

# ESTUDO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM AMOSTRA DE EFLUENTE DO IPEN. PROGRAMA DE MONITORAMENTO AMBIENTAL

Danubia Fernandes e Elâine Arantes Jardim Martins  
Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares - IPEN

## INTRODUÇÃO

A introdução de substâncias tóxicas na água é uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade da água destinada ao abastecimento público, sendo necessário um monitoramento constante, tanto para entender os fatores que afetam a qualidade da água como para tentar controlar esses descartes<sup>[1]</sup>. As legislações ambientais brasileiras não contemplam a grande maioria dos compostos orgânicos lançados diariamente nos corpos d'água. Alguns dos compostos estudados neste trabalho de pesquisa não são contemplados na legislação brasileira nem nas legislações internacionais e apresentam elevada toxicidade, sobretudo os classificados como disruptores endócrinos [2,3,4]. As matrizes ambientais são extremamente complexas quanto à composição química. Os esgotos domésticos, por exemplo, apresentam elevadas concentrações de produtos como detergentes desinfetantes, fármacos, hormônios (naturais ou sintéticos), cafeína, colesterol, coprostanol, antioxidantes, plásticos e produtos industrializados, entre outros. Pesquisas recentes encontraram vários destes compostos em águas e esgotos. Alguns compostos podem ser degradados química ou biologicamente pelo próprio meio ambiente, porém outros são transferidos para os corpos d'água por lixiviação ou escoamento superficial [5,6,7].

## OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é identificar poluentes orgânicos persistentes e poluentes emergentes em amostras de efluente do IPEN, a fim de iniciar um monitoramento de contaminantes orgânicos contribuindo assim para o Programa de Monitoramento Ambiental.

## METODOLOGIA

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso acoplado ao detector de espectrometria de massas (GC/MS) modelo QP 5000 da Shimadzu. Solventes: acetona (Act), metanol (MeOH), acetato de etila (EtOAc) e diclorometano (DCM), todos grau HPLC e água ultra pura de baixa condutividade. Para extração utilizam-se cartuchos SPE-C<sub>18</sub>. Vidraria de laboratório, como funil de separação, balão volumétrico, etc. Rota-vapor para concentração, bomba de vácuo e sistema de extração SPE. Padrões de referência certificados dos compostos cafeína, androstano, estrona, estradiol, progesterona, etinilestradiol e norgestrel para as curvas analíticas. Parte da metodologia utilizada neste trabalho foi desenvolvida para a quantificação de compostos orgânicos em esgoto tratado proveniente de lagoa de estabilização. Foram realizados testes para a escolha da melhor técnica de extração.

Extração líquido-líquido, sendo a fase orgânica DCM (30mL) e alíquota de amostra 500mL. O extrato foi concentrado em rota-vapor até 10mL e posteriormente sob fluxo N<sub>2</sub> até 5mL. A extração em fase sólida (SPE), foi realizada com cartuchos C<sub>18</sub> preenchidos com *octadecil*, utilizando alíquota de 100mL do esgoto bruto filtrado, com e sem adição de co-solvente, sendo utilizados separadamente os solventes: Act, MeOH, EtOAc e DCM, na proporção de 30% em relação ao volume total da alíquota da amostra. Os cartuchos SPE foram eluídos com DCM/MeOH (60:40)v/v e EtOAc/MeOH (60:40)v/v. Os extratos foram concentrados até 2mL sob fluxo N<sub>2</sub>.

## RESULTADOS

A extração realizada pela técnica líquido-líquido apresenta resultados reprodutivos, no entanto

com uma sensibilidade menor quando comparada a técnica SPE, pois os compostos estudados apresentaram resultados menores na quantificação, que podem ser observados na tabela 1. Já as extrações realizadas em fase sólida (SPE) demonstraram maior sensibilidade. A utilização de co-solvente não teve o efeito esperado na matriz de esgoto bruto, pois os compostos em sua maioria são inibidos consideravelmente.

