

## **Utilização de cromatografia líquida e definição de um método para identificação de substâncias organocloradas presentes no Rio Paraíba do Sul na cidade de Lorena**

Gisele Aparecida Amaral Labat  
Hévilá Brognaro dos Santos  
Adilson Roberto Gonçalves

Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo EEL-USP  
Caixa Postal 116 - 12602-810 - Lorena - SP, Brasil  
adilson@debiq.eel.usp.br

**Abstract.** Samples from Paraíba do Sul river close to Lorena were analyzed aiming the qualification and possible quantification of organochlorate compounds. Similarities were verified between water in the river after treatment comparing with that direct obtained in the treatment station. Chromatographic methods seemed to be a useful tool for this preliminary evaluation, but other conditions should be tested to clarify the presence of chlorine-bounded compounds in water.

**Palavras-chave:** Organoclorados, cromatografia líquida de alta eficiência, avaliação de águas de estação de tratamento de esgotos.

### **Introdução**

A sociedade contemporânea atingiu um nível de desenvolvimento nunca antes observado. Apesar deste desenvolvimento propiciar uma série de efeitos benéficos sobre a expectativa e qualidade de vida das pessoas (novos medicamentos, bens, produtos, serviços, etc), ele também contribui para o aumento constante da população mundial e, paralelamente, das atividades produtivas que visam suprir as necessidades desta massa populacional, que têm trazido várias consequências para o meio ambiente, quer pelo aumento na utilização dos recursos naturais (especificamente do consumo de água) ou pelo incremento na qualidade e na complexidade dos resíduos tóxicos lançados no ambiente. As alterações ambientais devido à ação antrópica têm atingido níveis extremamente preocupantes, resultando numa redução significativa na qualidade do solo, do ar e da água. Essas alterações têm trazido à nossa civilização um novo desafio: a correta utilização desse precioso líquido [1].

Ao longo das décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Substâncias químicas presentes na atmosfera, principalmente compostos organoclorados voláteis produzidos pelo homem, têm colocado em risco a vida na Terra através da destruição da camada de ozônio. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para os grandes volumes de efluentes líquidos produzidos. Dentro deste contexto, uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos [2].

O rio Paraíba do Sul tem um papel relevante, não só pelo fato de sua bacia ocupar metade da extensão do Estado do Rio de Janeiro e localizar-se a jusante de Minas Gerais e São Paulo, o que o torna herdeiro de suas cargas, mas, fundamentalmente, por ser utilizado para o abastecimento de água e de energia para cerca de 80% da população fluminense. Ressaltando também sua utilização para abastecimento industrial, preservação da flora e fauna e disposição final de esgotos. A qualidade de água vai decrescendo no sentido do fluxo do rio,



A cromatografia é descrita e medida em quatro grandes conceitos: capacidade, eficiência, seletividade e resolução. A capacidade e a seletividade de uma coluna são variáveis que são controladas pelo fabricante da coluna, uma vez que a eficiência e a resolução podem ser controladas pelo operador do equipamento. Para obter uma melhor separação possível, a eficiência do sistema cromatográfico deve ser otimizada em ordem para minimizar faixas largas de separação [5].

Os métodos de cromatografia líquida podem ser classificados de acordo com o mecanismo no qual os analitos são retidos na coluna ou o mecanismo no qual eles são removidos dela. A classificação do mecanismo de retenção mais popular é dividida em cinco grupos: adsorção, partição, afinidade, exclusão e troca iônica [5].

Com o desenvolvimento de diferentes fases estacionárias, métodos mais específicos para classes de analitos particulares têm sido desenvolvidos. Em geral, a tendência para a cromatografia é que seu desenvolvimento seja mais rápido, além do surgimento de sistemas mais eficientes [5].

O objetivo deste trabalho foi utilizar uma técnica cromatográfica, mais especificamente a cromatografia líquida de alta eficiência para identificação de possíveis substâncias organocloradas presentes nas águas do rio Paraíba do Sul na região de Lorena – São Paulo.

