH 7 e 40°C) mostrou-se como a melhor condição para a degradação de COC e BEG, com taxas de degradação de 97% e 93%, respectivamente, após 60 min de irradiação. Já, para a degradação de AEG, as melhores taxas de degradação foram obtidas no experimento nº 1 (pH 5 e 25 °C) e no experimento nº 6 (pH 10 e 30 °C).

A matriz de delineamento com seus 11 ensaios e a taxa de degradação de cada analito, em efluente hospitalar, no tempo de irradiação de 60 min, é apresentada na Tabela 21.

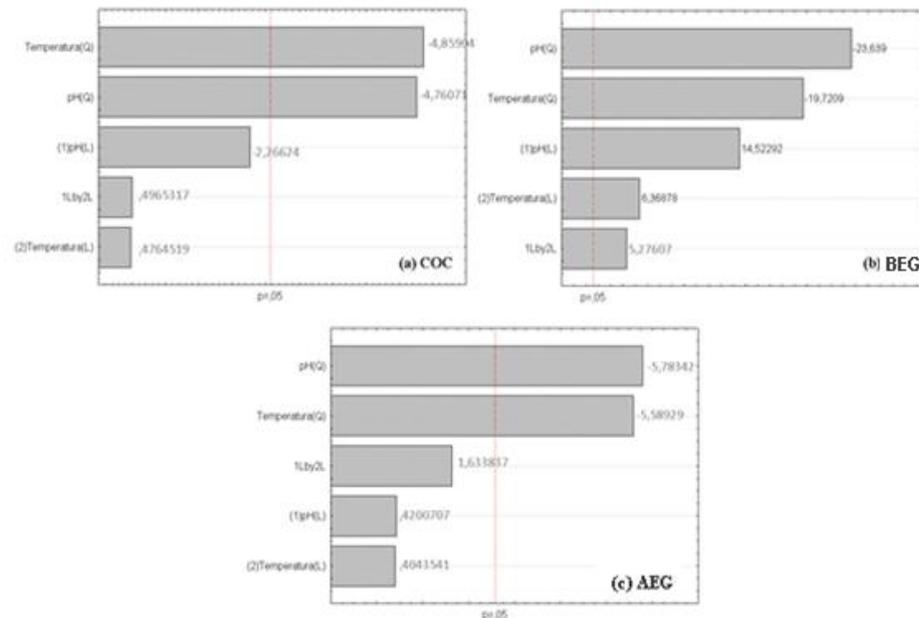
Tabela 21 - Matriz do planejamento DCCR, variáveis independentes e resultados da degradação de COC e seus metabólitos por fotocatalise heterogênea, em efluente hospitalar.

Item	Níveis→					
	Variáveis↓	-1,41	-1	0	1	1,41
X <sub>1</sub>	pH da amostra	4	5	7	9	10
X <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	20	25	30	35	40
Exp.	pH da amostra	Temperatura	COC (%)	BEG (%)	AEG (%)	
1	5 (-1)	25 (-1)	48	23	20	
2	9 (1)	25 (-1)	42	23	7	
3	5 (-1)	35 (1)	32	32	20	
4	9 (1)	35 (1)	32	48	47	
5	4 (-1,41)	30 (0)	36	18	22	
6	10 (1,41)	30 (0)	27	38	4	
7	7 (0)	20 (-1,41)	26	29	15	
8	7 (0)	40 (1,41)	36	37	15	
9	7 (0)	30 (0)	59	58	78	
10	7 (0)	30 (0)	58	58	79	
11	7 (0)	30 (0)	61	60	75	

Os experimentos nº 9-11 (pH 7 e 30 °C) mostraram-se como a melhor condição para a degradação de COC, BEG e AEG, em efluente hospitalar, com taxas de degradação máximas de 61%, 60% e 78%, respectivamente, após 60 min de irradiação.

A Figura 30 apresenta os diagramas de Pareto da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar. As variáveis independentes investigadas, pH e temperatura, mostraram-se significativas para todos os analitos.

Figura 30 – Diagramas de Pareto para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.



Os parâmetros da ANOVA foram utilizados na análise estatística. A degradação de BEG em efluente hospitalar foi avaliada pela determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,99, podendo-se dizer que 99% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Para COC e AEG, os coeficientes de determinação do modelo foram 0,89 e 0,91, respectivamente. As melhores condições para a degradação de COC e seus metabólitos em amostras de efluente hospitalar foram em pH 7 e à 30 °C.

