

III-193 – DESENVOLVIMENTO ANALÍTICO PARA IDENTIFICAÇÃO DE ÉSTERES FALATOS EM LIXIVIADO ANTIGO

Elisângela M^a R. Rocha⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Doutora em Eng. Civil/Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Professora Adjunto do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal da Paraíba.

Neyliane Costa de Souza

Química Industrial. Doutoranda em Saneamento Ambiental no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos. Professor Associado II do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará.

André Bezerra dos Santos

Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University - Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Francisco Suetônio Bastos Mota

Doutor em Saúde Ambiental. Professor Titular do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária - Campus I – Castelo Branco – João Pessoa - PB - CEP: 58.0459-900 - Brasil - Tel: (83) 3216-7355- e-mail: elis@ct.ufpb.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia analítica para a identificação dos ésteres ftalatos em amostras do lixiviado antigo de aterros sanitários. A partir de testes iniciais de técnicas de extração, selecionou-se a técnica de extração em fase sólida (SPE) para pré-concentração dos analitos, sendo a fase estacionária octadecilsilano (C-18). O preparo da amostra e pré-concentração foram otimizados, bem como, as condições cromatográficas. A análise qualitativa foi realizada empregando um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID) com coluna capilar apolar. Os resultados mostraram que a metodologia adotada desde o preparo da amostra, acondicionamento do cartucho C-18 na etapa de extração dos analitos (SPE) e a otimização das condições cromatográficas foram eficientes para identificação dos ésteres ftalatos.

PALAVRAS-CHAVE: lixiviado, ésteres ftalatos, química ambiental, micropoluentes.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico ocorrido a partir da 2ª Guerra Mundial colocou no mercado uma ampla variedade de substâncias ou compostos químicos utilizados para os mais variados usos como, por exemplo, na formulação, ou como intermediários, de muitos produtos utilizados em nosso dia-a-dia, contribuindo de forma significativa para a melhoria da qualidade de vida do ser humano. Contudo, um aspecto que dever ser considerado é que após o seu uso, ou mesmo nas etapas associadas à sua produção, esses compostos acabam atingindo o meio ambiente, seja na sua forma de resíduos sólidos, efluentes líquidos ou emissões gasosas (MIERZWA e AQUINO, 2009).

Entre esses compostos, os ftalatos, que são compostos orgânicos recalcitrantes e hidrofóbicos destacam-se, devido à sua produção em grande escala mundial como plastificantes de milhares de produtos que o homem tem contato diariamente em plastificantes na produção de PVC, pisos e revestimentos de parede, materiais de construção, embalagens para alimentos, brinquedos, instrumental médico, produtos de higiene pessoal, esmaltes, vernizes, produtos domésticos, farmacêuticos, repelentes, pesticidas, óleos lubrificantes e etc. Esses compostos alcançam as águas superficiais via lançamento de esgotos na forma in natura ou tratado, descarte de resíduos sólidos em corpos de água, descarte de lixiviado, etc (FERGUSON *et al.*, 2011; JONSSON, ERLERTSSON e SVENSSON, 2003; ROSLEV *et al.*, 2007).

Os ftalatos são classificados como desreguladores endócrinos, que são substâncias químicas antropogênicas que causam alterações no sistema endócrino, encontradas normalmente na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Estudos publicados na literatura mostraram que os desreguladores endócrinos podem aumentar a incidência de câncer de testículo, ovário e de mama, bem como reduzir o número de espermatozoides e a fertilidade, além de promover a feminização de peixes (MANIERO *et al.*, 2008). Embora a toxicidade aguda dos ftalatos seja relativamente baixa, estudos revelam que seus metabólitos podem apresentar efeitos tóxicos em bioensaios (ROSLEV *et al.*, 2007). Os ftalatos podem entrar no ambiente através de perdas durante a fabricação e lixiviação do produto final, já que não são quimicamente ligados a matriz polimérica.

Lixiviados representam um efluente de composição complexa e se constituem em um dos principais problemas na gestão dos resíduos sólidos, em particular no monitoramento desses efluentes que diariamente são descartados nos corpos d'água.

A identificação e/ou quantificação de um composto encontrado em níveis de traço requer uma metodologia específica para que o composto seja pré-concentrado e extraído a partir de técnicas analíticas que eliminem ao máximo os interferentes. Todavia, a identificação de ftalatos em amostras ambientais complexas dificilmente é direta, pois esses compostos, na maioria das vezes, além das baixas concentrações, requerem técnicas instrumentais que muitas vezes são limitadas (CUNHA, 2005).

