



II-101 - IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS: ASPECTOS METODOLÓGICOS

Elisângela Maria R. Rocha

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Pará. Mestre em Engenharia Civil – Geotecnia Ambiental pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutoranda em Saneamento Ambiental no Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará.

Germana de Paiva Pessoa

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

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⁽¹⁾

PhD em Saneamento Ambiental pela Universidade de Wageningen, Holanda. Professor Adjunto II do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da UFC.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Campus do Pici, bloco 713. Pici. Fortaleza, Ceará, Brasil. CEP: 60451-970 - Tel: +55 (85) 3366-9490 - Fax: +55 (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia analítica para compostos orgânicos em nível de traços como poluentes no meio aquoso envolvendo o uso de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG/FID). Quatro compostos orgânicos, a saber: benzeno, tolueno, pentaclorofenol e triclorofenol, foram avaliados em duas colunas capilares: RTX-Wax e DB-5MS, sendo selecionada a de melhor performance cromatográfica. Para a extração em fase sólida foi utilizado cartucho C-18 (Supelco). Na avaliação da eficiência de extração foram obtidos resultados satisfatórios para os compostos tolueno e triclorofenol, 98 e 87% respectivamente. Para o benzeno e pentaclorofenol os resultados obtidos foram de 42 e 55%. A partir das curvas analíticas foi realizada a quantificação dos compostos aromáticos em amostras de esgoto sintético e lixiviado.

PALAVRAS-CHAVE: Cromatografia gasosa, compostos orgânicos, SPE, lixiviado, esgoto sintético.

INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos por compostos orgânicos é um fenômeno que se torna cada vez mais importante devido, principalmente, ao aumento constante na produção e consumo de substâncias orgânicas sintéticas, que inevitavelmente, depois de utilizadas, acabam sendo lançadas em corpos hídricos (BAIRD, 2002).

A preocupação com eventos de contaminação ambiental é devido a inclusão de compostos tóxicos e solúveis em água como os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e xileno (BTX) e os organoclorados pentaclorofenol (PCF) e 2,4,6- triclorofenol (TCF). Os BTXs têm alto potencial poluidor, elevada toxicidade e todos são depressores do sistema nervoso central (CORSEUIL & ÁLVAREZ, 1996).

Essa contaminação de rios por compostos orgânicos voláteis (“VOC”, COV) pode ocorrer por descarga direta ou por lixiviação de lixo químico depositado ao longo do rio (Oliver, 1984), tornando a análise de traços de compostos orgânicos em água, um dos maiores problemas enfrentados pela química analítica moderna.

Dentre os métodos modernos de análise química, a cromatografia ocupa, sem dúvidas, um lugar de merecido destaque no que se refere à separação, identificação e quantificação de espécies químicas (LANÇAS, 1993).



Quando a concentração das amostras de interesse é muito baixa, inferior ao limite de detecção do detector, o enriquecimento da amostra torna-se necessário. Várias técnicas de enriquecimento baseadas em princípios físico-químicos estão disponíveis, entre elas, a extração líquido-líquido (“LLE”, ELL), destilação, análise por *headspace* e extração por fase sólida (“SPE”, EFS) (GOBATO, 2001).

O presente trabalho teve como principal objetivo desenvolver uma metodologia para identificação e quantificação de compostos orgânicos em amostras ambientais provenientes de Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) domésticos e aterros sanitários, utilizando cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC/FID) seguida de extração em fase sólida (SPE).

METODOLOGIA

MATERIAIS E REAGENTES

Cartucho Octadecilsilano (C18) – DSC 18 de 500 mg e 6 mL (Supelco);
Água Milli-Q;
Cromatógrafo Gasoso (CG-17 A -Shimadzu) com Detector de Ionização de Chama (FID);
Colunas cromatográficas:
 RTX - Wax (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm);
 DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm);
Microseringa Hamilton de 10 µL.
Metanol (grau PA – marca Dinâmica);
Benzeno Grau PA – marca Erich;
Tolueno Grau PA - marca Synth;
2,4,6 Triclorofenol PA – marca Acros Organics;
Pentaclorofenol PA – marca Acros Organics;

PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO MULTIELEMENTAR

A partir das soluções estoques de benzeno, tolueno, triclorofenol e pentaclorofenol, preparou-se uma solução estoque multielementar de concentração teórica 5000 mg/L em metanol. A partir dessa solução, foram preparadas soluções padrões de 1000-10 mg/L, as quais foram armazenadas em frascos de vidro a 10°C.