Raouf e colaboradores (2013) aplicaram fotocatalise para a degradação de cocaína, empregando  $TiO_2$  com área superficial específica de  $49 \text{ m}^2/\text{g}$ , reator cilíndrico com célula de quartzo ao centro, com irradiação (365 nm) por 6 lâmpadas de 8 watts. A degradação completa do analito ocorreu em 120 minutos de irradiação. Postigo e colaboradores (2010) compararam a degradação de cocaína por hidrólise, fotólise, fotocatalise heterogênea e foto-Fenton. Para os ensaios fotocatalíticos foi utilizado fotorreator composto por dois módulos, com oito tubos de vidro, montado sobre plataforma fixa inclinada  $37^\circ$ , proporcionando área irradiada total de  $3 \text{ m}^2$ . O volume total de cada experimento foi de 35 L, mas apenas 22 L foram irradiados, obtendo degradação completa em 50 minutos de irradiação, com cinética de reação de primeira ordem.

Para determinar-se a ordem de reação da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos foram avaliados os coeficientes de regressão das curvas  $C/C_0$  versus tempo (para

cinética de ordem zero) e curvas  $\ln C/C_0$  versus tempo (para cinética de primeira ordem), da mesma forma como foi feito anteriormente nos estudos de remoção eletroquímica.

Na Tabela 22 são apresentados os coeficientes de regressão para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa e em efluente hospitalar.

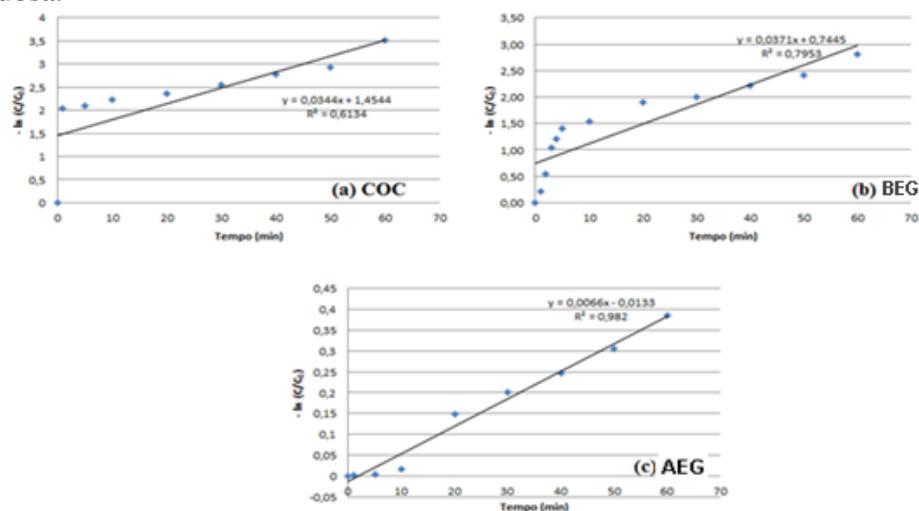
Tabela 22 – Coeficientes de regressão para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa e efluente hospitalar.

Analito	Solução aquosa		Efluente hospitalar	
	Ordem zero	1ª ordem	Ordem zero	1ª ordem
<b>COC</b>	0,2512	0,6134	0,8067	0,9083
<b>BEG</b>	0,4746	0,7953	0,8304	0,7403
<b>AEG</b>	0,9748	0,9820	0,9330	0,9835

O modelo cinético de primeira ordem se ajusta bem aos dados experimentais, quando se avalia a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa e em amostras reais de efluente hospitalar, uma vez que este modelo apresentou os melhores coeficientes de regressão.

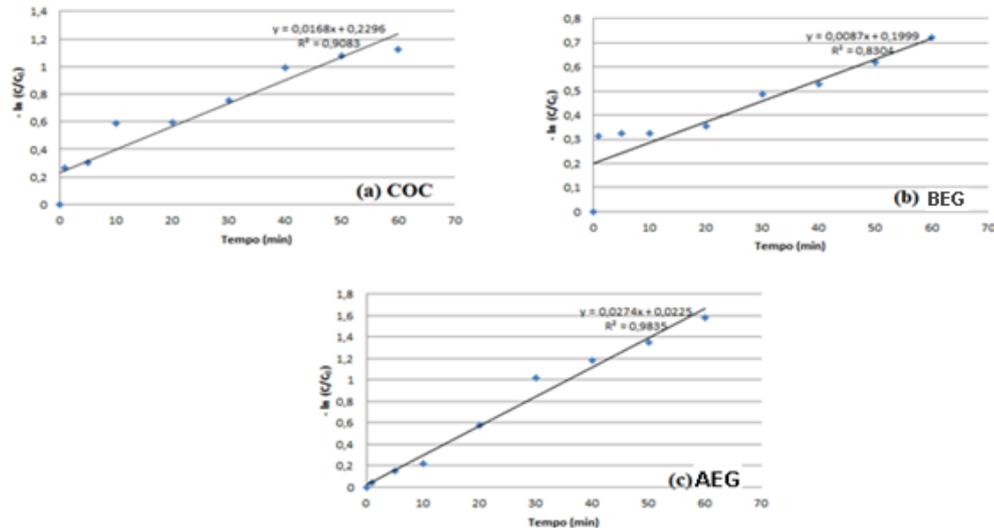
Na Figura 31 podem ser observados os gráficos com as respectivas constantes cinéticas da degradação fotocatalítica de COC, BEG e AEG, em solução aquosa, confirmando a cinética de primeira ordem.