Na extração em fase sólida (SPE), usa-se um pequeno volume de uma fase estacionária cromatográfica ou um polímero especialmente moldado a partir de uma determinada molécula para isolar os analitos desejados a partir de uma amostra. A extração retira uma grande parte da matriz da amostra, o que simplifica a análise e ainda diminui o consumo de solventes (HARRIS, 2005).

Os principais objetivos da SPE são basicamente o de reduzir o nível de interferentes, minimizar o volume final de amostra com vista à máxima sensibilidade, e fornecer a fração de analito em solvente compatível com as peculiaridades da técnica (CUNHA, 2005).

O trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia analítica para identificar e quantificar os ésteres ftalatos em lixiviado antigo previamente tratado pelo sistema de lagoas de estabilização, no Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia – ASMOC, na região metropolitana de Fortaleza – Ceará, utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID).

MATERIAIS E MÉTODOS

OBJETO DO ESTUDO

O Aterro Sanitário Metropolitano Oeste Caucaia (ASMOC), localiza-se no município de Caucaia, Região Metropolitana de Fortaleza, Ceará. O referido aterro possui uma estação de tratamento de lixiviado composta por 2 (duas) lagoas anaeróbias e 1 (uma) lagoa facultativa. O lixiviado estudado foi coletado no vertedor de saída da lagoa facultativa antes do seu lançamento no corpo receptor (Riacho Garoto).

PREPARAÇÃO E EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS

As amostras foram previamente acidificadas ($\text{pH} \approx 3$) e filtradas em filtro de fibra de vidro ($0,45\mu\text{m}$) sob vácuo. A extração, isolamento e concentração dos analitos de interesse foram testados dois tipos de extrações: Extração líquido-líquido (ELL) e extração em fase sólida (SPE). A técnica escolhida foi a SPE, utilizando cartuchos do grupo ocatadecilsilano (C-18). O metanol (MeOH) foi o solvente utilizado como eluente. As extrações foram realizadas em duplicatas seguindo o fluxograma apresentado na Figura.

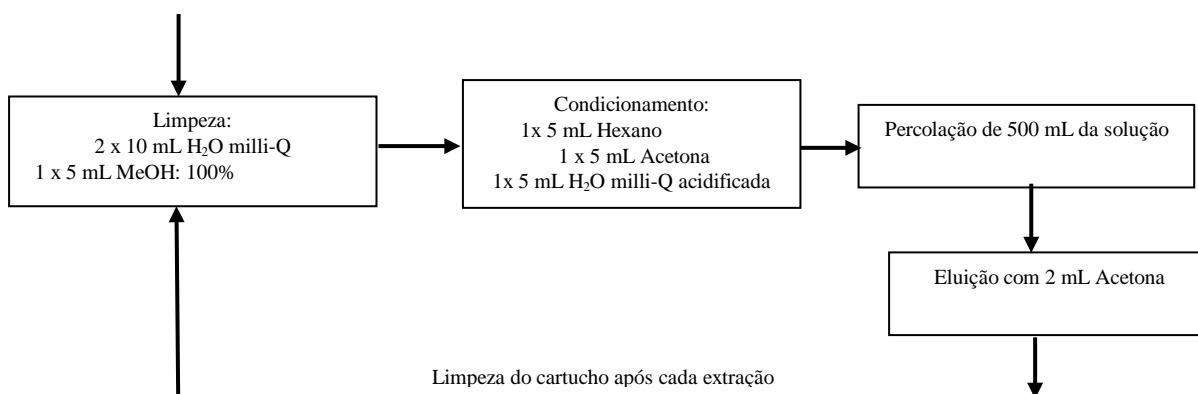


Figura 1: Fluxograma de metodologia de extração em fase sólida (SPE) usada na concentração dos ftalatos.

ANÁLISE QUALITATIVA

A solução-padrão contendo 6 ésteres em concentração de 200 mg L^{-1} , foi adquirida da Supelco-EPA 606M. A fórmula química e o peso molecular de cada éster presente na solução-padrão estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Características de cada éster ftalato presente na mistura-padrão.

Padrão	Abrev.	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)
Dimetil-ftalato	DMP	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	194,19
Dietil-Ftalato	DEP	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$	222,30
Di-butil-ftalato	DBP	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278,35
Benzil-butil-ftalato	BBP	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	312,35
Bis (2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390,56
Di-n-octil-ftalato	DnOP	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390,54

A solução-padrão foi injetada em condições cromatográficas descritas na literatura científica (Ghiselle, 2006; Roslev *et al.*, 2007) para definição da melhor condição de identificação dos mesmos para o lixiviado analisado. Após essa seleção realizou-se uma otimização da rampa de temperatura e pressão, fatores importantes na redução do tempo e dos custos operacionais, sendo então definida a condição cromatográfica, conforme Tabela 2.

Tabela 2: Condições cromatográficas para detecção de ésteres ftalatos no CG/FID.

