

XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES EMERGENTES DO TIPO HPA NO RIACHO ALGODOAIS EM SUAPE – PE, VIA GC-MS

Danielle Pires de Souza¹; Daniella Carla Napoleão²; Léa Elias Mendes C. Zaidan³; Sibéria Caroline Gomes de Moraes⁴; Joanna Cysneiros Silva⁵; Luciana Pimentel Marques⁶; Gilson Lima da Silva⁷; Valdinete Lins da Silva⁸.

Resumo – A comunidade científica tem se preocupado com a presença de micropoluentes recém denominados de contaminantes emergentes (CE). Estes são encontrados no meio ambiente em nível de ng e µg, na sua maioria são persistentes e não são degradados de forma convencional, por isso processos de tratamentos alternativos como o Processo Oxidativo Avançado (POA) vem sendo estudados. Técnicas Analíticas com capacidade de detectar concentrações em até ng.L⁻¹ têm sido desenvolvidas para detecção desses contaminantes no meio ambiente. Para identificação de Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA) tem sido usada cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS), considerando que esta possui maior sensibilidade, confiabilidade e eficiência. O sítio de estudo escolhido para avaliar a presença de HPA em sistemas hídricos foi o Riacho Algodóais em Suape – PE, em cujo leito deságua diversas indústrias das mais variadas. Amostras foram coletadas em dois períodos e os pontos de coleta identificados através de GPS compreendendo a jusante e montante de cada indústria. As amostras foram submetidas a Extração Líquido-Líquido com Diclorometano e concentradas em rota evaporador para análises no GC-MS. Padrões de 16 HPA prioritários foram utilizados e apenas oito destes foram detectados, sendo o Fluoranteno com maior teor de 7,5815 e 28,198 µg. L⁻¹.

Abstract – The scientific community has been concerned with the presence of micropollutants newly named emerging contaminants (EC). These are found in the environment at the level of ng and µg, are mostly persistent and are not degraded in the conventional way, so alternative treatment processes such as Advanced Oxidation Process (AOP) has been studied. Analytical methods capable of detecting concentrations ng.L⁻¹ have been developed to detect these contaminants in the environment. For identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (HPA) has been used gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), considering that this has higher sensitivity, reliability and efficiency. The study site chosen to evaluate the presence of HPA in water systems was in the Creek Algodóais in Suape - PE, whose riverbed drains of the most diverse industries varied. The samples were collected in two periods and the collection points identified by GPS comprising the upstream and downstream of each industry. The samples were subjected to liquid-liquid extraction with dichloromethane and concentrated in the evaporator to route the GC-MS analysis. Patterns of 16 priority PAHs were used and only eight of these were detected, and Fluoranthene with higher content of 7.5815 and 28.198 mg. L⁻¹.

Palavras-Chave – Água, Contaminantes Emergentes, GC-MS.

¹ Mestranda da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:daniellepiress@hotmail.com

² Doutoranda da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:danicarlan@gmail.com

³ Doutoranda da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:leazaidan@yahoo.com.br

⁴ Mestranda da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:siberiac@hotmail.com

⁵ Técnica da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:joannacysneiros@gmail.com

⁶ Mestranda da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:luciana_pmarques@hotmail.com

⁷ Professor Adjunto UFPE, CA Agreste, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:glimasiva21@yahoo.com.br

⁸ Professora Titular da UFPE, DEQ, Av. Prof. Moraes Rego 1235, 50670-901Recife (81) 2126.8000 e-mail:leaq_val@yahoo.com.br

INTRODUÇÃO

Efluentes industriais têm sido os grandes vilões dos recursos hídricos do nosso país e do mundo, contribuindo também para essa contaminação a falta de consciência ambiental e a ineficiência dos órgãos ambientais de fiscalização [Teixeira e Jardim, (2004)]. Os efluentes contaminados que são descartados podem causar diversos efeitos negativos sobre o meio ambiente [Mota, (2005)].