Para a identificação dos compostos, realizaram-se algumas adaptações dos métodos descritos em literatura científica, sendo a metodologia empregada mostrada na Tabela 1.

Tabela 1: Condições cromatográficas

Parâmetros	Condições cromatográficas
Gás Carreador	Hidrogênio
Vazão	1 mL/min
Modo de injeção	Split
Volume de injeção	1 µL
Temp. Injetor (°C)	250
Temp. Detector (°C)	250
Tempo de Equilíbrio	1 min
Programação de Temperatura	Início: 35°C (1 min) 1ª Rampa: 7°C/min até 100°C 2ª Rampa: 40°C/min até 180°C 3ª Rampa: 5°C/min até 230°C (2 min)



AMOSTRAS

Para a análise qualitativa utilizou-se dois tipos de amostras ambientais distintas:

- Amostra I: Esgoto Sintético contendo 50 mg/L de benzeno, tolueno e triclorofenol e 20 mg/L de pentaclorofenol.
- Amostra II: Lixiviado proveniente da lagoa de estabilização do Aterro Sanitário Metropolitano Oeste em Caucaia-Ceará.

EXTRAÇÃO/PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ANALITOS

As amostras foram previamente filtradas em filtro de fibra de vidro (0,45µm) sob vácuo. Para extração, isolamento e concentração dos analitos de interesse utilizou-se a técnica de extração em fase sólida (SPE) em cartuchos contendo o grupo ocatadecilsilano (C-18).

Metanol (MeOH) foi o solvente utilizado como eluente. As extrações foram realizadas em duplicatas seguindo o fluxograma apresentado na Figura 1:

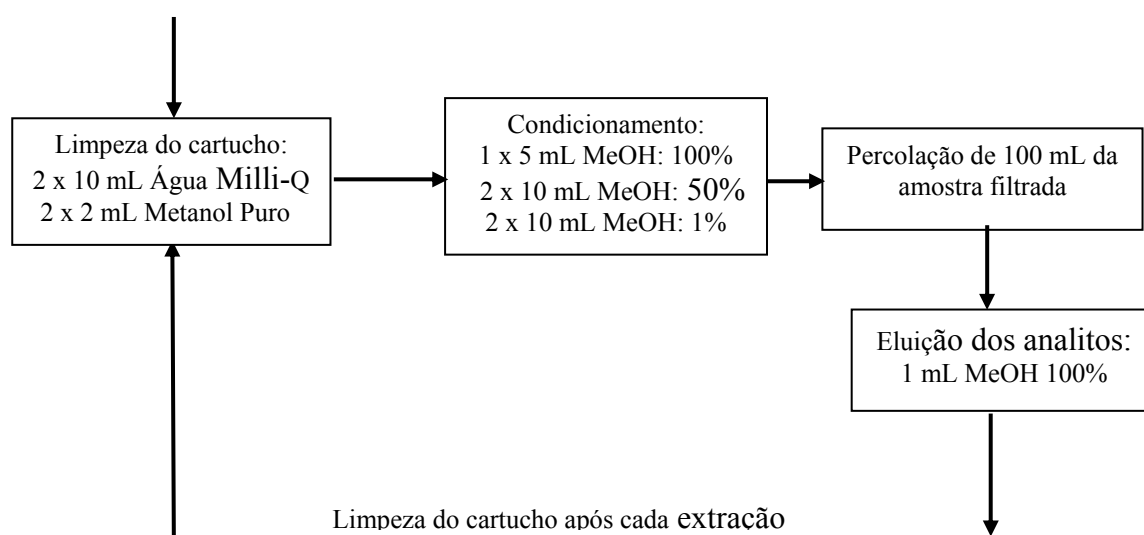


Figura 1: Fluxograma de SPE

EFICIÊNCIA DO CARTUCHO (SPE)

