

EFEITO DA FILTRAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DE FILTROS UV EM ESGOTO DOMÉSTICO POR LLE - GC/MS

Data de aceite: 01/07/2024

Ana Paula Stefanelo e Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Sul-rio-grandense
Pelotas/RS

Maria Alice Farias da Silva Amaral

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Sul-rio-grandense
Pelotas/RS

Mirian Dosolina Fusinato

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Sul-rio-grandense
Pelotas/RS

Pedro José Sanches Filho

Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia Sul-rio-grandense
Pelotas/RS

PALAVRAS-CHAVE: Contaminantes
Emergentes; Filtração; Octocrileno;
Oxibenzona

INTRODUÇÃO

A falta de saneamento básico é um dos obstáculos mais complexos que refletem na qualidade dos recursos hídricos naturais. Compostos como

octocrileno (OC) e oxibenzona (BP-3-TMS) presentes em protetores solares, considerados contaminantes emergentes, possuem capacidade de passar pelos métodos tradicionais de tratamento de água, resultando em seu despejo junto do esgotamento sanitário em rios, lagos e nascentes, repercutindo negativamente, tanto na biodiversidade, quanto na saúde e bem-estar públicos (Gago-Ferreiro et al., 2011). Sua presença no meio hídrico pode trazer diversos problemas como redução dos níveis na radiação solar, redução da atividade fotossintética, diminuição na transparência da água, entre demais fatores relacionados a saúde humana funcionando como disruptor endócrino e exercendo assim uma ação farmacológica mesmo em baixas concentrações além da contaminação de aquíferos quando lançado no solo direta ou indiretamente (Ferreira & Sanches Filho, 2020; Santos, 2018). Na determinação destes compostos, metodologias analíticas envolvem etapas de filtração, pré-concentração, clean up, que podem influenciar diretamente

no resultado final. Este estudo teve por objetivo avaliar influência da etapa previa de filtração das amostras de esgoto na determinação dos níveis de octocrileno e oxibenzona, combinando LLE, derivatização e determinação GC-MS.

METODOLOGIA



Figura 1: pontos amostrais: Estação para Tratamento de Esgoto – Fragata (ETE), entrada da estação; Esgoto Bruto (EGB): 31°45'03,85"S / 52°21'43,40"O

Para determinação dos compostos foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas MODELO QP2010 ULTRA, SHIMADZU, equipado com uma coluna Rtx-5MS (30,0 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm - Ohio Valley Specialty Company, Marietta, Ohio, EUA). A injeção (1 µL) foi executada em modo splitless com purga de 2 mL min⁻¹ e fluxo do gás de arraste (Hélio ultrapuro) 1 mL min⁻¹. A temperatura do injetor e interface foi de 280 °C, com temperatura da fonte de íons de 200 °C. A temperatura do forno foi programada na seguinte sequência: Temperatura inicial de 100 °C mantida durante 2 min, aumentando 8 °C min⁻¹ até a temperatura final de 300 °C, permanecendo por 15 min.

Os espectros de massas foram obtidos em modo SCAN, através de eletro-ionização a 70 eV. A programação do forno foi feita com base nos estudos de Ferreira & Sanches Filho (2020). Os dados foram tratados pelo software GC/MS solution 2.6 (SHIMADZU, JAPÃO) e os compostos foram identificados usando-se a biblioteca NIST-05, considerando similaridades superiores a 80%.

A coleta foi realizada inverno (junho) de 2023.

A posição exata de cada ponto de amostragem (Figura 1) foi definida por medições de GPS (GPS, Global Positioning System, equipamento Garmin & ETrex®, precisão de ± 15 m).

A quantificação foi feita através por calibração externa, considerando área referente ao cromatograma dos íons de quantificação m/z 285 (BP-3TMS) e 249 (OC) com íons de confirmação 242;285 e 300 (BP-3TMS) e 361 (OC), para confirmação, definidos a partir da avaliação espectro de massas do octocrileno e oxibenzona.

Extratos e padrões, a serem derivatizados, foram transferido para frascos de 1,0 mL, onde foram adicionados 0,5 mL de diclorometano, e 60,0 μ L de N-trimetilsilil-N-metiltrifluoroacetamida (MSTFA, Sigma – Aldrich)), 20,0 μ L de piridina (grau de pureza \geq 99,50% - Merck®, Darmstadt, Germany) mantidos a 80 °C, em banho de areia, por 30 minutos) (ORATA, 2012) O volume foi corrigido com diclorometano (DCM grau de pureza $>$ 99,0%- Synth® São Paulo, Brasil) a 1,0 mL e analisados por GC/MS.

As amostras de Esgoto Doméstico Bruto (EGB) foram coletados na entrada e na saída da estação de tratamento de esgoto ETE-Fragata-Pelotas-RS-BRAZIL apresentada na Figura1.

As amostras de esgoto foram obtidas, da estação de tratamento de esgoto ETE-Fragata-Pelotas-RS-BR. Os efluentes de esgoto são tratados por meio da lagoa de estabilização, com zonas tipo “wetlands”, possui uma área de quatro hectares e sua capacidade é de 7.500 m³ por dia. O esgoto considerado tratado é lançado no canal Santa Bárbara e após para o Canal São Gonçalo (FERREIRA & SANHES FILHO, 2020).

As amostras de efluente coletadas (1000 mL) foram acondicionadas em frascos de vidro previamente limpos, mantidas sob refrigeração a 4°C e transportados até o laboratório de contaminantes ambientais (LACA-IFSUL). As amostras antes das análises foram filtradas com papel filtro, para que se retirassem os resíduos sólidos suspensos.

Preparo das amostras

As amostras foram separadas em dois grupos conforme a Figura 2, um com filtração e outro sem esta etapa.

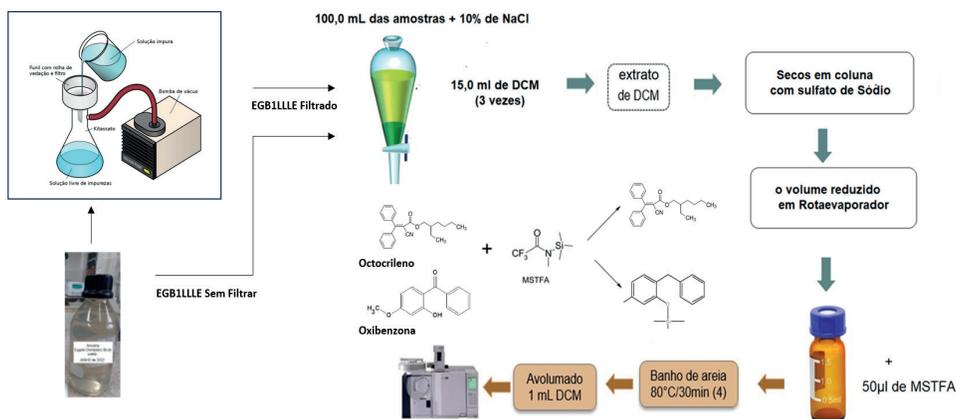


Figura 2 – Preparo das amostras por diferentes métodos

100mL foram filtrados sob vácuo com papel filtro quantitativo azul (J. PROLAB®), em vidraria kitassatu sob vácuo e 100mL da mesma da amostra foi adicionado diteramenteem funil de separação de 250mL em forma de pera com pistão de PTFE (politetrafluoretileno). Posteriormente, as amostras foi adicionado 10% de NaCl e submetidos à extração líquido-líquido com DCM com três porções de 15,0 mL de DCM (EPA METHOD 1698). Os extratos foram reunidos e a água residual foi retida em colunas de sulfato de sódio anidro. Os extratos de DCM foram concentrados a menos de 1,0 mL e derivatizados, seguindo para análise por GC/MS.

Validação do Método Cromatográfico

A linearidade foi avaliada através da construção de curva de calibração numa faixa de 0,2 a 20,0 mg L⁻¹ obtidos por derivatização e diluição da solução estoque obtida a partir da dissolução em DCM, do reagente Octacrileno (OC) ≥ 98.00% GC e Oxibenzona (BP-3-TMS) ≥ 98.00% GC (Merck®, <https://www.sigmaaldrich.com>).

Os estudos de precisão foram determinados através do cálculo do desvio padrão relativo das áreas obtidas a partir da repetição de 5 vezes do padrão de 1,0 mg L⁻¹ (INMETRO, 2020). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados com base na análise do sinal de brancos considerando 3 vezes desvio padrão para LD e 10 vezes o desvio padrão para LQ e dividido pelo coeficiente angular das curvas analíticas respectivamente (INMETRO, 2020). Os brancos foram obtidos a partir de 0,5 mL de DCM derivatizados com MSTFA e piridina, conforme descrito no processo de derivatização.

A exatidão foi avaliada por meio do erro relativo, sendo este a diferença entre o valor encontrado a partir da curva analítica e o valor considerado verdadeiro, para o padrão de 1,0 mg L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do exposto no Gráfico 1 é possível observar uma percentagem superior do composto analisado quando se refere ao esgoto bruto não filtrado em comparação ao esgoto bruto filtrado do octocrileno. Sugere-se que tal fato esteja intimamente ligado ao decréscimo do material em suspensão após a filtração do mesmo considerando o octocrileno (log Kow = 7,53) ser uma molécula mais apolar em comparação a oxibenzona (log Kow = 3,52), a qual não se observou diferença percentual significativa dado desvio padrão entre o esgoto bruto filtrado em comparação antes de sua filtração/extração LLE.

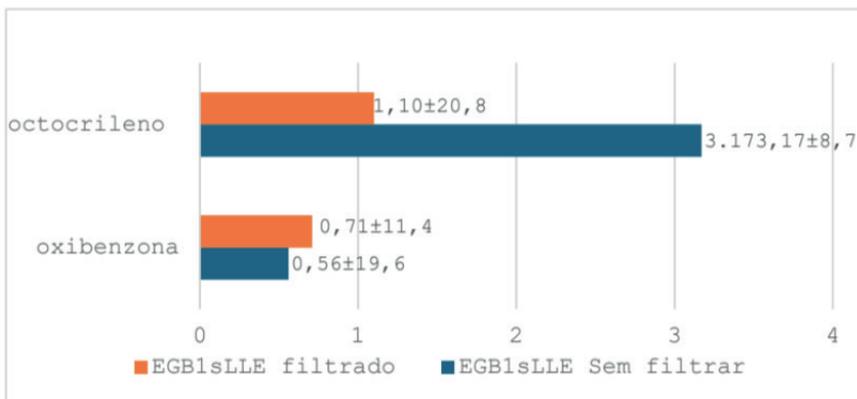


Gráfico 11 - Comparação entre amostras filtradas e sem previa filtração. $\mu\text{L}^{-1} \pm \% \text{RSD}$.

Composto	m/z	a	b	r	%RSD	ER%	LD* $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ* $\mu\text{g L}^{-1}$
BP3-TMS	242.00	15.1	289.1	0,999	3.2	8.6	1,3	4.4
OC	249.00	4.5	-110.7	0,998	4.2	5.0	2.9	2.9

a: coeficiente angular; b: coeficiente linear; RSD desvio padrão relativo expresso em porcentagem; ER: erro relativo expresso em porcentagem; LD* limite de detecção do método cromatográfico; LQ* limite de quantificação do método cromatográfico.. BP3-TSM: oxibenzona ; OC: (octacrileno).

Tabela 1 – Figuras de mérito do método cromatográfico

Os resultados mostraram concordância com aqueles parâmetros exigidos pela agência de proteção ambiental dos estado unidos (USEPA, 1998). O equipamento apresentou uma resposta linear das curva construída, com coeficientes de correlação com resultados superiores a 0,9, o que também considera o método adequado, validando-o (INMETRO, 2020). Analisando os resultados para o coeficiente angular (a), observou-se uma maior sensibilidade do método analítico, em especial para a BP-TMS em comparação ao OC.

Sendo que, os analitos foram avaliados na faixa de μgL^{-1} que admite RSD% até 20% e ER% de até 15% (INMETRO,2020).

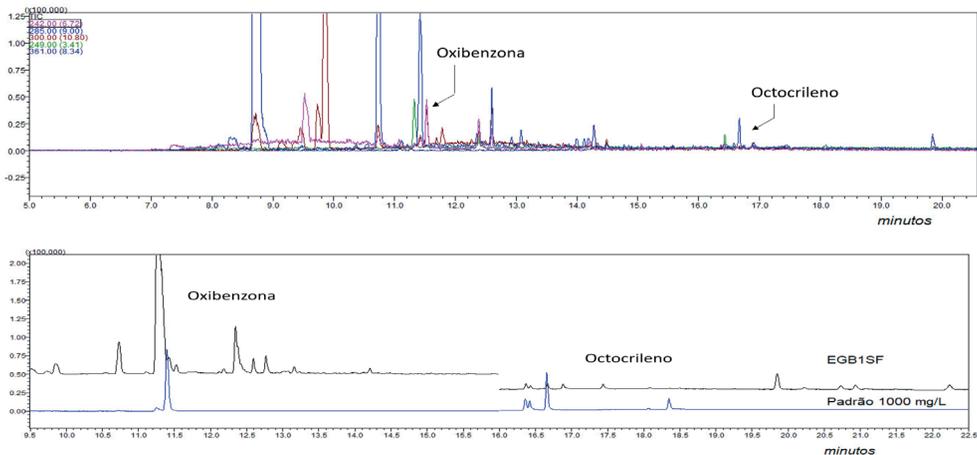


Figura 3: Cromatograma do Extrato de EGB.

A Figura 3 nos mostra um comparativo entre os cromatogramas EGB comparadas a padrão e 1000mg/L dos compostos fornecendo desta forma os tempos de saída e intensidade picos dos mesmos.

Desta forma o método analítico otimizado, combinando, extração Líquido-Líquido, silição e análise por GC/MS, permitiu a determinação de OC e BP-3-TMS e avaliar a eficiência do sistema da ETE no período estudado. Bem como o efeito a filtração sobre o processo.

CONCLUSÕES

Conclui-se que a filtração desempenha papel importante dentre as etapas metodológicas a ser considerada durante a comparação de resultados por diferentes metodologias. O que chama atenção que para uma avaliação mais precisa dos níveis de determinados analitos como OC, devendo considerar estudos tanto da fase dissolvida na junto a matriz aquosa quanto na adsorvida no material em suspensão.

REFERENCIAS

EPA – United States Environmental Protection Agency Office of Water Office of Science and Technology Engineering and Analysis Division (2007). Method 1698. Steroids and Hormones in Water, Soil, Sediment, and Biosolids by HRGC/HRMS. EPA-821-R-08-003, 64p.

FERREIRA, F S., & SANCHES FILHO, P. J. (2020). Otimização e validação de metodologia para determinação de hormônios sexuais em matrizes aquosas por SPE e GC/MS: determinação de hormônios sexuais em matrizes aquosas. Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais, v.11 n.5, 2020, p.500-509. doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2020.005.0045.

Gago-Ferreiro, P.; Díaz-Cruz, M.S.; Barceló, D. Occurrence of multiclass UV filters in treated sewage sludge from wastewater treatment plants. Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.04.003.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. 2020. Disponível em: < http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf>

ORATA, FRANCIS. Derivatization reactions and reagents for gas chromatography analysis. *Advanced gas chromatography-Progress in agricultural, biomedical and industrial applications* 91, 2012.

SANTOS, E. F. Adsorção e mobilidade do diclofenaco e paracetamol em solo do agreste de Pernambuco. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Doutor em Ciências. Universidade Federal de Pernambuco, 2018. Disponível em: < <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/32748/1/TESE%20Eben%20a9zer%20de%20Fran%20Santos.pdf>>