

## I-172 – DEGRADAÇÃO DE ACRILAMIDA POR FOTÓLISE DIRETA E INDIRETA E MONITORAMENTO VIA CROMATOGRRAFIA DE ALTA EFICIÊNCIA COM DETECÇÃO POR ULTRAVIOLETA

**Suzan Zilli<sup>(1)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Luterana do Brasil (ULBRA/RS). Mestre em Engenharia Civil, área de Recursos Hídricos e Saneamento pela Universidade Federal de Santa Maria. Agente de tratamento de água/esgoto da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN)

**Elvis Carissimi**

Engenheiro Civil pela Universidade de Passo Fundo (UPF). Mestre e Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e Professor Permanente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Coordenador do curso de Engenharia Sanitária e Ambiental.

**Tânia Mara Pizzolato**

Licenciatura em Química pela Universidade de Passo Fundo (UPF). Mestre em Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Doutora em Ciências dos Materiais pela UFRGS e Pós Doutora no Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC, Barcelona, Espanha). Professora Associada do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

**Alexsandro Dellegrave**

Graduado em Farmácia Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre em Química Analítica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Técnico em Laboratório do Laboratório de Química Analítica Ambiental do Instituto de Química da UFRGS.

**Jéssica Martini**

Graduanda do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental na Universidade Federal de Santa Maria.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Roraima, 1000 – Cidade Universitária, Bairro Camobi- Santa Maria - RS - CEP: 97105-900-Brasil - Tel: (55) 3220-8000 - e-mail: suzanzilli@gmail.com

### RESUMO

A acrilamida é um monômero utilizado principalmente para produção de poliacrilamidas, auxiliares de floculação empregadas em sistemas de abastecimento de água. Embora sua forma polimérica não represente riscos à saúde, a Organização Mundial da Saúde alerta para a presença de residuais de acrilamida nos floculantes. Acrilamida é considerada como provavelmente carcinogênica para humanos, e tem seu padrão para água potável estabelecido no Brasil e nos Estados Unidos da América em 0,5 µg L<sup>-1</sup>, e na Europa de 0,1 µg L<sup>-1</sup>. Diante da preocupação da possibilidade de ingestão de água potável com a presença de acrilamida e da falta de monitoramento constante desse parâmetro, o objetivo desse trabalho foi avaliar a aplicação de processos fotolíticos para degradação da acrilamida e desenvolver metodologia analítica capaz de quantificar a acrilamida em níveis traço, baseado no valor de referência brasileiro.

O presente trabalho avaliou a possibilidade de transformação da acrilamida utilizando os processos de fotólise direta e indireta em reator de bancada e análise da degradação da acrilamida se realizou utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC/UV). A fotólise foi realizada em batelada utilizando uma solução padrão de acrilamida P.A de 20 mg.L<sup>-1</sup> em água ultra pura. Esta solução era colocada no reator de lâmpada UV, com circulação e resfriamento. As amostras eram coletadas em intervalos de tempo pré-estabelecidos. Na fotólise indireta ainda era adicionado peróxido de hidrogênio no início do funcionamento. A determinação da degradação da acrilamida foi realizada utilizando cromatografia líquida de alta eficiência e o cálculo da remoção foi baseado na proporção de áreas dos picos.

Testes preliminares de fotólise direta, apenas com incidência de radiação UV, demonstraram remoção de 30,16% de acrilamida. Estes experimentos indicam que o processo pode ser aperfeiçoado adequando-se o tempo de exposição da solução com o peróxido. Ainda, a análise via cromatografia à líquido apresentou bom desempenho para monitorar o processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Acrilamida, Fotólise, Desregulador Endócrino, Processo Oxidativo Avançado, Degradação.

## INTRODUÇÃO

A acrilamida é um sólido cristalino de cor branca, de molécula  $C_3H_5NO$ . Parte da acrilamida produzida é usada como monômero na produção de poliacrilamida, a qual é empregada como floculante para clarificação de água potável, assim como de efluentes industriais e sanitários, podendo ser empregada também como parte do revestimento de reservatórios de água potável e de poços (WHO, 2011a).