Para a determinação da eficiência de extração do cartucho C-18 utilizou-se água deionizada adicionando volumes conhecidos das soluções dos padrões preparadas em metanol. A eficiência foi avaliada na faixa de concentração provável na amostra, sendo calculada a partir da equação 1:

$$\text{Eficiência (\%)} = (\text{Concentração Obtida} / \text{Concentração Adicionada}) \times 100 \quad \text{equação 1}$$

O estudo de eficiência do cartucho para os compostos benzeno e tolueno foi realizada com água Milli-Q e faixa de concentração de 20 mg L⁻¹. Para o triclorofenol e pentaclorofenol a eficiência foi obtida com os valores da amostra I, nas concentrações de 50 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹, respectivamente.

Após as extrações e pré-concentrações, as amostras foram injetadas no sistema CG/FID em triplicata para o lixiviado e duplicata para o esgoto sintético. O intervalo de confiança utilizado foi de 5% para as amostras analisadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliados o desempenho de colunas cromatográficas de alta resolução disponíveis no laboratório, modelos DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m) e RTX (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Deste estudo verificou-se que os compostos de interesse (benzeno, tolueno, triclorofenol e pentaclorofenol) foram melhores separados na coluna DB-5MS.

Posteriormente, foram investigadas duas condições operacionais para o sistema CG/FID visando à otimização do tempo de análise, sendo os resultados apresentados na Tabela 2. Verificou-se que a condição B apresentou o menor tempo de análise, sendo esta selecionada para identificação dos compostos nas amostras ambientais.

Tabela 2: Parâmetros Operacionais do CG/FID

Parâmetro	Condições A	Condições B
Temperatura do injetor	250°C	250°C
Temperatura da interface	250°C	250°C
Temperatura inicial	35°C (1 min)	40°C
Rampa de aquecimento 1	7°C/min	7°C/min
Temperatura final 1	100°C	100°C
Rampa de aquecimento 2	40°C/min	60°C/min
Temperatura final 2	180°C	180°C
Rampa de aquecimento 3	5°C/min	10°C/min
Temperatura final 3	230°C (2 min)	230°C (2 min)
Fluxo do gás de arraste	1 mL/min	1 mL/min
Modo de injeção	Splitless	Splitless
Tempo final de análise	25 min	18 min

A Figura 2 apresenta o cromatograma de uma mistura de padrões: benzeno, tolueno, triclorofenol e pentaclorofenol utilizando a condição A e a Figura 3 apresenta o cromatograma da mesma mistura de padrões em condições otimizadas (Condição B).