## **Metodologia**

### Coleta das amostras

Foram coletadas amostras de água do Rio Paraíba do Sul. Uma a cerca de 50 m à montante da estação de tratamento de esgotos de Lorena (amostra 1), outra na saída da ETE (antes de retornar ao rio, amostra 2) e a outra a cerca de 50 m à jusante da ETE (amostra 3). No momento da coleta foram medidas as temperaturas das amostras. A coleta das amostras 1 e 3 foi realizada a aproximadamente 1 m de profundidade, e a amostra 2 foi coletada na superfície. Também foi medido o pH de cada amostra.

### Extração orgânica

A amostra foi filtrada para retirada de possíveis impurezas sólidas. 100 mL de cada amostra foram misturados a 50 mL de diclorometano em um funil de separação, misturados e deixados em repouso para decantar a fase orgânica. Esse procedimento foi repetido com mais 50 mL de diclorometano. No extrato resultante foi adicionado sulfato de sódio para retirada de traços de água, e em seguida filtrado. Foi realizado o teste de solubilidade no eluente acetonitrila/água (1:1); como a solução não foi solúvel no eluente, o extrato foi colocado em um rotaevaporador FISATON 801 a 35°C e dissolvidos em 3 mL de acetonitrila/água. Essa solução foi filtrada e levada para análise em HPLC.

### Análise em HPLC

As amostras foram analisadas em HPLC SHIMADZU com as seguintes condições: Coluna: C18 (octadecilssílica – fase reversa sobre sílica), 15 cm, o fluxo de acetonitrila/água 1:1 (v/v) de 0,5 mL/min, temperatura do forno: 30°C, tempo de Análise: 30 min, detectores: UV e índice de refração.

## Resultados e Discussão

As amostras apresentaram-se um pouco turvas, e a amostra 2 apresentou uma coloração esverdeada bastante intensa, devido a possível presença de algas, pelo fato do tratamento realizado pela ETE ser em lagoas anaeróbicas.

**Tabela 1-** Tabela de temperatura e pH das amostras: (1) coletada 50 m à montante da ETE; (2) coletada na ETE; (3) coletada 50 m à jusante da ETE.

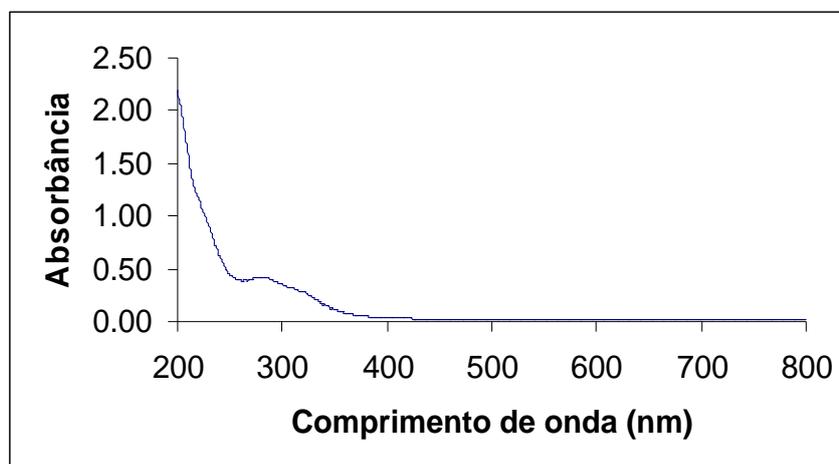
Amostra	Temperatura (°C)	pH
1	25	7,5
2	28	8,8
3	25	7,0

A temperatura da água da ETE apresentou-se maior, fato já esperado, pois no tratamento a água passa por quatro lagoas e depois retorna ao rio. A temperatura da água é um parâmetro importante, pois a sua elevação pode provocar danos às espécies de peixes existentes no curso da água, pois o oxigênio é menos solúvel em água quente (a água a 0°C contém uma concentração de 14 mg/L de oxigênio; a 20°C 9 mg/L e a 35 °C menos que 7 mg/L) [6].

Nas lagoas de estabilização, nas primeiras semanas, os microrganismos metabolizam as proteínas, os carboidratos e os lipídeos, produzindo uma grande quantidade de ácidos orgânicos de baixa massa molar, abaixando o pH para valores em torno de 5 e 6, produzindo simultaneamente grande quantidade de matéria orgânica volátil desprovida de oxigênio, apresentando odores desagradáveis devido à presença de gás sulfídrico, mercaptanas, nitrilas, fosfinas e outras [7].