Estudos comprovam a toxicidade da acrilamida em ratos de laboratório, atuando principalmente nas funções cerebrais (BOND et al., 1981; ALI, 1983; AGRAWAL et al., 1981). Baseado em estudos realizados em animais, a *International Agency for Research on Cancer* (IARC, 1994) classifica a acrilamida como pertencente ao grupo 2A, ou seja, um agente provavelmente carcinogênico para humanos.

Em seu regulamento para água potável, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US.EPA, 2009) atribui como potencial risco à saúde humana, em decorrência da exposição à acrilamida em longo prazo, problemas no sangue e sistema nervoso, além de aumento de risco de desenvolvimento de cânceres. Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011a), em geral, a dose máxima de polímero autorizada é  $1\text{mg.L}^{-1}$ . Sendo o conteúdo de monômero de cerca de 0,05%, corresponde a uma concentração máxima teórica de monômero de  $0,5\mu\text{g.L}^{-1}$  na água (WHO, 2011b). Em função disso, é recomendado como limite máximo permitido a concentração de  $0,5\mu\text{g.L}^{-1}$  de acrilamida em água potável, cujo risco de câncer associado é de  $10^{-5}$ , o que representa um caso de câncer por 100.000 habitantes ingerindo água com a concentração de referência por um período de 70 anos (WHO, 2011b).

Processos oxidativos avançados são aqueles processos químico-oxidativos caracterizados pela formação do radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ), capazes de oxidar e mineralizar moléculas orgânicas a dióxido de carbono e íons inorgânicos (ESPUGLAS et al., 2007). São processos promissores para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos de difícil biodegradabilidade (AYOUB et al., 2010; BILA E DESOTTI, 2007) e recomendados pela Associação Americana de Trabalho sobre Água (AWWARF, 2007) como técnicas mais efetivas para a remoção de concentrações traços de desreguladores endócrinos.

Diante dos potenciais riscos à saúde e da frequente utilização de polímeros de acrilamida nas plantas de tratamento de água para distribuição à população, o objetivo desse trabalho foi investigar a possibilidade de degradação desse contaminante com a aplicação de fotólise direta e indireta (radiação UV com e sem adição do oxidante peróxido de hidrogênio) como estudo inicial para aprimoramento futuro da técnica.

## MÉTODOLOGIA

### PROCESSO DE DEGRADAÇÃO VIA FOTÓLISE DIRETA E INDIRETA

Para o processo de degradação de Acrilamida (AA), foi utilizada solução de acrilamida P.A. em água ultra pura, na concentração de  $20\text{mg.L}^{-1}$ , tanto para o processo de fotólise direta como para o processo de fotólise com peróxido de hidrogênio ( $UV/H_2O_2$ ), realizadas no mesmo reator. O reator consiste em um cilindro de vidro espelhado internamente, com volume aproximado de 1,8 litros, no qual, axialmente, é inserida a lâmpada de vapor de mercúrio, sem o bulbo externo, encapsulada por um bulbo de quartzo. O sistema de resfriamento é assegurado por um resfriador em espiral, conectado à torneira de água potável.

O fluxo da solução entre o reator e o sistema de resfriamento é garantido por uma bomba peristáltica operada a uma rotação de 100rpm. A conexão via mangueiras de silicone entre os sistemas permite a coleta de amostras e a inserção do peróxido no reator com a utilização de seringas.

Para ambos os processos o procedimento foi exatamente o mesmo, com exceção da adição do peróxido ( $1,2\text{mL}$  de  $H_2O_2$  30%) no processo  $UV/H_2O_2$ , sendo:  $1,250\text{L}$  de solução de AA no reator; ativação da lâmpada e início da contagem do tempo após 5min de aquecimento inicial; (adição do peróxido); coleta de amostra a cada 10min (alíquota de  $1,5\text{mL}$ , aproximadamente); filtração da amostra ( $0,45\mu\text{m}$ ) e transferência para vial; medição da temperatura interna do reator a cada instante de coleta; duração total da irradiação de 90min.