Contaminantes emergentes tem sido encontrados em descartes industriais pós-tratamento e em efluentes sanitários no meio ambiente em concentrações muito baixas, a nível de μg e ng . Considerando que os tratamentos de efluentes convencionais são ineficazes para esses contaminantes, pesquisas vêm sendo desenvolvidas na busca de tratamentos alternativos que supram essa necessidade, ou seja, tratamentos inovadores e processos limpos com geração mínima de resíduo. Inicialmente denominados Interferentes Endócrinos (IE) esses micropoluentes atuam no sistema endócrino de seres humanos, animais e plantas, causando alterações e problemas genéticos [Netto, *et al.* (2000)].

O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS); define interferentes endócrinos como “uma substância que altera a função do sistema endócrino e conseqüentemente causa efeitos adversos em um organismo saudável, ou em seus descendentes, ou subpopulações” [Sodré, *et al.* (2007)]. Devido ao grande impacto causado por esses micropoluentes o Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) tem como uma das seis áreas de pesquisa mais importantes a quantificação e qualificação de interferentes endócrinos, dentre o quais estão: Pesticidas, Hormônios naturais e sintéticos e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) [Cristale e Marchi (2008); Sodré, *et al.* (2007)].

Segundo Sodré *et al.* (2007), os IE podem surgir através de fontes pontuais e difusas, sendo necessário portanto monitorar possíveis fontes para que os compostos detectados possam ser eliminados. Dentre os diversos contaminantes, uma classe merece destaque: os HPA.

Os HPA são substâncias que apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados, de origem natural ou antrópica, sendo a última de maior incidência no meio ambiente. As emissões pelas fontes naturais podem ser por emissões vulcânicas, afloramento de petróleo, sínteses biológicas, incêndios florestais. As emissões antrópicas podem ser por emissões automotivas, derramamento acidental de petróleo, emissões veiculares e efluentes industriais e esgotos domésticos [Xavier *et al.* (2005); Ghiselli e Jardim (2007); Netto *et al.* (2000); Sodré *et al.* (2007)].

A USEPA considera os HPA como prioritários para pesquisa sobre efeitos negativos em se tratando da saúde humana [Tessaro, (2008)]. A Figura 1 apresenta a estrutura molecular de alguns HPA que são considerados prioritários [Cristale *et. al.*, (2008)].

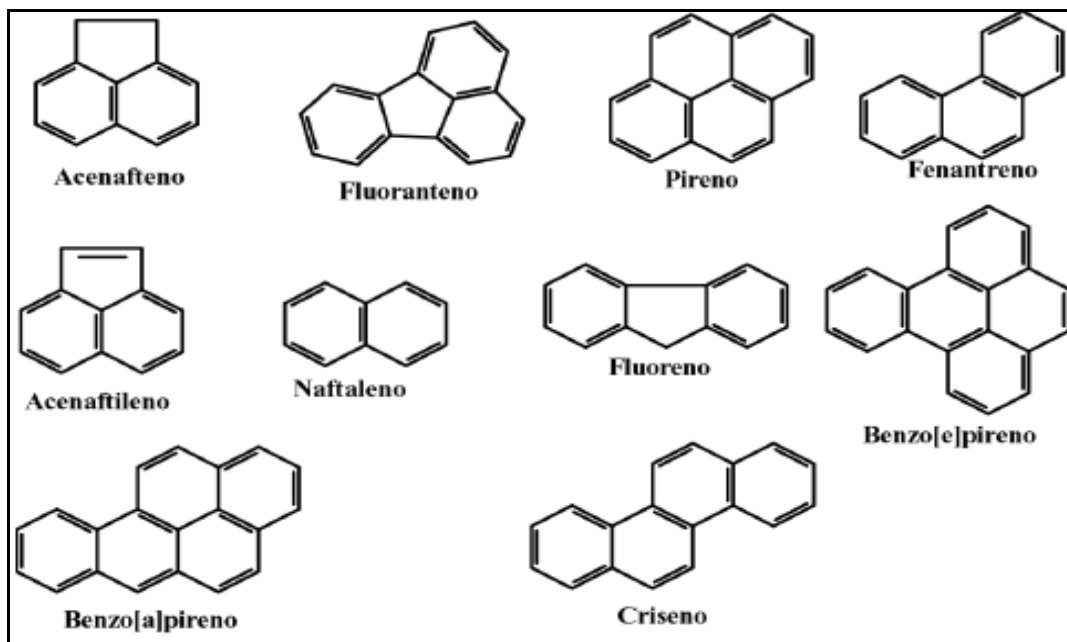


Figura 1 – Estrutura Molecular de alguns HPA – Adaptado de Cristale *et al.*(2008)