Parâmetros	Método: Ftalato.met
Gás Carreador	H_2
Vazão	1,68 mL/min
Modo de injeção	Splitless
Volume de injeção	1 μL
Temp. Injetor ($^{\circ}\text{C}$)	280
Temp. Detector ($^{\circ}\text{C}$)	280
Tempo de Equilíbrio	1 min
Programação de Temperatura	Início :90 $^{\circ}\text{C}$ 1ª: Rampa: 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 175 $^{\circ}\text{C}$ 2ª: Rampa: 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 290 $^{\circ}\text{C}$ (1min)
Programação de Pressão	Início: 78 Kpa 1ª: Rampa: 5 $^{\circ}$ Kpa/min até 155 Kpa

Todos os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Saneamento (Labosan) do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) da Universidade Federal do Ceará (UFC).

RESULTADOS

CROMATOGRAMA DA SOLUÇÃO-PADRÃO

Após otimização das condições cromatográficas testadas com base na literatura (Tabela 2), foi possível obter uma boa separação dos picos dos 6 (seis) ésteres contidos na solução-padrão (Figura 2).

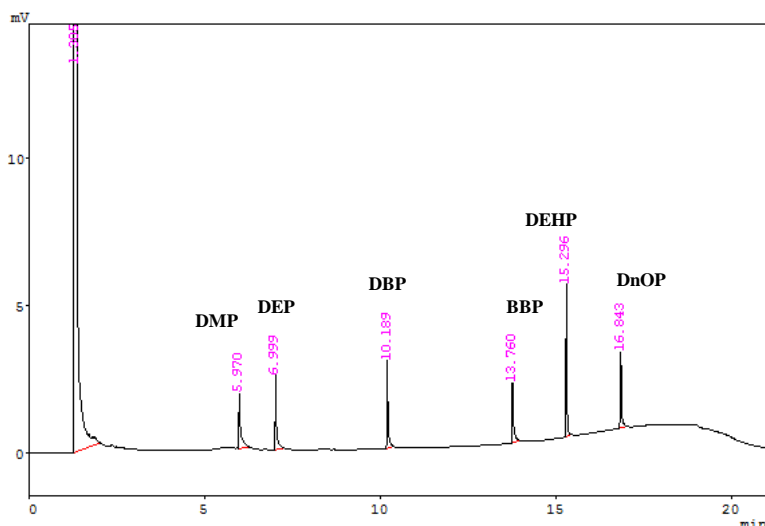


Figura 2: Cromatograma da mistura dos ésteres ftalatos: Dimetil-ftalato:DMP, Dietil-ftalato:DEP, Dibutil-ftalato:DBP, Benzil-butil-ftalato:BBP, Bis (2-etilhexil) ftalato: DEHP, Di-n-octil-ftalato:DnOP, na concentração de 200 mg L⁻¹.

ANÁLISE QUALITATIVA

A análise qualitativa foi realizada para identificação de quais compostos estavam presentes no lixiviado e, se a etapa de extração/pré-concentração não teria interferência devido aos vários compostos presentes no lixiviado, os quais poderiam competir pelos sítios ativos ou mesmo saturar rapidamente a fase sólida (octadecilsilano – C18).

Esta análise baseou-se na comparação dos cromatogramas do lixiviado e da solução-padrão de ésteres ftalatos. Foram identificados na amostra do lixiviado de fevereiro de 2009, 5 ésteres ftalatos conforme Tabela 2. Observou-se que o éster DEHP, foi que apresentou maior pico, ou seja, maior quantidade na amostra (Figura 3).

Tabela 2: Tempo de retenção dos ésteres ftalatos presente no lixiviado.