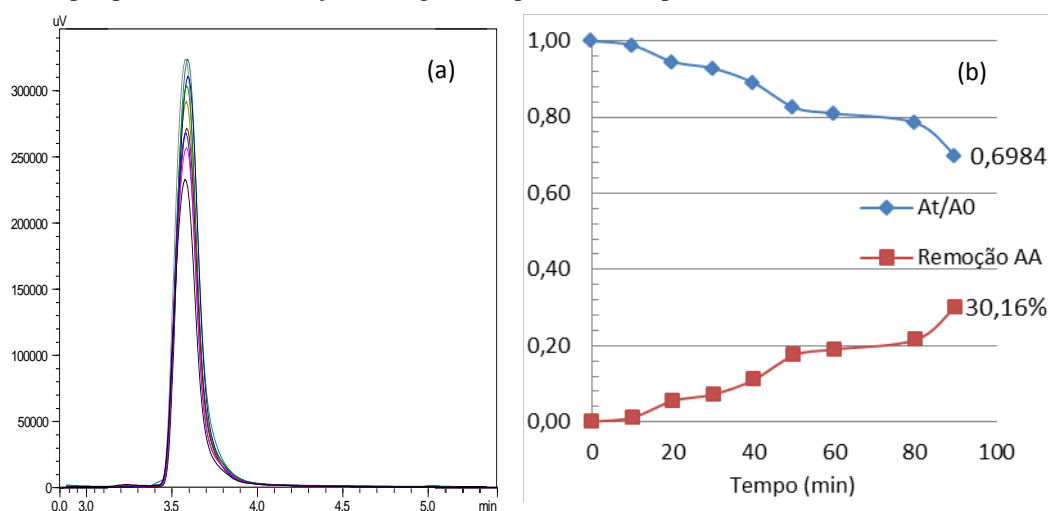
## MONITORAMENTO DA DEGRADAÇÃO DE AA VIA HPLC/UV

O acompanhamento da degradação de AA foi realizado via cromatografia à líquido de alta eficiência com detecção por ultravioleta (HPLC/UV) equipado com coluna cromatográfica C18 (250mm x 4,6mm; 5µm); fluxo isocrático de 0,8mL.min<sup>-1</sup> água:acetonitrila (60:40); injeção de 20µL; detecção a 210nm; e tempo de análise de 7min a temperatura ambiente. O cálculo da remoção de acrilamida foi baseado na proporção das áreas dos picos correspondentes a cada tempo (A<sub>t</sub>) com o pico representante do tempo inicial (A<sub>0</sub>), sendo:

$$\text{Remoção de AA (\%)} = \left[ 1 - \left( \frac{A_t}{A_0} \right) \right] \cdot 100 \quad \text{Equação (1)}$$