Tendo em vista que os HPA são considerados carcinogênicos/mutagênicos pelas principais agências de saúde e meio ambiente do mundo é interessante observar suas propriedades químicas (Tabela 1), [Ghiselli e Jardim, (2007)].

Tabela 1 – Propriedades Químicas de alguns HPA

HPA	Fórmula Química	Peso Molecular	Solubilidade em Água	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Naftaleno	C ₁₀ H ₁₂	128	3,169	81	218
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152	3,93	-	-
Acenafteno	C ₁₀ H ₁₂	154,21	3,93	-	-
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,68 – 1,98	-	-
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1 – 1,6	100	340
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	0,0446	218	342
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202,26	0,206	107	384
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,129 – 0,165	147	404

Fonte: Adaptado de Zuydam (2007)

Devido às sérias consequências da contaminação de HPA para os seres humanos e animais, métodos de degradação e detecção vem sendo estudados [Netto *et al.* (2000); Sissino *et al.* (2003)]. Um exemplo de tratamento alternativo para degradação é o Processo Oxidativo Avançado (POA), o qual tem a capacidade de formar radicais hidroxilas livres altamente oxidantes, capazes de reagir com quase todos os compostos orgânicos e inorgânicos, formando intermediários mais biodegradáveis e mineralizando os poluentes. São exemplos de POA: Ozonização, processos Fenton e Foto Fenton, Fotólise e Fotocatálise Heterogênea com Dióxido de Titânio [Teixeira e Jardim, (2004); Xavier *et al.*, (2005)].

Tão importante quanto tratar esses compostos é identificá-los, para isso são necessárias técnicas analíticas com baixos limites de detecção como a cromatografia. Para HPA, devido as suas propriedades físico-químicas, pode ser utilizada tanto a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) como a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS). Devido a uma maior sensibilidade, confiabilidade e eficiência na detecção e quantificação, é preferível a utilização do GC-MS, que consegue separar com mais propriedade os diferentes compostos devido a base de dados espectrais [Billa e Dezotti (2007); Cristale e Marchi, (2008); Júnior, (2003); Zuydam, (2007)].

OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a identificação e quantificação de contaminantes emergentes do tipo HPA, ao longo do Riacho Algodoads, localizado em Suape – PE, empregando como método analítico a cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (GC-MS). Esse Riacho recebe efluentes de diversas indústrias, como também esgotos domésticos.

METODOLOGIA

Coleta

Foram realizadas coletas em dois semestres ao longo do Riacho em ponto previamente definidos, utilizando um GPS. Os pontos foram escolhidos de forma a atender a jusantes e montante das indústrias ali localizadas. As amostras foram acondicionadas em vidro âmbar e sob refrigeração adequada.

Extração e concentração das amostras

Para a Extração Líquido-Líquido (ELL), cerca de 100 mL das amostras foram transferidas para um funil de separação no qual foi adicionado cerca de 20 mL de diclorometano p.a. (Merck); agitando-se por alguns minutos. Esse funil foi deixado em repouso até a separação de fases e o extrato obtido foi filtrado com lã de vidro e sulfato de sódio anidro para a retenção de água. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes e o extrato obtido foi concentrado e rota-evaporado a $40 \pm 1^\circ\text{C}$. Transferiu-se o extrato concentrado para um balão de 10 mL e aferiu-se com diclorometano p.a. (Merck). As amostras finais foram acondicionadas sob refrigeração para posterior avaliação.