Figura 31 – Estudo cinético da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa.



Na Figura 32 podem ser observados os gráficos com as respectivas constantes cinéticas da degradação fotocatalítica de COC, BEG e AEG, em efluente hospitalar, confirmando a cinética de primeira ordem.

Figura 32 – Estudo cinético da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em efluente hospitalar.



De acordo com POSTIGO et al. (2011), tanto em solução aquosa quanto em amostras reais de efluente hospitalar foi observada cinética de primeira ordem para a degradação de COC e seus metabólitos; estes autores também apresentam dados de cinética de primeira ordem para a degradação de cocaína em água superficial e em amostras de efluentes de estação de tratamentos de esgotos.

Na Tabela 23 são apresentadas as constantes cinéticas da degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa e amostras reais de efluente hospitalar, medidas neste trabalho de dissertação.

Tabela 23 – Constantes cinéticas ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ), para a degradação fotocatalítica de COC e seus metabólitos em solução aquosa, e constantes cinéticas aparentes ( $k_{\text{ap}}$ ,  $\mu\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), em efluente hospitalar.

Analito	Solução aquosa	Efluente hospitalar
<b>COC</b>	$3,44 \times 10^{-2}$	$1,68 \times 10^{-2}$
<b>BEG</b>	$3,71 \times 10^{-2}$	$0,87 \times 10^{-2}$
<b>AEG</b>	$0,60 \times 10^{-2}$	$2,74 \times 10^{-2}$

Analisando-se as constantes cinéticas do estudo de degradação fotocatalítica pode-se observar que COC e BEG, em solução aquosa, apresentam maiores valores de  $k$  e a degradação completa deles ocorre em um menor tempo comparado a AEG. Já, em efluente hospitalar, AEG apresenta maior valor de  $k$ , comparado aos demais analitos, e sua degradação

se dá em menor tempo de irradiação, talvez influenciada por interações com a complexa matriz em questão.

#### 4.6 Avaliação de Risco Ambiental

A caracterização do risco ambiental para substâncias, em geral, é feita por meio do cálculo da relação de caracterização dos riscos (RCR), que nada mais é que a razão MEC/PNEC, em que PNEC (concentração previsível sem efeitos) é uma estimativa para a maior concentração da substância que não afeta os ecossistemas aquáticos, e, MEC, é a concentração real da substância no ambiente aquático, referida ou medida. Se o RCR é  $< 0,1$ , o risco ambiental é insignificante; se ficar entre 0, 1 e 1,0, o risco é baixo; entre 1,0 e 10,0 o risco é moderado; quando  $> 10,0$ , o risco ambiental é elevado. A Tabela 24 mostra o risco ambiental representado pelas concentrações médias dos analitos medidas no efluente hospitalar.

Tabela 24 – Riscos ambientais para a ocorrência de COC, BEG e AEG no efluente hospitalar.

<b>Analito</b>	<b>Técnica analítica</b>	<b>Conc. Medida - MEC (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>PNEC (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>MEC/PNEC</b>
Cocaína	SPE+HPLC-FLD DLLME+HPLC-FLD	2,01	4,90	0,1-1,0
Benzoilecgonina	SPE+HPLC-FLD DLLME+HPLC-FLD	1,89	4,90	0,1-1,0
Anidroecgonina	SPE+DLLME+ HPLC-DAD	<LD	-	-

De acordo com as concentrações médias encontradas no efluente do HUSM, a COC e a BEG apresentam baixo riscos ambientais; já, a AEG, com concentração média abaixo do LD, não representa risco algum para o meio ambiente. Entretanto, se levarmos em consideração os maiores valores individuais de concentração de COC e BEG, medidos no efluente hospitalar, a relação MEC/PNEC assume valores  $> 1,0$ , passando a representar risco ambiental moderado.