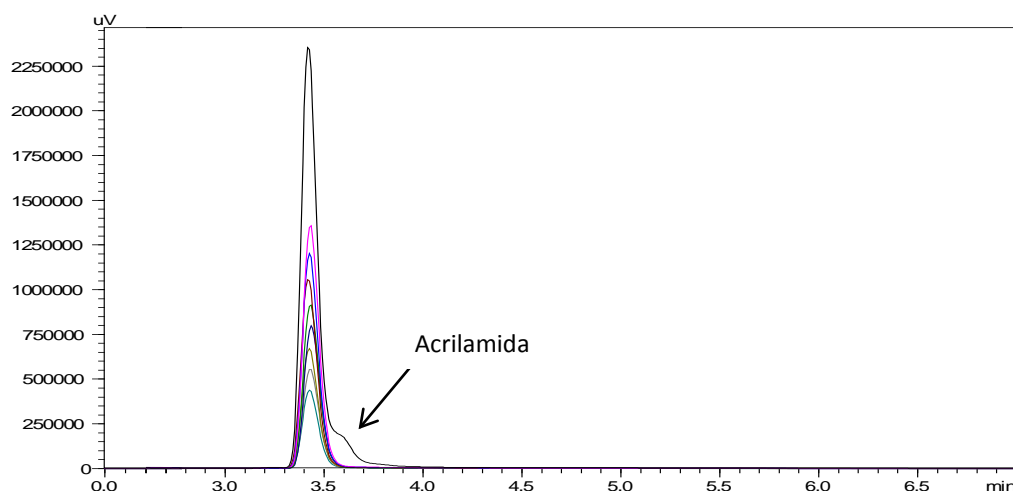
## RESULTADOS OBTIDOS

No teste preliminar de degradação de AA com incidência apenas da radiação UV permitiu uma remoção de 30,16% de acrilamida. Os picos de acrilamida aparecem sobrepostos no cromatograma da Figura 1.a, com tempo de retenção médio de 3,579min e desvio padrão relativo de 0,152%. Na Figura 1.b pode-se observar a redução da concentração de acrilamida ao longo do tempo, bem como a função complementar do aumento da degradação da mesma. Resultado referente ao tempo 70min foi desconsiderado por apresentar resultado fora da curva, por possível contaminação em alguma etapa ou erro de procedimento.



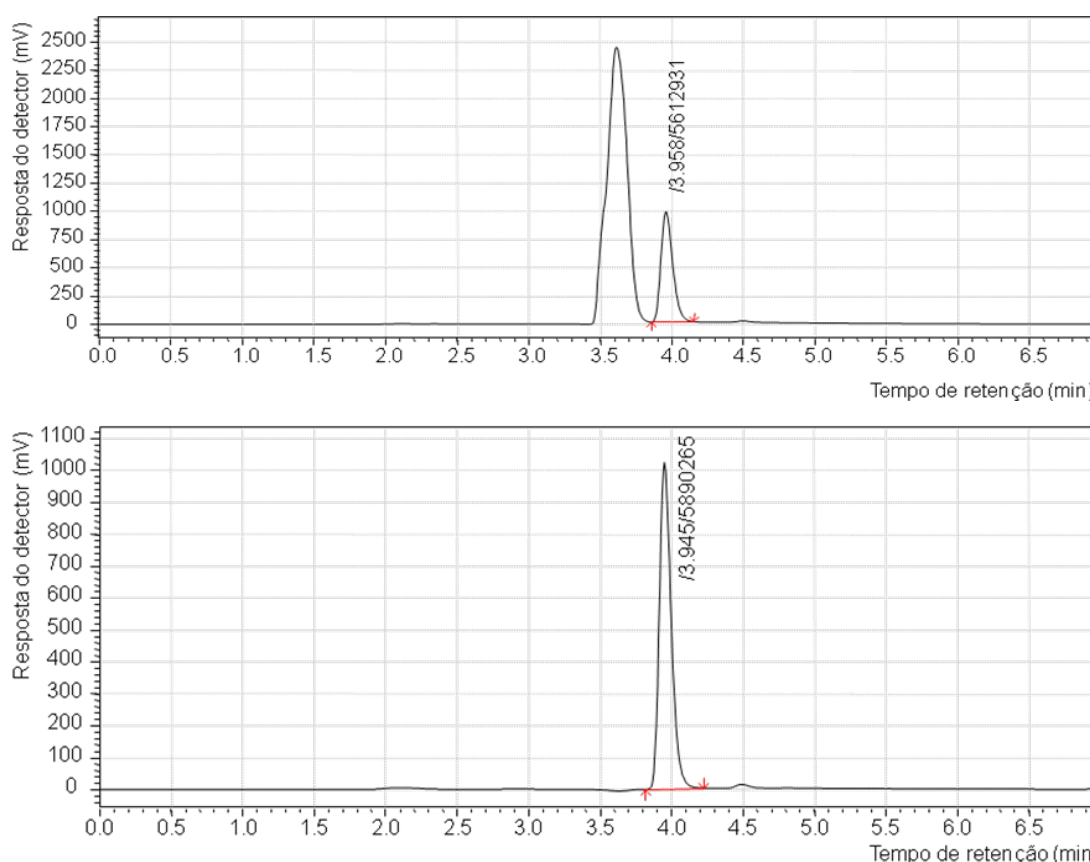
**Figura 1: (a) Cromatogramas sobrepostos das concentrações de AA referentes aos tempos 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 90 no processo de fotólise direta. (b) Gráfico das concentrações de AA e da remoção de AA nos tempos 10; 20; 30; 40; 50; 60; 80; 90 no processo de fotólise direta.**