Análise por GC-MS

A análise por GC/MS (modelo GCMS-QP2010 Plus, Shimadzu) permitiu identificar e quantificar os compostos presentes nas amostras. Foi preparada uma solução estoque de 200 mg. L^{-1} a partir de um padrão de HPA em Diclorometano/Benzeno da AccuStandard, para a construção da curva analítica com faixa de concentração entre 1 e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. As condições cromatográficas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições Cromatográficas

CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	
Parâmetros	Valores
Temperatura do Injetor ($^\circ\text{C}$)	250
Temperatura da Interface ($^\circ\text{C}$)	300
Vazão do Gás Hélio (mL.min^{-1})	1,20
Modo de Injeção	Splitless
Volume de Injeção (μL)	1
Programação da Temperatura ($^\circ\text{C}$)	45°C (1 min.), $45^\circ\text{C. min}^{-1}$ até 130°C ; $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 180°C ; $6^\circ\text{C. min}^{-1}$ até 240°C ; $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 310°C (5min.)

RESULTADOS

Para a construção da curva analítica os padrões foram injetados nas mesmas condições das amostras reais e as curvas analíticas para os 16 HPA foram obtidas com R^2 acima de 0,99. Todo composto analisado por GC/MS apresenta um tempo de retenção característico que se encontra relacionado com uma determinada massa. Desse modo, a conjugação desses dois fatores levará a identificação precisa de determinado composto. Cada HPA possui, portanto, um tempo de retenção e o íon específico característico. A Tabela 3 apresenta os tempos de retenção e as massas obtidas para cada um dos padrões de HPA estudados nesse trabalho.

Tabela 3 – Tempo de Retenção e Massa dos HPA

Nome	Tempo de Retenção (min)	Massa (m/z)
Naftaleno	5,149	128,00
Acenaftileno	7,547	152,00
Acenafteno	7,897	153,00
Fluoreno	8,941	166,00
Fenatreno	11,372	178,00
Antraceno	11,498	178,00
Fluoranteno	15,165	202,00
Pireno	15,916	202,00

Os resultados das análises mostraram a presença de alguns HPA nos vários pontos de coleta do Riacho. O Fluoranteno foi encontrado em todos os pontos e em concentrações maiores no ponto 2, principalmente na segunda coleta (verão). Este composto apresenta propriedade mutagênica, assim como o Pireno e o Fenantreno. A Tabela 4 mostra os principais HPA encontrados e sua comparação com valores de referência estabelecidos pelo National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).

Tabela 4 – Concentrações de HPA do Riacho Algodois e limites estabelecidos pelo NOAA

HPA	Amostras	CONCENTRAÇÕES ($\mu\text{g. L}^{-1}$)				
		Ponto1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto5
Naftaleno	Coleta1	0,127	0,75	0,382	0,403	0,6065
	Coleta2	2,6195	2,06	0,3035	0,3055	0,224
	Referência NOAA	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Acenaftileno	Coleta1	nd	nd	nd	nd	nd
	Coleta2	nd	0,3415	nd	nd	nd
	Referência NOAA	4840	4840	4840	4840	4840
Acenafteno	Coleta1	0,13	nd	0,266	0,18	0,3655
	Coleta2	0,24	nd	nd	Nd	nd
	Referência NOAA	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
Fluoreno	Coleta1	nd	1,1675	nd	Nd	nd
	Coleta2	nd	0,869	nd	Nd	nd
	Referência NOAA	70	70	70	70	70
Fenantreno	Coleta1	0,569	2,5575	1,28	1,186	1,576
	Coleta2	3,0815	2,1635	0,644	0,984	0,6845
	Referência NOAA	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Fluoranteno	Coleta1	0,0975	7,5815	0,2325	0,3665	0,3585
	Coleta2	1,296	28,198	0,3235	0,365	0,2555
	Referência NOAA	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Pireno	Coleta1	0,1585	nd	0,284	0,475	0,3915
	Coleta2	1,579	nd	0,5045	0,7245	0,412
	Referência NOAA	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025

Fonte: Adaptado de http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf, acesso em 13/06/2011.

nd = não detectado

Nenhum dos compostos encontrados tem propriedades cancerígenas, porém são considerados prioritários pela NIOSH (National Institute of Occupational Safety and Health) (Cristale *et al.*, 2008).