As bactérias produtoras de metano oxidam os ácidos orgânicos, produzindo gás carbônico e metano principalmente. Ao mesmo tempo, o pH passa a se elevar até atingir um valor superior a 7,0, ligeiramente alcalino, assim controlando a produção de compostos odoríferos, principalmente o gás sulfídrico, que é substituído por sulfidrilas, que permanecem em solução e são praticamente inodoras[7]. Portanto, é devido à oxidação do próprio produto da fermentação que o pH se torna alcalino, como foi visualizado na coleta da amostra 2 (pH = 8,8).

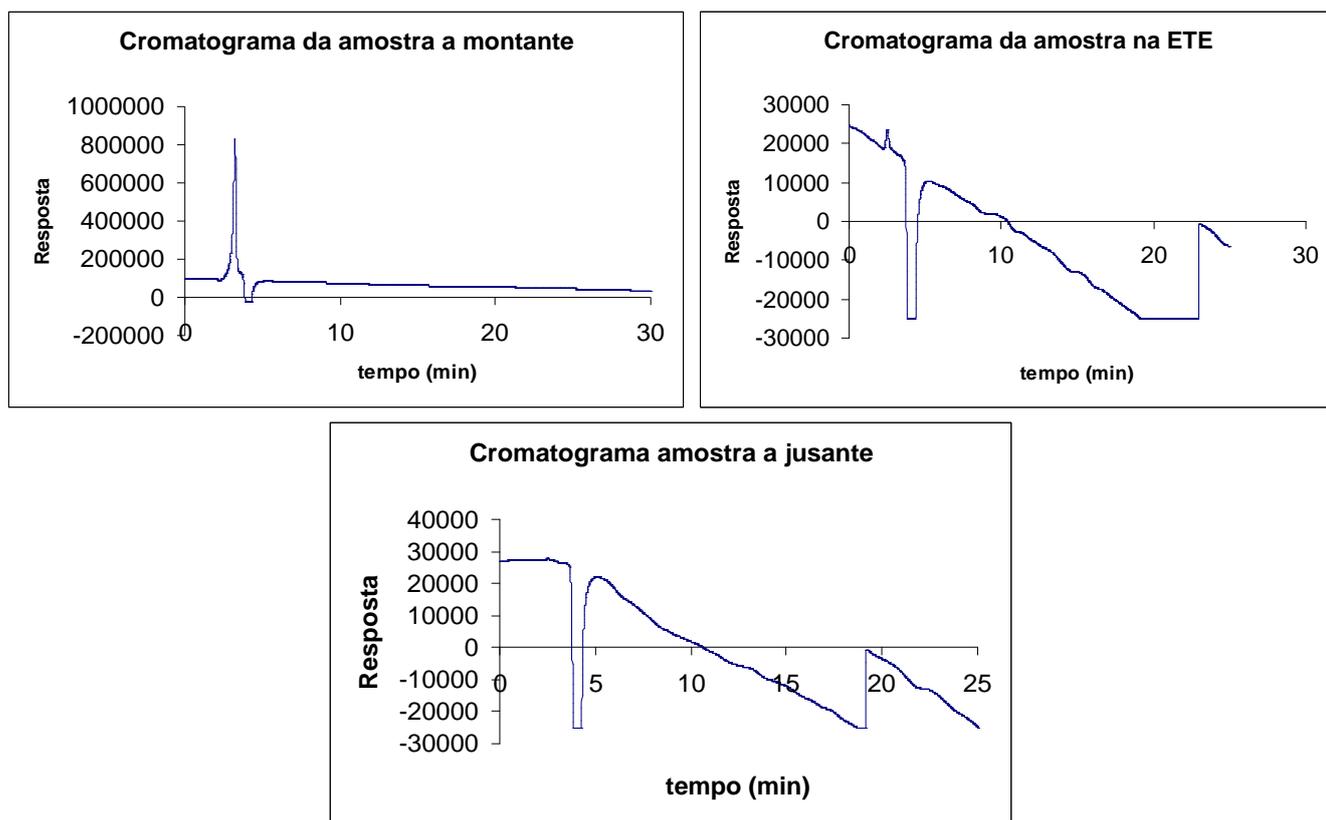
Foram realizadas as varreduras das amostras em um espectrômetro CINTRA 20, e encontrados picos no comprimento de onda de 280 nm, o qual foi utilizado para o detector UV no HPLC.