Estudo feito por VAN DER AA e colaboradores (2013) avaliou os riscos ambientais para COC e BEG na rede de esgoto da Holanda e os valores encontrados para a relação MEC/PNEC ficaram abaixo de 0,1, ou seja, insignificantes. Trabalho de ANDRÈS-COSTAS e colaboradores (2014), também, analisou efluentes de estações de tratamento de Veneza com vistas à avaliação do risco ambiental pela ocorrência de COC e BEG e obtiveram resultado demonstrando impacto insignificante.

## 5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvido método cromatográfico HPLC-FLD-DAD, que apresenta vantagens sobre os antecessores, tais como a desnecessidade de uso de soluções-tampão, maior rapidez e, ainda, permitir análise simultânea de COC, BEG e AEG.

A metodologia de microextração desenvolvida, aplicando DLLME para a extração e pré-concentração de COC e BEG, mostrou-se adequada para a posterior determinação destes analitos pelo método desenvolvido, para amostras de efluente hospitalar – matriz extremamente complexa – em que os analitos foram quantificados em concentrações-traço. As concentrações médias determinadas foram: para AEG < LQ, para COC de  $2,01 \mu\text{g L}^{-1}$  (DPR  $\pm 17,8\%$ ) e BEG  $1,89 \mu\text{g L}^{-1}$  (DPR  $\pm 18,5\%$ ).

A proposta de aplicação de DLLME para a determinação exclusiva da COC em efluente hospitalar demonstrou ser mais eficiente, usando-se a melhor condição de pH 9, adição de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e relação  $150 \mu\text{L}/350 \mu\text{L}$  de solventes extrator/dispersor, em comparação à técnica de SPE, que demanda maiores volumes de solventes e amostras, podendo ser adequada ao uso tanto para HPLC como para GC. Contudo, não foi possível eliminar-se completamente o uso de um reduzido volume de clorofórmio ( $150 \mu\text{L}$ ) na microextração.

A metodologia desenvolvida usando-se DLLME pode ser aplicada à realização de perícias criminais e ambientais, permitindo, assim, desde o monitoramento de efluentes de um estabelecimento específico até mesmo o rastreamento em uma rede de esgoto inteira de uma cidade, no controle de eventos de refino e de distribuição de drogas ilícitas – com baixo custo, de maneira rápida e com tempo médio reduzido entre o preparo das amostras e a análise dos princípios entorpecentes.

Na aplicação da Fotocatálise heterogênea, as melhores condições para a degradação de COC e BEG em solução aquosa, determinadas por meio de planejamento fatorial, foram pH 7 e  $40^\circ\text{C}$ , com taxas de degradação de 97% e 93%, respectivamente, após 60 min de irradiação; e, em efluente hospitalar, as melhores condições para COC, BEG e AEG foram pH 7 e  $30^\circ\text{C}$ , com degradação de 58%, 58% e 79 %, respectivamente.

O reator de eletrocoagulação construído para estudar-se a remoção dos analitos do efluente hospitalar, guardadas as diferenças, mostrou-se mais eficiente que o reator de estudo da fotocatalise heterogênea, empregando  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros, relativamente. A melhor condição para a remoção eletroquímica em solução aquosa foi de pH 3,  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e distância intereletrodos de 6 cm, obtendo-se remoção de 86% para COC e de 91%

para BEG; já, em efluente hospitalar, empregou-se a melhor condição de pH 7,  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e distância intereletrodos de 10 cm, com remoção de 72% para COC e de 88% para BEG.

O estudo preliminar do risco ambiental, configurado pela ocorrência das concentrações médias medidas, de COC e seu metabólito majoritário BEG, no efluente hospitalar do HUSM, revelou que estas concentrações médias não representam risco ambiental.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKSA, K., WALASEK, P., FULGA, N., KAPUR, B., GARERI, J., KOREN, G. Simultaneous detection of seventeen drugs of abuse and metabolites in hair using solid phase microextraction (SPME) with GC/MS. **Forensic Science International**, v. 218, p. 31–36, 2012.

ALMEIDA, C. A. A., OLIVEIRA, M.S., MALLMANN, C. A., MARTINS, A. F. Determination of the psychoactive drugs carbamazepine and diazepam in hospital effluent and identification of their metabolites. **Environmental Science and Pollution Research Internacional**, v. 22, p. 17192–17201, 2015.

ANVISA. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Resolução RE nº 899**, de 29 de maio de 2003.

ARSAND, D. R. 2010. **Anti-inflamatório Dexametasona: Estudos de biodegradabilidade, ecotoxicidade, ocorrência e degradação oxidativa avançada em efluente hospitalar**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS.

ARSAND, D. R., KÜMMERER, K., MARTINS, A. F. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 351–357, 2013.