Alguns compostos tiveram em sua concentração uma variação entre uma coleta e outra, é o caso do Pireno, que apresentou um aumento em todos os pontos na 2ª coleta. Gráficos foram traçados na intenção de se obter uma melhor visualização das concentrações dos compostos em cada ponto e em cada coleta. O Naftaleno apareceu em todos os pontos, porém a sua presença foi mais significativa no ponto 2 e na 2ª coleta, de acordo com a Figura 2.

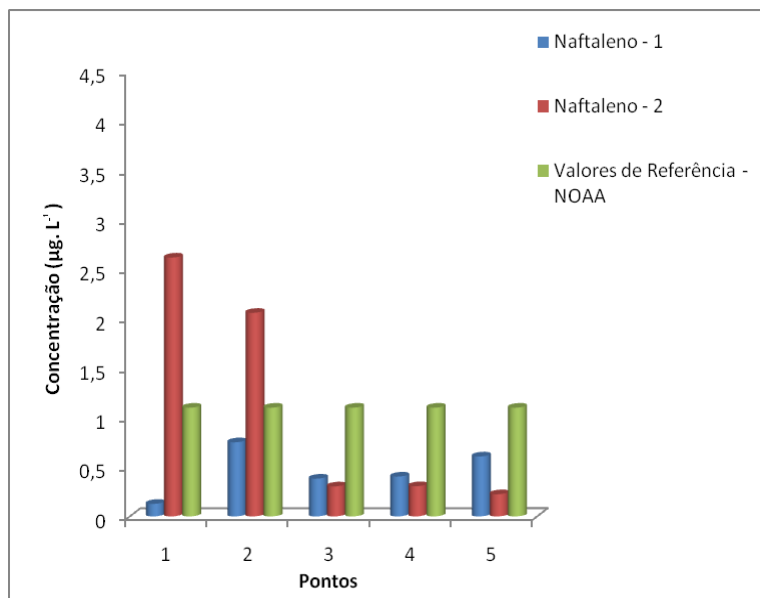


Figura 2 – Gráfico comparativo do Naftaleno

O Acenaftileno foi detectado apenas na 2ª coleta do ponto 2, Figura 3.

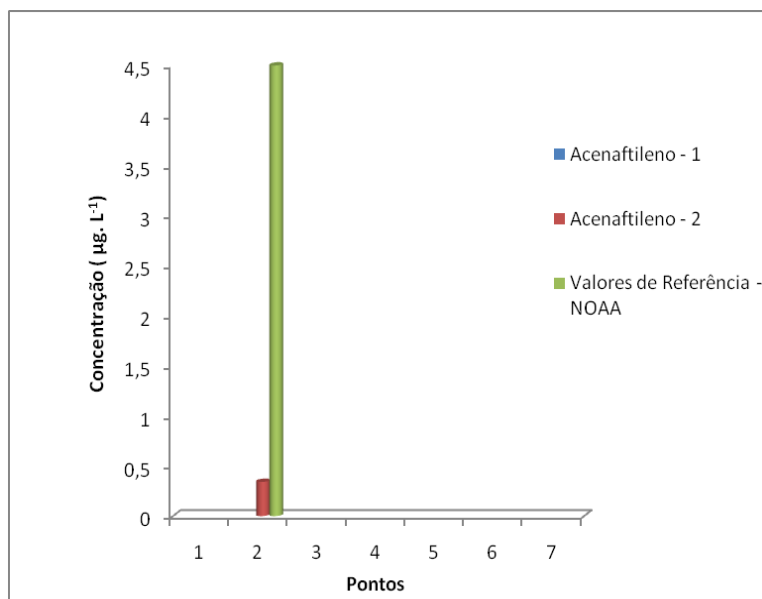


Figura 3 – Gráfico comparativo do Acenaftileno

O Acenafteno foi detectado na 1ª coleta em todos os pontos exceto o ponto 2, onde não houve nenhuma detecção desse composto. Na 2ª coleta, apenas o ponto 1 detectou composto, Figura 4.