**Figura 2-** Espectro da varredura da amostra 1 na região do UV-Visível

### Detector RI - (Índice de Refração)

Este detector é considerado universal, pois analisa todos os tipos de substâncias através do índice de refração de cada uma. Ele detecta mudanças no índice de refração da fase móvel [8].



**Figura 3-** Cromatograma das amostras 1,2 e 3 no detector RI

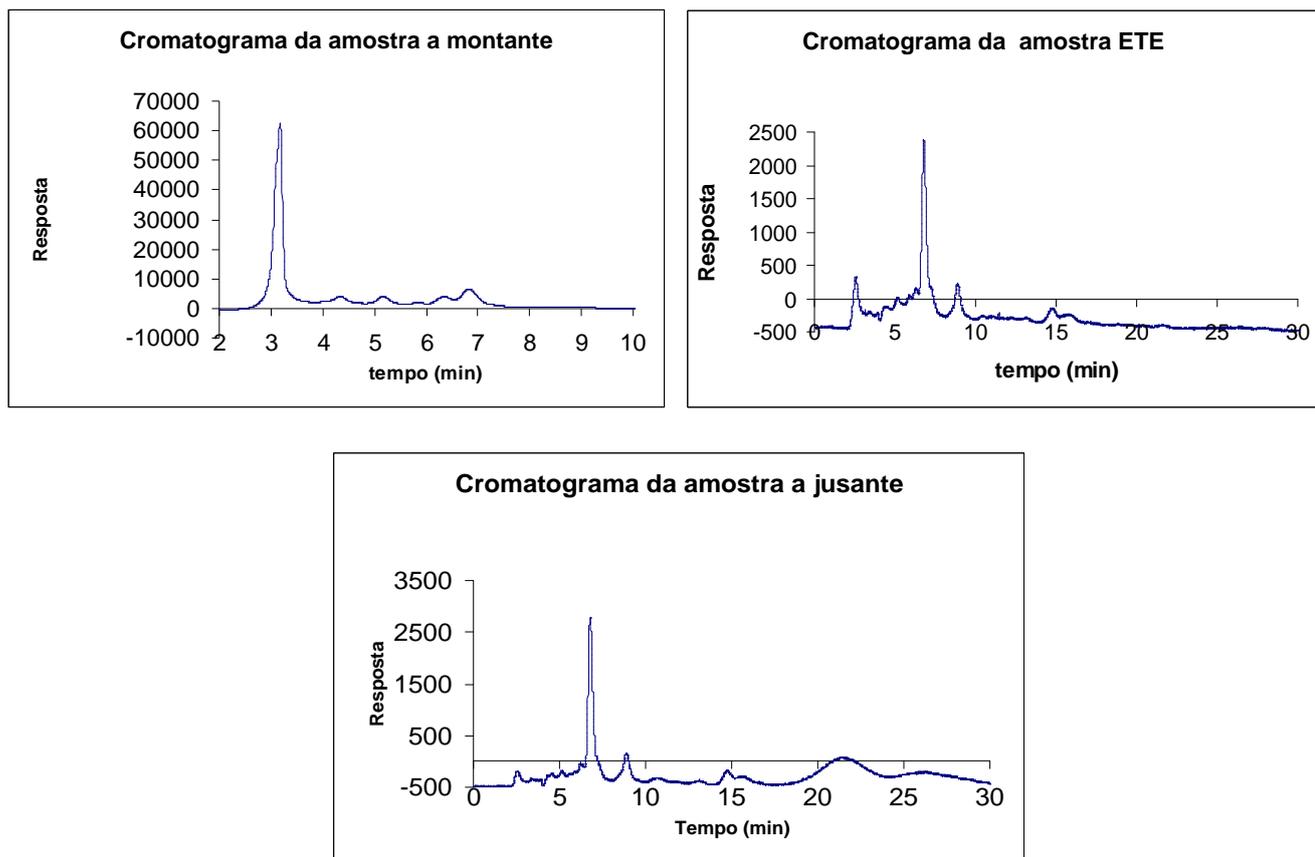
Na amostra a montante o cromatograma apresentou somente um pico com tempos de retenção ( $t_r$ ) igual a 3,237 min.