ANDRES-COSTA, M.J., RUBIO-LOPEZ, N., SUAREZ-VARELA, M.M. Occurrence and removal of drugs of abuse in Wastewater Treatment Plants of Valencia (Spain). **Environmental Pollution**, v. 194, p.152-162, 2014.

BAKER, D. R., KASPRZYK-HORDERN, B. Multi-residue analysis of drugs of abuse in wastewater and surface water by solid-phase extraction and liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 1620–1631, 2011.

BOIX, C., IBÁÑEZ, M., SANCHO, J. V., RAMBLA, J. ARANDA, J. L., BALLESTER, S., HERNÁNDEZ, F. Fast determination of 40 drugs in water using large volume direct injection liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 131, p. 719–727, 2014.

BOLEDA, M. R., GALCERAN, M. T., VENTURA, F. Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain. **Water Research**, v. 43, p. 1126–1136, 2009.

BAUR, L., 2012. **Estudo e identificação de nitrogênio em efluente de curtume**. (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BRASIL. lei nº 11.343, de 23 de agosto de 2006. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 2006. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2006/lei/111343.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2006/lei/111343.htm)>. [Acesso em: 10 janeiro 2014].

BRENNER, C. G. B., MALLMANN, C. A., ARSAND, D. R., MAYER, F. M., MARTINS A. F. Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim and Their Metabolites in Hospital Effluent. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 39, p. 28-34, 2011.

BRITTO, J. M., RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Quimica Nova**, v. 31, p. 114–122, 2008.

BRUNETTO, M. R., DELGADO C. Y., GUTIÉRREZ G. L., GALLIGNANI, M., OBANDO M.A. Determination of cocaine and benzoylecgonine by direct injection of human urine into a column-switching liquid chromatography system with diode-array detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, p. 115–120, 2005.

CALDAS, S. S., GONÇALVES, F. F., PRIMEI, E. G. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Quimica Nova**, v. 34, p. 1604–1617, 2011.

CASTIGLIONI, S., BAGNATI, R., MELIS, M., PANAWENNAGE, D., CHIARELLI, P., FANELLI, R., ZUCCATO, E. Identification of cocaine and its metabolites in urban wastewater and comparison with the human excretion profile in urine. **Water Research**, v. 45, p. 5141 -5150, 2011.

CASTIGLIONI, S., ZUCCATO, E., CHIABRANDO, C., FANELLI, R., BAGNATI, R. Mass Spectrometric Analysis of Illicit Drugs in Wastewater and Surface Water. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 27, p. 378-394, 2008.

CHEN, X., CHEN, G., YUE, P. L. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 65-76, 2000.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Separation and Purification Technology**, v. 38, p.11-41, 2003.

DAUGHTON, C.G., JONES-LEPP, T.L. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment:Scientificand Regulatory Issues. Washington, D.C.: **American Chemical Society**, v. 20, p. 348-364. 2001.

DA SILVA, D. S. **BTEX: Desenvolvimento de barras de extração sortiva, determinação em efluente hospitalar e degradação por meio de fotocatalise heterogênea com tio<sub>2</sub> suportado em polímeros**, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

DA SILVA, D. S., BRENNER, C.G.B. MAYER, F.M., MONTIPÓ, S., MARTINS, A. F. PDMS extraction bars for the determination of volatile aromatic hydrocarbons in water and wastewater. **Journal of Separation Science**, v. 36 , p. 362–368, 2013.

**DG SANCO (Directorate-General for Health and Consumer Protection)**. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, p. 46, 2013.

TECHNICAL GUIDANCE DOCUMENT ON RISK ASSESSMENT – TGD (2003) IN SUPPORT OF COMMISSION DIRECTIVE 93/67/EEC, Commission Regulation (EC) No 1488/94 and Directive 98/8/EC. **European Commission – Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau (ECB)**. [https://echa.europa.eu/documents/10162/16960216/tgdpart2\\_2ed\\_en.pdf](https://echa.europa.eu/documents/10162/16960216/tgdpart2_2ed_en.pdf).

FERNÁNDEZ, P., MORALES, L., VÁZQUEZ, C., BERMEJO, A. M., TABERNERO, M. J. HPLC-DAD determination of opioids, cocaine and their metabolites in plasma. **Forensic Science International**, v. 161, p. 31–35, 2006.

FISICHELLA, M., ODOARDI, S., STRANO-ROSSI, S. High-throughput dispersive liquid/liquid microextraction (DLLME) method for the rapid determination of drugs of abuse, benzodiazepines and other psychotropic medications in blood samples by liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and application to forensic cases. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 33–41, 2015.