Composto	Tr (minutos)
DMP	3,748
DEP	4,313
DBP	6,824
BBP	9,506
DEHP	10,443

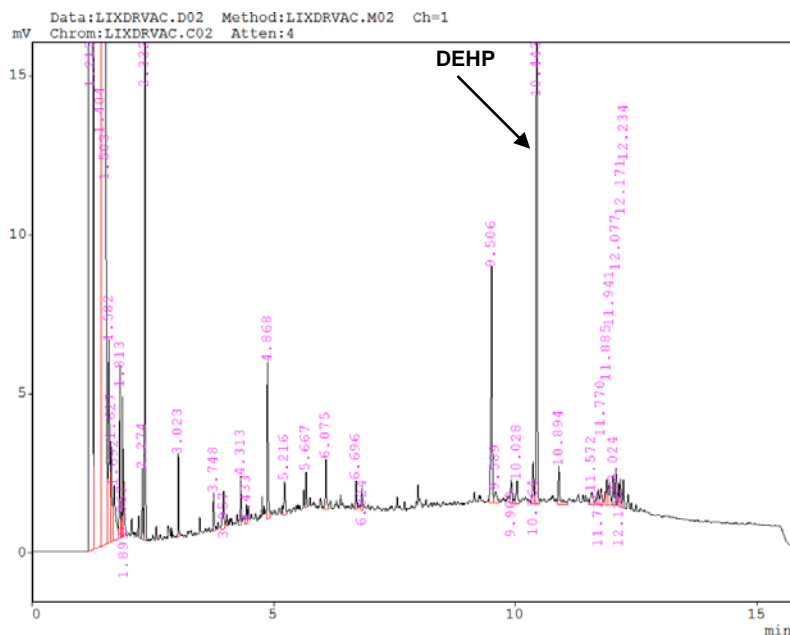


Figura 3: Cromatograma do lixiviado.

Loureiro (2002) analisou 16 padrões de ftalatos por cromatografia gasosa e espectro de massa (GC/MS), identificando que o composto predominante na água potável de 13 bairros do Rio de Janeiro e 5 bairros da cidade de Niterói, e nos sedimentos da região foi o DEHP. Entretanto, em amostras da água da Baía de Guanabara e mexilhões, o DEHP também esteve presente juntamente com outros ftalatos (BBP, DHP). Esses resultados indicam que o principal composto dos ftalatos presentes em todas as amostras ambientais estudadas pela referida autora consiste do DEHP, o que corrobora com a análise qualitativa do lixiviado apresentado neste trabalho.

A preocupação com o ftalato (DEHP) é que este composto é amplamente usado como plastificantes na produção de PVC, filme plástico, pisos e revestimentos de parede, materiais de construção, embalagens para alimentos, brinquedos, instrumentação médica (Ferguson *et al.*, 2011), o qual pode ser liberado para o ambiente durante a fabricação desses produtos e causar alterações endócrinas nos organismos como peixes, adsorver-se em sedimentos e sólidos em suspensão devido sua baixa solubilidade em água e alta hidrofobicidade (Pham *et al.*, 2011).

CONCLUSÕES

O procedimento analítico desenvolvido para quantificação e identificação dos ésteres ftalatos por meio da técnica de extração em fase sólida e detecção por cromatografia gasosa e detector de ionização de chama (GC/FID) apresentou-se eficiente para identificação desses compostos em lixiviado antigo, apesar das características complexas desse tipo de efluente.

O composto DEHP foi quem apresentou maior concentração em relação aos demais compostos da mistura de ésteres ftalatos estudada, o qual merece atenção devido seu potencial como desregulador endócrino.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo nº. 577000/2008-2) pelo apoio financeiro para realização da pesquisa, e à FUNCAP e CAPES pela concessão das bolsas de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CUNHA, A. C. B. da. Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação de fármacos e pesticidas em amostra aquosas ambientais. 2005. 111 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
2. DARGNAT, C.; TEIL, M-J; CHEVREUIL, M.; BLANCHARD, M. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant case study of Marne Aval station (France). *Science of the total environment* 407, 1235-1244p, 2009.
3. FERGUSON, K. K.; LOCH-CARUSO, R.; MEEKER, J. D. Urinary phthalate metabolites in relation to biomarkers of inflammation and oxidative stress: NHANES 1999-2006. *Environmental Research*, v. In Press, 2011.
4. GHISELLI, G. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na Região de Campinas: Ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas Campinas, 190 f, 2006
5. HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª edição. 2005. LTC Editora. 912 f. ISBN: 8521614233.
6. JONSSON, S.; EJLERTSSON, J.; SVENSSON, B. H. Behaviour of mono- and diesters of o-phthalic acid in leachates reselased during digestion of municipal solid waste under landfill conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 7, pp. 429-440, 2003.
7. MANIERO, M.G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17β - estradiol and 17α- ethinylestradiol by ozonation and O₂/H₂O₂. *Science of the Total Environment*, v.407, p.105-115, 2008.
8. PHAM, T. T. H. TYAGI, R. D.; BRAR, S. K.; SURAMPALLI, R. Y. Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. *Chemosphere*, v. 82, n. 6, p. 923-928, 2011.
9. ROSLEV, P.; VORKAMP, K.; AARUP, J.; FREDERIKSEN, K.; NIELSEN, P. H. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research*, 41. 969-976p, 2007.
10. LOUREIRO, I. R. A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara. Tese de Doutorado. Departamento de Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2002. 143p.
11. MIERZA, J. C.; AQUINO, S. F. de. Contaminantes orgânicos presentes em microquantidades em mananciais de água para Abastecimento público. In: *Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano/ Valter Lúcio de Pádua (coord.)*. Rio de Janeiro: ABES, 2009.