Para as amostras da ETE e da jusante ambos cromatogramas apresentaram somente um pico com  $t_r$  respectivamente iguais a 2,509 min e 2,508 min, portanto pode-se concluir que se trata da mesma substância presente nas amostras.

As análises utilizando o detector de índice de refração apresentaram resultados pouco significativos, pois o equipamento não se manteve estável durante a análise. Isso pode ser resultante da queda de energia, da falta de aterramento do equipamento e de variações da temperatura ambiente, pois o equipamento é sensível a mudanças de temperatura.

## Detector UV

Este detector consiste em analisar substâncias que absorvem na região do UV ou do Visível, incluindo todas as substâncias que têm elétrons nas ligações  $\pi$  e aquelas que têm elétrons não emparelhados como, por exemplo, olefinas, aromáticos e compostos contendo C=O, C=S, N=O e N=N [8].



**Figura 4-** Cromatograma das amostras 1,2 e 3 no detector UV-Visível

A partir dos tempos de retenção obtidos, percebeu-se a presença das mesmas espécies orgânicas na água tratada (ETE) e na amostra coletada após o tratamento. O primeiro pico apresentado nos cromatogramas das amostras 2 e 3 possuíam  $t_r$  de aproximadamente 2,6. O quarto pico da amostra da ETE apresentou o mesmo  $t_r$  que o terceiro pico na amostra a jusante ( $t_{r2}=6,790$  min;  $t_{r3}=6,789$  min). O mesmo fato ocorreu com os últimos picos das três amostras que apresentaram tempos de retenção iguais a  $t_{r1}=8,880$  min  $t_{r2}=8,896$  min;  $t_{r3}=8,895$  min, respectivamente.

Em vista do exposto pode-se concluir que a água à jusante da estação possui características físico-químicas mais semelhantes à água do tratamento, pois os cromatogramas das amostras 1 e 2 apresentaram semelhanças enquanto das amostras 1 e 3 apresentaram  $t_r$  mais distintos, sendo as amostras compostas por diferentes substâncias, com exceção do último pico que apareceu em todas as amostras, demonstrando ser a mesma substância.

Para uma melhor análise dos resultados seria necessário a utilização de padrões para identificação das substâncias presentes, a utilização de um cromatógrafo a gás acoplado a um

espectro de massa CG-MS ou a análise das amostras em triplicata. Como não foi possível utilizar estas técnicas, não é possível afirmar com certeza se existem substâncias organocloradas no Rio Paraíba do Sul na região de Lorena. A abordagem deste trabalho limitou-se apenas a análises qualitativas.

### Referências Bibliográficas

- [1] Pereira, W.S., Freire, R.S. (2005), “Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes”, *Química Nova*, v.28, n.1, pp.130-136.
- [2] Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L.T.; Durán, N., (2000), “Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas”, *Química Nova*, v.23, n.4, pp.504-511.
- [3] Rio Paraíba do Sul, Disponível em: <<http://www.feema.rj.gov.br/>>. Acesso em 25 de Novembro de 2005.
- [4] Rio Paraíba do Sul, Disponível em: <<http://www.transportes.gov.br/>>. Acesso em 25 de Novembro de 2005.
- [5] Weston, A.; Brow, P. R., (1997) HPLC and CE : principles and practice. San Diego, California, p. 1-8.
- [6] Braile, P.M.; Cavalcanti, J.E.W.A. (1979), Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, São Paulo, CETESB.
- [7] Netto, J. M. A. (1975), Lagoas de Estabilização, 2 ed. São Paulo, CETESB.
- [8] Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S. (1997), Introdução a Métodos Cromatográficos, 7 ed. Ed.da Unicamp, São Paulo.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.