HERNANDO, M. D., MEZCUA, M., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R., BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334-342, 2006.

HERNANDO, M. D., AGÜERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. LC-MS analysis and environmental risk of lipid regulators. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 387, p.1269-85, 2007.

GRUBBS, F. E. Procedures of detecting outlying observations in samples. **American Statistical Association**, v. 11, p. 1-21, 1969.

GOLDSTEIN, R. A., DESLAURIERS, C., BURDA, A. M. Cocaine: History, Social Implications, and Toxicity: A Review. **Seminars in Diagnostic pathology**, v. 55, p. 6-38, 2009.

HASHIMOTO, K., IRIE, H., FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future perspectives. **Journal of Applied Physics**, v. 44, p. 8269-8285, 2005.

HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010.

HENRIQUES, D. M., KÜMMERER, K., MAYER, F.M., VASCONCELOS, T.G., MARTINS A.F. Nonylphenol polyethoxylate in hospital wastewater: A study of the

subproducts of electrocoagulation. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 47, p. 1–9, 2012.

HOLT, P. K., BARTON, G.W., WARK, M., MITCHELL, C.A. A Quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation, **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engineering Aspects**, v. 211, p. 233-248, 2002.

HUERTA-FONTELA, M., GALCERAN, M. T., MARTIN-ALONSO, J., VENTURA, F. Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. **Scicence. Total Environment**, v. 397, p. 31 -40, 2008.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos - **DOQ-CGCRE-008**, 2011.

JAGERDEO, E., ABDEL-REHIM, M. Screening of Cocaine and Its Metabolites in Human Urine Samples by Direct Analysis in Real-Time Source Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry After Online Preconcentration Utilizing Microextraction by Packed Sorbent. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 20 , p. 891–899, 2009.

LAN, L., HU, B., YU, C. PH-resistant titania hybrid organic-inorganic coating for stir bar sorptive extraction of drugs of abuse in urine samples followed by high performance liquid chromatography-ultraviolet visible detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 7003–7009, 2010.

LANGFORD, K. H., THOMAS, K. V. Determination of pharmaceutical compounds in hospital effluents and their contribution to wastewater treatment works. **Environment international**, v. 35, p. 766–70, 2009.

KHAN, U., BENABDERRAZIK, N., BOURDELAIS, A. J., BADEN, D.G., REIN, K., GARDINALI, P. R., ARROYO, L., O'SHEA, K. E. UV and solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis of brevetoxins (PbTx<sub>s</sub>). **Toxicon**, v. 55, p. 1008-1016, 2010.

KOHLER, I., SCHAPPLER J., SIERRA T., RUDAZ S. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with capillary electrophoresis and time-of-flight mass spectrometry for urine analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 73, p. 82–89, 2013.

MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZA, P., MALDONADOA, M.I., BLANCOA, J., GERNJAKB, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MAPA. Guia de Validação e Controle de Qualidade Analítica, 2011.

MAGALHÃES, E. J., QUEIROZ, M. E. L. R., PENIDO, M L. O., PAIVA, M. A. R., TEODORO, J. A. R., AUGUSTI, R., NASCENTES, C. C. Determination of cocaine in postmortem human liver exposed to overdose. Application of an innovative and efficient extraction/clean up procedure and gas chromatography-mass spectrometry analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1309, p. 15–21, 2013.

MARTINS, A.F., VASCONCELOS, T. G., HENRIQUES, D. M., FRANK, C. S., KÖNIG, A., KÜMMERER, K. Concentration of Ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary environmental risk assessment: A Case Study. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 36, p. 264-269, 2008.

MARTINS, M. L. PRIMEL, E. G., CALDAS, S. S., PRESTES, O. D., ADAIME, M. B., ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva ( DLLME ): fundamentos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 4, p. 35–51, 2012.

MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., NOGUEIRA, R.F. P. Degradação de fármacos por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.

MENG, L., ZHANG, W., MENG, P., ZHU, B., ZHENG, K. Comparison of hollow fiber liquid-phase microextraction and ultrasound-assisted low-density solvent dispersive liquid – liquid microextraction for the determination of drugs of abuse in biological samples by gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 989, p. 46–53, 2015.

MERCOLINI, L., MANDRIOLI, R., GERRA, G., RAGGI, M.A. Analysis of cocaine and two metabolites in dried blood spots by liquid chromatography with fluorescence detection: A novel test for cocaine and alcohol intake. **Journal of Chromatography A**, v. 1217 , p. 7242–7248, 2010.

MUSSHOFF, F., MADEA, B. Cocaine and benzoylecgonine concentrations in fluorinated plasma samples of drivers under suspicion of driving under influence. **Forensic Science International**, v. 200, p. 67–72, 2010.