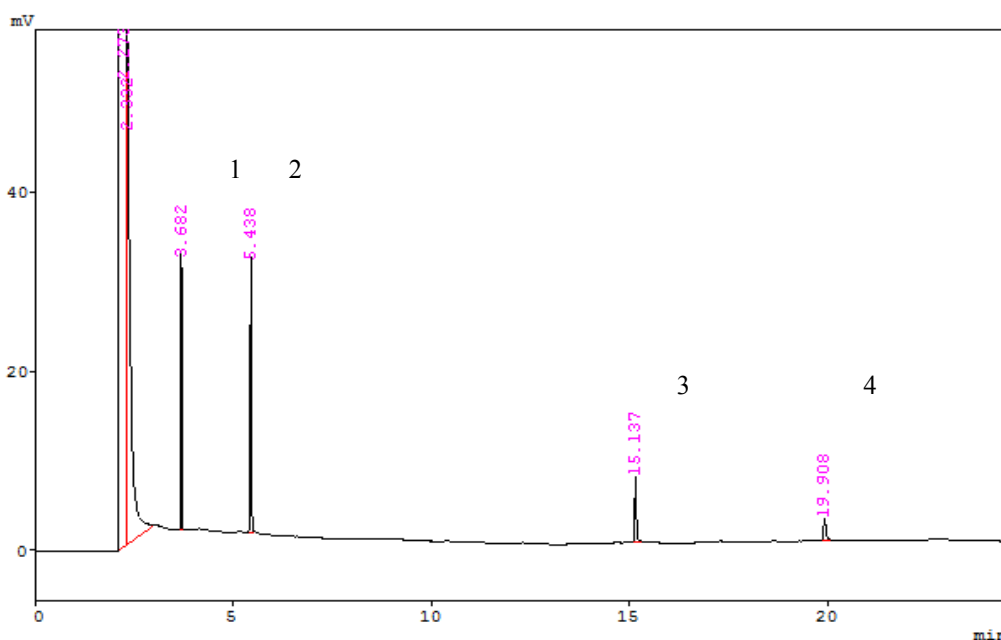


Figura 2: Cromatograma da solução multielementar de concentração 1000 mg L⁻¹ (Condição A)

Picos: 1= benzeno, 2= tolueno, 3= triclorofenol e 4= pentaclorofenol

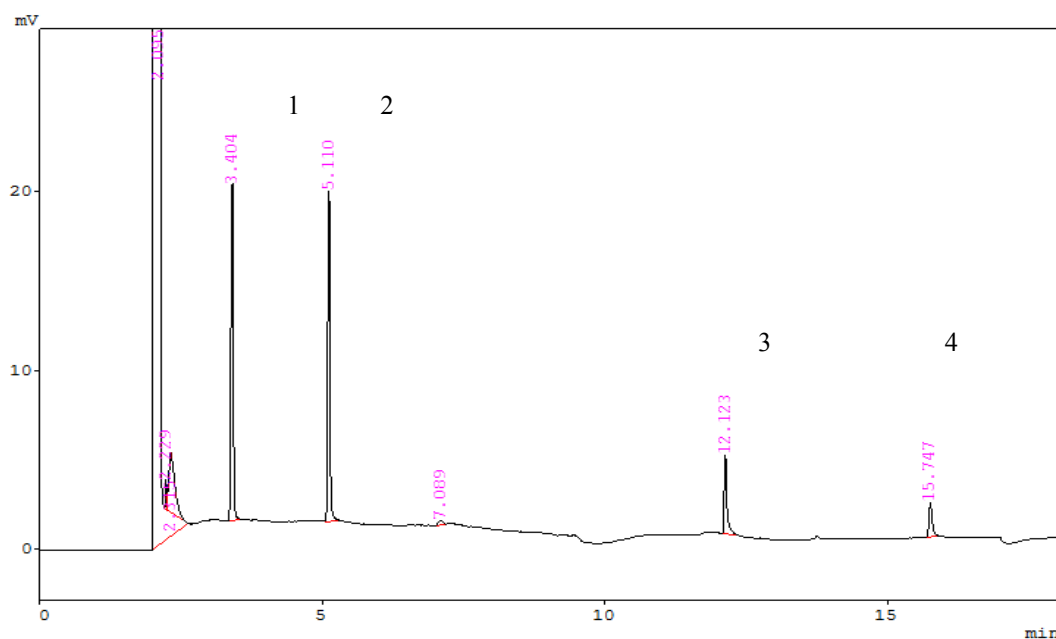


Figura 3: Cromatograma da solução multielementar de concentração 600 mg L⁻¹ (Condição B).
Picos: 1= benzeno, 2= tolueno, 3= triclorofenol e 4= pentaclorofenol

Ao analisar qualitativamente Amostra I, a partir da condição B foram detectados os compostos tolueno, triclorofenol e pentaclorofenol, nos tempos de retenção de 5,187; 12,252; 15,844 minutos, respectivamente (Figura 4). Para a Amostra II, utilizando a mesma condição da Amostra I, detectou-se apenas o composto tolueno no tempo de retenção de 5,231 minutos (Figura 5).