Na análise da eficiência de remoção de AA pelo processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, não foi possível quantificar as áreas dos picos de acrilamida visto que o peróxido de hidrogênio residual se apresentou com um tempo de retenção muito próximo ao do analito, interferindo na análise, figura 2. No tempo 0, a AA pode ser detectada com sinal muito próximo do sinal referente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De qualquer maneira, pode-se esperar que o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tenha causado alguma transformação da acrilamida, visto que o sinal da mesma não aparece após o tempo inicial.



**Figura 2: Cromatogramas sobrepostos do peróxido de hidrogênio (fase móvel água:ACN, 60:40 ) nos tempos 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90.**

Na tentativa de solucionar o problema da co-eluição do  $H_2O_2$  e AA optou-se pela troca de um dos solventes da fase móvel, retirando-se a acetonitrila e adicionando-se metanol nas mesmas proporções e o modo isocrático. Tal modificação resultou no aumento do tempo de retenção da AA promovendo a separação dos picos (Figura 3.a), comprovando a interferência do  $H_2O_2$ . Alternativa encontrada foi através da adição da enzima catalase na solução para consumo do peróxido residual. Tal procedimento foi satisfatório, visto que o peróxido foi completamente consumido, como mostrado na figura 3.b.



**Figura 3 - (a) separação dos picos do  $H_2O_2$  (12mL a 30%) e da AA ( $20mg.L^{-1}$ ) com a alteração da fase móvel para água:metanol, 60:40; (b) eliminação do pico referente ao  $H_2O_2$  com a adição de catalase (fase móvel água:metanol, 60:40).**

## CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

Os teste iniciais de fotólise (direta e indireta) demonstraram que é possível a transformação da AA com a utilização de radiação UV. A partir desses primeiros experimentos, podem-se aperfeiçoar os processos, adequando-se tempo de exposição e concentração de peróxido para se definir os melhores parâmetros de uma máxima eficiência de remoção. Considerando os riscos à saúde associados à ingestão de AA, é importante a utilização de processos capazes de removê-la da água potável (ou mesmo de efluentes) visto que o emprego das poliacrilamidas ainda é importante para a clarificação da água bruta.

A análise via HPLC/UV, apresentou bom desempenho para monitorar os processos de degradação permitindo a exploração futura de concentrações iniciais reduzidas de acrilamida para os processos de fotólise, aproximando-se da concentração teoricamente encontrada nas águas de abastecimento. O uso da catalase se demonstrou um importante aliado na remoção de peróxido residual com a vantagem de não apresentar qualquer interferência na detecção da AA pelo método utilizado, o que garante a segurança do monitoramento correto das concentrações de acrilamida.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGRAWAL, A. K.; SQUIBB, R. E.; BONDY, S. C. The effects of acrylamide treatment upon the dopamine receptor. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1981; 58:89-99
2. ALI, S. F. Acrylamide-induced changes in the monoamides and their acid metabolites in different regions of the rat brain. *Toxicology Letters*, 1983; 17:101-105.
3. AYOUB, K.; VAN HULLEBUSCH, E.; CASSIR, M.; BERMOND, A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 2010; 178:10-28.
4. BILLA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quim. Nova*, 2007; 30.
5. BOND, S. C; TILSON, H. A. Neurotransmitter receptors in brain regions of acrylamide-treated rats II: Effects of extended exposure to acrylamide. *Pharmacology Biochemistry & Behavior*, 1981; 14:533-537.
6. ESPUGLAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T.; DEZOTTI, M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 2007;149:631-642.
7. US.EPA. **National Primary Drinking Water Regulations**, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/consumer/pdf/mcl.pdf>>. Acesso em 25 set 2014.
8. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Acrylamide in Drinking-water**, 2011a. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/acrylamide.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/acrylamide.pdf)> Acesso em 20 set 2014.
9. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**, 2011b. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/dwq\\_guidelines/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/)>. Acesso em 16 set 2014.