NEFAU, T., KAROLAK, S., CASTILLO, L., BOIREAU, V., LEVI, Y. Presence of illicit drugs and metabolites in influents and effluents of 25 sewage water treatment plants and map of drug consumption in France. **Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 712–722, 2013.

OLIVEIRA, T. S., MURPHY M., MENDOLA N., WONG, V., CARLSON, D., WARING, L. Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS, **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 459-478, 2015.

OLIVEIRA, T. S., MURPHY, M., MENDOLA, N., WONG, V., CARLSON, D., WARING, L. Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS, **Science of The Total Environment**, v. 518–519, p. 459-478, 2015.

PADILLA-ROBLES, B.G., ALONSO, A., MARTÍNEZ-DELGADILLO, S.A., GONZÁLEZ-BRAMBILA, M., JAÚREGUI-HAZA, U.J., RAMÍREZ-MUÑOZ, J. Electrochemical degradation of amoxicillin in aqueous media, **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 94, p. 93-98, 2015.

PAL, R., MEGHARAJ, M., KIRKBRIDE, K. P., NAIDU, R. Illicit drugs and the environment - A review. **Science of the Total Environment**, v. 463-464, p. 1079–1092, 2013.

POSTIGO, C., SIRTORI, C., OLLER, I., MALATO, S., MALDONADO, M. I., ALDA, M.L., BARCELÓ, D. Solar transformation and photocatalytic treatment of cocaine in water: Kinetics, characterization of major intermediate products and toxicity evaluation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 37–48, 2011.

RAOOF, H., MIELCZAREK, P., MICHALOW, K., A. REKAS, M., SILBERRING, J. Synthesis of metabolites of paracetamol and cocaine via photooxidation on TiO<sub>2</sub> catalyzed by UV light. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 118, p. 49–57, 2013.

RESOLUÇÃO 128 do CONSEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente), 2006.

RESOLUÇÃO 430 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), 2011.

REZAEI, M., ASSADI, Y., MILANI, MOHAMMAD-REZA H., AGHAEI, E., AHMADI, F., BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of chromatography A**, v. 1116, p. 1–9, 2006.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, V. 27, p. 771-780, 2004.

ROSI-MARSHALL, E. J., SNOW, D., BARTELT-HUNT, S.L., PASPALOF, A., TANK, J.L. A review of ecological effects and environmental fate of illicit drugs in aquatic ecosystems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 282, p. 18–25, 2014.

SLOAN, M. Illicit Drug Use/abuse and stroke. **Handbook of clinical Neurology**, v. 93, p. 823- 846, 2009.

TERNES, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v. 32, p. 3245–3260, 1998.

UNODC (United Nations Office on Drugs and Crime), World drug report. United Nations Publication (2013), [http://www.unodc.org/pdf/research/wdr07/WDR\\_2007.pdf](http://www.unodc.org/pdf/research/wdr07/WDR_2007.pdf) [Acessado em February 20, 2014].

VASCONCELOS, T. G., KÜMMERER, K., HENRIQUES, D.M., MARTINS, A.F. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p. 1154-1158, 2009.

VALCÁRCEL, Y., MARTÍNEZ, F., GONZÁLEZ-ALONSO, S., SEGURA, Y., CATALÁ, M., MOLINA, R., MONTERO-RUBIO, J. C., MASTROIANNI, N., LÓPEZ DE ALDA, M., POSTIGO, C., BARCELÓ, D. Drugs of abuse in surface and tap waters of the Tagus River basin: Heterogeneous photo-Fenton process is effective in their degradation. **Environment International**, v. 41, p. 35–43, 2012.

VAN DER Aa, M., BIJLSMA, L., EMKE, E., DIJKMAN, E., VAN NUIJS, A. L.N., VAN DE VEN, B., HERNÁNDEZ H., FÉLIX J., VERSTEEGH, H., VOOGT, PIM D.E. Risk assessment for drugs of abuse in the Dutch watercycle. **Water research**, v. 47, p. 1848-1857, 2013.

VERLICCHI, P., AUKIDY, M., A.L., ZAMBELLO, E., What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives, **Science of The Total Environment**, v. 514, p. 467-491, 2015.

VAN NUIJS, A. L. N., PECCEU, B., THEUNIS, L., DUBOIS, N., CHARLIER, C., JORENS, P. G., BERVOETS, L., BLUST, R., NEELS, H., COVACI, A. Spatial and temporal variations in the occurrence of cocaine and benzoylecgonine in waste- and surface water from Belgium and removal during wastewater treatment. **Water Research**, v. 43, p. 1341 -1349, 2009.