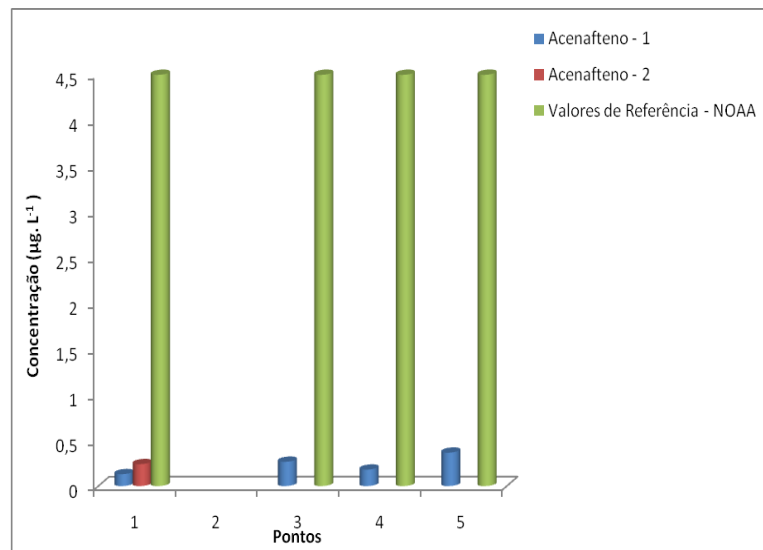


Figura 4 – Gráfico comparativo do Acenafteno

A Figura 5 mostra que o Fluoreno foi detectado apenas no ponto 2.

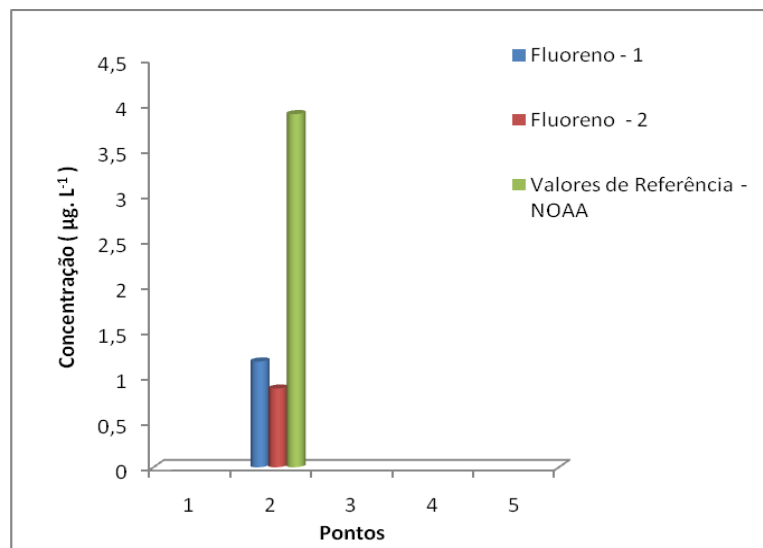


Figura 5 – Gráfico comparativo do Fluoreno

O Fenantreno foi detectado em todos os pontos. A Figura 6 permite verificar que no ponto 1 ocorreu uma diferença significativa entre as duas coletas, o que pode ter sido ocasionado por um novo descarte neste ponto.