**TABELA 1** - Resultados das amostras, em  $\mu\text{g.mL}^{-1}$ , obtidos nos diferentes testes de extração realizados.

Tipo de extração	Compostos quantificados		
	Cafeína	Estrona	Estradiol
ELL	21,285	1,382	0,563
SPE (DCM/MeOH)	79,662	4,261	-
SPE (EtOAc/MeOH)	55,564	3,376	-
Co-solv.: MeOH	3,224	4,888	-
Co-solv.: DCM	8,531	2,225	-
Co-solv.: Acet	0,344	1,754	1,968
Co-solv.: EtOAc	0,344	1,754	1,921

Conforme mencionado anteriormente, a metodologia utilizada para a quantificação destes estudos iniciais foi validada para esgoto tratado. A utilização desta para esgoto bruto impossibilitou a quantificação de alguns dos compostos como, por exemplo, androstano, progesterona e etinilestradiol, devido à alteração no tempo de retenção. Alguns compostos plastificantes como dibutil ftalato e dietil ftalato foram detectados e avaliados qualitativamente, mas não foi possível quantificá-los com precisão. Outros compostos como ácido fosfórico foi detectado e qualificado como composto característico da matriz. Foram observados durante as análises alguns compostos possivelmente fármacos, identificados pela biblioteca do equipamento, porém será necessária a aquisição de padrões para quantificação. Com estes estudos iniciais, observou-se que a técnica de extração SPE sem utilização de co-solvente, foi a que apresentou melhor resultado para a maioria dos compostos estudados, inclusive os não quantificados, e a melhor mistura de solvente extrator foi DCM/MeOH (60:40) v/v. Apenas o composto

estradiol apresenta melhor resultado com adição de co-solventes.

## CONCLUSÕES

Por estes estudos iniciais foi possível concluir que a técnica de extração SPE utilizando a mistura extratora de DCM/MeOH(60:40) é a melhor opção. Concluiu-se também que será necessária uma adaptação no método para uso em amostras de esgoto bruto. No próximo período, além da validação nesta matriz dos compostos já testados, serão avaliados outros compostos como coprostanol, colesterol, colestanol, pentaclorofenol, benzo[a]pireno e bisfenol-A. Este estudo possibilita um grande aprendizado devido à complexidade da matriz para quantificação de compostos orgânicos pela técnica CG/MS.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARQUES, M.N. Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade. Tese de Doutorado-IPEN/ USP, 2005.
- [2] ANA – Agência Nacional de Águas. **“Legislação Nacional e Internacional**. Disponível em <http://www.ana.gov.br/Institucional/Legislacao/linksLegNacional2.asp>. Acesso em 04/03/2008.
- [3] ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – **“Resolução nº 105**, de 19/05/1999”.
- [4] BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357** de 17/03/2005, Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 27 abril 2009.
- [5] BRITO, C. F., MARTINS, E. A. J., SOUZA, R. R., OTOMO, J. I., FURUSAWA, H. A., FERNANDES, D., COTRIM, M. E. B., PIRES, M. A. F. Estudo de compostos orgânicos persistentes em águas destinadas ao abastecimento público na região de Santo André, SP. Desenvolvimento e validação de metodologia analítica. In: **Água: Gestão Integrada de Ambientes Costeiros e Impactos Ambientais..1ª ed.** Recife : UNICAP, 2009, v.5, p. 1-11.
- [6] 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, Campinas, 2006.
- [7] OTOMO, J. I., MARTINS, E. A. J., SOUZA, R. R., FURUSAWA, H. A., PIRES, M. A. F. Avaliação de estrógenos nas águas destinadas ao abastecimento público na região do rio Paraíba do Sul, SP. In: **Anais do 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente-FIEMA**. Porto Alegre-RS: FIEMA, 2010. v.2010. p.1 – 8.

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

FAPESP e CNPq