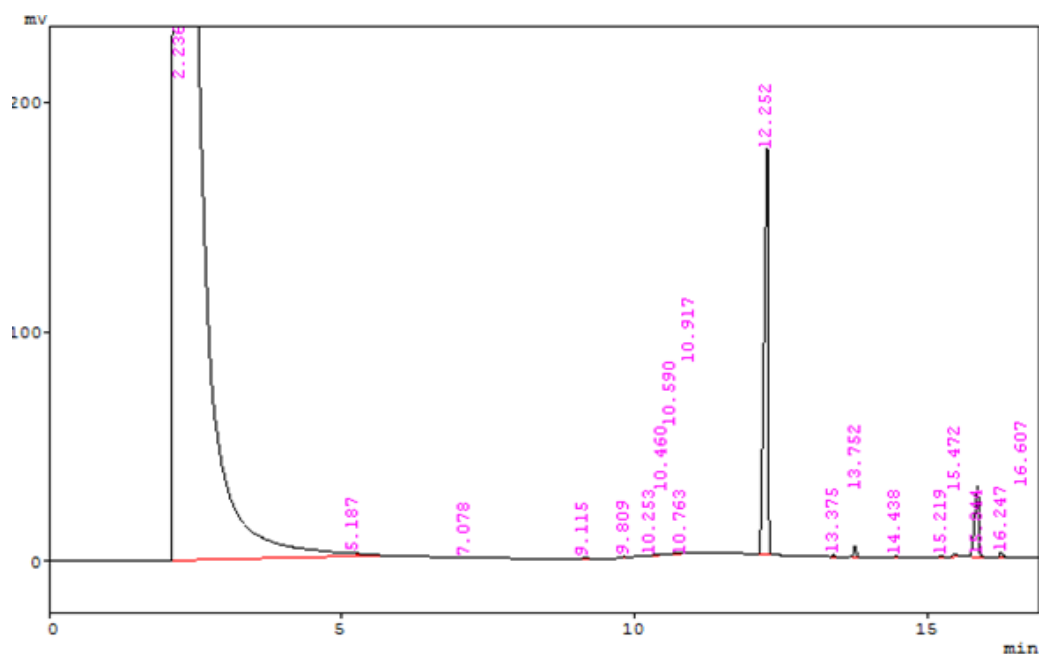


Figura 4: Cromatograma da amostra I (esgoto sintético).