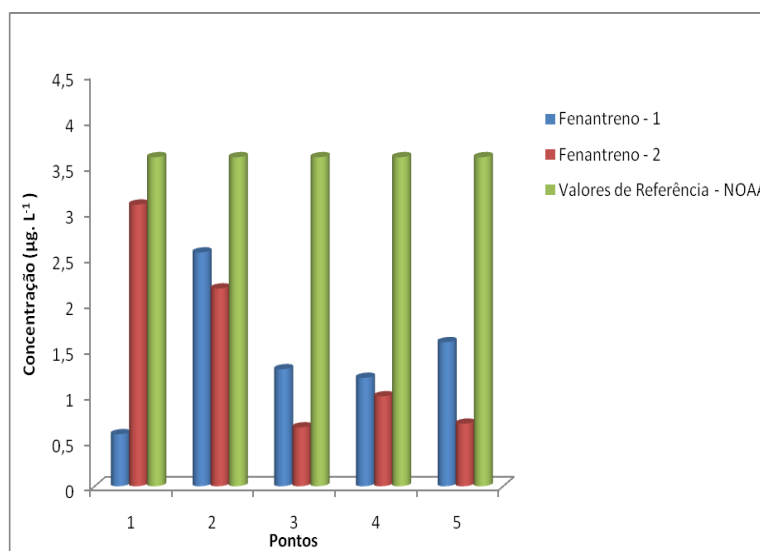


Figura 6 – Gráfico comparativo do Fenantreno

O Fluoranteno foi o composto detectado em todos os pontos de coleta apresentando maior teor no ponto 2, que pode ser justificado pelo uso de grande quantidade de óleo empregado pela indústria X. Na 2ª coleta o teor de Fluoranteno foi aproximadamente 4 vezes maior que o da 1ª, Figura 7. Este composto é o de maior massa molecular, dentre os detectados, junto com o Pireno.

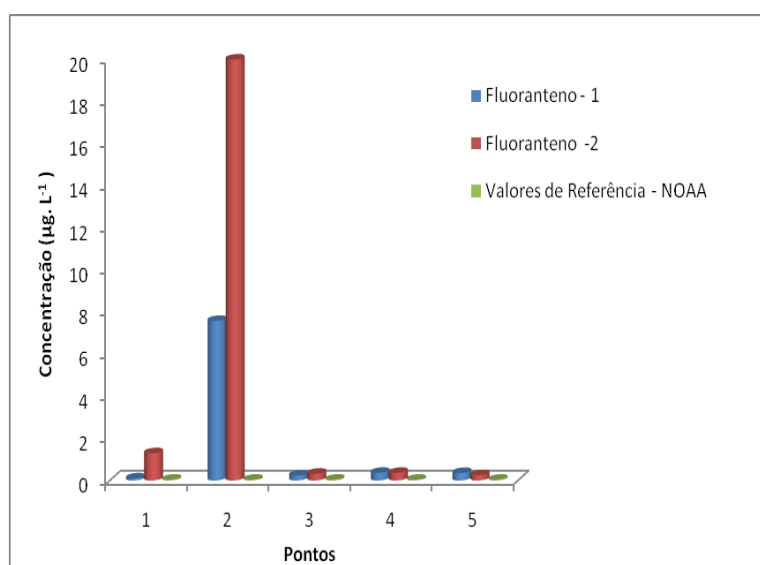


Figura 7 – Gráfico comparativo do Fluoranteno

O Pireno foi detectado em todos os pontos exceto o 2, tendo em sua segunda coleta valores maiores que a primeira. É também mutagênico e possui maior massa molar, assim como o Fenantreno, Figura 8. Todos os seus valores ficaram acima dos valores de referência do NOAA.