WANG, H., CHU, J., OU, H., ZHAO, R., HAN, J. Analysis of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in pulsed discharge system for phenol degradation. **Journal of Electrostatics**, v. 67, p. 886-889, 2009.

WILDE, M. L. 2011. **Beta-bloqueadores em efluente hospitalar: ocorrência, degradação por processos avançados de oxidação e identificação de subprodutos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS.

YANG, L., YU, L. E., RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water research**, v. 42, p. 3480-3488, 2008.

YOUSUF, M., MOLLAH, A., SCHENNACH, R., PARGA, J. R., COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC) – science and applications, **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29-41, 2001.

a-ZUCCATO, E., CHIABRANDO C., CASTIGLIONI, S., CALAMARI, D., BAGNATI, R., SCHIAREA, S., FANELLI, R. Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse. **Environment Health-Global**. v. 4, p. 14-20. 2005.

b-ZUCCATO, E., CASTIGLIONI, S. Illicit drugs in the environment. **Philosophical Transactions of Real Society A**, v. 367, p. 3965-3978, 2009.

## 7 ANEXOS

**Anexo A** – Caracterização físico-química de águas superficiais da UFSM e efluente do HUSM.



**LAQIA - LABORATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS INDUSTRIAIS E AMBIENTAIS**

Reg. CRQ 5ª. 4.164

Setor de Química Industrial e Ambiental

Depto. de Química/CCNE – Universidade Federal de Santa Maria

SANTA MARIA, 12 DE MAIO DE 2015

**LAUDO ANALÍTICO:** 060/15

**RAZÃO SOCIAL/INTERESSADO:** Ayrton Figueiredo Martins

**A/C Sr.:** Ayrton/Michael

**ENDEREÇO:** Laboratório LATER-UFSM, prédio 18, sala 2132

**BAIRRO:** Camobi

**CIDADE:** Santa Maria

**UF:** RS

**Nº:** -

**CEP:** 97105-900

**FONE:** 3220-8664

**CNPJ/CPF:** -

**INSC. EST.:** -

**DATA DE NASCIMENTO:** -

**E-MAIL:** -

**DATA DE RECEBIMENTO:** 08/04/2015

**MATERIAL DE ANÁLISE:** Uma (01) amostra de água de fonte/vertente. A amostra foi coletada e entregue pelo interessado.

Parâmetros	Efluente Córrego	Efluente PA HUSM	Efluente geral HUSM
pH:	7,3	8,2	7,7
Alcalinidade	162 mg L <sup>-1</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	39,5 mg L <sup>-1</sup> CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	149 mg L <sup>-1</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Nitrato	1,4 mg L <sup>-1</sup>	3,8 mg L <sup>-1</sup>	0,3 mg L <sup>-1</sup>
Cloreto	44,7 mg L <sup>-1</sup>	86,6 mg L <sup>-1</sup>	27,9 mg L <sup>-1</sup>
Fosfato	3,6 mg L <sup>-1</sup>	13,9 mg L <sup>-1</sup>	3,1 mg L <sup>-1</sup>
Sulfato	17,4 mg L <sup>-1</sup>	21,0 mg L <sup>-1</sup>	8,5 mg L <sup>-1</sup>
Potássio	11,7 ± 0,3 mg L <sup>-1</sup>	25,0 ± 0,3 mg L <sup>-1</sup>	8,1 ± 0,2 mg L <sup>-1</sup>
Sódio	57,5 ± 0,8 mg L <sup>-1</sup>	45,9 ± 0,7 mg L <sup>-1</sup>	27,2 ± 1,1 mg L <sup>-1</sup>
Sólidos suspensos	75 mg L <sup>-1</sup>	25 mg L <sup>-1</sup>	16 mg L <sup>-1</sup>
Sólidos totais	318,7 mg L <sup>-1</sup>	460,7 mg L <sup>-1</sup>	248,7 mg L <sup>-1</sup>

**Legenda:**

mg L<sup>-1</sup> – miligrama por litro

**Observações:**

(\*) - Valor máximo permitido – Segundo Portaria n° 2914 de 12 de dezembro de 2011- Ministério da Saúde.

**Prof. Dr. Valderi L. Dressler**

Químico Industrial - CRQ 5a. Região nr. 05200921

**LAQIA - LABORATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS INDUSTRIAIS E AMBIENTAIS - Reg. CRQ 5ª. 4.164**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA - Depto. de Química/CCNE - Setor de Química Industrial e Ambiental  
Campus - Camobi - 97.105-900 Santa Maria, RS ☎ (0xx55) 3220.9445 / 3220.8802 (Fone/Fax)