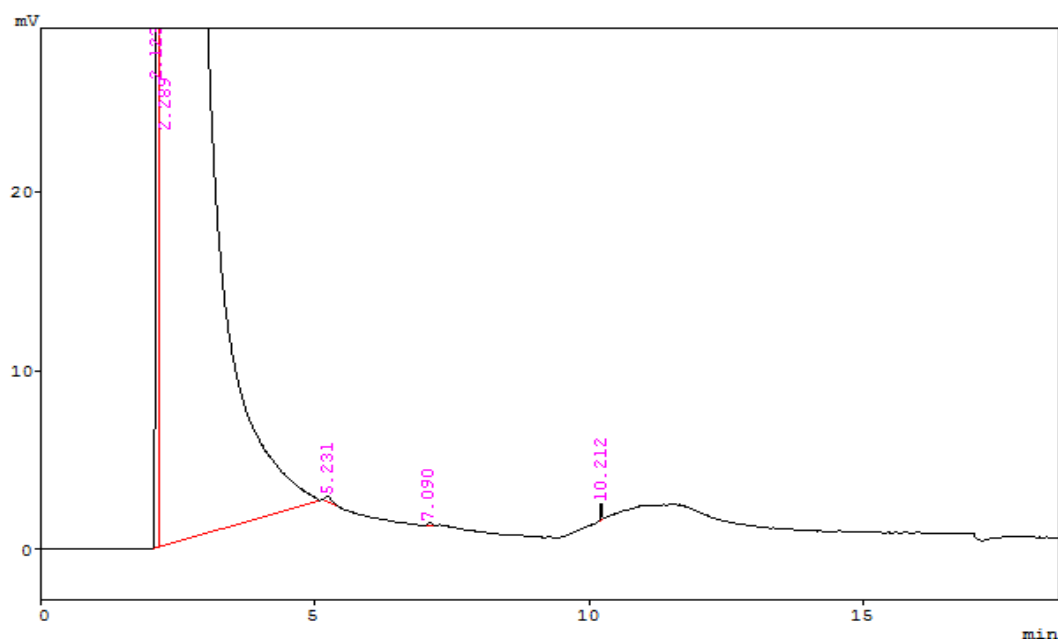


Figura 5: Cromatograma da amostra II (lixiviado).

CURVAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Na figura 6 estão representadas as curvas analíticas por regressão linear dos compostos aromáticos, todos os pontos das curvas foram injetados em triplicata para a obtenção da área média do pico de suas respectivas concentrações (método de padronização externa). As concentrações dos padrões foram obtidas a partir de diluições da solução estoque.

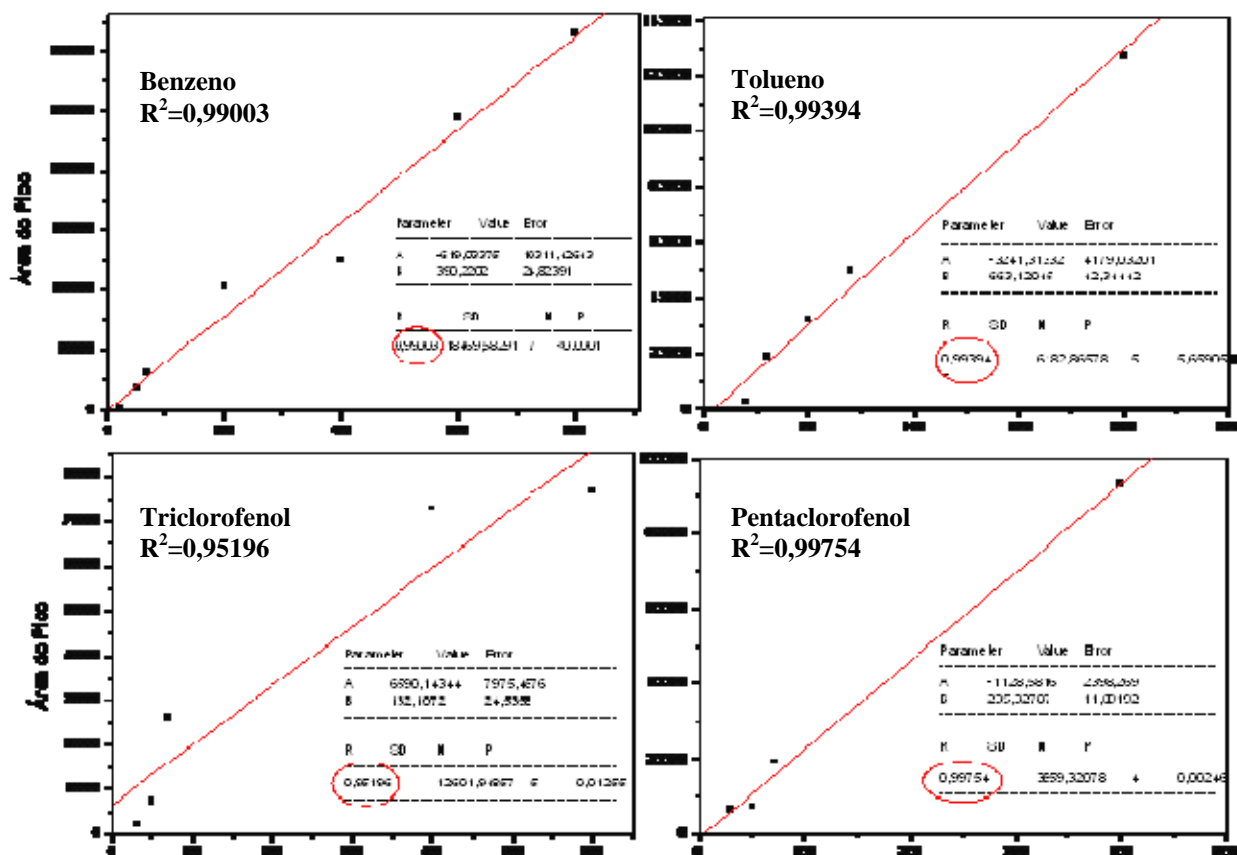


Figura 6: Curvas analíticas dos compostos orgânicos.



O coeficiente de correlação (R) é usado para representar o grau de linearidade da análise, sendo que $R^2 = 1$ indica uma linearidade perfeita. As curvas analíticas dos compostos estudados apresentaram R^2 aproximados de 0,99, exceto o Triclorofenol, $R^2 = 0,95$ (Figura 6). Os coeficientes encontrados indicam uma boa correlação linear entre a área do pico versus concentração, mesmo sendo utilizado o método de padronização externa, o qual exige grande controle na injeção e preparação dos padrões e amostras, uma vez que neste caso as operações não se compensam.

QUANTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS AMBIENTAIS

Na avaliação da eficiência de extração foram obtidos resultados satisfatórios para os compostos tolueno e triclorofenol, 98 e 87% respectivamente. Para o benzeno e pentaclorofenol os resultados obtidos foram de 42 e 55%. A partir das curvas analíticas foi realizada a quantificação dos compostos aromáticos em amostras de esgoto sintético e lixiviado.

Para a amostra de esgoto sintético, as concentrações originais dos compostos, triclorofenol e pentaclorofenol, foram respectivamente: 54,81 e 3,43 mg L⁻¹. A concentração encontrada na referida amostra para o composto tolueno foi de 78,4 µg L⁻¹. Na amostra de lixiviado a concentração de tolueno encontrada foi de 116,8 µg L⁻¹. Segundo a Resolução CONAMA 357/05, o teor máximo de concentração para tolueno é de 2 µg/L para águas doces de classes I, II e III.

CONCLUSÕES

A extração em fase sólida com cartucho C-18 foi eficiente somente para os compostos tolueno e triclorofenol.

A condição B testada mostrou-se eficiente na separação dos compostos e na redução do tempo de análise, e subsequente diminuição dos custos operacionais, uma vez que economiza o gás de arraste.

A metodologia utilizando CG/FID deve ser aplicada de acordo com a matriz ambiental e condições operacionais como: tipo de coluna cromatográfica, volume de injeção da amostra, tipo de injeção (split ou splitless), visto que, tais fatores, se não otimizados, podem comprometer a separação dos compostos nas amostras ambientais analisadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Saneamento (Labosan), ao CNPq (Projeto 577000/2008-0) pelo apoio financeiro, assim como à FUNCAP e CAPES pela concessão das bolsas de doutorado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, C. Química Ambiental. 2ªed.Porto Alegre: Artmed, 2002, 622p.
2. 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 de Doutorado. Unicamp. 2006.
3. GOBATO, E.A.A.F.; LANÇAS, F.M. Comparação entre injeção na coluna ("on-column") e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. Quim. Nova. Vol. 24, nº2, 176-179, 2001.
4. LANÇAS, F.M. Cromatografia em Fase Gasosa. São Carlos, SP, Acta, 1993.
5. OLIVER, B.G.; CHARITON, M.N. Chlorinated organic contaminants on settling particulates in the Niagara River vicinity of Lake Ontario. Environ. Sci. Technol. 18: 903-908,1984.
6. RIEDIKER, S; SUTER, M, J, F; GIGER, W. Benzene and naphthalene sulfonates in leachates and plumes of landfills. Wat. Res. Vol 34, nº 7, 2069-2079, 2000.
7. TIBURTIUS, E. R. L.; EMMEL, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Utilização de processos oxidativos avançados na degradação de água contendo BTXs. Anais. 22º congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Joinville, SC, 2003.