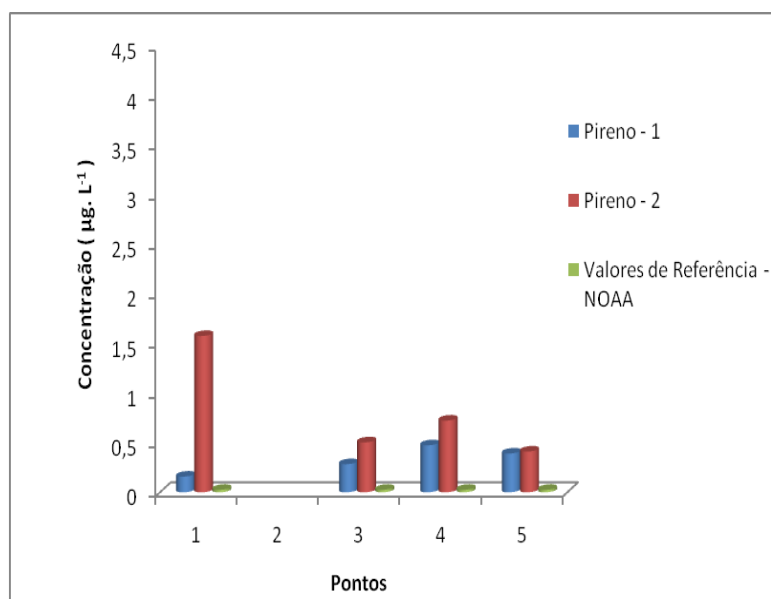


Figura 8 – Gráfico comparativo do Pireno

CONCLUSÃO

Foram detectados oito compostos HPA, em amostras de água do Riacho Algoduais, dentre os dezesseis HPA prioritários da USEPA. O Fluoranteno foi o composto de maior valor encontrado, o que é preocupante visto que o mesmo é mutagênico, ocasionando contaminação para os seres do meio aquático e a população que utiliza as águas do Riacho.

As concentrações dos HPA encontrados, em nível de ng, foram significativas, o que preocupa e sugere a necessidade da criação de uma legislação mais rigorosa, onde esses contaminantes possam ser controlados. A ausência de legislação colabora para o descaso dos emissores de efluentes em se tratando desses compostos não-degradáveis pelos métodos convencionais. A NOAA possui uma lista de referência para substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em águas, sedimentos e solos, porém essa lista não é suficiente visto que a mesma não serve como parâmetro de vistoria.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, Projeto CNPq/INCTAA.

BIBLIOGRAFIA

a) Livro

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. (2007). *Origem e Destino de Interferentes Endócrinos em Águas Naturais*. CARDENO TEMÁTICO, vol.06, Campinas – SP; 7,13 p.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F., (2004). *Processos Oxidativos Avançados*. CARDENO TEMÁTICO, vol.03, Campinas – SP; 4,5,12 p.

b) Artigo em revista

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. (2007). “Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências.” *Química Nova*, vol. 30, nº3, 651-666.

CRISTALE, J., SILVA, F. S., MARCHI, M. R. R. (2008). “Desenvolvimento e Aplicação de Método GC-MS/ MS para Análise Simultânea de 17 HPAs em Material Particulado Atmosférico”. *Eclética Química*, vol.03, nº4.

GHISELLI, G., JARDIM, W. F. (2007). “Interferentes Endócrinos no Ambiente”. *Química Nova*, vol.30, nº3, 695-706.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. (2000). “Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus Derivados Nitrados (NHPAs): Uma Revisão Metodológica.” *Química Nova*, vol.23, nº6, 765-773.

SISSINO, C. L. S., NETTO, A. D. P., REGO, E. C. P., LIMA, G. S. V., (2003). “Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Resíduos Sólidos Industriais: Uma Avaliação Preliminar do Risco de Potencial de Contaminação Ambiental e Humana em Áreas de Disposição de Resíduos”. *Cadernos de Saúde Pública*, vol. 19, nº 2, 671-676.

XAVIER, L. F. W.; MOREIRA, I. M. N. S; HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. (2005). “Fotodegradação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Placas de Sílica Impregnadas com Dióxido de Titânio”. *Química Nova*, vol.28, nº3, 409-413.

c) Dissertações

ZUYDAM, C. S. V. (2007). “Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Resulting from Wood Storage and Wood Treatment Facilities for Electricity Transmission in Swaziland”. Dissertação de Mestrado, University South Africa.

JÚNIOR, M. T. (2003). “*Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Ambiente de Terminal de ônibus em Londrina - Paraná*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, PR.

MOTA, A. L. N.(2005), “*Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN.

TESSARO, E. P. (2008), “*Avaliação de Processos Oxidativos para o Tratamento Ambientalmente Adequado de Fluidos de Corte*”. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP.