

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*ESTUDOS DE COMPOSTOS NITROGENADOS E  
DERIVADOS DE PLÁSTICOS EM CHORUME DE  
ATERRO SANITÁRIO*

LISIANE DOS SANTOS FREITAS  
Lic. em Química

Dissertação Mestrado em Química

Agosto de 2002

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
Programa de Pós-Graduação Química

*ESTUDOS DE COMPOSTOS NITROGENADOS E  
DERIVADOS DE PLÁSTICOS EM CHORUME DE  
ATERRO SANITÁRIO*

**Lic. Lisiane Santos dos Santos**

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de  
Mestre em Química

Porto Alegre  
Agosto de 2002

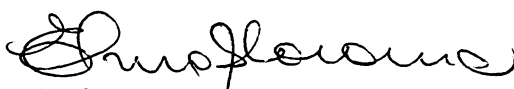
INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS  
BIBLIOTECA

Este trabalho foi realizado no Laboratório E-202 e Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelas Orientadoras e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

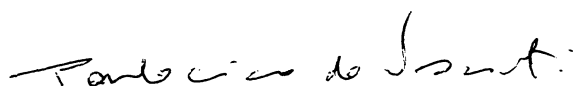


Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra Maria Goreti Rodrigues Vale

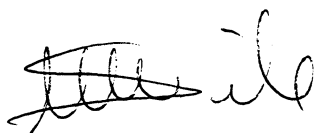


Co-orientadora: Profa. Dra. Elna Bastos Caramão

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento – IQ/UFSM



Profa. Dra. Márcia Messias da Silva – IQ/UFRGS



Profa. Dra. Sandra Maria Maia – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Jairton Dupont

Coordenador do PPGQ

## ÍNDICE GERAL

	pág.
ÍNDICE GERAL .....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iv
ÍNDICE DE TABELAS .....	v
AGRADECIMENTOS .....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS .....	vii
RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO DA LITERATURA .....	5
3.1. DEFINIÇÕES IMPORTANTES .....	6
a. <u>Lixo</u> : .....	6
b. <u>Chorume</u> : .....	6
c. <u>Lixão</u> : .....	7
d. <u>Aterro Sanitário</u> : .....	7
3.2. A PROBLEMÁTICA DO LIXO .....	7
3.3. PANORAMA ATUAL DO LIXO .....	8
3.4. SITUAÇÃO DO LIXIVIADO NOS ATERROS SANITÁRIOS .....	9
3.5. TRATAMENTOS REALIZADOS ANTES DO DESCARTE DO CHORUME .....	10
3.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE LIXIVIADOS ORGÂNICOS .....	11
3.6.1. Extração em Fase Sólida (SPE) .....	11
3.6.2. Extração por Ultra-Som .....	12
3.7. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	13
3.8. FASES ESTACIONÁRIAS .....	14
3.8.1. Carvão Ativo .....	14
3.8.2. Resina XAD-4 .....	15
3.8.3. Resina Amberlyst A – 15 .....	15
3.9. COMPOSTOS DE IMPORTÂNCIA NESTE TRABALHO .....	16
3.9.1. Ftalatos .....	16
3.9.2. Compostos Nitrogenados .....	17
3.10. METODOLOGIAS USADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO URBANO .....	17
3.11. PROPOSTA ANALÍTICA DESENVOLVIDA NESTE TRABALHO .....	19

	pág.
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	21
4.1. AMOSTRAS E REAGENTES UTILIZADOS .....	22
4.1.1. Preparo das Soluções de Trabalho .....	23
4.2. EQUIPAMENTOS USADOS .....	23
4.3. PRESERVAÇÃO E ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS .....	24
4.4. LIMPEZA DA VIDRARIA .....	24
4.5. PREPARAÇÃO E PRESERVAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS .....	24
4.5.1. Preparo do Carvão Ativo .....	24
4.5.2. Preparo da Resina Amberlyst A-15 .....	24
4.5.3. Preservação das Fases Estacionárias .....	25
4.6. PROCEDIMENTO ANALÍTICO .....	25
4.6.1. Primeira Etapa: Extração em Fase Sólida (em batelada) .....	26
4.6.2. Segunda Etapa: Cromatografia de Troca Iônica .....	27
4.6.3. Análise Cromatográfica .....	27
4.6.4. Análise Quantitativa da Amostra .....	28
4.7. RECUPERAÇÃO DA METODOLOGIA .....	28
4.8. FIGURAS DE MÉRITO .....	29
4.8.1. Comprovação da Identidade dos Compostos Extraídos .....	29
4.8.2. Repetibilidade .....	29
4.8.3. Reprodutibilidade .....	30
4.8.4. Limite de Detecção (LD) .....	30
4.8.5. Limite de Quantificação (LQ) .....	30
4.8.6. Linearidade, Coeficiente de Correlação e Curva de Calibração .....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
5.1. CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA AMOSTRA DE LIXIVIADO .....	33
5.2. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA PARA SPE .....	35
5.2.1 Escolha da Fase Estacionária para a SPE .....	35
5.2.2. Escolha do Eluente .....	36
5.2.3. Escolha do Tempo de Dessorção no Ultra-Som .....	37
5.2.4. Escolha da Quantidade de Solvente Extrator .....	39
5.2.5. Escolha do Ponto de Coleta da Amostra de Chorume .....	40
5.2.6. Análise de Brancos de Amostra .....	41
5.3. ISOLAMENTO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS E FTALATOS .....	42
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	43
5.5. TESTE DE RECUPERAÇÃO DAS METODOLOGIAS PROPOSTAS .....	46

	pág.
5.5.1. Recuperação na etapa de SPE .....	46
5.5.2. Teste de recuperação das amostras submetidas à metodologia desenvolvida .....	47
5.6. TESTES DE REPRODUTIBILIDADE E REPETIBILIDADE .....	47
5.6.1. Repetibilidade .....	47
5.6.2. Reprodutibilidade .....	48
5.7. FIGURAS DE MÉRITO .....	49
5.8. COMPROVAÇÃO DE IDENTIDADE .....	50
5.9. QUANTIFICAÇÃO DA AMOSTRA .....	53
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>58</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>60</b>
<b>9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA .....</b>	<b>64</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>67</b>
Anexo I .....	68
Anexo II .....	71
Anexo III .....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

	pa g
Figura 1: Interação da Resina Amberlyst A-15 e o analito .....	16
Figura 2: Esquema Geral do Procedimento Analítico .....	26
Figura 3: Variação de pH no chorume no período entre 02/01/01 e 06/05/02 fornecida pelo DMLU	33
Figura 4: Variação de DBO <sub>5</sub> no chorume no período entre 02/01/01 e 06/05/02 fornecida pelo DMLU	34
Figura 5: Variação de DQO no chorume no período entre 02/01/01 e 06/05/02 fornecida pelo DMLU	34
Figura 6: Cromatogramas do Íon Total para os extratos de chorume obtidos por SPE com (a) carvão ativado e (b) resina XAD-4™ .....	35
Figura 7: Cromatogramas do Íon Total para os extratos de chorume obtidos por SPE com carvão ativado e usando três solventes na etapa de dessorção com ultra-som: (a) diclorometano; (b) isopropanol e (c) metanol .....	37
Figura 8: Cromatogramas do Íon Total para os extratos de chorume obtidos por SPE com carvão ativo e com diclorometano, usando quatro tempos de dessorção por ultra-som: (a) 20 minutos; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos e (d) 120 minutos .....	38
Figura 9: Cromatogramas do Íon Total dos extratos de chorume obtidos por SPE com carvão ativo e com diferentes volumes de diclorometano para a dessorção por ultra-som: (a) 50 mL; (b) 75 mL e (c) 100 mL .....	39
Figura 10: Cromatogramas do Íon Total dos extratos de chorume obtidos de amostras coletadas em diferentes pontos do aterro sanitário: (a) poço; (b) lagoa .....	40
Figura 11: Fotografia da lagoa de estabilização do chorume do Aterro Sanitário da cidade de Porto Alegre .....	41
Figura 12: Cromatograma do Íon Total para o branco de amostra proveniente da SPE com carvão ativado e extração com diclorometano por ultra-som .....	42
Figura 13: Cromatograma do Íon Total para o fracionamento do extrato de chorume usando (A) com resina Amberlyst A-15 e (B) sílica modificada com TiO <sub>2</sub> .....	43
Figura 14: Cromatograma do Íon Total para o extrato de chorume obtido por SPE com carvão ativo, nas condições otimizadas .....	44
Figura 15: Cromatograma do Íon Total para o extrato de chorume obtido por SPE com carvão ativo, nas condições otimizadas– apresentado na Figura 14 – dividido em partes para melhor visualização .....	44
Figura 16: Espectro de Massas do etil tolueno sulfonamida (A) Padrão (a) Amostra .....	50
Figura 17: Espectro de Massas do butil benzeno sulfonamida (B) Padrão (b) Amostra .....	51



	pag
Figura 18: Espectro de Massas do diisobutil ftalato (C) Padrão (c) Amostra .....	51
Figura 19: Espectro de Massas do dibutil ftalato (D) Padrão (d) Amostra .....	52
Figura 20: Espectro de Massas do dioctil ftalato (E) Padrão (e) Amostra .....	52
Figura 21: Cromatograma do Monitoramento de Íons (MIC) dos padrões e Cromatogramas individuais por monitoramento da cada íon .....	54
Figura 22: Cromatograma por Monitoramento de Íons do extrato da amostra de chorume .....	54

## ÍNDICE DE TABELAS

	pag
Tabela I: Características da Resina Amberlyst A-15 .....	25
Tabela II: Classes de compostos identificados nos cromatogramas apresentados na Figura 3 .....	36
Tabela III: Identificação dos compostos do extrato de chorume assinalados na Figura 15 .....	45
Tabela IV: Teste de recuperação da SPE com carvão ativo .....	46
Tabela V: Teste de recuperação de toda a metodologia de análise .....	47
Tabela VI: Cálculo da repetibilidade da injeção medida através dos valores de concentração dos compostos positivamente identificados na amostra estudada por GC/MSD (modo SIM) .....	48
Tabela VII: Cálculo da reprodutibilidade do método através dos valores de concentração dos compostos positivamente identificados na amostra estudada por GC/MSD (modo SIM) .....	48
Tabela VIII: Equações das retas e valores de coeficiente de correlação (r) para os padrões estudados por GC/MSD (modo SIM) .....	49
Tabela IX: Determinação quantitativa dos compostos selecionados em uma amostra de chorume, aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho .....	55

## **AGRADECIMENTOS**

À COPESUL pela liberação de recursos feitos para que este trabalho de pesquisa pudesse ser desenvolvido;

Ao GIGA (Grupo Interdisciplinar de Gestão Ambiental) por incentivar e apoiar trabalhos desenvolvidos em prol da comunidade;

À Universidade Federal do Rio Grande Sul (UFRGS) por fornecer suporte institucional e instalações para o trabalho experimental;

À Professora Doutora Maria Goreti Rodrigues Vale pelo apoio e auxílio na orientação deste trabalho;

À Professora Doutora Elina Bastos Caramão pelo incentivo, apoio, comprometimento profissional, amizade e orientação neste trabalho;

Aos colegas do laboratório de Química Ambiental da UFRGS pelo apoio e colaboração na dissertação desenvolvida;

Aos meus pais, irmãos, esposo e amigos pelo incentivo, carinho, apoio e compreensão.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- SPE: Extração em Fase Sólida (do inglês *Solid Phase Extraction*)  
IEC: Cromatografia de Troca Iônica (do inglês *Ionic Exchange Chromatography*)  
RSU: Resíduos Sólidos Urbanos  
PNSB: Pesquisa Nacional em Saneamento Básico  
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
DMLU: Departamento Municipal de Limpeza Urbana  
DQO: Demanda Química de Oxigênio  
DBO<sub>5</sub>: Demanda Biológica de Oxigênio após 5 dias  
GC/MSD: Cromatografia Gasosa com Detecção de Espectrometria de Massas (do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectroscopy Detector*)  
CA: Carvão Ativo  
EPA: Agência de Proteção Ambiental (do inglês *Environmental Protection Agency*)  
ACS: Sociedade Americana de Química (do inglês *American Chemical Society*)  
CV%: Coeficiente de Variação Percentual  
VOC: Compostos Orgânicos Voláteis (do inglês *Volatile Organic Compounds*)  
CTC: Capacidade de Troca de Cátions  
TIC: Cromatograma do Íon Total (do inglês *Total Ion Chromatogram*)  
MIC: Cromatograma do Monitoramento de Íons (do inglês *Monitoring Ion Chromatogram*)  
SIM: Monitoramento de Íons Seleccionados (do inglês *Selected Ions Monitoring*)  
LD: Limite de Detecção  
LQ: Limite de Quantificação  
r : Coeficiente de Correlação  
PDA: Processo de Degradação Anaérobica  
ETS: Etil Toluenossulfonamida  
BBS: Butil Benzenossulfonamida  
DIBF: Diisobutilftalato  
DBF: Dibutilftalato  
DOF: Dioctilftalato

## **RESUMO**

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia para a caracterização de compostos orgânicos em amostras de lixiviados urbanos através da Extração em Fase Sólida e Cromatografia de Troca Iônica, priorizando o isolamento e a identificação de compostos nitrogenados e ftalatos presentes no chorume do aterro sanitário da cidade de Porto Alegre.

Para o desenvolvimento da metodologia baseada em Extração em Fase Sólida utilizou-se o carvão ativo como fase estacionária e, com posterior dessorção com ultra-som e fracionamento dos compostos de interesse por Cromatografia de Troca Iônica em escala preparativa com resina Amberlyst A-15. Os extratos foram analisados e identificados por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas, usando a biblioteca do GC/MSD e alguns padrões cromatográficos.

Os compostos identificados nas amostras analisadas, nove nitrogenados e seis ftalatos, apresentam significativa importância industrial devido ao seu uso em materiais plásticos, e representam elevados riscos ambientais devido à sua atividade mutagênica e carcinogênica.

A metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho apresentou bons resultados tanto em termos qualitativos como quantitativos, com baixos limites de detecção e quantificação, boa linearidade, boas repetibilidade e reprodutibilidade e recuperações dentro de valores aceitáveis.

## **ABSTRACT**

This work used samples of urban landfill leachate with the objective of to extract organic compounds. The samples, collected in Porto Alegre - RS/Brasil were extracted using the Solid Phase Extraction (SPE) with subsequent desorption by sonication and fractionation by Ionic Exchange Chromatography (IEC) in preparative scale. The extracts were analyzed and identified by gas chromatography with mass spectrometry detection, using both, the library of GC/MSD and some standard substances.

In this work, that it consisted of an adaptation of conventional techniques of preparation of samples, two types of solid adsorbents were used, the active charcoal (SPE) and the resin Amberlyst A-15 (IEC).

The identified compounds in the analyzed samples are important raw materials for chemical industries due to their use in plastic manufacture and they represent high environmental risks due to their mutagenic and carcinogenic activity.

The methodology adopted in the development of the work showed good results as in qualitative terms as in quantitative, with low detection and quantification limits, good linearity, good repeatability and reproducibility and with acceptable recoveries values.

## **1. INTRODUÇÃO**

O aumento desenfreado da população acelerou a criação e o crescimento irregular de várias cidades que não conseguiram montar uma infraestrutura adequada para o bem estar de todos. Este aumento da população mundial implicou no aumento do uso das reservas do planeta, na produção de bens e também na geração de lixo<sup>1</sup>. Com o desenvolvimento tecnológico surgiram novas embalagens e produtos de consumo que aumentaram a geração de lixo. Atrelado a isto, tem-se o aumento da poluição do solo, das águas (subterrâneas e superficiais) e do ar, levando a um contínuo e acelerado processo de deterioração do nosso ambiente, com uma série de implicações na qualidade de vida de seus habitantes e nos seus bens naturais. É sabido que uma parcela significativa desta deterioração resulta do trato inadequado do lixo gerado<sup>1</sup>.

O sistema atual de gerenciamento dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) ainda não apresenta soluções adequadas para eliminar os problemas causados pelos efluentes sólidos, líquidos e gasosos gerados pelo lixo urbano. A medida em que avançam os estudos sobre RSU verifica-se que a população tem um importante papel no seu gerenciamento, tratamento e redução, pois a composição do lixo varia conforme os seus hábitos e costumes. Além disto, as pessoas precisam ter em mente ações simples e eficazes, como a separação dos resíduos, que atenuam o problema, diminuindo a quantidade total de resíduos descartados em aterros sanitários, facilitando o tratamento daquela parte que não pode ser reaproveitada.

A principal preocupação deste trabalho está na avaliação da presença de substâncias potencialmente tóxicas em aterros sanitários através da caracterização química dos efluentes aquosos derivados de RSU nestes aterros e propor uma metodologia de análise adequada ao estudo qualitativo e quantitativo dos poluentes presentes neste tipo de efluente líquido.

## **2. OBJETIVOS**



Os principais objetivos deste trabalho são:

- I. Desenvolver uma metodologia analítica para caracterização de compostos orgânicos nitrogenados e derivados de plásticos no chorume (percolado aquoso) do aterro sanitário da cidade de Porto Alegre;
- II. Determinar a eficiência do processo de extração analítica desenvolvida;
- III. Caracterizar a metodologia desenvolvida em termos de recuperação, sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação;
- IV. Identificar os principais compostos nitrogenados e derivados de plásticos presentes no chorume analisado;
- V. Comparar a composição química do chorume antes e depois do tratamento por degradação anaeróbia, relacionando sua composição com a potencial toxicidade.

### **3. REVISÃO DA LITERATURA**

### 3.1. DEFINIÇÕES IMPORTANTES

Para iniciar a revisão da literatura torna-se necessária a definição de alguns termos:

#### **a. Lixo:**

A palavra lixo origina-se do latim *lix*, que significa cinzas ou lixívia.

São os restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis. Normalmente, apresentam-se sob o estado sólido, semi-sólido ou semi-líquido (com conteúdo líquido insuficiente para que este líquido possa fluir livremente)<sup>1-6</sup>.

#### **b. Chorume:**

Existem várias definições de chorume na literatura:

- ◆ Líquido de cor preta, mau cheiroso e de elevado potencial poluidor produzido pela decomposição da matéria orgânica contida no lixo<sup>1</sup>.
- ◆ Líquido resultante da degradação do lixo e da percolação da água da chuva no aterro sanitário. Este efluente é o resultado do excesso de infiltração e evapotranspiração<sup>3</sup>.
- ◆ Termo utilizado para se referir ao líquido escuro e turvo proveniente do armazenamento e repouso do lixo, de composição química variável, dependendo muito do tipo de depósito de lixo<sup>4</sup>.
- ◆ Fase líquida da massa de lixo aterrada, que percola através desta removendo materiais dissolvidos ou suspensos. Na maioria dos aterros sanitários, o chorume é composto basicamente pelo líquido que entra na massa aterrada de lixo, advindo de fontes externas, tais como sistemas de drenagem superficial, chuva, lençol freático, nascentes e aqueles resultantes da decomposição do lixo<sup>7</sup>.

**c. Lixão**

O mesmo que descarga de resíduos a céu aberto<sup>1</sup>. É a forma inadequada de disposição final de resíduos sólidos, que se caracteriza pela simples descarga sobre o solo, sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública.

**d. Aterro Sanitário**

É uma forma de disposição final de resíduos sólidos urbanos no solo, dentro de critérios de engenharia e normas operacionais específicas, proporcionando o confinamento seguro dos resíduos (normalmente, recobrimento com argila selecionada e compactada em níveis satisfatórios), evitando danos ou riscos à saúde pública e minimizando os impactos ambientais<sup>8</sup>.

### **3.2. A PROBLEMÁTICA DO LIXO**

Nos últimos anos, o lixo sólido tem finalmente recebido algum respeito e atenção. Os municípios geram quantidades recordes de lixo sólido, em torno de 200 milhões de toneladas por ano, implicando na necessidade de coleta e disposição adequadas dos RSU<sup>6</sup>.

O lixo é hoje uma das mais sérias ameaças à vida no planeta por duas razões fundamentais: a quantidade gerada (e a falta de lugar para depositá-lo) e o perigo tóxico (presença de substâncias químicas prejudiciais à saúde do homem e do ambiente)<sup>9</sup>.

O passado, o presente e o futuro dos materiais perigosos que são abandonados ou dispostos em lixões inadequadamente, prejudicam a saúde pública e ambiental<sup>5</sup>. As substâncias das quais se compõe o lixo estão constantemente migrando da superfície dos depósitos (os “lixões”) para o subsolo, onde vão contaminar as águas, o solo, ou sob outras formas, afetar o meio ambiente<sup>9</sup>.

Poluição ambiental, deterioração da qualidade da água, espaço limitado para a disposição adequada, aterros sanitários com pequena capacidade ou baixa eficiência, recursos financeiros limitados são alguns dos problemas associados aos RSU. Para tentar resolver alguns destes problemas é preciso fazer muito mais para a gestão ambiental dos RSU nas cidades, como legislação, regulamentação e recursos públicos oficiais<sup>6</sup>.

Os RSU apresentam grande diversidade e se originam das mais variadas atividades humanas e ambientes urbanos. São dois os maiores problemas de contaminação associados aos RSU. O primeiro é a presença de altos níveis de poluentes orgânicos individuais específicos, tais como compostos voláteis e frações básicas e neutras, e o segundo é o elevado teor de carbono orgânico total indicando a presença de contaminação orgânica generalizada<sup>5</sup>.

Essa massa de materiais considerada sem utilidade e descartada é constituída por restos de frutas, legumes e alimentos em geral, plásticos e metais diversos, vidros, papéis (jornais e revistas), embalagens em geral, materiais provenientes de limpeza de vias públicas, praças e jardins (restos de podas, gramas, folhas, galhos de árvores, papéis diversos, restos de cigarros), materiais cerâmicos, ossos, couro, trapos, terra, pedra, material séptico ou contaminado (proveniente de serviços de saúde), animais mortos, restos de carros, restos mobiliários, calça de obra, etc<sup>8</sup>.

### **3.3. PANORAMA ATUAL DO LIXO**

De acordo com a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – PNSB, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, em 1999, a disposição final de lixo nos municípios brasileiros se divide em:

- 76% em lixões;
- 13% em aterros controlados;
- 10% em aterros sanitários;
- 1% passa por tratamento (compostagem, reciclagem e incineração).

Esta situação mostra que somente 11% dos resíduos sólidos urbanos no país estão dispostos adequadamente<sup>1,10,11</sup>.

Em 2001 estima-se que o Brasil tenha produzido 240.000 toneladas de lixo por dia e cerca de 75% do lixo tenham sido destinados aos grandes lixões, menos de 1% do lixo seguiu para usinas de compostagem e apenas 0,1% do lixo foi incinerado<sup>14</sup>.

Na cidade de Porto Alegre, em 1992 eram geradas cerca de 500 ton./dia de lixo. Em estudo recentes, feitos pelo Departamento de Municipal de Limpeza Urbana de Porto Alegre (DMLU), este numero alcançou a marca de 1600 ton/dia<sup>10</sup>. Destas 1600 toneladas, cerca de 900 toneladas correspondem a lixo domiciliar e apenas 300 toneladas são classificadas como potencialmente recicláveis.

### **3.4. SITUAÇÃO DO LIXIVIADO NOS ATERROS SANITÁRIOS**

Atualmente o chorume não sofre qualquer tratamento específico, por isso a preocupação com o impacto ambiental deste tipo de material tem sido pauta de muitos estudos no Brasil e no mundo.

A quantidade de chorume produzida varia de aterro para aterro, conforme o tempo e o espaço disponível. Conseqüentemente nem o tratamento biológico nem o tratamento químico separadamente conseguem uma alta eficiência na redução do impacto ambiental deste material<sup>3</sup>.

A variabilidade e capacidade dos aterros têm grande importância no tratamento do lixo. Em primeiro lugar, a magnitude do potencial de poluição impõe o uso do tratamento do lixo. Em segundo, mesmo considerando as mudanças encontradas de aterro para aterro, as técnicas que se aplicam ao tratamento do lixo são bastante semelhantes. Finalmente, a flutuação da qualidade de aterros pode ocorrer em pequenos ou grandes intervalos de tratamento<sup>3</sup>.

Em várias partes do mundo são realizados estudos para verificar a composição química de chorumes. No Japão as investigações apontam a detecção de várias substâncias orgânicas no lixiviado. Aproximadamente 1990 compostos foram detectados usando vários métodos analíticos<sup>2</sup>.

A identificação de componentes químicos no aterro, sua quantificação e informações toxicológicas são essenciais para se obter informações adequadas à determinação do impacto na saúde humana e para determinar se o lixiviado é nocivo à saúde humana e outras formas de vida<sup>14</sup>.

Ferreira e Anjos<sup>13</sup> demonstraram que as dificuldades das populações expostas aos efeitos diretos ou indiretos do gerenciamento inadequado dos resíduos sólidos municipais estava no fato de que os sistemas de informação e monitoramento da saúde e meio ambiente não contemplam o aspecto coletivo das populações, não dispondendo de dados epidemiológicos suficientes e confiáveis para identificar suscetíveis questões ambientais, com redução da qualidade de vida e ampliação dos problemas de saúde.

### **3.5. TRATAMENTOS REALIZADOS ANTES DO DESCARTE DO CHORUME**

Os lixiviados geralmente são caracterizados por parâmetros como pH, DBO<sub>5</sub> (Demanda Biológica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e teor de metais pesados.

Como o chorume é um efluente líquido de composição variável de aterro para aterro, em um tempo e espaço em particular, nenhum tratamento biológico ou físico-químico de lixo remove seus produtos tóxicos com alta eficiência. Os compostos orgânicos com elevado peso molecular e os metais pesados fazem parte das categorias de compostos que necessitam ser removidos do chorume e implicam em metodologias bastante diferentes. O tratamento físico-químico é imprescindível para remover metais e para hidrolisar alguns compostos orgânicos, e o tratamento biológico é necessário para estabilizar a degradação do material orgânico<sup>3,16</sup>.

Consideráveis diferenças são encontradas na qualidade do efluente quando se comparam diferentes aterros sanitários. Em adição à sazonalidade, aos fatores hidrológicos e à idade do aterro, a natureza química do lixo aceito no aterro tem efeito direto na composição do mesmo. Estas considerações são críticas para a disposição adequada do lixo sólido e líquido<sup>3</sup>.

Oliveira e colaboradores<sup>15</sup> realizaram seu trabalho através de experimentos de campo que foram conduzidos, entre 1996/97 e 1997/98, para avaliar os efeitos de aplicações sucessivas de composto de lixo urbano sobre os teores de carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e capacidade de troca de cátions (CTC) ao pH atual de um solo classificado como “Latossolo Amarelo Distrófico”.

### **3.6. TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE LIXIVIADOS ORGÂNICOS**

Muitas são as técnicas analíticas disponíveis para a análise de misturas complexas de compostos orgânicos. Entre estes, os procedimentos cromatográficos em escala preparativa e seus derivados como a extração em fase sólida (SPE), tem apresentado melhor desempenho, tanto sob o ponto de vista qualitativo como quantitativo<sup>23</sup>.

Após a adequada separação dos constituintes em classes químicas definidas, a melhor técnica para a determinação individual dos seus constituintes é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS).

#### **3.6.1. Extração em Fase Sólida (SPE)**

Na técnica de SPE convencional, as amostras são percoladas através de uma fase estacionária empacotada em cartuchos descartáveis, ou através de discos feitos de material inerte, recoberto por uma membrana onde é colocada a fase sólida extratora<sup>20</sup>. A quantidade de fase sólida contida nos cartuchos descartáveis pode variar de 100 a 1000 mg, com o diâmetro de partícula variando entre 40 e 60  $\mu\text{m}$ .

As etapas básicas da extração em fase sólida podem ser resumidas como:

- A fase estacionária é ativada e condicionada com água ou com um solvente adequado;



- A amostra aquosa é aplicada e os compostos orgânicos de interesse são retidos pela fase estacionária enquanto a água passa com o restante dos compostos;
- Quando outros compostos são retidos na fase estacionária junto com os analitos, pode-se adicionar uma etapa de *clean-up* ou remover alguns desses interferentes aplicando um solvente adequado para eluí-los;
- Na última etapa, a fase estacionária é seca a vácuo e os analitos são eluídos com pequena quantidade de solvente<sup>23-18</sup>.

A extração em fase sólida quando comparada com o processo de extração líquido-líquido oferece algumas vantagens como baixo custo, redução no tempo de processamento da amostra, simplificando o processo de extração dos analitos e redução no consumo de solvente<sup>15</sup>.

Sempre que a fase sólida estiver pulverizada em dimensões muito reduzidas de tal sorte que não possa ser empacotada em cartuchos de SPE, pode-se efetuar a extração em fase sólida em “batelada”, ou seja, contato direto do fase estacionária com a amostra em um frasco aberto (béquer, por exemplo) com posterior filtração ou centrifugação para a separação da fase sólida (com os analitos adsorvidos). Este procedimento implica em misturar uma pequena quantidade de fase estacionária com a amostra e, após a adsorção da matéria orgânica, separar o conjunto fase sólida/analitos adsorvidos. A extração dos compostos adsorvidos pode ser efetuada pela lavagem da fase sólida com um solvente adequado.

### 3.6.2. Extração por Ultra-Som

A técnica de ultra-som tem sido extensamente usada para *clean-up* de amostras e também para extração de analitos. A técnica se baseia na propagação de ondas ultra-sonoras no meio reacional originando uma variação de pressão, a qual é responsável pela cavitação. A cavitação nada mais é que a criação e implosão de microbolhas de gás no centro de um líquido. A

variação de pressão cria, em um ponto do líquido, momentos de compressão e descompressão alternados, provocando a expulsão de moléculas aderidas a uma matriz pelo conseqüente rompimento das forças de coesão molecular<sup>21</sup>.

As vantagens da extração por ultra-som podem ser assim relacionadas:

- a reprodutibilidade da técnica;
- a aplicabilidade da técnica para diversos tamanhos de amostras;
- a drástica redução de tempo de extração;
- a extração eficiente de compostos polares.

Esta técnica pode ser aplicada na extração de compostos a partir de matrizes sólidas (sedimento, por exemplo) ou para a retirada de material aderido em um suporte sólido usado para extrair substâncias de matrizes líquidas (aquosas ou não), usando solventes adequados.

### **3.7. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

Durante anos, a espectroscopia de massas foi empregada isoladamente no estudo e elucidações das estruturas de substâncias orgânicas. Hoje, sua utilidade está também difundida na identificação de compostos orgânicos devido à sua associação com a cromatografia gasosa e líquida<sup>19</sup>.

Basicamente todos os espectrômetros de massas utilizam o mesmo princípio para a ionização dos compostos, eluidos na forma de um pico em cromatografia gasosa, pelo bombardeio com uma fonte ionizante (geralmente impacto por elétrons, nas versões mais simples) conseguindo fragmentar os compostos em uma grande diversidade de íons. Os íons são separados em um analisador, normalmente quadrupolar, e submetidos a um campo eletromagnético. A interação dos fragmentos iônicos com o campo eletromagnético faz com que apenas íons de determinada relação massa/carga ( $m/z$ ) passem intactos sem colidir com as barras do quadrupolo e sejam detectados<sup>23</sup>.

Esta é uma das técnicas mais sensíveis e versáteis para a análise de amostras ambientais. Pode-se obter o espectro de massas de cada composto (modo SCAN ou de varredura) permitindo a sua identificação. Também pode-se aumentar a sensibilidade e assim promover a quantificação e a seletividade do processo usando-se o método SIM (Single Ion Monitoring) no qual alguns íons específicos de determinados compostos são monitorados.

### **3.8. FASES ESTACIONÁRIAS**

#### **3.8.1. Carvão Ativo**

O carvão Ativo (CA) é caracterizado por uma grande área superficial com características físicas que promovem grande adsorção de gases e vapores dissolvidos ou dispersos em substâncias líquidas. Os CA comerciais são indicados como fases estacionárias para análise de gases ou líquidos.<sup>35</sup>

Dentre as propriedades físicas dos CA pode-se afirmar que o tamanho de partícula é uma das mais importante pois o grau da adsorção é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Portanto, quanto menor o tamanho das partículas, maior a capacidade adsortiva do CA. Já entre as propriedades químicas verificamos discrepâncias entre a performance do carvão ativo baseado na área superficial e no tamanho dos poros, pois a capacidade de adsorção real pode ser devida aos grupos oxigenados presentes na superfície do material da fase estacionária. O pH ou pKa do CA pode definir a natureza química destes grupamentos e a capacidade e seletividade adsortiva dos mesmos<sup>24</sup>.

Adsorventes carbonáceos têm sido usados na extração em fase sólida (SPE) desde 1980. Estas fases estacionárias são aplicadas em extrações de analitos não polares como inseticidas organoclorados, analitos moderadamente polares como triazinas e fenóis e ainda demonstram grande habilidade na extração de moléculas polares com elevada solubilidade em água ( $> 1\text{g L}^{-1}$ ). Estes tipos de analitos são difíceis de serem extraídos devido à baixa afinidade com as fases reversas comumente usadas<sup>25</sup>.

### 3.8.2. Resina XAD-4

Resinas poliméricas têm sido empregadas como sorventes para a remoção de compostos orgânicos presentes em águas naturais, águas salobras, efluentes industriais, água da chuva e meios biológicos aquosos<sup>24</sup>. Entre as resinas macroreticulares mais utilizadas está a resina XAD-4<sup>TM</sup>. Esta é uma resina de estireno divinilbenzeno, com baixa polaridade possuindo as características macroreticulares, essenciais para incrementar sua capacidade de uso como fase estacionária<sup>27,28</sup>.

### 3.8.3. Resina Amberlyst A - 15

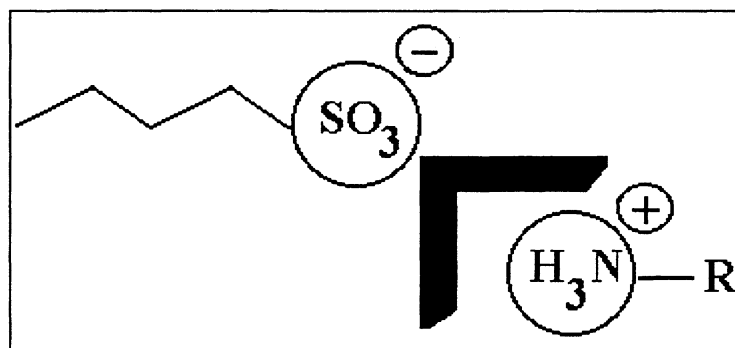
O uso de resina macroreticular fortemente ácida com grupos funcionais  $\text{SO}_3\text{H}$  ligados a matriz de poliestireno, tem tido grande aplicação em diversos trabalhos para isolamento de compostos básicos. A resina Amberlyst A-15, fortemente catiônica, disponível como sal sódico do ácido sulfônico ligado a matriz de poliestireno, é uma das mais usadas para aplicações de meios não aquosos<sup>50</sup>.

Bases mais fracas e alguns compostos neutros também podem ser retidos na resina por mecanismos alternativos tais como, interações dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio, ligações covalentes fracas, etc., porém a intensidade destas forças intermoleculares depende do solvente, sendo maior em solventes não polares. Na prática estes compostos podem ser desorvidos por solventes polares tais como o tetrahidrofurano, enquanto os compostos ionicamente ligados podem apenas ser liberados por deslocamento químico com uma base mais forte<sup>50</sup>.

Para a efetiva retenção do analito na fase estacionária pelo mecanismo de troca iônica, devem ser obedecidas duas condições:

- a) A fase estacionária e o solvente devem ter um pH onde ambos, analito e fase estacionária, são trocados;
- b) A fase estacionária e o solvente não devem ter alta concentração de espécies iônicas competindo por cargas isoladas<sup>19</sup>.

A **Figura 1** apresenta de forma esquemática a atração que sofre o analito ao entrar em contato com a resina Amberlyst A-15, sendo esta uma resina de troca iônica que atrai moléculas carregadas positivamente ou que tenha momentos dipolares onde parte do analito apresenta deficiência de elétrons.



**Figura 1:** Interação da Resina Amberlyst A-15 e o analito

## 3.9. COMPOSTOS DE IMPORTÂNCIA NESTE TRABALHO

### 3.9.1. Ftalatos

Os ftalatos são ésteres derivados do ácido ftálico e que podem ser encontrados em várias substâncias (alimentos, leite, solo, plantas e animais). Estes compostos provêm, normalmente, das embalagens plásticas de muitos destes produtos<sup>26-31</sup>. Eles são usados na indústria de plásticos, pesticidas, cosméticos, fragrâncias, óleos e repelentes de insetos e por isso comumente estão presentes no lixo municipal.<sup>30</sup>

Os ftalatos estão na lista de organizações ambientais como a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA - *Environmental Protection Agency*) e a Sociedade Americana de Química (ACS - *American Chemical Society*) como poluentes ambientais capazes de afetar sistemas endócrinos dos seres humanos<sup>29,33</sup>. Estudos sobre a presença de compostos como di(2-etil-hexil)ftalato mostram efeitos carcinogênicos, atividade metanogênica e infertilidade em seres humanos e cobaias<sup>36</sup>.

### 3.9.2. Compostos Nitrogenados

A presença de compostos nitrogenados em lixiviados de aterros sanitários tem sido reportada na literatura por vários autores<sup>14,40,55</sup>. Estes compostos apresentam diversas aplicações na indústria química em geral e, causam grande preocupação quanto as suas características como estrógenos ambientais.

A n-butil benzenosulfonamida é conhecida na indústria como Uniplex 214 e é usada como plastificante para a composição de resinas poliamidas, podendo ser adicionada pré ou pós polimerização do nylon 11 ou nylon 12. Testes realizados em coelhos comprovaram que grandes concentrações produzem distúrbios no sistema nervoso central, muscular e muitas infecções<sup>51-52</sup>.

A dietil fenil acetamida de fórmula molecular  $C_6H_5CH_2CON(C_2H_5)_2$ , é pouco solúvel em água, é usada como princípio ativo de repelentes para insetos. Pode causar irritações nos olhos e na face e intoxicação se inalado.

Estudos realizados com compostos como a 1-óxido-4-nitroquinolina indicaram que este composto causa efeitos carcinógenos e mutagênicos, afetando a reprodução humana<sup>51</sup>.

Muitos estudos têm mostrado que em chorumes, tem-se a presença de nitrosaminas, as quais estão presentes em plásticos, borrachas, cosméticos e causam efeitos mutagênicos nas células interferindo na seqüência de DNA<sup>52-58</sup>.

### 3.10. METODOLOGIAS USADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO URBANO

Higgins e colaboradores<sup>38</sup> estudaram a forma tradicional de gerenciamento de resíduos sólidos através de lixões a céu aberto. Este método de disposição imprópria dos RSU tem resultado na contaminação de solos, águas superficiais, águas subterrâneas e ar. As investigações detectaram a presença de metais pesados e compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês

“*Volatile Organic Compounds*”) em pontos de disposição do lixo e concentrações significativas nas águas superficiais próximas<sup>38</sup>.

Branck e colaboradores<sup>39</sup> relataram a presença de VOCs em chorume. Foram identificados compostos halogenados, alcanos, alcenos, benzeno, alquil benzenos e compostos sulfurados em concentrações na ordem de mg L<sup>-1</sup>.

Em outro trabalho, Gonzalez Vila e colaboradores<sup>29</sup> adaptaram um método baseado na extração com diclorometano e posterior cromatografia líquida e gasosa para a separação e identificação de compostos orgânicos específicos em sedimentos, para composto municipal. As frações eluídas com pentano, e pentano-metanol continham hidrocarbonetos alifáticos, a fração eluída com benzeno extraía os ésteres ftalatos, e as frações de benzeno-metanol e metanol continham uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, ftalatos e ésteres metílicos de ácidos graxos.

Esses mesmos autores também estudaram qualitativamente a composição de três lixiviados japoneses, usando a Extração em Fase Sólida (SPE), com alumina como fase estacionária e GC/MSD para análise das frações<sup>26</sup>. Aproximadamente 1990 compostos foram detectados nesta pesquisa, sendo encontrados hidrocarbonetos alifáticos, ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos e ésteres do ácido ftálico (ftalatos).

Yasuhara e colaboradores<sup>14</sup> apontaram a presença de várias substâncias orgânicas em lixiviados de aterros sanitários no Japão. Aproximadamente 190 compostos foram detectados usando vários métodos analíticos. Entre estes compostos destaca-se a presença de hidrocarbonetos alifáticos e ácidos graxos, por outro lado, sugerindo uma origem microbiana<sup>14,26</sup>.

Brown e Donnelly<sup>40</sup> realizaram uma revisão sobre o grau de contaminação de aterros sanitários e citam no trabalho o fato de que diferentes grupos de poluentes são encontrados em 58 aterros sanitários, a concentração e toxicidade de cada efluente do lixo municipal podem ser causa de um grande risco de câncer comparável aos efluentes industriais. Dentre as mais de 100 compostos encontrados está o benzeno, tetracloreto de carbono, dibutil ftalato,

p-cresol, acetona, dietil ftalato, dioctil ftalto, n-etil-toluenosulfonamida xileno, nitro anilina.

Nascimento Filho e colaboradores<sup>44-43</sup> desenvolveram uma metodologia baseada na precipitação dos ácidos, extração em fase sólida e cromatografia de troca iônica para a análise de diversas classes de compostos orgânicos em chorume do aterro sanitário da cidade de Porto Alegre. Vários compostos foram isolados, identificados e quantificados através desta metodologia.

Oman C. e Hynning Pa<sup>55</sup> apresentaram em seu trabalho a identificação e quantificação de quarenta e cinco compostos orgânicos via GC/MSD presentes em lixiviados urbanos de aterros sanitários (chorume). Dois procedimentos analíticos são usados para a realização do trabalho que teve como prioridade o estudo de poluentes como compostos fenólicos, neutros e ácidos na análise do gás metano produzido pelo lixiviado urbano .

Segato<sup>56</sup> afirma em seu trabalho a importância da análise quantitativa e qualitativa para o conhecimento das amostras de chorume, frisando que para a existência do tratamento adequado é fundamental para que as características como variabilidade de composição e quantidade gerada, elevada demanda de oxigênio (DQO), compostos orgânicos, substâncias tóxicas, sejam conhecidas.

Paschoalato<sup>57</sup> caracterizou líquidos percolados gerados pela disposição de lixo urbano, através de parâmetros como alcalinidade, carbono orgânico total, cálcio, condutividade, cor aparente, DBO<sub>5</sub>, densidade, DQO, dureza, fenóis e determinação de alguns metais pesados como chumbo. Através de 45 parâmetros afirmou que as amostras de chorume analisadas mostravam alto teor de poluentes ressaltando o grande potencial poluente do lixiviado urbano.

### **3.11. PROPOSTA ANALÍTICA DESENVOLVIDA NESTE TRABALHO**

Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia para a caracterização do chorume através da extração em fase sólida priorizando o



isolamento e a identificação de compostos nitrogenados e ftalatos presentes no chorume do aterro sanitário da cidade de Porto Alegre.

Para o desenvolvimento da metodologia baseada em SPE utilizou-se o carvão ativo como fase estacionária e, posteriormente, a resina Amberlyst A-15 foi usada para isolar os compostos de interesse a partir do extrato obtido por SPE.

A técnica de GC/MSD foi a ferramenta analítica utilizada para a identificação dos compostos orgânicos presentes nos extratos de chorume.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

No presente trabalho foram testados vários tipos de fases estacionárias para realizar a extração amostra e posteriormente para separar os analitos por grupos funcionais. As fases estacionárias testadas para SPE da amostras foram a resina XAD-4, a sílica modificada com KOH e carvão ativado. A partir da SPE da amostra procurou-se fases estacionárias que apresentassem afinidades com compostos nitrogenados e ésteres de ácidos ftálicos. Como resina seletiva para compostos nitrogenados e ésteres ftálicos usou-se a resina Amberlyst A 15 e sílica modificada com óxido de titânio.

Na primeira etapa de testes de fases estacionárias para a SPE foi usada 1 g de cada fase, 100 mL de amostra e 25 mL de diclorometano como solvente/extrator. Depois de definida a fase estacionária procurou-se o melhor solvente e melhores condições de trabalho como menor tempo e menor quantidade de solvente para extração da amostra.

Definiu-se que o melhor solvente seria aquele que extraísse maior número de compostos nitrogenados e de derivados de plásticos. Foram testados solventes de vários graus de polaridade como hexano, diclorometano, etanol, metanol e acetona para a SPE da amostra. Após, foi definido o melhor solvente que fizesse o isolamento dos compostos em interesse.

#### **4.1. AMOSTRAS E REAGENTES UTILIZADOS**

As amostras de lixiviado (chorume) foram obtidas no Aterro Sanitário do Lami em Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Foram coletados dois tipos de amostras, o chorume de dentro da planta do aterro sanitário e o chorume da lagoa de captação para ser levado ao tratamento final que já passou pela planta do aterro sanitário.

A amostra de chorume foi previamente caracterizada em termos de pH, DBO<sub>5</sub> e DQO através do sistema de monitoramento da qualidade do lixiviado, realizado pelos laboratórios do DMLU (Departamento Municipal de Limpeza Urbana) da cidade de Porto Alegre. Foram fornecidos os dados

referentes às amostras coletadas entre 02/01/2001 e 06/05/2002, perfazendo um total de 17 amostras e laudos.

Todos os solventes utilizados neste trabalho foram de grau p.a. Merck, sendo bidestilados para as análises. Os padrões usados foram adquiridos da Sigma & Aldrich Company. Como fases estacionárias foram usadas o carvão ativo (MERCK) finamente pulverizado e tratado e a resina Amberlyst A -15 da Sigma & Aldrich.

Os gases utilizados foram adquiridos da empresa White Martins sendo 99,999% de pureza: Nitrogênio para a redução do volume dos extratos e Hélio como gás de arraste no GC/MSD.

#### **4.1.1. Preparo das Soluções de Trabalho**

Preparou-se uma solução estoque na concentração de 3000 mg L<sup>-1</sup> de cada padrão em diclorometano grau pesticida, e a partir desta solução preparou-se uma solução de concentração 1000 mg L<sup>-1</sup> de todos os padrões. Esta última solução foi usada para preparar soluções aquosas e em diclorometano em concentrações decrescentes para o desenvolvimento da metodologia de extração e para a determinação dos demais parâmetros de caracterização da metodologia.

#### **4.2. EQUIPAMENTOS USADOS:**

- Cromatógrafo à Gás com Detector de Espectrometria de Massas (Shimadzu, Japão), com injetor split/splitless.
- Coluna capilar DB-5 (5% fenil e 95 % metil polissiloxano) em sílica fundida, 60 m de comprimento, 0,30 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase (J & W Scientific, EUA).
- Banho de Ultra-som (Thorton T-4) com potência de 90 Watts, frequência de 40 KHz e intensidade de radiação de 0,27 W/cm<sup>2</sup>.
- Estufa FANEM, para a secagem de material de laboratório.
- Balança Analítica, Martle, com precisão de 0,0001 g.

### **4.3. PRESERVAÇÃO E ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS**

As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar para não sofrer contaminação por ftalatos e nem decomposição fotolítica. Procurou-se sempre realizar as coletas com pelo menos uma semana sem chuvas, para que as amostras não sofressem diluições, em seguida foram guardadas na geladeira por no máximo duas semanas, pois verificou-se que as amostras sofriam alterações após este período.

### **4.4. LIMPEZA DA VIDRARIA**

A vidraria utilizada foi lavada com água e detergente neutro, seguida de lavagem com água em abundância e enxaguada com água destilada.

A vidraria comum após lavagem foi colocada em forno por 30 minutos a 300 °C. O material volumétrico ou plástico foi lavado com acetona p.a. seguida de hexano p.a. e secagem à temperatura ambiente. A vidraria foi, então, envolta em papel alumínio e estocada em ambiente limpo.

### **4.5. PREPARAÇÃO E PRESERVAÇÃO DAS FASES ESTACIONÁRIAS**

#### **4.5.1. Preparo do Carvão Ativo**

Na preparação do carvão ativo foram pesadas 20 g as quais foram previamente lavadas com 100 mL de diclorometano por duas horas em ultra-som, filtrado e seco na estufa por uma hora a 150 °C.

#### **4.5.2. Preparo da Resina Amberlyst A-15**

A **Tabela I** apresenta algumas características da resina Amberlyst A-15 e o seu tratamento e ativação estão descritos a seguir:

Para a ativação da resina Amberlyst A-15 foram misturadas 10 g da fase sólida com 50 mL de solução de ácido clorídrico em metanol (5 mL de HCl em 45 mL de metanol) e agitadas por cinco minutos após, deixou-se repousar por mais cinco minutos. Posteriormente lavou-se a resina com a seguinte seqüência de solventes: 25 mL de etanol; água até pH 7; 30 mL de diclorometano e por fim 40 mL de acetona.

**Tabela I:** Características da Resina Amberlyst A-15

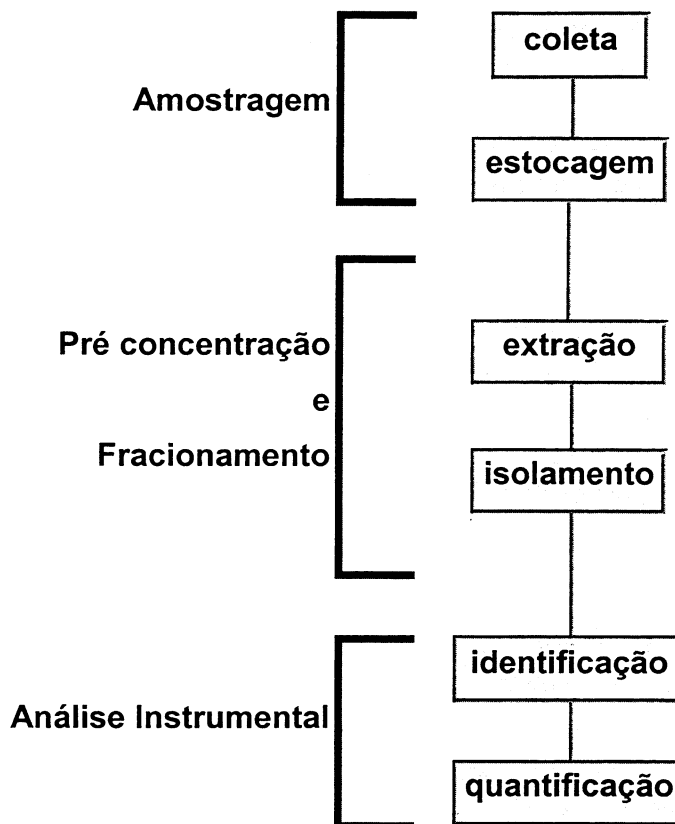
Tipo de Matriz	Estireno Divinilbenzeno
Grupo Funcional	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> H <sup>+</sup>
Forma Padrão Iônica	H <sup>+</sup>
Tamanho de Partícula (mm)	0,42 – 1,2
Máxima Temperatura de Trabalho (°C)	150

#### 4.5.3. Preservação das Fases Estacionárias

A preservação das fases estacionárias foi feita em dessecador por no máximo duas semanas. Após este período verificou-se que, especialmente o carvão ativado, perdia parte de sua capacidade adsortiva.

#### 4.6. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A **Figura 2** apresenta um esquema geral do procedimento de extração utilizado neste trabalho.



**Figura 2:** Esquema Geral do Procedimento Analítico

#### 4.6.1. Primeira Etapa: Extração em Fase Sólida (em batelada)

A amostra de chorume de 100mL foi colocada em um erlenmeyer contendo 1 g de carvão ativo e submetida a agitação magnética por 45 minutos, a fim de extrair compostos orgânicos. Após a agitação a solução foi centrifugada por 30 minutos, para separar o carvão ativo do restante do líquido pelo processo de decantação. Feito isso colocou-se o carvão em uma estufa, pré-aquecida a 120 °C, por 15 minutos para que o excesso de água fosse evaporado.

O carvão foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada, que continha 50 mL de diclorometano para fazer a dessorção em 30 minutos no banho de ultra-som. Em seguida filtrou-se a mistura

para isolar o extrato em diclorometano. Posteriormente reduziu-se o volume à aproximadamente 10 mL sob fluxo de nitrogênio.

#### **4.6.2. Segunda Etapa: Cromatografia de Troca Iônica**

Com a finalidade de isolar compostos básicos, o concentrado obtido por SPE foi submetido a um fracionamento com uma resina de troca iônica de acordo com o seguinte procedimento: Percola-se a amostra previamente concentrada no carvão ativado, através de uma coluna de vidro contendo 1g da resina Amberlyst A-15. Posteriormente elui-se com 20 mL de hexano, para extrair compostos apolares como hidrocarbonetos, em seguida faz-se uma segunda eluição com 20 mL solução hexano/benzeno (1:1), que retira os compostos de polaridade intermediária, e uma terceira eluição com 20 mL da mistura de isopropilamina (10%) em hexano, que tem por objetivo isolar os compostos nitrogenados presentes. Por fim, reduz-se o volume dos extratos a 0,5 mL, sob fluxo de nitrogênio, para assim realizar a análise via GC/MSD.

#### **4.6.3. Análise Cromatográfica**

As análises foram realizadas em um cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massas (Shimadzu QP 5050A), nas seguintes condições de análise: injeção split (1:50); injetor a 280 °C e interface a 300 °C; ionização por impacto eletrônico com 70 eV; coluna DB-5 – metil silicone com 5% de grupos fenila – com 60 m de comprimento por 0,3 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária; a coluna cromatográfica foi mantida inicialmente por 10 minutos a 50 °C sendo aquecida até 300 °C com uma velocidade de 2 °C/min e mantida nesta temperatura por 5 minutos.

O método de análise adotado foi a varredura do espectro total para cada pico (SCAN), obtendo-se os cromatogramas do íon total (TIC), exceto nas análises efetuadas tendo por objetivo a quantificação e a determinação dos limites de detecção, quando foi utilizado o modo SIM (single ion monitoring). Neste último caso, obtém-se o cromatograma pelo monitoramento de íons (MIC).



A escolha do modo SIM faz com que a análise seja mais seletiva e que a área do pico cromatográfico obtido seja proporcional à concentração, permitindo desta forma que os cálculos para a quantificação da amostra sejam efetuados.

#### **4.6.4. Análise Quantitativa da Amostra**

As amostras de chorume apresentaram em sua caracterização mais de cem compostos orgânicos. Para a quantificação de plastificantes foram adquiridos cinco padrões cromatográficos (Aldrich): etil tolueno sulfonamida, butil benzeno sulfonamida, di-isobutil ftalato, dibutil ftalato, dioctil ftalato. As análises dos padrões iniciaram com a identificação de cada padrão em separado e na mistura. Para as análises usando os padrões partiu-se de uma solução de 3000 mg L<sup>-1</sup> (solução estoque). A partir desta solução foram preparadas as soluções necessárias. O solvente utilizado para as diluições foi o diclorometano.

As análises com fins quantitativos foram realizadas, conforme já citado, usando o método SIM, monitorando os íons 77, 91, 141 e 149, os quais correspondem aos íons mais intensos encontrados nos espectros de massa dos padrões adquiridos.

#### **4.7. TESTE DE RECUPERAÇÃO**

Para os cálculos da recuperação foram extraídas no mínimo seis amostras onde três amostras foram coletadas e processadas normalmente conforme a metodologia proposta e as demais amostras foram fortificadas com concentração conhecida dos padrões analíticos e posteriormente extraídas e analisadas conforme o método.

## 4.8. FIGURAS DE MÉRITO

Para caracterizar a nova metodologia de análise foram determinadas algumas características do método (figuras de mérito) tais como: a comprovação da identidade, os limites de detecção e quantificação, a faixa de linearidade, a repetibilidade e a reprodutibilidade<sup>36-40</sup>.

### 4.8.1. Comprovação da Identidade dos Compostos Extraídos

Representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados e um valor aceito como referência. A comprovação de identidade dos compostos determinados é realizada através da comparação entre o espectro de massas dos padrões e dos compostos na amostra.

A exatidão do método deve ser determinada após o estabelecimento da linearidade, coeficiente de correlação e da especificação do mesmo<sup>36-40</sup>. Embora, neste caso não se tem disponível material de referência.

### 4.8.2. Repetibilidade

A repetibilidade do método é verificada através, de no mínimo 3 réplicas, considerando-se a concentração média correspondente a 100% do esperado.

Pode ser expressa como desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV%)<sup>36-40</sup>.

Para a determinação da repetibilidade das medidas, foi realizada a análise de uma amostra três vezes, com o mesmo método de medição, mesmo analista, mesmo instrumento de medição, mesma amostra, mesmo local, iguais condições utilizadas e repetições sucessivas.

### **4.8.3. Reprodutibilidade**

A reprodutibilidade das análises foi obtida através da análise de três soluções de igual concentração preparadas e pesadas independentemente e analisadas em dias diferentes. O resultado da reprodutibilidade é expresso pela percentagem do coeficiente de variação.

### **4.8.4. Limite de Detecção (LD)**

O limite de detecção representa a mais baixa concentração da substância em exame que pode ser detectado com um certo limite de confiabilidade utilizando um determinado procedimento experimental<sup>36-40</sup>.

O limite de detecção foi estabelecido através da medida de dez vezes a leitura de amostras branco, na qual através do ruído da linha de base no tempo de retenção de cada composto de interesse, foi calculado através de três vezes o desvio padrão.

### **4.8.5. Limite de Quantificação (LQ)**

O limite de quantificação (LQ) representa a mais baixa concentração da substância em exame que pode ser quantificada com certo limite de confiabilidade utilizando um determinado procedimento experimental. O LD e o LQ são expressos com unidades de concentração<sup>36-40</sup>.

O LQ é estabelecido através da análise de soluções contendo concentrações decrescentes até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis. Recomenda-se que o LQ seja 10 vezes o desvio padrão do ruído da linha de base.

#### **4.8.6. Linearidade, Coeficiente de Correlação e Curva de Calibração**

A linearidade corresponde à capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame dentro de uma determinada faixa de concentração<sup>36-40</sup>.

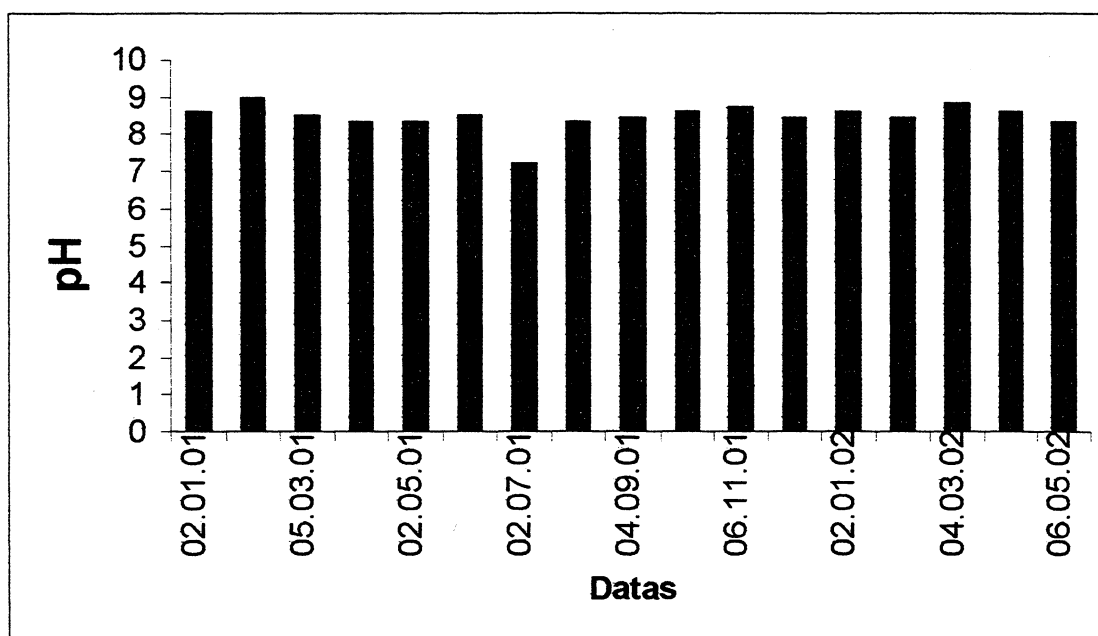
A linearidade foi definida através da curva analítica que foi construída analisando soluções padrões de diferentes concentrações. Para cada analito foi estabelecido uma curva de calibração, e calculado a equação da reta bem como o coeficiente de variação.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

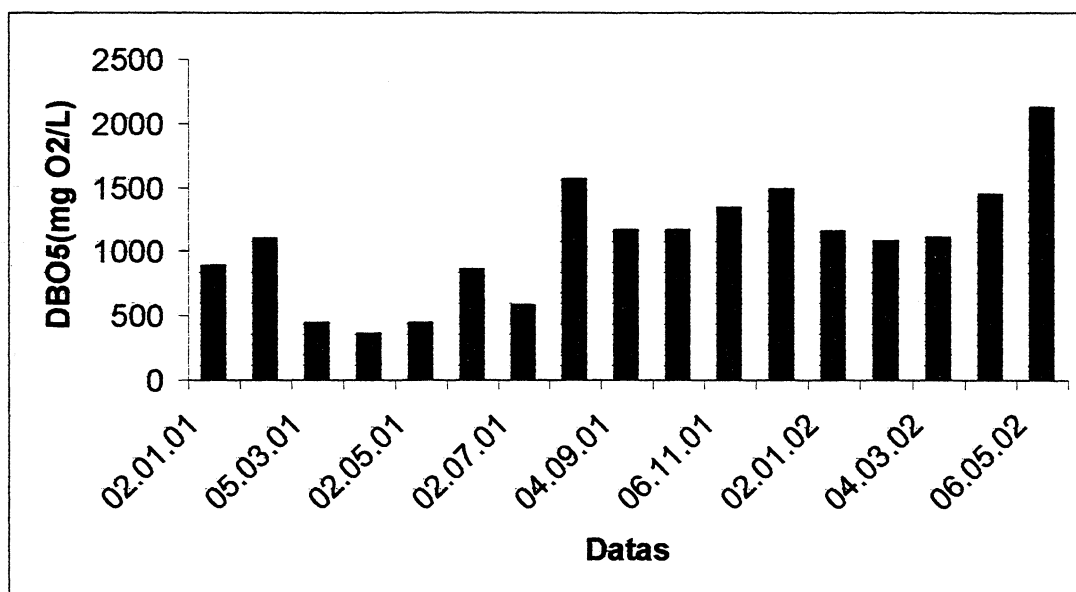
## 5.1. CARACTERIZAÇÃO INICIAL DA AMOSTRA DE LIXIVIADO

O aterro sanitário de Porto Alegre tem rotineiramente o monitoramento de inúmeros parâmetros físico-químicos. Neste trabalho utilizou-se dados do Departamento Municipal de Limpeza Urbana de Porto Alegre (DMLU) que expressam a quantidade de matéria orgânica presente no lixiviado do aterro sanitário do qual foram coletadas as amostras. As **Figuras 3, 4 e 5** mostram gráficos de variação de pH, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub> - medida em cinco dias) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), respectivamente.

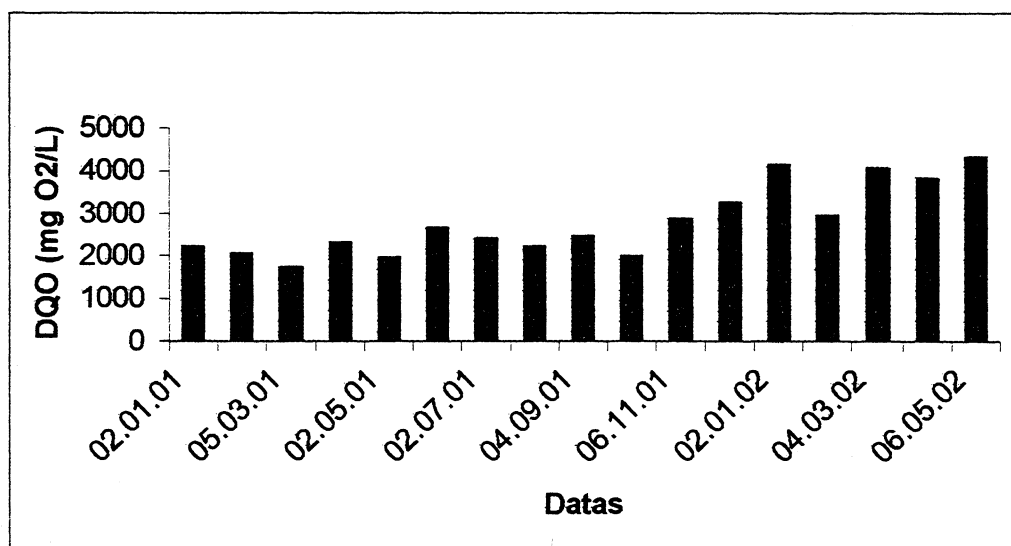
Através das figuras, pode-se observar que as amostras de chorume coletadas entre janeiro de 2001 e maio de 2002 apresentaram pH em torno de 8,0 e altos índices de matéria orgânica representados pela variação da DQO e DBO<sub>5</sub>.



**Figura 3:** Variação de pH no chorume no período entre 02/01/2001 e 06/05/2002 fornecida pelo DMLU



**Figura 4:** Variação de  $DBO_5$  no chorume no período entre 02/01/2001 e 06/05/2002 pelo DMLU



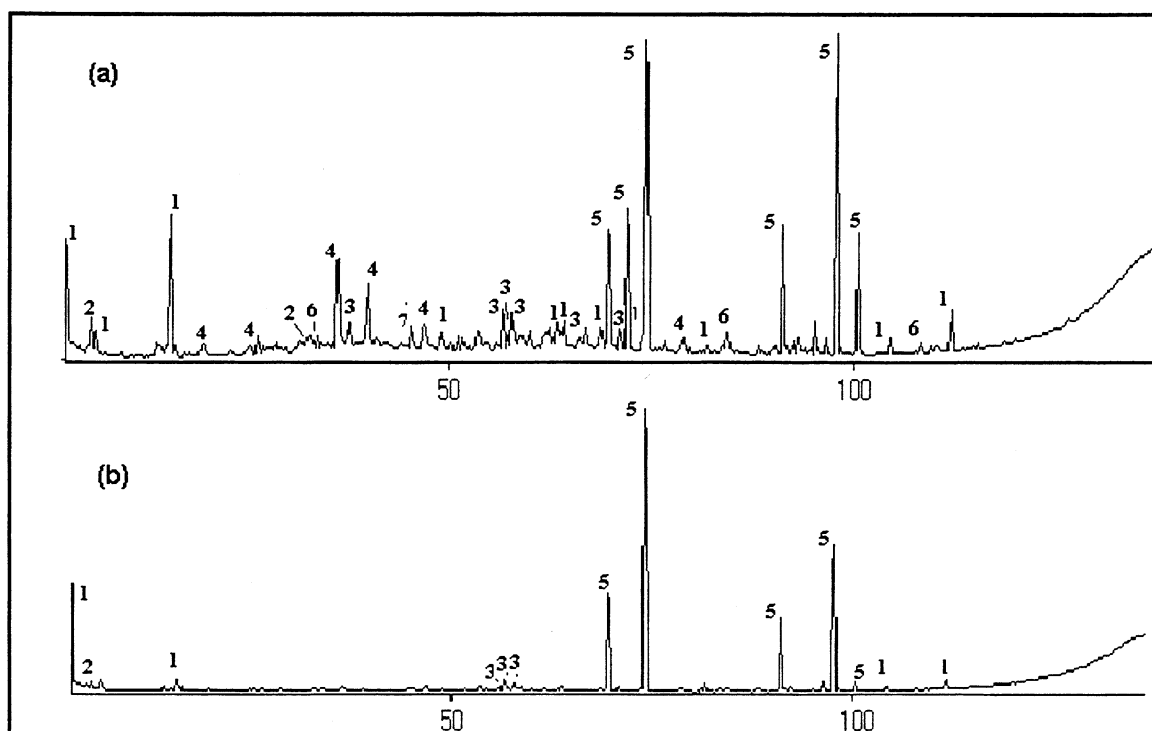
**Figura 5:** Variação de DQO no chorume no período entre 02/01/2001 e 06/05/2002 pelo DMLU

## 5.2. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA PARA SPE

### 5.2.1. Escolha da Fase Estacionária para a SPE

Para a realização da SPE das amostras procurou-se uma fase estacionária capaz de extrair a maior quantidade de compostos presentes no chorume. Dentre as fases estudadas as que apresentaram melhores resultados foram a resina XAD-4<sup>TM</sup> e o carvão ativado. A **Figura 6** apresenta os cromatogramas obtidos dos extratos com as fases estacionárias utilizadas e a **Tabela II** os respectivos grupos funcionais assinalados nos cromatogramas.

Através da **Figura 6** e da **Tabela II** verificou-se que o carvão ativo apresentou maior eficiência na extração dos compostos no extrato de chorume. Além da maior diversidade de compostos, com grupos funcionais diferentes, o carvão ativado mostrou que a quantidade extraída destes compostos, medida através da soma das áreas dos picos cromatográficos, também é maior. A partir destes resultados escolheu-se como fase estacionária o carvão ativo.



**Figura 6:** Cromatogramas do Íon Total para os extratos de chorume obtidos por SPE com (a) carvão ativado e (b) resina XAD-4<sup>TM</sup>.

*Condições cromatográficas citadas no texto (item 4.6.3)*



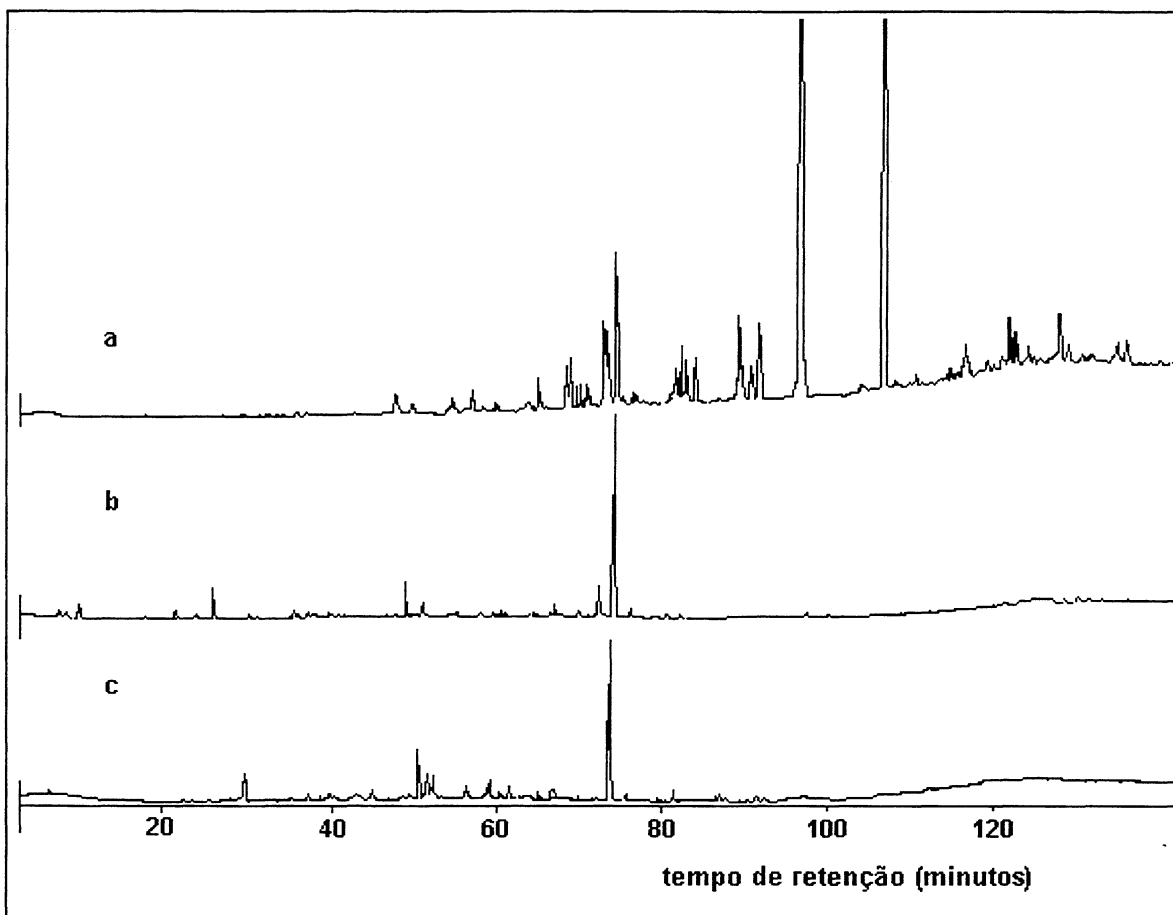
**Tabela II: Classes de compostos identificados nos cromatogramas apresentados na Figura 6**

n°	grupo funcional	n°	grupo funcional
1	hidrocarbonetos	5	ftalatos
2	cetonas	6	ácidos carboxílicos
3	nitrogenados	7	aldeídos
4	álcoois		

### 5.2.2. Escolha do Eluente

Foram testados três solventes para a extração dos analitos adsorvidos no carvão ativo. A **Figura 7** apresenta os cromatogramas do íon total (TIC) obtidos para cada solvente com diferentes polaridades.

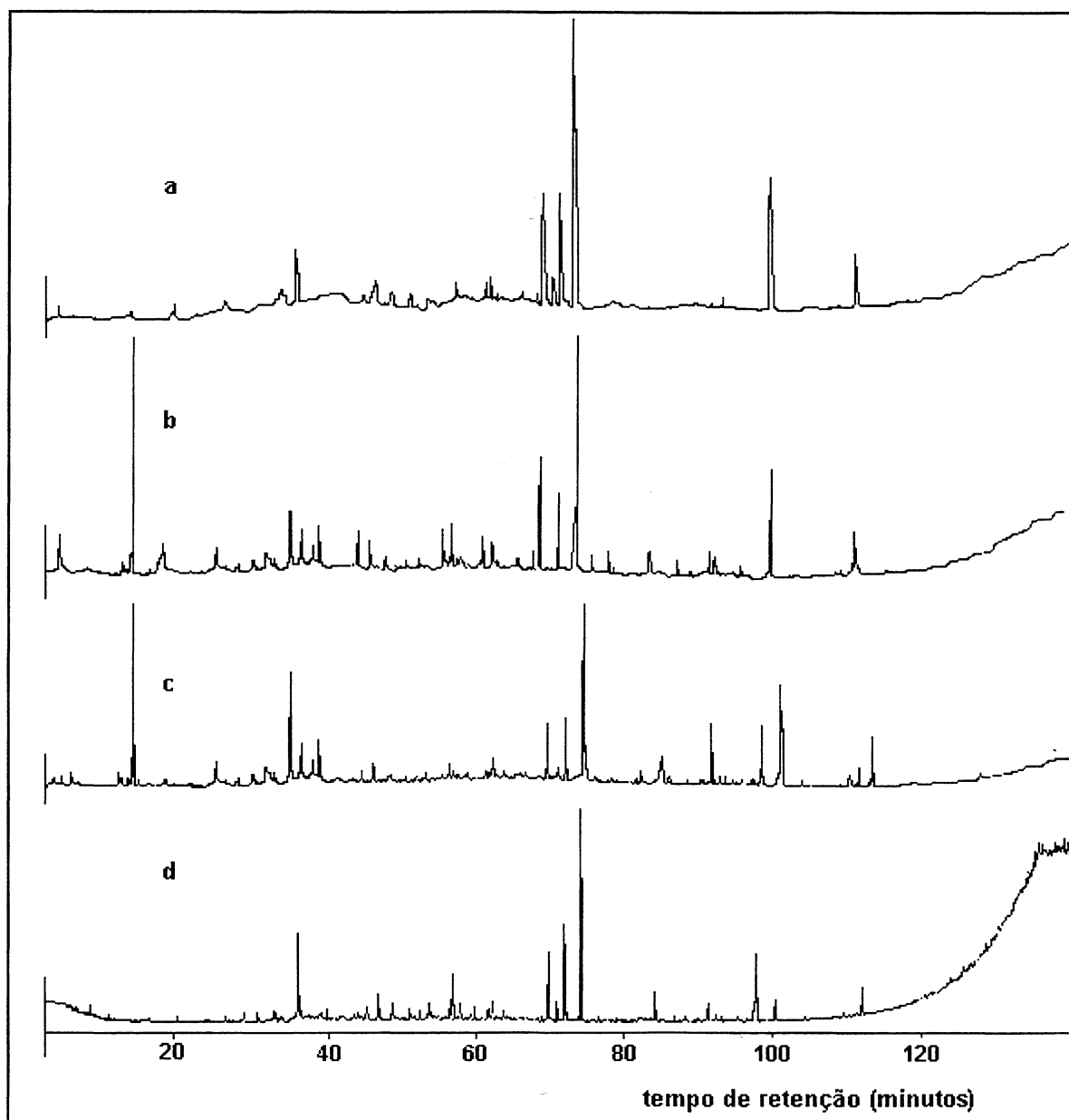
Os extratos apresentaram vários compostos em comum, apesar de que claramente a fração de diclorometano apresentou maior número de compostos. Levando-se também em consideração a presença de compostos nitrogenados e plastificantes que são de interesse neste trabalho, verificou-se que o solvente de melhor eficiência a ser utilizado para extração é o diclorometano. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que o adsorvente utilizado (carvão ativo) apresenta sítios ativos com nuvens eletrônicas devidas aos heteroátomos presentes, que atraem tanto compostos polares como apolares e o solvente diclorometano é mais adequado para esta situação, pois é um solvente de média polaridade que têm capacidade de atrair compostos de média e baixa polaridade.



**Figura 7:** Cromatogramas do Íon Total para os extratos de chorume obtidos por SPE com carvão ativado e usando três solventes na etapa de dessorção com ultra-som: (a) diclorometano; (b) isopropanol e (c) metanol. *Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*

### 5.2.3. Escolha do Tempo de Dessorção no Ultra-Som

Foram testadas dessorções em quatro tempos diferentes (20 minutos, 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos). Os cromatogramas dos extratos obtidos usando diclorometano nestes quatro tempos estão apresentados na **Figura 8**.



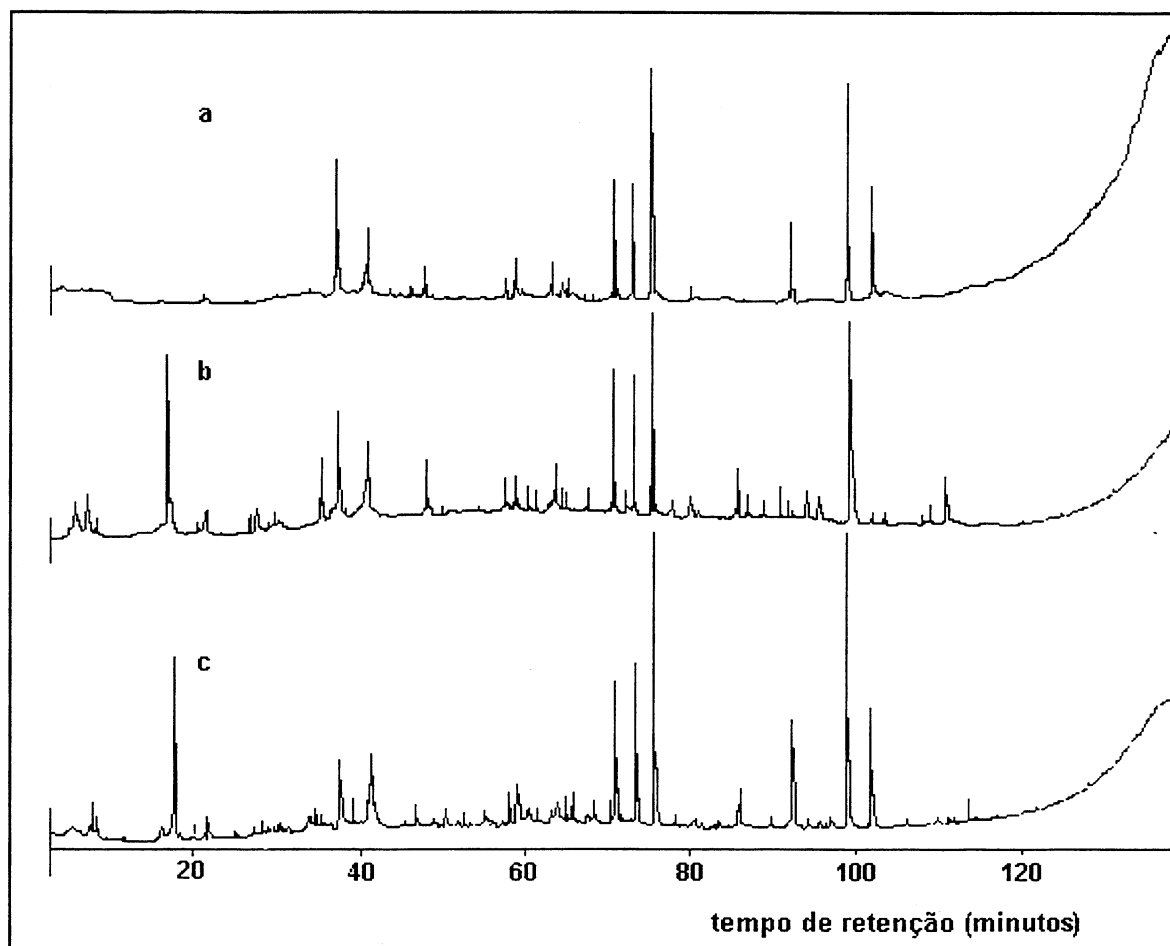
**Figura 8:** Cromatogramas do Íon Total para os extratos de chorume obtidos por SPE com carvão ativo e com diclorometano, usando quatro tempos de dessorção por ultra-som: (a) 20 minutos; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos e (d) 120 minutos.

*Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*

Os resultados obtidos indicam que os extratos apresentaram pouca diferença até 60 minutos de dessorção e uma pequena perda de alguns picos a 120 minutos. Desta forma decidiu-se pela continuação do trabalho usando dessorção durante 30 minutos no ultra-som.

#### 5.2.4. Escolha da Quantidade de Solvente Extrator

Foram testadas dessorções usando diclorometano por 60 minutos e usando três volumes diferentes do solvente (50 mL, 75 mL e 100 mL). Os cromatogramas dos extratos assim obtidos estão apresentados na **Figura 9**.



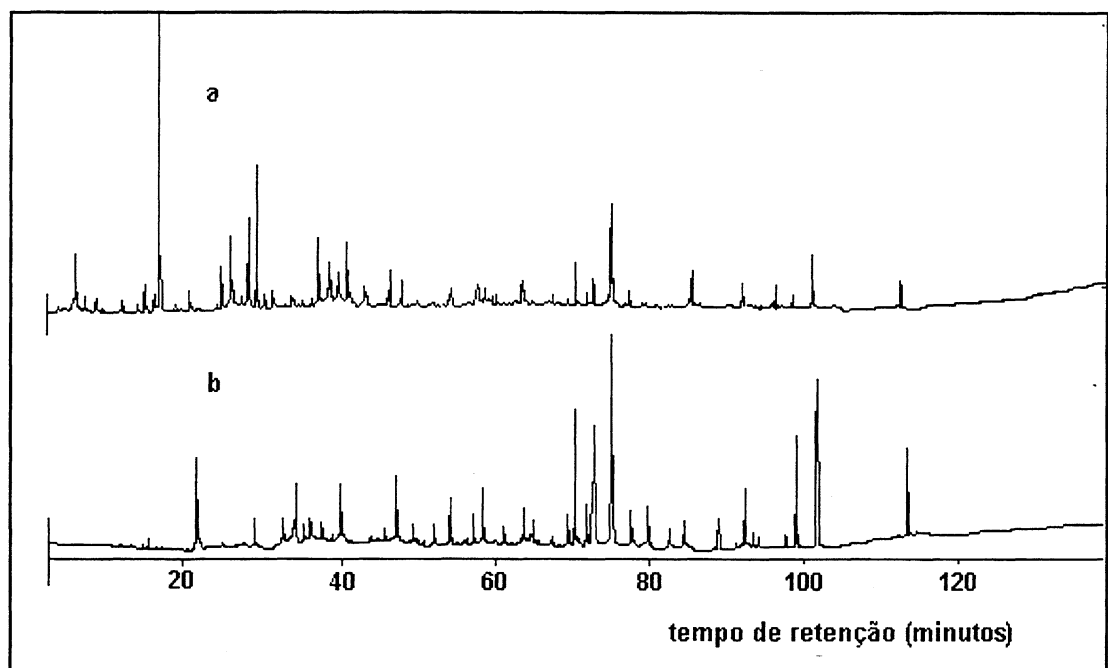
**Figura 9:** Cromatogramas do Íon Total dos extratos de choro me obtidos por SPE com carvão ativo e com diferentes volumes de diclorometano para a dessorção por ultra-som: (a) 50 mL; (b) 75 mL e (c) 100 mL.

*Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*

Com estes cromatogramas pode-se comprovar que existe pouca diferença na extração quando se faz variar a quantidade de solvente extrator. Assim, optou-se por usar 50 mL de diclorometano para a dessorção dos analitos retidos no carvão ativo.

### 5.2.5. Escolha do Ponto de Coleta da Amostra de Chorume

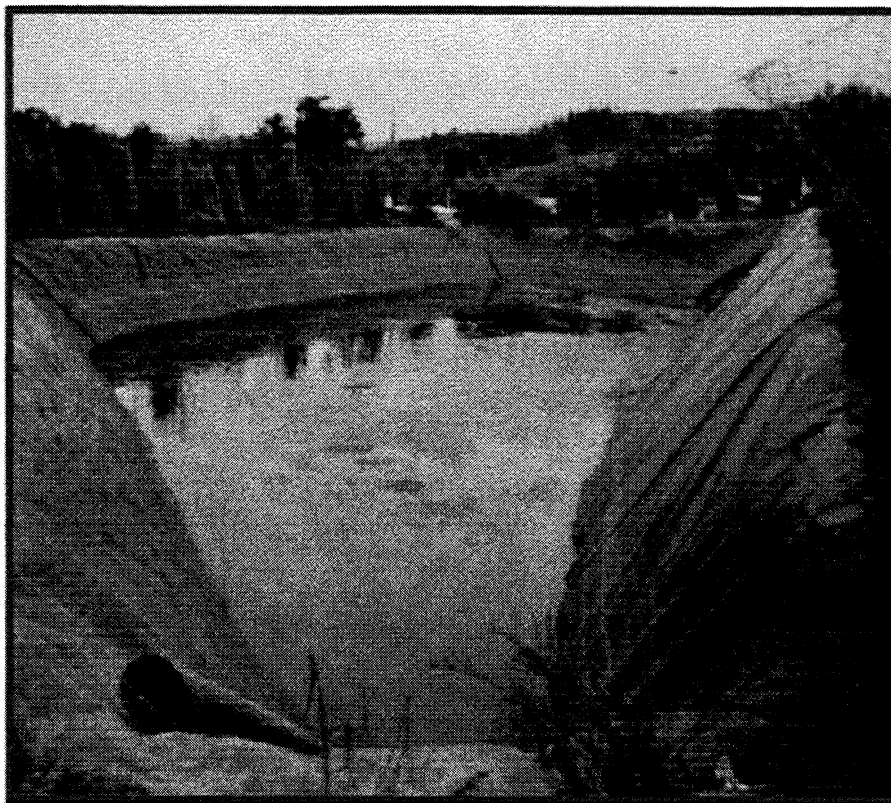
Na estrutura do aterro sanitário temos duas opções de coleta de amostras, uma delas antes da etapa do processo de degradação anaeróbica (PDA) de matéria orgânica e após este processo. A **Figura 10** apresenta os cromatogramas dos extratos obtidos nas melhores condições encontradas anteriormente para uma amostra do poço (antes do PDA) e da lagoa de estabilização (após a PDA).



**Figura 10:** Cromatogramas do Íon Total dos extratos de chorume obtidos de amostras coletadas em diferentes pontos do aterro sanitário: (a) poço; (b) lagoa. *Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*

Como pode ser visto nesta **Figura**, não há grande diferença entre os perfis cromatográficos, indicando que o tratamento do chorume por estabilização não é suficiente para uma redução efetiva na qualidade e quantidade dos compostos presentes no chorume. A partir destes resultados escolheu-se a amostra da Lagoa de estabilização do aterro sanitário. Este é o ponto de coleta onde a amostra já passou por todo o processo de degradação anaeróbica.

A **Figura 11** apresenta uma fotografia da lagoa de estabilização do lixiviado do Aterro Sanitário da cidade de Porto Alegre, local em que foram coletadas as amostras caracterizadas neste trabalho.

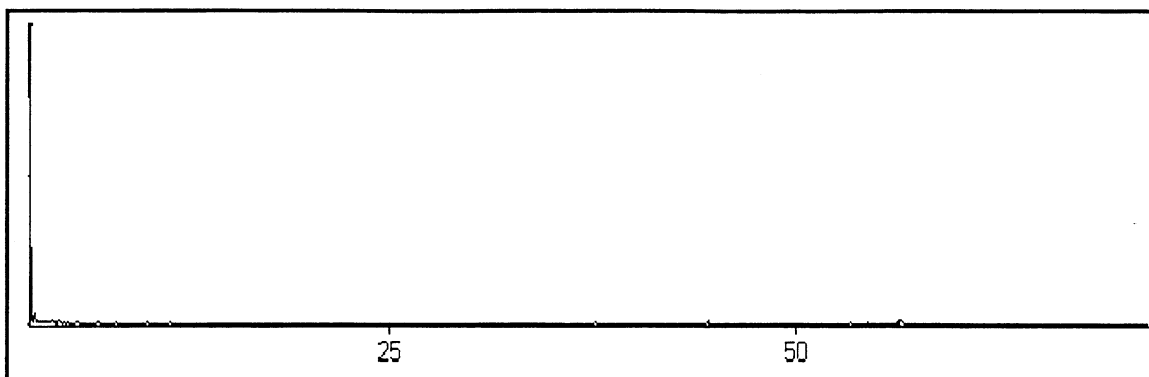


**Figura 11:** Fotografia da lagoa de estabilização do chorume do Aterro Sanitário da cidade de Porto Alegre

Outras fotos do mesmo Aterro Sanitário podem ser vistas no **Anexo I**.

### **5.2.6. Análise de Brancos de Amostra**

Para a análise do branco das amostras, utilizou-se como matriz a água MILLI-Q a qual foi extraída com o mesmo princípio da metodologia de análise proposta, ou seja, passando pela fase de adsorção, centrifugação e extração com diclorometano em ultra-som. Esta análise foi realizada sempre em paralelo com a análise das amostras ou dos padrões. Um exemplo de branco de amostra está demonstrado na **Figura 12**.

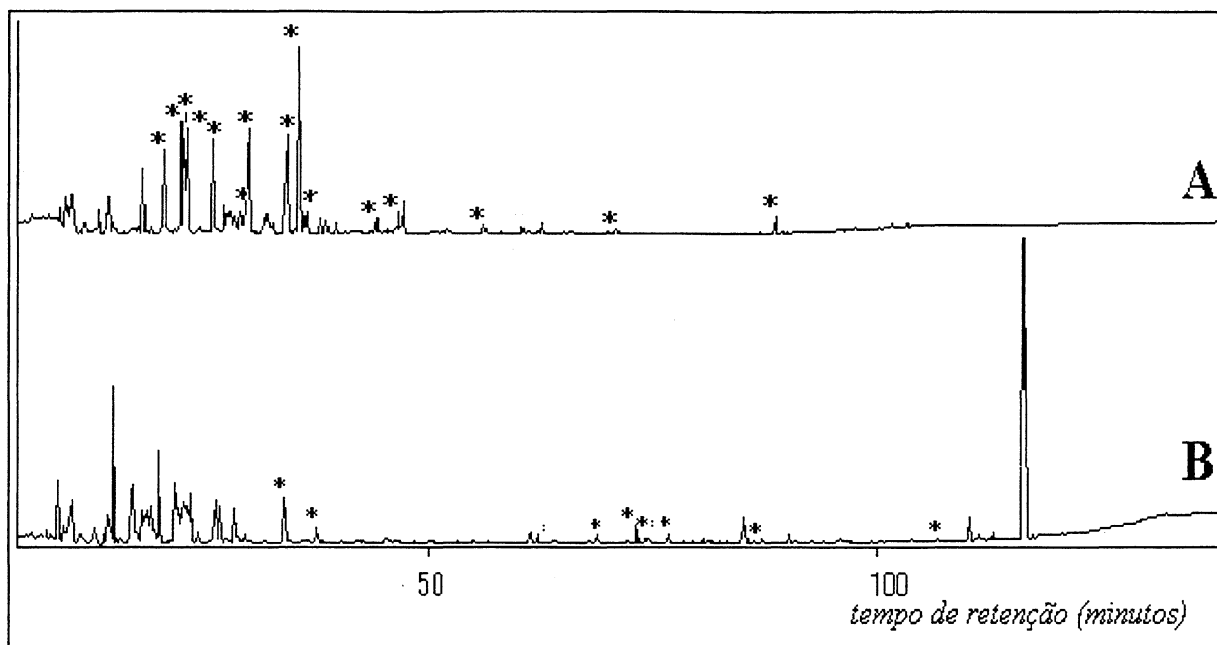


**Figura 12:** Cromatograma do Íon Total para o branco de amostra proveniente da SPE com carvão ativado e extração com diclorometano por ultra-som. Condições cromatográficas: descritas no texto (item 4.6.3).

### 5.3. ISOLAMENTO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS E FTALATOS

Após o (*clean-up*) das amostras procurou-se uma fase estacionária capaz de isolar os compostos nitrogenados dos demais grupos funcionais presentes na amostra, dentre as fases estudadas escolheu-se a resina Amberlyst A-15 e a sílica modificada com  $\text{TiO}_2$ . A **Figura 13** apresenta os cromatogramas obtidos dos extratos usando a resina Amberlyst A-15 e a sílica modificada com  $\text{TiO}_2$ , respectivamente, sendo ambas eluídas com a mistura de isopropilamina (10%) em hexano. Os compostos nitrogenados estão assinalados nesta **Figura** com um asterisco (\*).

Através desta **Figura**, pode ser verificado que a resina Amberlyst A-15 teve maior eficiência na extração e isolamento de compostos nitrogenados. A extração com a resina Amberlyst A-15 mostrou que dentre a gama de compostos que havia no extrato bruto somente os compostos nitrogenados e alguns hidrocarbonetos foram eluídos com a solução de 10% de isopropilamina em hexano enquanto que na extração com a sílica modificada com  $\text{TiO}_2$  a recuperação foi muito menor e a seletividade não foi eficiente visto que o extrato apresentou além de compostos nitrogenados, álcoois, di-álcoois, alcenos, aldeído e cetonas. A partir destes resultados escolheu-se para o isolamento de compostos nitrogenados a extração com a resina Amberlyst A-15.



**Figura 13:** Cromatograma do Íon Total para o fracionamento do extrato de chorume usando (A) com resina Amberlyst A-15 e (B) sílica modificada com  $\text{TiO}_2$ . \* Compostos Nitrogenados

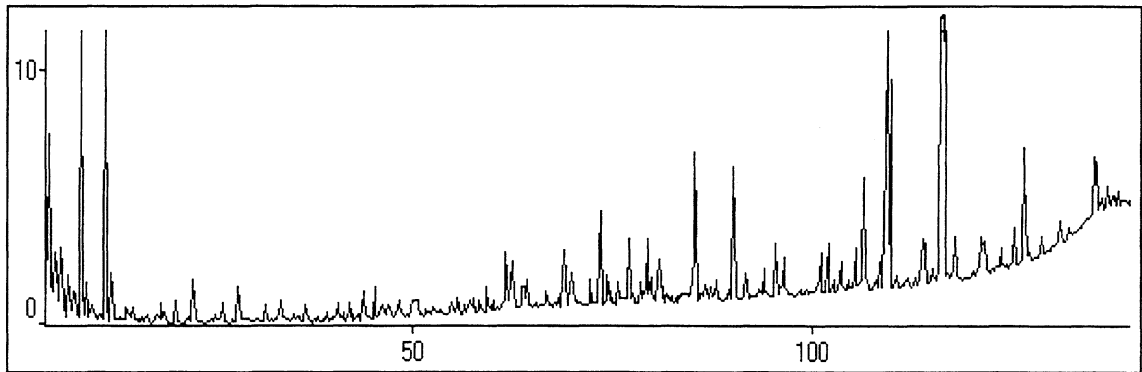
*Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*

#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

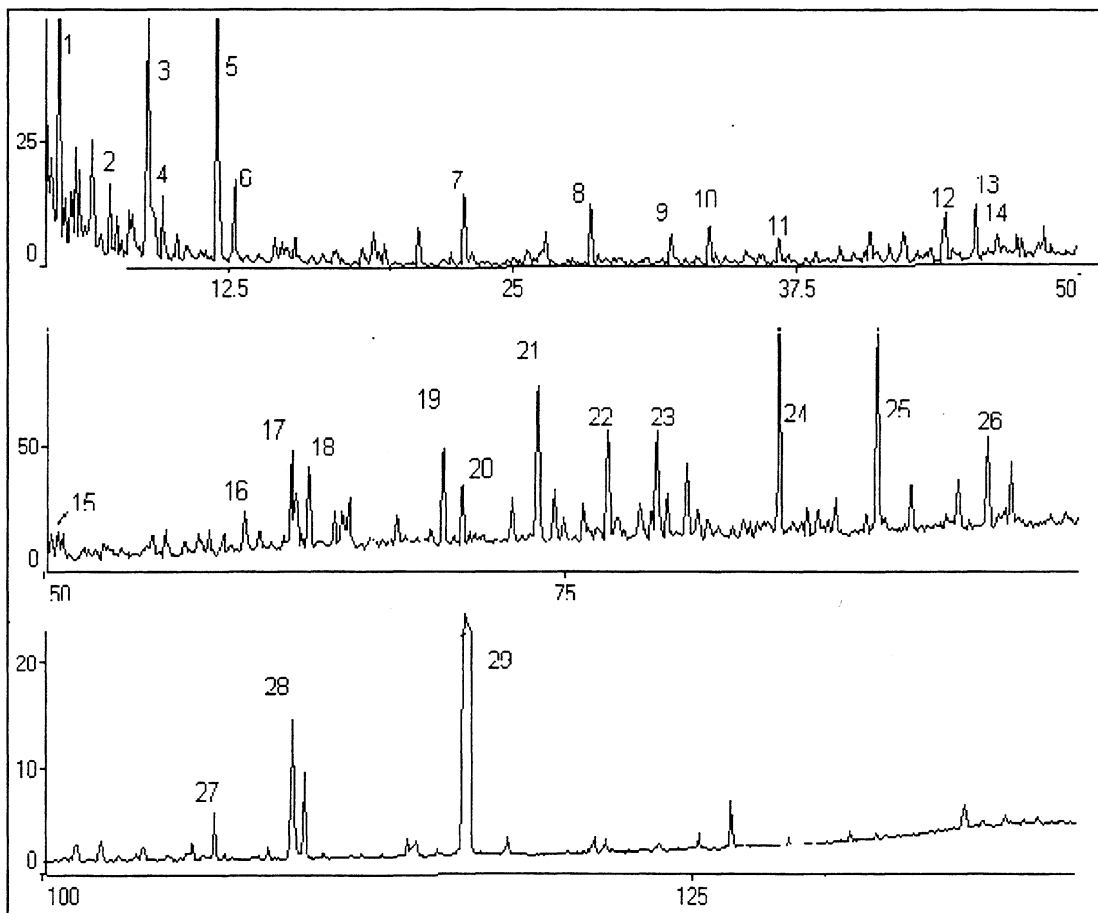
Para realizar a caracterização das amostras utilizou-se o seguinte procedimento de análise: Coletou-se 100 mL de amostra de chorume e adicionou-se 1 g de carvão ativo, deixando sob agitação por 45 minutos, após centrifugou-se a amostra por 30 minutos para decantar o carvão ativo. Após a separação, o precipitado (carvão ativo mais material adsorvido) foi extraído por 30 minutos com diclorometano em ultra-som. Após a separação do solvente e secagem com sulfato de sódio anidro, o volume foi reduzido até 0,5 mL e a amostra foi analisada via GC/MSD.

O cromatograma da **Figura 14** (também apresentado em partes na **Figura 15**) apresenta a amostra analisada e a **Tabela III** identifica os compostos assinalados nesta **Figura**.





**Figura 14:** Cromatograma do Íon Total para o extrato de chorume obtido por SPE com carvão ativo, nas condições otimizadas.  
*Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*



**Figura 15:** Cromatograma do Íon Total para o extrato de chorume obtido por SPE com carvão ativo, nas condições otimizadas— apresentado na Figura 14 — dividido em partes para melhor visualização.  
*Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3).*

**Tabela III:** Identificação dos compostos do extrato de chorume assinalados na Figura 15

Nº	Fórmula	Nome
1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzeno
2	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Piridina
3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Cicloheptatrieno
4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	N,N-dimetil formamida
5	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	Hexametil ciclohexasiloxano
6	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Furfural
7	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	Benzaldeído
8	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	Octametilciclotetrasiloxano
9	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	Epoxi –dimetilpentano
10	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	Fenil-propanol
11	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	N- dimetil-N-nitroso-propanamina
12	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dimetil-trioxoimidazolidina
13	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Etil-metil-Pirroldiona
14	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	N,N-trimetil-dioxotriazina
15	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S	N-metil-N-fenil-tiourea
16	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Isopropenil-dietil-ester do ácido ciclopropanodicarboxílico,
17	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Hidroxi-metoxi-dimetilbenzaldeído
18	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	(1-hidroxi-metiletil)-fenil etanona
19	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	Dimetilamino-toluil-azapropenona
20	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Tridecano
21	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Tetradecano
22	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S	Etil-metil benzenosulfonamida
23	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Tri-tert-butilbenzeno
24	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Diisobutil ftalato
25	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Dibutil ftalato
26	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Diisooctil ftalato
27	C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	Dinonil ftalato
28	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Diocetil ftalato
29	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	Bis(etilhexil) ftalato

Nesta etapa, os compostos foram tentativamente identificados, apenas usando a biblioteca de espectros de massas (Wiley) do equipamento GC/MSD.

Como pode ser observado nas **Figuras 14 e 15** e na **Tabela III**, vários compostos nitrogenados foram identificados (nove compostos) e também seis ftalatos. Também foi identificado um precursor de ftalatos (composto 16 na **Figura 15** e **Tabela III**), o qual deve ser originado de lixiviado de plásticos.

Entre os demais compostos foram encontrados hidrocarbonetos saturados e aromáticos (picos 1, 3, 20, 21 e 23 da **Figura 15**), derivados de silicone (pico 8), aldeídos, álcoois, cetonas, e outros.

## 5.5. TESTE DE RECUPERAÇÃO DAS METODOLOGIAS PROPOSTAS

### 5.5.1. Recuperação na etapa de SPE

O estudo da recuperação na etapa de SPE foi realizado utilizando amostras que passaram pela extração com carvão ativo e dessorção com diclorometano em ultra-som. Para realizar a recuperação analisou-se amostras fortificadas com padrões e soluções de trabalho (em água milliQ) com concentração de 3000 mg L<sup>-1</sup>, ainda utilizou-se amostras *in-natura* que passaram pelo processo de quantificação. Na **Tabela IV** estão apresentadas as concentrações das amostras fortificadas e o resultado da recuperação em percentagem:

**Tabela IV:** Teste de recuperação do método de SPE com carvão ativo (n=9)

Padrões	Concentração em mg L <sup>-1</sup>		(%) Recuperação
	Adicionada à amostra	encontrada	
Etil tolueno sulfonamida	3130	3108	99
Butil benzeno sulfonamida	3300	2883	87
Diisobutil ftalato	3130	2403	76
Dibutil ftalato	3740	2413	64
Diocil ftalato	3060	3112	101

A análise da recuperação utilizando o carvão ativado como fase estacionária mostrou-se muito eficiente para matrizes complexas como o chorume, chegando a ter alta recuperação para o dioctil ftalato e a menor recuperação ficou em torno de 64% que é referente ao dibutil ftalato. Sendo os limitáveis para a USA-EPA<sup>60</sup> que admite faixa entre 40% e 140%.

### 5.5.2. Teste de recuperação das amostras submetidas à metodologia desenvolvida

O estudo da recuperação na etapa de isolamento dos nitrogenados com resina Amberlyst A-15 foi realizado utilizando amostras que passaram pela extração com carvão ativo e dessorção com diclorometano em ultra-som. Também foram usadas amostras fortificadas. Na **Tabela V** estão apresentadas as concentrações das amostras fortificadas e o resultado da recuperação em percentagem:

**Tabela V:** Teste de recuperação de toda a metodologia de análise (n=3)

Padrões	Concentração em mg L <sup>-1</sup>		(%) Recuperação
	Adicionada à amostra	encontrada	
Etil tolueno sulfonamida	812	660	81 ± 14
Butil benzeno sulfonamida	836	665	79 ± 9
Diisobutil ftalato	980	725	74 ± 5
Dibutil ftalato	944	756	80 ± 8
Dioctil ftalato	1133	1064	94 ± 16

A resina Amberlyst A-15 mostrou boa recuperação na metodologia empregada para isolar compostos nitrogenados e ésteres ftálicos, sendo que a menor recuperação foi do diisobutil ftalato e a maior recuperação foi do dioctil ftalato com 94%. O teste mostrou que a recuperação encontra-se dentro de valores aceitáveis, especialmente se considerarmos os inúmeros passos a que a amostra é submetida.

## 5.6. TESTES DE REPRODUTIBILIDADE E REPETIBILIDADE:

### 5.6.1. Repetibilidade

A repetibilidade da metodologia, medida através do coeficiente de variação percentual, foi calculada através da análise de uma amostra, três vezes consecutivas. Os resultados obtidos estão expresso na **Tabela VI**:

**Tabela VI:** Cálculo da repetibilidade da injeção medida através dos valores de concentração dos compostos positivamente identificados na amostra estudada por GC/MSD (modo SIM).

Compostos	Concentração em mg L <sup>-1</sup>				CV (%)
	1	2	3	Média	
Etil p-tolueno sulfonamida	117,53	102,06	82,10	100,56	17,5
Butil benzeno sulfonamida	266,43	244,82	220,96	244,07	9,3
Di-isobutil ftalato	196,48	193,30	194,89	194,89	1,1
Dibutil ftalato	82,97	75,96	72,35	77,09	6,9
Diocetil ftalato	123,22	100,87	80,44	101,51	21,1

Verificou-se que a repetibilidade do método proposto apresentou resultados aceitáveis para amostras ambientais complexas, conforme pode ser verificado em protocolos da USA-EPA<sup>60</sup>.

### 5.6.2. Reprodutibilidade

A **Tabela VII** apresenta os resultados obtidos para a determinação da reprodutibilidade da metodologia proposta para a análise do lixiviado do aterro sanitário de Porto Alegre, calculada através da análise de três amostras analisadas em dias consecutivos.

**Tabela VII:** Cálculo da reprodutibilidade do método através dos valores de concentração dos compostos positivamente identificados na amostra estudada por GC/MSD (modo SIM)

Compostos	Concentração em mg L <sup>-1</sup>				CV (%)
	1	2	3	Média	
Etil p-tolueno sulfonamida	117,5	140,3	155,9	137,9	14,0
Butil benzeno sulfonamida	244,8	266,4	220,9	244,1	9,32
Di-isobutil ftalato	167,6	153,3	166,7	162,5	4,93
Dibutil ftalato	113,0	118,0	82,9	104,7	8,13
Diocetil ftalato	296,9	227,7	229,3	251,3	15,7

Através da reprodutibilidade expressa na **Tabela VII** pode-se observar que foram obtidos bons resultados para a análise das amostras devido ao desvio padrão apresentado. A reprodutibilidade das amostras foi calculada a partir das concentrações encontradas e expressam valores de desvio padrão relativo aceitáveis para amostras ambientais<sup>60</sup>.

## 5.7. FIGURAS DE MÉRITO

A **Tabela VIII** apresenta a equação da reta para a determinação da linearidade do método, os valores de coeficientes de correlação das retas ( $r$ ), e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), obtidos através de medidas de área dos picos cromatográficos versus concentração, utilizando soluções com concentração variando de 100 a 500 mg L<sup>-1</sup> dos padrões analisados. As retas obtidas estão apresentadas no **Anexo II**.

**Tabela VIII:** Equações das retas e valores de coeficiente de correlação ( $r$ ) para os padrões estudados por GC/MSD (modo SIM)

Composto	$r$	$y = a x + b$		LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )
		$a$	$b$		
ETS	1,0000	46110	- 2.10 <sup>6</sup>	0,1155	0,385
BBS	1,0000	56157	- 3.10 <sup>6</sup>	0,0750	0,250
DIBF	0,9902	58730	- 4.10 <sup>6</sup>	0,0528	0,176
DBF	0,9980	59301	- 3.10 <sup>6</sup>	0,0295	0,098
DOF	0,9940	29066	- 2.10 <sup>6</sup>	0,0615	0,205

$x$  = concentração em mg L<sup>-1</sup>,  $y$  = área relativa do composto,  $a$  = coeficiente angular,  $b$  = coeficiente linear, LD = limite de detecção, LQ = limite de quantificação e  $r$  = coeficiente de correlação

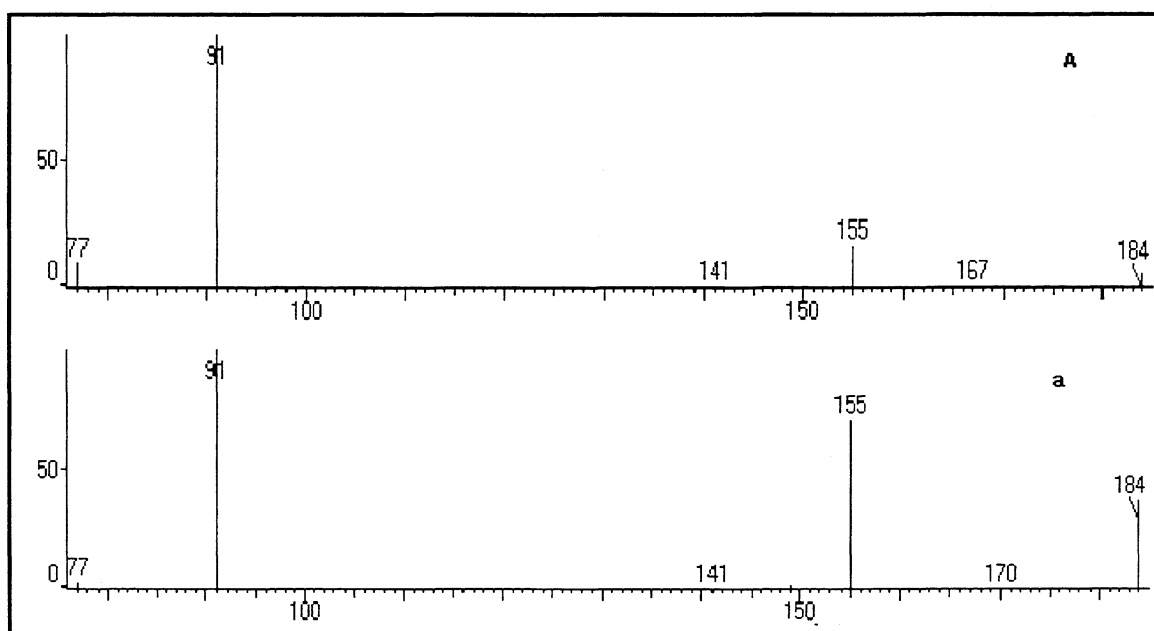
Através dos valores apresentados na **Tabela VIII** pode-se observar que foram obtidos bons resultados para a análise dos padrões com coeficientes de correlação superiores a 0,99 com exceção do dioctil ftalato que apresentou o valor de 0,9847. Não foram obtidos melhores valores de

linearidade, provavelmente, devido a grande faixa de concentração utilizada na construção da curva de calibração.

O limite de detecção para cada padrão foi baseado no cálculo de três vezes o desvio padrão da área do sinal cromatográfico do ruído da linha de base, posteriormente o limite de quantificação foi calculado pelo uso de 10 vezes o desvio padrão da área do sinal cromatográfico do ruído da linha de base. Para confirmar o limite de detecção do método foram analisadas amostras de baixas concentrações até alcançar o limite de quantificação calculado. Os valores obtidos estão dentro das faixas aceitáveis para amostras ambientais, sendo que o dibutil ftalato e a diisobutil ftalato, apresentaram o menor LD e LQ.

## 5.8. COMPROVAÇÃO DE IDENTIDADE

Para avaliar se o método identifica de forma inequívoca os compostos em exame, foram comparados os espectros de massas dos analitos estudados e seus respectivos padrões. Através da **Figura 16, 17, 18, 19 e 20** estão sendo apresentadas as comparações entre os espectros dos compostos analisados e dos respectivos padrões.



**Figura 16:** Espectro de Massas do etil tolueno sulfonamida (A) Padrão (a) Amostra

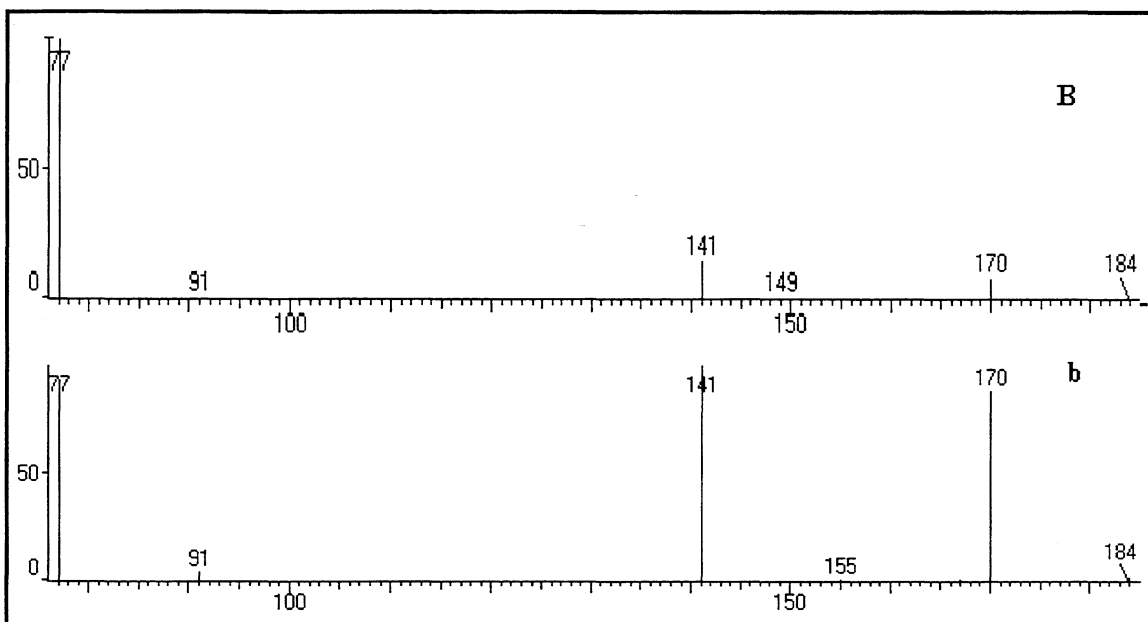


Figura 17: Espectro de Massas do butil benzeno sulfonamida (B) Padrão (b) Amostra

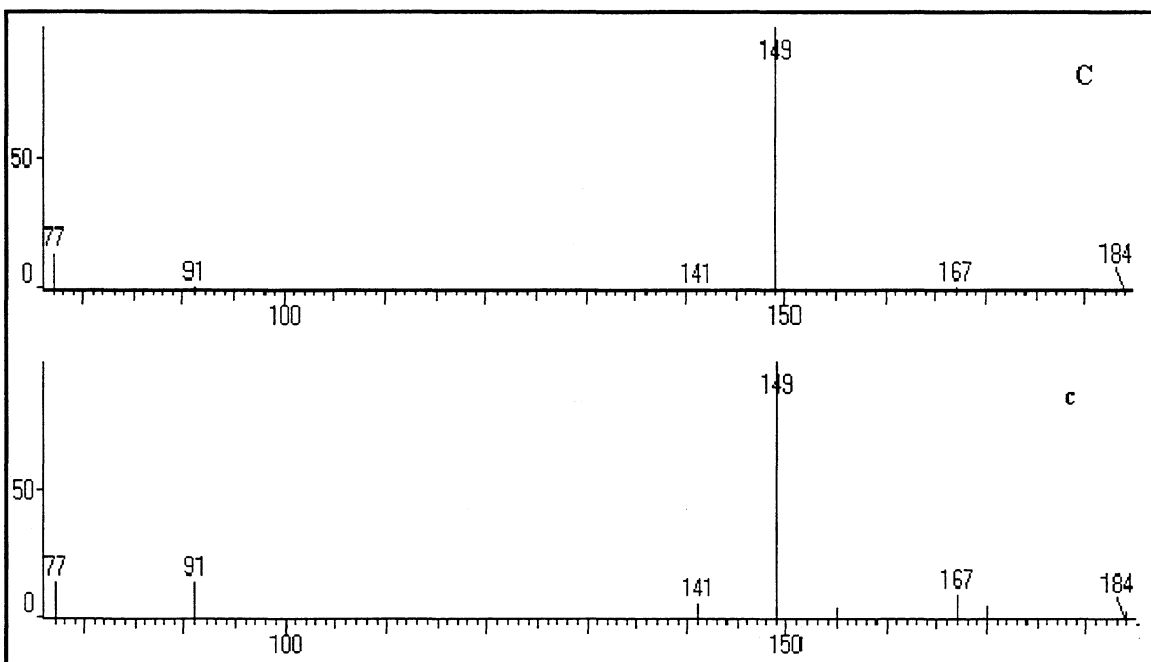


Figura 18: Espectro de Massas do diisobutil ftalato (C) Padrão (c) Amostra



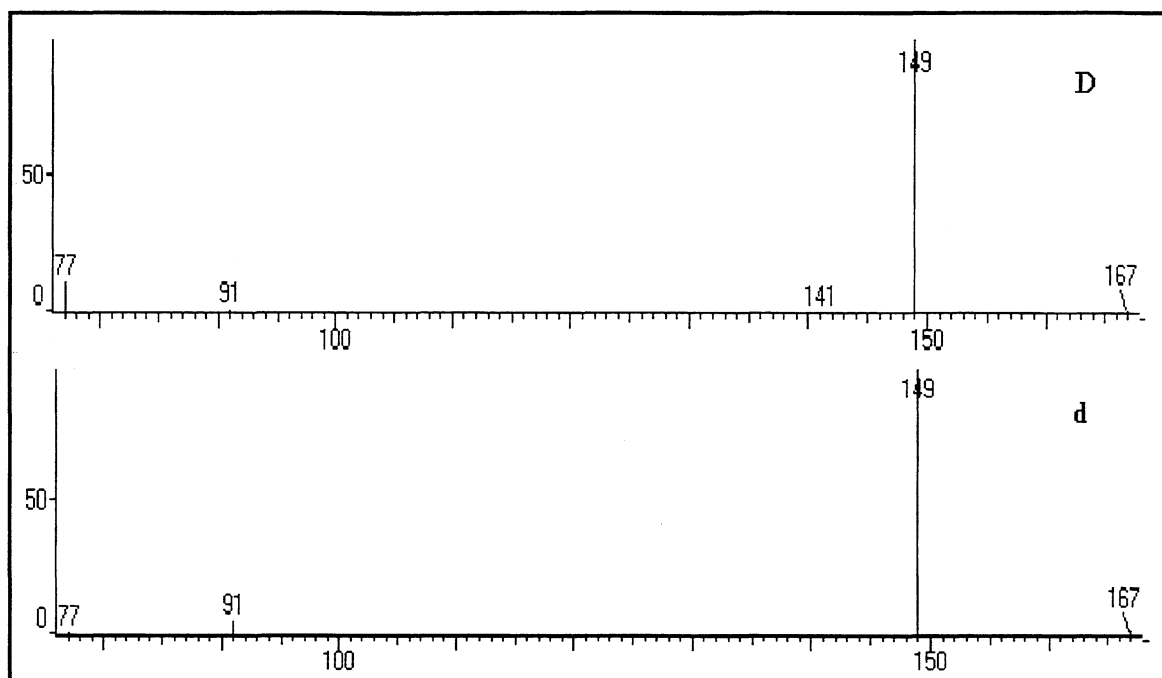


Figura 19: Espectro de Massas do dibutil ftalato (D) Padrão (d) Amostra

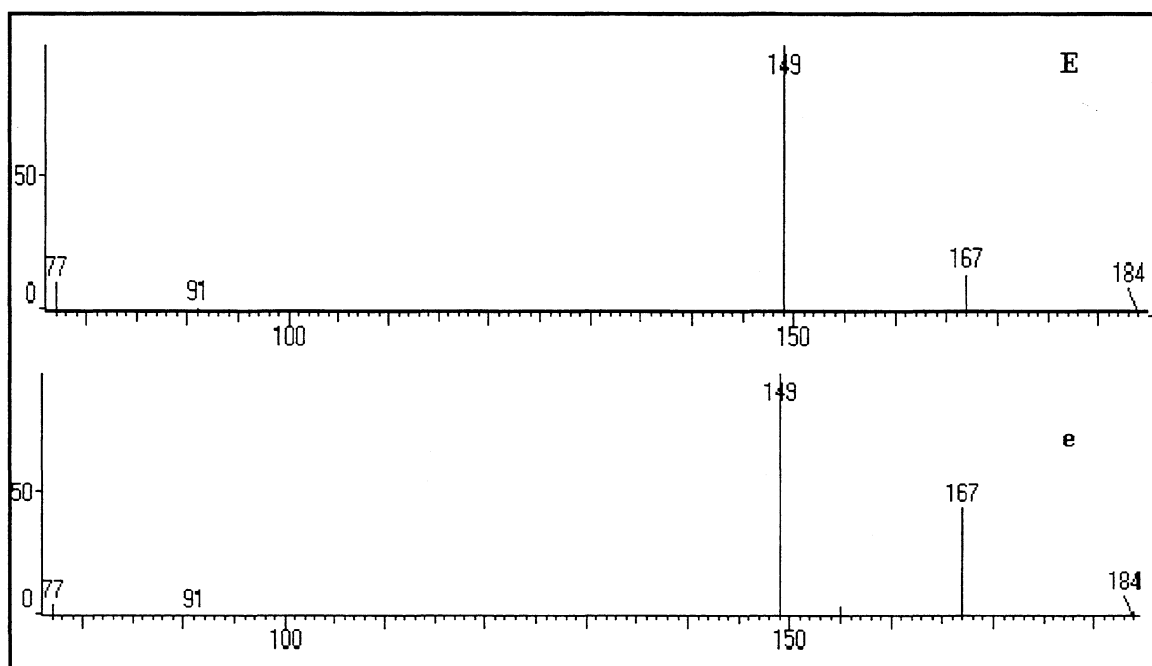


Figura 20: Espectro de Massas do dioctil ftalato (E) Padrão (e) Amostra

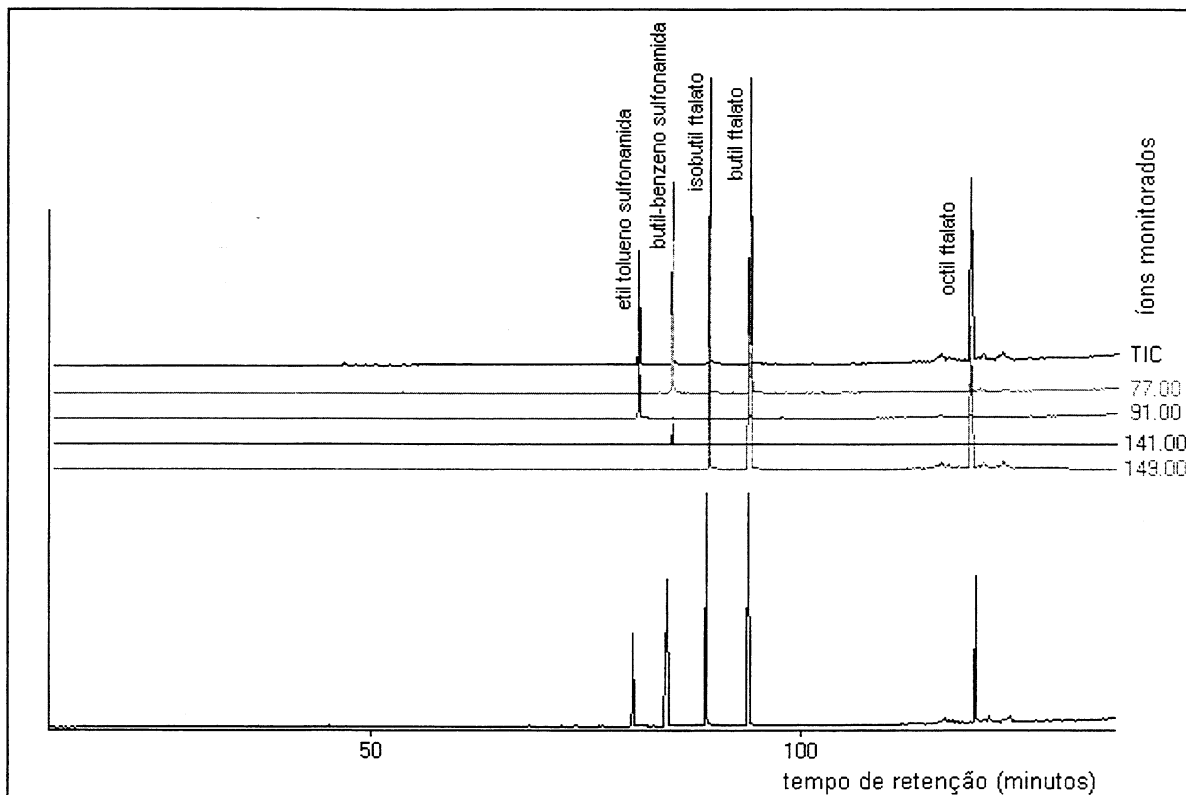
## 5.9. QUANTIFICAÇÃO DA AMOSTRA

Usando os 5 padrões estudados, foi efetuada a quantificação dos mesmos na amostra, a qual foi realizada usando o método de padronização externa.

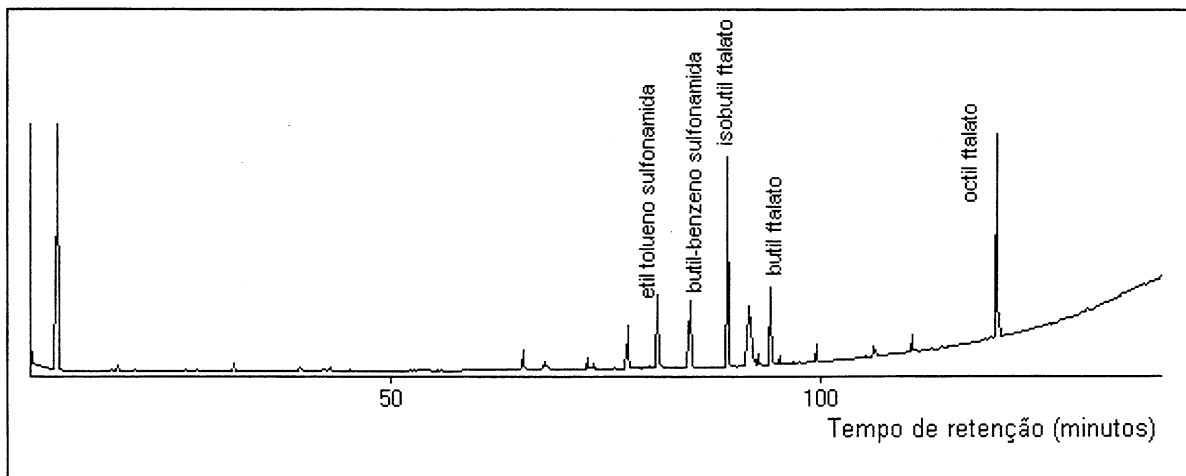
A **Figura 21** apresenta o Cromatograma pelo Monitoramento de Íons (MIC) dos padrões na concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  e seus respectivos íons monitorados (77, 91, 141, 149) pelo modo SIM via GC/MSD. Nesta **Figura** tem-se os cromatogramas individuais de cada íon monitorado, o que ratifica a identificação dos mesmos.

A **Figura 22** apresenta um exemplo de Cromatograma por monitoramento de íons de uma amostra de choroço submetido à metodologia desenvolvida.

Na **Tabela IX** tem-se as concentrações destes compostos em amostras de choroço analisadas em triplicatas. Observa-se através desta **Figura** e desta **Tabela** a presença dos compostos nitrogenados e ftalatos analisados na amostra, além de outros compostos não quantificados aqui neste trabalho. Provavelmente são isômeros ou derivados dos compostos estudados pois apresentam sinal cromatográfico com os mesmos picos selecionados. Só foram positivamente identificados e quantificados, os cinco compostos correspondentes aos padrões adquiridos. A concentração dos compostos na amostra analisada ficou entre  $17,9 \text{ mg L}^{-1}$  (para o dibutil ftalato) e  $93,3 \text{ mg L}^{-1}$  (para o octil ftalato). Entre os nitrogenados, a etil tolueno sulfonamida apresentou-se em maior concentração.



**Figura 21:** Cromatograma do Monitoramento de Íons (MIC) dos padrões e Cromatogramas individuais por monitoramento da cada íon. *Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3.).*



**Figura 22:** Cromatograma por Monitoramento de Íons do extrato da amostra de chorume. *Condições cromatográficas: citadas no texto (item 4.6.3.).*

**Tabela IX:** Determinação quantitativa dos compostos selecionados em uma amostra de Chorume, aplicando-se a metodologia proposta neste trabalho

<b>Composto</b>	<b>Conc. mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Desvio Padrão <math>\sigma</math></b>
Etil tolueno sulfonamida	70,2	12,3
Butil benzeno sulfonamida	35,6	3,32
Diiisobutil ftalato	65,1	0,75
Dibutil ftalato	17,9	1,25
Diocetil ftalato	93,3	1,97

\* n 3

Esta análise quantitativa da amostra de chorume deve ser vista apenas como uma demonstração da aplicação da metodologia desenvolvida à uma amostra real. A análise quantitativa do chorume para fins de monitoramento deveria ser repetida em intervalos de tempo definidos considerando-se todas as possíveis variáveis que interferem na sua composição.

## **6. CONCLUSÕES**

Pelos resultados apresentados e discutidos podemos considerar que os objetivos inicialmente traçados foram satisfatoriamente atingidos.

Considerando que as amostras de chorume (lixiviado urbano) constituem-se em misturas complexas e apresentam compostos de peso molecular, grupo funcional e concentrações variados, aplicou-se uma metodologia baseada na extração em fase sólida amostras e seguida a cromatografia de troca iônica a em coluna para a separação dos compostos por classes funcionais.

Neste trabalho a metodologia desenvolvida mostrou-se adequada para a caracterização de amostras de chorume e apresentou inúmeras vantagens para a caracterização de amostras complexas como o chorume, tais como boa repetibilidade, rapidez, simplicidade, seletividade e reprodutibilidade na quantificação das amostras.

As amostras de chorume analisadas do Aterro Sanitário da Extrema, na cidade de Porto Alegre, contêm uma grande concentração de ftalatos e compostos nitrogenados os quais são originados no despejo em aterros sanitários de plásticos, resinas, cosméticos e outros produtos manufaturado. Estes resultados fazem com que cresça a preocupação com o chorume produzido nestes aterros visto que estes compostos são comprovadamente de grande toxicidade, tendo poder carcinógeno e mutagênico.

A seletividade da resina ambertlist A-15 mostrou-se de grande eficiência para compostos nitrogenados conseguindo separá-los e promovendo uma boa quantificação destes compostos.

Também ficou demonstrado que o tratamento dado ao chorume no Aterro Sanitário não é suficiente para reduzir a carga de compostos orgânicos uma vez que a amostra coletada antes do tratamento e a retirada logo após a lagoa apresentaram praticamente os mesmos compostos.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Aprimorar a metodologia proposta para a separação de outros grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, álcoois e hidrocarbonetos de cadeia insaturada;

Utilizar metodologias como ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) para a dessorção dos compostos da fase estacionária de *clean-up* (carvão ativo);

Monitorar o lixiviado do aterro sanitário de Porto Alegre por longos períodos, para verificar a incidência de um maior número de compostos existentes no lixo urbano.



## **8. BIBLIOGRAFIA**

1. CEMPRE, Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado, 1º edição São Paulo: IPT, 1995.
2. ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas: Resíduos Sólidos. Classificação: NBR-100044. São Paulo, 1987.
3. Keenam, J. D., Steiner R. L., Fungaroli, A. A., Landfill Leachate Treatment, Water Pollution Control Federation, January, 1984, 27-33.
4. [Hhttp://www.uel.br/pos/quimica/lixourbano/pag4.htm](http://www.uel.br/pos/quimica/lixourbano/pag4.htm) acessada em 21/04/2001
5. Dienemann, E. A., Kosson, D. S., Ahlert, R. C.; J. Hazard. Mat., 1990, 23, 21-42.
6. Qasim, S. R., Chiang, W., Sanitary Landfill Leachate: Geration, Control and Treatment, Technomic Publishing CO., INC, 1994.
7. Hamada, J., 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 1801-1809, 2000.
8. A. Bidone, F. R., Povinelli, J., Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos, São Carlos: EESC/USP. 1º Ed. 1999.
9. Prefeitura Municipal de São Paulo, Como Defender a Ecologia, Editora Nova Cultural Ltda, São Paulo, 1991.
10. Reichert, G. A., Dissertação de Mestrado: UFRGS/IPH, Porto Alegre, 1999 e páginas da internet acessadas em 10/08/2002: <http://www.portoalegre.rs.gov.br/dmlu> e <http://intermega.globo.com/ecoturismo/coletaseletiva.htm>
11. [http://www.ufv.br/Pcd/Reciclar/brasil\\_recicla.htm](http://www.ufv.br/Pcd/Reciclar/brasil_recicla.htm) acessada em julho/2002.
12. <http://www.uel.br/pos/quimica/lixourbano/pag5.htm>.
13. Ferreira, J. A e Anjos, L. A. Cad. Saúde Pública, vol.17, no.3, Rio de Janeiro. May/June 2001.
14. Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Uehiro, T., Nakasuki, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Ono, Y., Kawagoshi, Y., Baba, K., Noma, Y., J. Chrom. A, 1997, 774, 321-332.
15. Oliveira F. C., Mattiazzo M. E., Marciano C.R. e Abreu Junior C. H. Pesq. agropec. bras. vol.37 no.4 Brasília Apr. 2002
16. Gau, S. H., Chang, F. S; Wat. Sci. Tech., 1996, 34(7-8) 455-462.
17. Hennion, M. C., Pichon, V., Environ. Sci. Technol., 1994, 28(13), 576A-583A.
18. Pichon, V., J. Chrom. A, 2000, 885(1-2), 195-215.
19. Blevins, D. D., Burke, M. F., Good T. J., Harris, P. A., Van Horne K. C., Simpson, N., Yago, L. S., Handbook Sorbent Extraction Technology, Varian Sample Preparation Products, 1993.

20. Barboza, J. C. S., Serra, A. A., *Química Nova*, 1992, 15(4), 302-316.
21. Marvin, C. H., Allan, L and McCarry B. E., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 49(4), 221-230, 1992.
22. M. L. Lee, K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography – Theory and Practice*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.
23. Lanças, F. M., *Cromatografia em Fase Gasosa*, (Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química de São Carlos), ACTA, São Carlos (SP) 1993.
24. Li L., Quinlivan P. A. and Knappe D. R. U., [www.science\(3\).html](http://www.science(3).html), acessado em 10/08/2002.
25. Hennion, M-C; *J. Chrom. A*, 2000, 885, p 73-95.
26. Namiesnik, J.; Gorecki, T; Biziuk, M and Torres, L., *Anal Chim. Acta*, 1990, 237, 1.
27. Kunin R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 84, 305.
28. Kun, K. A., *J. Polymer. Sci*, 1968., 6, 2689.
29. Gonzalez-Vila, F. J., Saiz- Jiménez, C., Martín, F., *J. Environ. Qual.*, 1982, 11(2).
30. Jonsson S., Ejlertsson J., Svensson B. H., *Advances in Environmental Research*, [www.elsevier.com/locate/aer](http://www.elsevier.com/locate/aer), acessado em 10/08/2002.
31. Jianlong W., Lujun C., Hanchang S., Yi Q., *Chemosphere*, 2000, 41, 1245-1248.
32. Keith L. H., Presented at the 13<sup>th</sup> Annual Symposium on Waste Testing & Quality Assurance 8th July Alexander, VA, 1997.
33. Jianlong W., Lujun C., Hanchang S., Yi Q., *Chemosphere*, 2000, 41, p. 1245-1248.
34. Wahl H. G., Hoffmann A., Häring H-U, Liebich H. M., *J. Chrom. A*, 1999, 847, 1-7.
35. Kirk - Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 4 pg 561-569, 3<sup>a</sup> ed, Ed John Wiley & Sons, New York , (1981).
36. Swartz, M.E., Krull, I.S.. Validação de métodos cromatográficos – Pharmaceutical Technology, junho 1998./BIOENSAIOS
37. <http://anvst.saude.gov.br/procuradoria/resolucao/res391-99.htm/> acessado em julho/2002.
38. [www.aoac.org](http://www.aoac.org), acessada em julho/2002.
39. [www.usp.org](http://www.usp.org), acessada em julho/2002
40. Green, J. M., *Anal. Chem.*, 1996, (68) 305A-309A
41. Brack, W., Frank, H., *Chemosphere*, 1997, 34(4), 849-854.
42. Boyd, S. A, Sommers, L. E., Nelson, D. W., *Soil Sci. Am. J.* 1979, (43), 893.
43. Brown, K. W., Donnelly, K. C., *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1988, 5(1).

44. Nascimento Filho, I., Estudo de Compostos Orgânicos em Lixiviado de Aterro Sanitário, Tese de Doutorado, PPGQ/UFRGS, 2002.
45. Nascimento F<sup>o</sup>, I.; von Mühlen, C.; Caramão, E.B., Química Nova, 2001, 24(4), 554-556.
46. Nascimento F<sup>o</sup>, I.; von Mühlen, Schossler, P.; Caramão, E.B., Chemosphere, aceito em julho de 2002.
47. Murray, H. E., Beck, J. N., Environ. Pollut., 1990, 67(3), 195-203.
48. Higgins, T. E., Duckel, J. R., Marshall, B. G., Reprint from APCA Journal, 1987, 37(11) 1331-1336.
49. Cienfuegos, F., Vaitsman, D., Análise Instrumental, RJ: Interficiência, 2000, pg 276.
50. Sanches Filho, P. J., "Aplicação da Cromatografia Líquida Preparativa ao Estudo de Compostos Nitrogenados em Alcatrões de Carvão e Óleo de Xisto", Dissertação de Mestrado, UFRGS/IQ, dez/1997.
51. [www.unitexchemical.com/tech/uniplex214.htm](http://www.unitexchemical.com/tech/uniplex214.htm) junho/2002.
52. [www.unitexchemical.com/msd/uniplex214.htm](http://www.unitexchemical.com/msd/uniplex214.htm) junho/2002.
53. <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/> acessada em junho/2002.
54. <http://www.rowatworks.com/Science/To Do No Harm/Nitro Baby.html> acessada em junho/2002.
55. Oman C, Hynning Pa , Environmental Pollution, 80: (3) 265-271, 1993.
56. Segato, L. M., Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, trabalho III-39, 2000.
57. Paschoalato, C. F. P. R., Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES), XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, trabalho III-35, 2000.
58. Kuajara, O.; Sanchez, J. C. D.; Ballestrin, R. A.; Teixeira, E. C. Water Environ. Res., 69(6), 1170-1177, 1997
59. Barboza, J. C. S., Serra, A. A., Química Nova, 15(4), 302-316, 1992.
60. USA-EPA, Método 608, 624 e 625, 1990.

## **9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA**

Neste período foi gerada a seguinte produção científica, correlacionada, direta ou indiretamente, a este trabalho:

## 9.1. Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais

9.1.1. Santos, L.S.; Araújo, M. B. C., Caramão, E. B.; e Oliveira, E. C., “*Application of SPME in Pre Concentration of Chlorinated Phenolic Compounds From Cellulose Bleaching Effluents*”, trabalho apresentado durante o VIII **Congresso Latinoamericano de Cromatografia y Tecnicas Afines, COLACRO**, Buenos Aires, Argentina de 12 a 14 de Abril de 2000, resumo publicado nos anais do Encontro, pp. 247.

9.1.2. I. Nascimento Filho, L. S. dos Santos, C. V. Mühlen, E. B. Caramão, “*Componentes de Plásticos em L Lixiviado de Aterro Sanitário*”, trabalho apresentado durante o **11º Encontro Nacional de Química Analítica**, de 18 a 21 de setembro de 2001 em Campinas – SP, na Universidade Estadual de Campinas.

9.1.3. L. S. dos Santos, I. do Nascimento Filho, M. G. R. Vale e E. B. Caramão, “*Aplicação da SPE em Batelada com Carvão Ativo na Análise de Compostos Orgânicos em Chorume*” trabalho apresentado durante o **11º Encontro Nacional de Química Analítica**, em Campinas, de 18 a 21 de Setembro de 2001.

9.1.4. E. C. Oliveira, L. S. Santos, M. G. R. Vale, M.B.C. de-Araujo, E. B. Caramão “*Aplicação da micro extração em fase sólida (SPME) na análise de compostos fenólicos clorados de efluente de fábrica de celulose*”, trabalho apresentado durante a **24ª Reunião Anual da SBQ**, Poços de Caldas, MG, maio de 2001, resumo nº QA-149, publicado nos Anais da Reunião.

**9.1.5. Lisiane Santos dos Santos**, Irajá do Nascimento Filho, Maria Goreti Rodrigues Vale e Elina B. Caramão, “*Aplicação da extração em fase sólida em batelada com carvão ativo na análise de compostos polares em chorume*”, trabalho apresentado durante a **24<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ**, Poços de Caldas, MG, maio de 2001, resumo publicado nos Anais da Reunião.

**9.1.6. Lisiane Santos dos Santos**, Irajá do Nascimento Filho, Maria Goreti Rodrigues Vale and Elina Bastos Caramão, *Preliminary studies of the application of activated carbon in the characterization of landfill leachates*, **24<sup>th</sup> International Symposium on Capillary Chromatography**, Riva del Garda, Itália, maio de 2002.

## **9.2. Artigos Publicados em Revistas Indexadas: (cópias no Anexo II)**

**9.2.1. dos Santos, L.S.**; Vale, M.G.R.; de-Araujo, M.B.C.; Caramão, E.B.; Oliveira-EC, “*Application of SPME in pre-concentration of chlorinated phenolic compounds from cellulose bleaching effluents*”, **Journal of Separation-Science**; 24 (4), 309-312, 2001.

**9.2.2. Leonardo Franken, Lisiane S. dos Santos**, Elina B. Caramão, Tania M. H. Costa e Edilson V. Benvenuti, “*Xerogel p-anisidinapropilsilica. estudo da estabilidade térmica e da resistência à lixiviação com solventes*”, **Química Nova**, 25(4), 563-566, 2002.

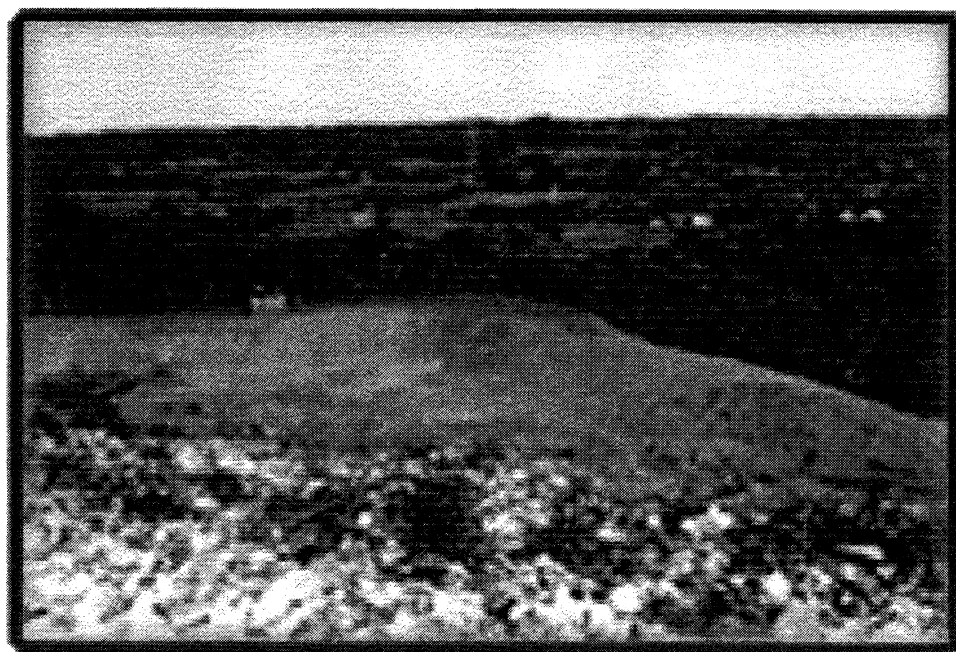
**ANEXOS**



**ANEXO I: Fotografias que descrevem as atividades no Aterro Sanitário da Extrema, da cidade de Porto Alegre, administrado pelo DMLU (Departamento Municipal de Limpeza Urbana)**



<http://www.portoalegre.rs.gov.br/dmlu>



<http://www.portoalegre.rs.gov.br/dmlu>



foto de Carin von Mühlen



foto de Carin von Mühlen



foto de Carin von Mühlen

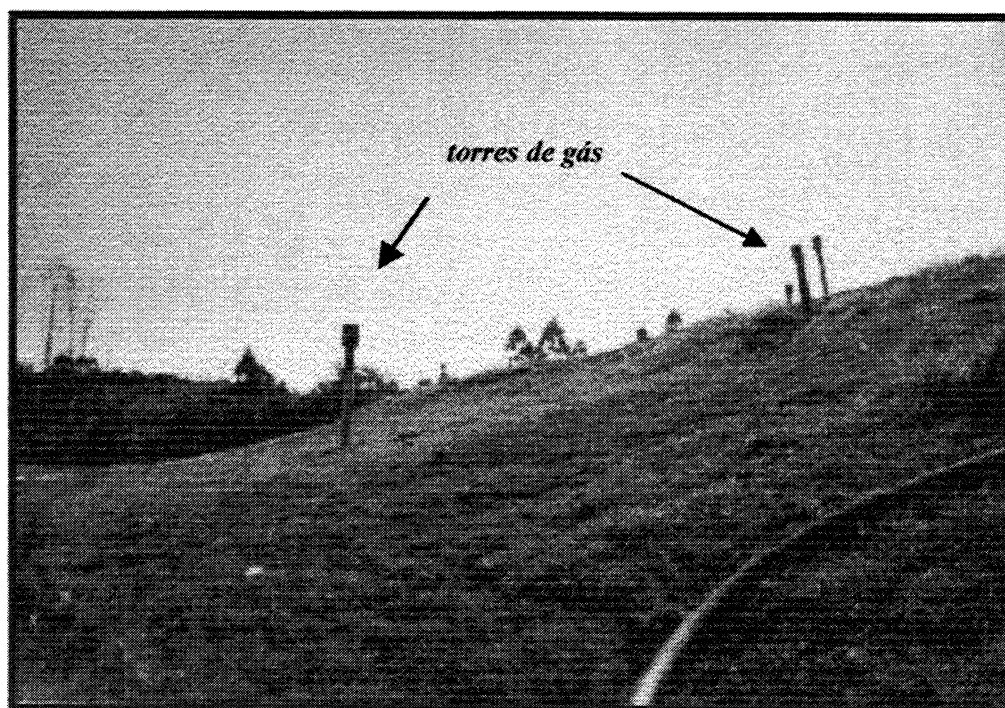
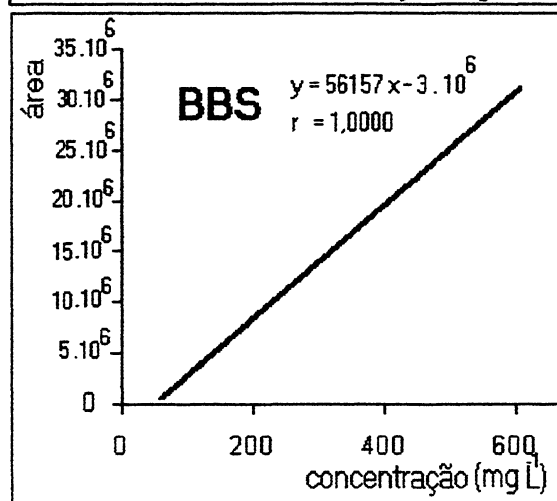
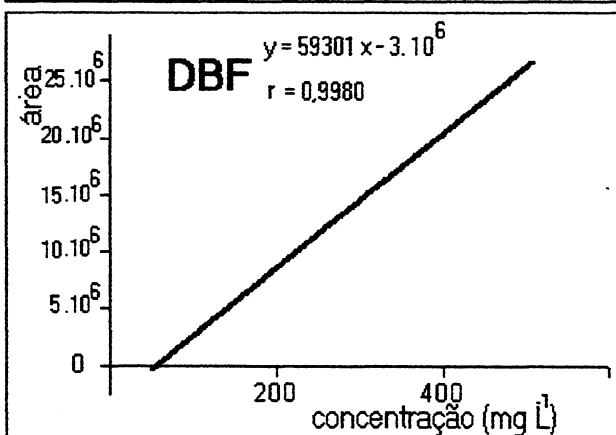
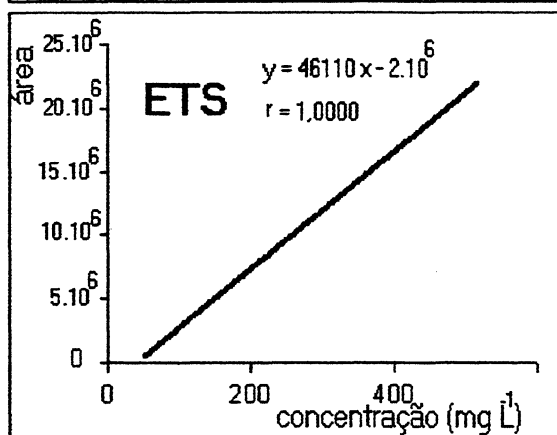
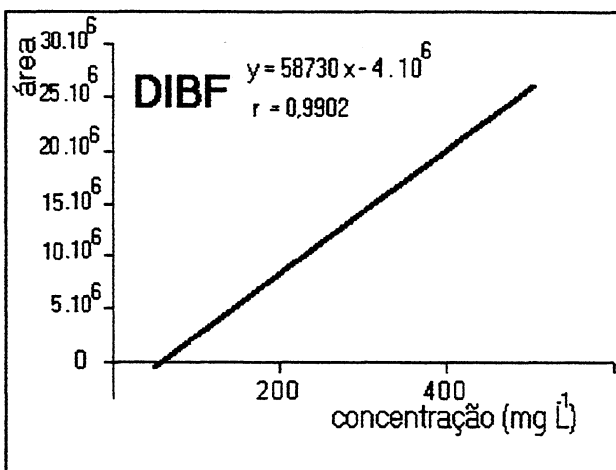
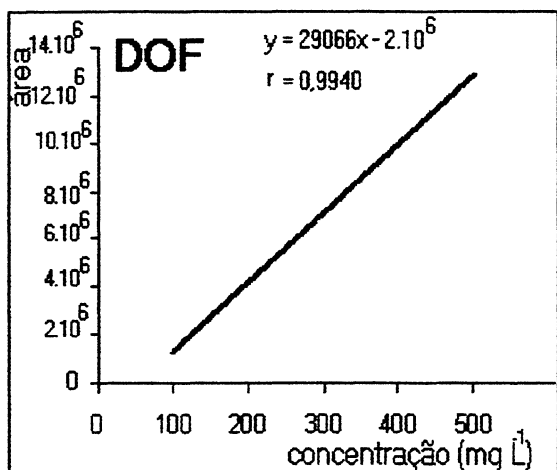


foto de Carin von Mühlen

## ANEXO II: CURVAS DE CALIBRAÇÃO OBTIDAS PARA OS PADRÕES ESTUDADOS



**ANEXO III:**

**CÓPIA DOS ARTIGOS PUBLICADOS NO PERÍODO E/OU  
ENVIADOS PARA PUBLICAÇÃO**

## XEROGEL P-ANISIDINAPROPILSÍLICA. ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E DA RESISTÊNCIA À LIXIVIAÇÃO COM SOLVENTES

Leonardo Franken, Lisiane S. dos Santos, Elina B. Caramão, Tania M. H. Costa e Edilson V. Benvenuti\*  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre - RS

Recebido em 21/6/01; aceito em 30/10/01

**p-ANISIDINEPROPILSILICA XEROGEL. THERMAL STABILITY AND RESISTANCE TO LEACHING BY SOLVENTS.** The xerogel p-anisidinepropylsilica was obtained. This solid presents some residual paraffin and also a small fraction of high organofunctionalized material that was leached in polar solvent. The xerogel purification could be achieved by exhaustively washing with hexane and dichloromethane solvents, or submitting the xerogel to thermal treatment up to 300 °C, in vacuum. The resulting purified xerogel material present an appreciable thermal stability and resistance to leaching by solvents.

**Keywords:** p-anisidine; infrared; stationary phase; sol-gel; thermal stability.

### INTRODUÇÃO

A utilização de sílicas funcionalizadas com grupos orgânicos imobilizados na sua superfície tem recebido grande destaque no meio científico na última década, principalmente como materiais adsorventes em processos de extração em fase sólida (SPE) e também como fase estacionária em cromatografia líquida (HPLC)<sup>1-3</sup>. O grande interesse nesses materiais deve-se as suas propriedades finais. Esses materiais apresentam as características físicas do suporte sílica usado, enquanto suas propriedades químicas são devidas a fase orgânica presente na superfície. Dessa forma as propriedades químicas dos materiais podem ser facilmente monitoradas a partir da escolha do grupo orgânico a ser imobilizado.

Um método bastante utilizado na imobilização de grupos orgânicos sobre sílica é o enxerto<sup>4-6</sup>. Nesse método é comum usar-se um organosilano de fórmula R-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, sendo R um grupo orgânico alifático, aromático ou ainda cadeia orgânica contendo outros grupos funcionais.

Outra possibilidade de se obter sílica organofuncionalizada é usar o método sol-gel<sup>7-11</sup>. Nesse método de síntese tem-se a formação de uma suspensão coloidal (sol) que através do processo de policondensação forma uma matriz sólida (gel). Após secagem total, sob condições brandas, esse gel é chamado de xerogel<sup>12-14</sup>. Organosilanos também são usados como precursores em reação de policondensação, juntamente com tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMSO).

O processo sol-gel tem vantagens sobre o método de enxerto, como por exemplo sua versatilidade na obtenção de materiais com propriedades físico-químicas distintas tais como área superficial, tamanho e forma de partículas, tamanho de poros, grau de incorporação orgânica, além do baixo custo e da simplicidade nos procedimentos experimentais<sup>15</sup>.

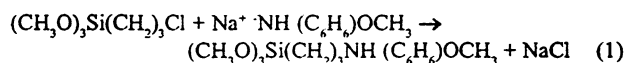
Recentemente demonstramos que é possível obter-se um xerogel de sílica contendo p-anisidina com diferentes graus de funcionalização orgânica<sup>16</sup>. Dando continuidade a esse estudo, é apresentado nesse trabalho a verificação da estabilidade térmica e a resistência à lixiviação com solventes desse xerogel. Assim é possível avaliar o seu potencial para futura utilização como material adsorvente em

processos de extração em fase sólida ou como fase estacionária para colunas cromatográficas.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Síntese da p-anisidinapropilsílica<sup>16</sup>

A p-anisidina foi inicialmente ativada por 30 minutos, com hidreto de sódio (60% disperso em parafina) usando-se a mistura de solventes apróticos, hexano (6.5 mL) e THF (6.5 mL). Posteriormente foi adicionado (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl (CPTMS). As quantidades de p-anisidina, NaH e CPTMS foram estequiométricas na concentração 0,35 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada por 3 horas sob argônio na temperatura de refluxo. O produto da reação p-anisidinapropiltrimetoxisilano (AnPTMS) foi então usado como precursor orgânico do xerogel (10 mL). A etapa de síntese do AnPTMS pode ser resumidamente descrita pela Eq 1.



A essa solução foi adicionado sob agitação, 5 mL de etanol, 5 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), 0,1 mL de HF (48%) e água na razão estequiométrica com silício r = 4/1 (1,6 mL). A condensação ocorre em pH = 8, através da catálise nucleofílica<sup>13,17</sup>. A mistura resultante foi guardada por 5 dias para gelificação, evaporação do solvente. O xerogel obtido foi triturado e secado em estufa a 100 °C. Como resultado obteve-se um sólido violeta finamente dividido. A reação de condensação do xerogel pode ser descrita pela Eq. 2.

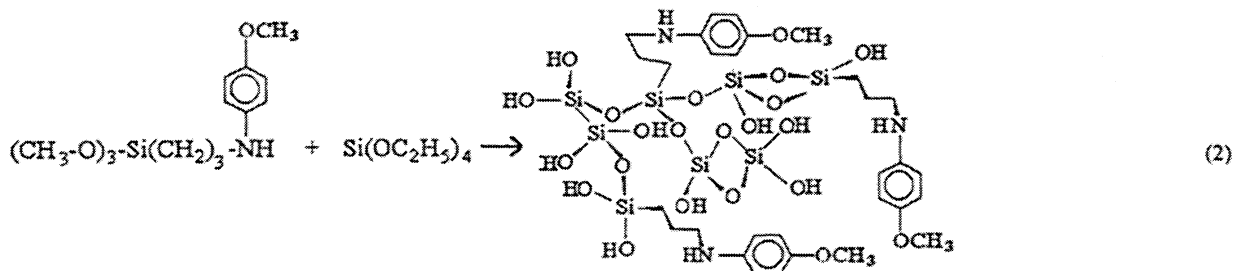
#### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O xerogel foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com 20kV e 60000x de ampliação. A imagem foi processada usando-se o programa Quantikov<sup>18</sup>.

#### Área Superficial

A área superficial do xerogel foi obtida pelo o método BET em um aparato volumétrico usando-se nitrogênio como molécula sonda.

\*e-mail: edilson@iq.ufrgs.br



### Estabilidade Térmica

O estudo da estabilidade térmica da fase orgânica imobilizada, foi feito com o auxílio da espectroscopia no infravermelho, usando-se uma cela de quartzo conectada a uma linha de vácuo. Esta cela tem um forno elétrico que permite submeter a amostra sólida a tratamento térmico, sob vácuo e possibilita a obtenção dos espectros no infravermelho sem expor a amostra a atmosfera externa<sup>19</sup>. O pó resultante da trituração do xerogel foi pressionado sob 1 ton cm<sup>-2</sup>. Os discos obtidos, de 100 mg com 5 cm<sup>2</sup> de área, foram aquecidos nas temperaturas de 100 a 450 °C, sob vácuo (10<sup>-3</sup> Torr), durante 1 h para cada temperatura de análise. Os discos do material foram então analisados na região do infravermelho. O equipamento usado foi um FTIR Shimadzu, modelo 8300. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, com 100 varreduras. Para efeito de comparação também foi realizada uma análise termogravimétrica, usando-se um termo analisador Perkin Elmer. Essa análise foi feita em atmosfera de argônio com velocidade de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### Resistência à Lixiviação com Solventes

A metodologia utilizada no estudo da resistência à lixiviação com solventes foi de submeter 30 mg de material em 5 mL de solvente, durante 12 minutos, sob ultra-som. Os solventes usados foram hexano e diclorometano, sendo ambos bidestilados. Após submeter ao ultrassom, o material foi centrifugado por 3 minutos, do qual foi extraído o sobrenadante, que foi concentrado, usando-se evaporação de arraste, com N<sub>2</sub>. A solução resultante foi analisada em um cromatógrafo gasoso, com detector seletivo de massas, modelo Shimadzu QP5050A. Usou-se uma coluna SPB-1 com 30 m x 25 mm x 0,25 µm de dimensões.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi obtido um gel de p-anisidinopropilsilica com área superficial de 93 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> sendo que sua imagem obtida por MEV (Figura 1) mostrou a presença de aglomerados de partículas aproximadamente esféricas, com diâmetro médio de 184 ± 42 nm.

Os espectros no infravermelho, obtidos na temperatura ambiente, após o xerogel ter sido submetido a tratamento térmico, em várias temperaturas, são mostrados na Figura 2. A área sob a banda em 1511 cm<sup>-1</sup>, devida aos modos de deformação do anel aromático da p-anisidina, foi usada para estimar a estabilidade térmica desse grupo orgânico, nas diferentes temperaturas de tratamento (Tabela 1). Considerando-se possíveis heterogeneidades na espessura dos discos e também alterações na posição da amostra no feixe de infravermelho, as áreas das bandas da Tabela 1 foram calculadas usando-se a banda overtone da sílica, em 1870 cm<sup>-1</sup>, como banda de referência.

É possível observar na Tabela 1 e Figura 2 que a área sob a banda devida a p-anisidina é praticamente constante até a temperatura de 300 °C, sob vácuo. Entre a temperatura de 100 e 300 °C tem-se uma redução na área de apenas 12%. Essa excepcional estabilidade

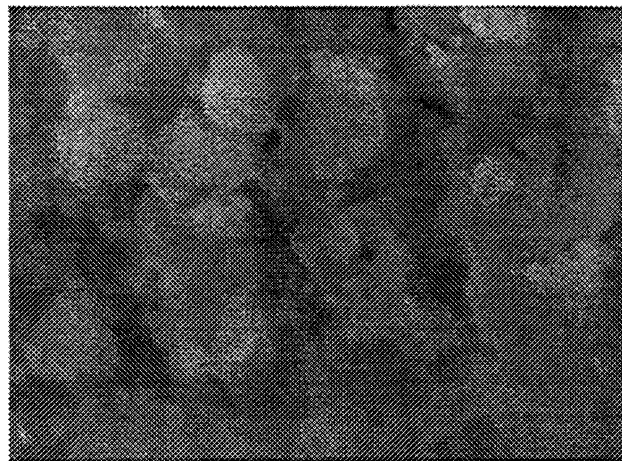


Figura 1. Imagem obtida por MEV ampliada 60000 vezes

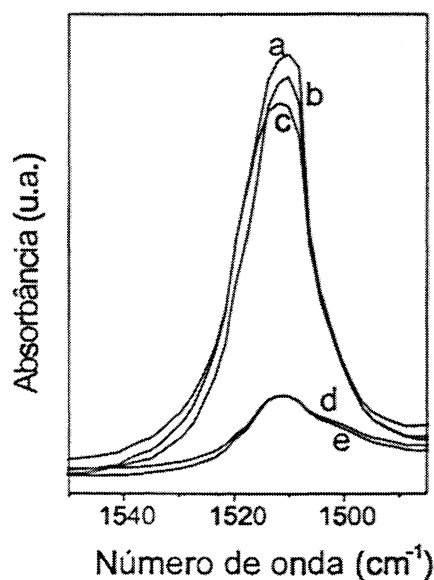


Figura 2. Espectros de absorção no infravermelho do xerogel p-anisidinopropilsilica, obtidos na temperatura ambiente, após o material ter sido submetido a tratamento térmico, sob vácuo. a) 100 °C; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C.

térmica, em alto vácuo, é uma evidência de que esses grupos orgânicos estão fortemente ligados a sílica, na forma covalente. Para temperaturas superiores a 300 °C ocorreu uma drástica diminuição na área sob a banda da p-anisidina. O tratamento térmico a 400 °C deve

Tabela 1. Área sob a banda no infravermelho em 1511 cm<sup>-1</sup>

Temperatura (°C)	Área sob a banda <sup>a</sup>
100	6,2
200	6,0
300	5,5
400	1,1
450	1,1
100 <sup>b</sup>	5,6

$$^a = \frac{(\text{área sob a banda } 1511 \text{ cm}^{-1})}{(\text{área sob a banda } 1870 \text{ cm}^{-1})}$$

<sup>b</sup> = amostra exaustivamente lavada com diclorometano

ser suficientemente forte para produzir a dessorção dos grupos orgânicos da superfície. Entretanto mesmo após tratamento térmico a 450 °C ainda é possível observar no espectro a banda devida a p-anisidina. A presença de matéria orgânica mesmo após tratamento térmico a 450 °C, sob vácuo, pode somente ser interpretada como sendo devida a uma fração de grupos orgânicos aprisionados em poros fechados. A fração de matéria orgânica oclusa foi estimada, a partir dos valores das áreas sob as bandas, como sendo de ca. 20 %.

A Figura 3 mostra o resultado da análise termogravimétrica onde até 150 °C é observada a perda de massa típica, causada por evaporação de água e solventes adsorvidos na superfície do material. Entre 150 e 400 °C é observado uma região de massa aproximadamente constante. A pequena perda de massa, nessa região, é atribuída a reação de desidroxilação da superfície *ie.* conversão de grupos silanóis em siloxanos com liberação de água que é comum em xerogéis de sílica<sup>20</sup>. A partir de 400 °C ocorre uma perda considerável de massa que foi atribuída à eliminação dos grupos orgânicos que estavam incorporados ao sistema, juntamente com as reações de desidroxilação que continuam nessa faixa de temperatura.

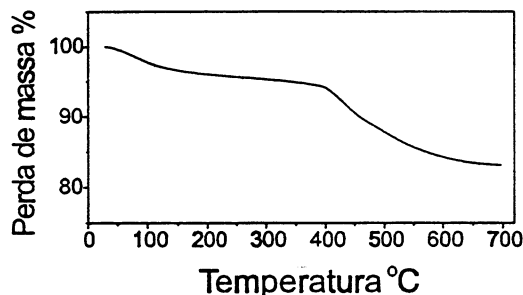


Figura 3. Gráfico de perda de massa em função da temperatura de aquecimento, obtido a partir da análise termogravimétrica do xerogel

As duas técnicas, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica mostraram concordância quanto a estabilidade térmica da fase orgânica. Entretanto, usando a espectroscopia no infravermelho a dessorção dos grupos orgânicos foi observada a partir de 300 °C, enquanto que na análise termogravimétrica esse fenômeno somente foi detectado a partir de 400 °C. Este fato é interpretado considerando-se as peculiaridades de cada técnica. Na análise termogravimétrica a amostra foi submetida a uma velocidade constante de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, enquanto que no infravermelho a amostra permanece durante 1 hora em cada temperatura de análise. Além disso, na análise no infravermelho a amostra é aquecida sob vácuo enquanto que na termogravimetria é usado pressão atmosférica.

Pode-se ressaltar que apenas na análise no infravermelho foi possível distinguir o comportamento térmico da fase orgânica, da

desidroxilação da superfície da sílica, além de ter sido possível estimar a fração de grupos orgânicos aprisionados em poros fechados.

Para o estudo da resistência à lixiviação com solventes, o xerogel p-anisidinapropilsilica foi lavado inicialmente com hexano. O solvente de lavagem foi posteriormente submetido a análise cromatográfica. Os cromatogramas obtidos após sucessivas lavagens são mostrados na Figura 4. É possível observar nos cromatogramas um pico largo que foi identificado pelo espectrômetro de massas como sendo devida a hidrocarbonetos saturados lineares de grande cadeia (C<sub>20</sub> a C<sub>35</sub>). Certamente trata-se de resíduos da parafina presente no hidreto de sódio utilizado na reação de síntese do precursor AnPTMS. Entretanto o cromatograma do solvente, obtido após a terceira lavagem, é muito similar ao do hexano puro, indicando que a parafina foi extraída quase que completamente da superfície do xerogel após três sucessivas lavagens.

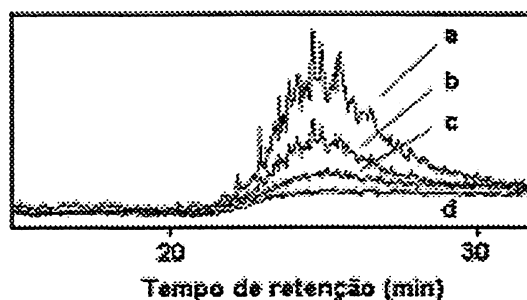


Figura 4. Cromatogramas do hexano de lavagem do xerogel p-anisidinapropilsilica. a) primeira lavagem; b) segunda lavagem; c) terceira lavagem; d) hexano puro

Nas lavagens posteriores do xerogel com o solvente diclorometano, a análise cromatográfica não revelou picos, nem mesmo de hidrocarbonetos. Entretanto a cor do diclorometano da lavagem ficou violeta, muito semelhante a cor do xerogel. Esse resultado sugeriu que o diclorometano estaria lixiviando a fase orgânica. A fase lixiviada não foi detectada por cromatografia e nem mesmo no espectro de massas. Nesse caso o material lixiviado apresentaria um peso molecular maior que 500 u.m.a., com baixa volatilidade, sendo conseqüentemente retido no injetor (na pré coluna - liner), o que foi comprovado visualmente.

Para identificar a fase lixiviada, o diclorometano de lavagem foi evaporado e o resíduo violeta que sobrou foi depositado sobre um cristal de NaCl e analisado na região do infravermelho. O espectro no infravermelho do resíduo lixiviado é apresentado juntamente com o espectro do xerogel, na Figura 5. Pode se observar no espectro a da Figura 5, bandas de estiramento Si-O-Si, em 1100 cm<sup>-1</sup><sup>20,21</sup> como também a banda devida a deformação do anel aromático da p-anisidina, em 1511 cm<sup>-1</sup>. O espectro do resíduo não corresponde portanto apenas a fase orgânica lixiviada, mas sim a uma fração de xerogel com alto grau de funcionalização orgânica. Possivelmente partículas muito pequenas que são arrastadas pelo solvente polar. O alto grau de funcionalização orgânica no resíduo é evidente quando comparamos os espectros a e b da Figura 5, onde a relação de área das bandas 1511/1100 cm<sup>-1</sup> ou 1511/1870 cm<sup>-1</sup> que correspondem a relação p-anisidina/silica é claramente maior no resíduo do que no xerogel. No espectro do xerogel (Espectro b) a banda em 1100 é tão intensa, que ocorreu absorção total nessa região, enquanto que no espectro do resíduo é possível observar claramente os modos de estiramento característicos de Si-O-Si<sup>20,21</sup>.

Sucessivas lavagens do xerogel com diclorometano resultaram em descoloração do solvente de lavagem, indicando portanto que



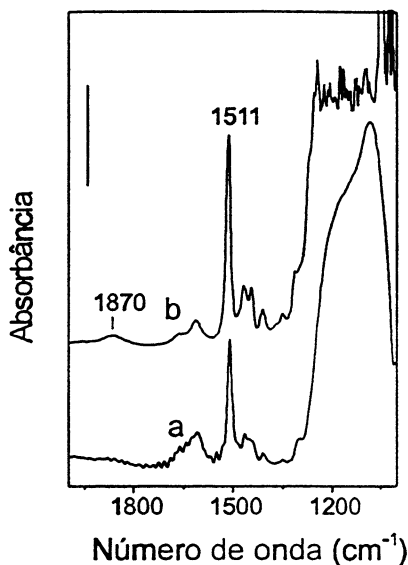


Figura 5. Espectros de absorção no infravermelho obtidos a temperatura ambiente. a) resíduo de lavagem com diclorometano; b) xerogel p-anisidinapropilsilica. O valor da barra é 0,1 e 1,3 para os espectros a e b, respectivamente

após várias lavagens não há mais liberação de resíduo. Esse xerogel exaustivamente lavado com diclorometano foi então submetido a análise no infravermelho sob aquecimento a 100 °C, do qual foi calculado a área da banda em 1511  $\text{cm}^{-1}$ , que é devida a p-anisidina. O valor obtido está apresentado na Tabela 1 e foi semelhante aquele encontrado para o material submetido ao tratamento térmico a 300 °C, ca. 10%.

A semelhança nas áreas sob as bandas da p-anisidina nas amostras obtidas após aquecimento em alto vácuo e após lavagem exaustiva com diclorometano são um indicativo de que em ambos tratamentos há saída do mesmo resíduo, que foi caracterizado como uma sílica altamente funcionalizada, possivelmente partículas pequenas que não estão fortemente entrelaçadas à estrutura do xerogel<sup>22</sup>. O fato de que apenas o diclorometano consegue extrair esse resíduo pode ser interpretado considerando-se o maior momento dipolar desse solvente quando comparado ao hexano, até por que a p-anisidina também apresenta polaridade.

É importante ressaltar também que o xerogel previamente aquecido em vácuo a 300 °C não revelou presença de parafina frente a lavagem com hexano ou cor violeta após lavagem com diclorometano. Esse resultado é um indicativo de que a fração de xerogel altamente funcionalizada que é arrastada pelo diclorometano e a parafina resíduo podem também ser extraídas do xerogel através do tratamento

térmico, em vácuo. Portanto o sólido resultante, lavado ou aquecido, apresentou apreciável estabilidade térmica e resistência à lixiviação com os solventes hexano e diclorometano.

## CONCLUSÕES

O xerogel p-anisidinapropilsilica de dimensões nanométricas foi obtido. Esse xerogel apresenta, após sintetizado, resíduos de parafina que foi usada no processo da síntese com também apresenta uma pequena fração de sólido altamente funcionalizado que é arrastado pelo diclorometano. Sucessivas lavagens com hexano e diclorometano, são suficientes para produzir a limpeza do xerogel. Alternativamente o xerogel pode ser purificado através do tratamento térmico na temperatura de 300 °C, sob vácuo. Assim podemos inferir que o xerogel purificado apresenta boa estabilidade térmica e resistência à lixiviação com os solventes hexano e diclorometano, que são características importantes para materiais potencialmente aplicáveis, como fases estacionárias, em processos de separação.

## REFERÊNCIAS

1. Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 236.
2. Shintani, H. J.; *Liquid Chromat.* **1992**, *15*, 8.
3. Kiseleva, M. G.; Nesterenko, P. N.; *J. Chromatography A* **2000**, *898*, 23.
4. Arakaki, N. H.; Airolti, C.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 246.
5. Silberzan, P.; Léger, L.; Ausserré, D.; Benattar, J. J.; *Langmuir* **1991**, *7*, 1647.
6. Gambero, A.; Kubota, L. T.; Gushikem, Y.; Airolti, C.; Granjeiro, J. M.; Taga, E. M.; Alcantara, E. F. C.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *185*, 313.
7. Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
8. Loy, D. A.; Shea, K. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
9. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171.
10. Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J.; Biazotto, J. C.; Zucchi, M. R.; Leite, C. A. P.; Nascimento, O. R.; Serra, O. A.; Iamamoto, Y.; *J. Non-Cryst. Solids* **2000**, *273*, 150.
11. Pavan, F. A.; Leal, S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* no prelo.
12. Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glazer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I.; Gun, J.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 22A.
13. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 5.
14. C. Brinker, J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science*, Academic Press; London, 1990.
15. Collinson, M. M.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1999**, *29*, 289.
16. Pavan, F. A.; Franken, L.; Moreira, C. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *241*, 413.
17. Bernards, T. N. M.; Van Bommel, M. J.; Jansen, J. A. J.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 749.
18. Pinto, L. C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1996.
19. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159.
20. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195.
21. Wood, D. L.; Rabinovich, E. M.; *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 263.
22. Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.

Lisiane Santos dos Santos<sup>a)</sup>,  
Maria Goreti Rodrigues Vale<sup>a)</sup>,  
Mara Bertrand Campos de  
Araujo<sup>a)</sup>,  
Elina Bastos Caramão<sup>a)</sup>,  
Eniz Conceição Oliveira<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Instituto de Química,  
Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Av. Bento  
Gonçalves 9500, Porto Alegre,  
Rio Grande do Sul, Brazil

<sup>b)</sup> UNIVATES, UNIVATES-  
Centro Universitário, Lajeado/  
Rio Grande do Sul, Brazil

## Application of SPME in pre-concentration of chlorinated phenolic compounds from cellulose bleaching effluents

This paper describes the application of SPME to the analysis of chlorinated organic compounds (CPCs) from a pulp mill effluent. A PDMS fiber was used for SPME and the methodology was developed with 18 CPC standards which had previously been derivatized with acetic anhydride. The compounds were analyzed by GC/MS in the SIM mode, with a detection limit in the range of 0.1 to 2 ppb. Nine CPCs were identified in the effluent, with concentrations varying from 0.9 to 4.8 ppb. The major constituent found in the sample was 2,4,6-trichlorophenol.

**Key Words:** Effluent; Solid phase microextraction (SPME); Organochlorine compounds; Headspace; GC/MS

Ms received: July 13, 2000; accepted: December 13, 2000

### 1 Introduction

It has been pointed out [1] that the molecular chlorine used in cellulose pulp bleaching is the main source of effluents having a high concentration of chlorinated phenolic compounds (CPCs). In spite of the well known environmental impact of molecular chlorine, it is still used as an efficient and economically viable bleaching agent, mainly in third world countries.

The CPCs can be precursors of dioxins [2] and, in turn, these can bioaccumulate in the food chain due to their solubility in fat tissues, increasing their toxic potential. Their toxicity depends markedly on the degree of chlorine substitution and on the position of the chlorine atom in the aromatic ring.

The analysis of CPCs usually requires many experimental steps which can produce multiple sources of contamination and error in the final result.

Solid-phase microextraction (SPME) has introduced additional important advantages to the efficiency of trace analysis of organic pollutants in water samples: it effects rapid extraction and allows direct introduction into the analytical equipment; it does not disturb the living system equilibrium and provides better analytical performance in less time; it is easily automated and solvent-free [3–10].

Sampling and extraction are performed in a single step due to the diffusion of the analyte from the sample to the

**Correspondence:** Dr. Elina Bastos Caramão, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

**E-mail:** elina@vortex.ufrgs.br

**Fax:**

SPME film, thus promoting the concentration of the substances of interest.

The purpose of this work is to study improved conditions for the analysis of chlorinated phenolic compounds (CPCs) in aqueous effluent from cellulose bleaching. This study used SPME with PDMS fiber in the headspace mode and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

### 2 Experimental

#### 2.1 Reagents and materials

Several standards (CPCs) were supplied by Aldrich and Helix Biotec. Inorganic reagents and pesticide grade solvents used in this work, were purchased from Merck. Acetic anhydride p.a. (Merck) was distilled three times and the 138–140°C fraction was collected and kept in the dark at –4°C in order to minimize decomposition. Water was distilled three times before use.

Individual stock solutions of each of the 18 standards CPCs (according to **Table 1**) at a concentration of 1 000 mg L<sup>-1</sup>, were prepared using acetone, pesticide residue grade, as solvent. Aqueous spike solutions in the concentrations of 5.0 µg · L<sup>-1</sup>, 10.0 µg · L<sup>-1</sup>, 20.0 µg · L<sup>-1</sup>, 40.0 µg · L<sup>-1</sup>, 50.0 µg · L<sup>-1</sup>, and 80.0 µg · L<sup>-1</sup> were prepared from the initial stock solution. These solutions were used to carry out the experiments. Magnetic stirring bars (0.8 cm), coated with Teflon were used for stirring the samples; the bars were cleaned with water and acetone.

The analyzed samples were effluents from a pulp mill that processes *Pinus Taeda* (softwood) and used chlorine di-

**Table 1.** Identification, detection limit, correlation coefficients and quantification of CPCs by SPME.

Peak	RT (min)	Identification (acronym)	DL ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Correlation coefficient	Concentration in the effluent ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
1	17.36	2-chlorophenol (2P)	1.00	0.9954	nd
2	18.62	3-chlorophenol (3P)	1.00	0.9948	nd
3	18.94	4-chlorophenol (4P)	1.00	0.9923	nd
4	23.28	2,6-dichlorophenol (26P)	0.50	0.9844	$0.92 \pm 0.05$
5	24.27	2,4-dichlorophenol (24P)	0.50	0.9897	$0.95 \pm 0.03$
6	24.89	3,5-dichlorophenol (35P)	0.50	0.9896	nd
7	25.70	2,3-dichlorophenol (23P)	1.00	0.9923	nd
8	26.87	3,4-dichlorophenol (34P)	0.50	0.9889	nd
9	28.58	2,4,6-trichlorophenol (246P)	0.10	0.9932	$4.20 \pm 0.12$
10	30.49	2,3,6-trichlorophenol (236P)	0.50	0.9885	nd
11	30.89	2,3,5-trichlorophenol (235P)	0.50	0.9874	$0.68 \pm 0.01$
12	31.12	2,4,5-trichlorophenol (245P)	0.50	0.9885	$1.24 \pm 0.08$
13	33.10	4,6-dichloroguaiacol(46G)	1.00	0.9743	nd
14	35.26	4,5-dichloroguaiacol (45G)	2.00	0.9862	$3.20 \pm 0.10$
15	41.06	6-chlorovanilline (6V)	0.50	0.9836	$1.28 \pm 0.07$
16	43.31	4,5,6-trichloroguaiacol (456G)	0.50	0.9914	nd
17	44.35	4,5-dichlorocatechol (45C)	0.10	0.9709	nd
18	45.00	3,4,5-trichlorosyringol(345S)	2.00	0.9926	nd

oxide in the bleaching step. Samples were collected at the entrance of effluent treatment plant.

## 2.2 Instrumentation

The chromatographic analysis was performed in a gas chromatograph with mass spectrometric detector (Shimadzu, GC-MS-QP5050A) in the electronic impact ionization mode at 70 eV. Single ion monitoring (SIM) was used to improve efficiency. The GC column was a SPB-1 (poly-methylsiloxane) fused-silica open-tubular column, 30 m length  $\times$  0.25 mm i.d.  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  film thickness, from Supelco. The temperature program was started at 75°C for 5 min, ramped at 3 K  $\cdot$  min<sup>-1</sup> to 280°C, and held at this temperature for 20 min. The split/splitless injector, used in the splitless mode, was kept at 280°C and the detector was at 280°C. Helium was used as carrier gas at a flow rate of 1.0 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>. A special liner for SPME from Supelco was also used in the experiments.

## 2.3 Acetylation of the chlorinated phenolic compounds

Acetic anhydride served as derivatizing agent for the CPCs in the aqueous solutions, buffered by an aqueous solution of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [13–14]. An excess of buffer and controlled conditions are essential for successful acetylation. This procedure has been widely used for derivatizing phenolic compounds in aqueous samples [15–19]. Derivatization was performed by adding 0.6 mL of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (75%)

and 0.4 mL of acetic anhydride to 2.0 mL of the sample. The system was subjected to magnetic stirring for 25 min.

## 2.4 Procedures for headspace SPME on aqueous samples

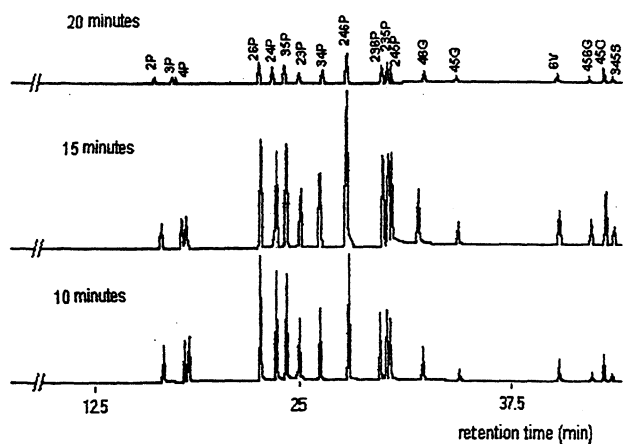
The fiber was conditioned at 280°C for 50 min prior to use and a blank desorption was performed with the fiber exposed in the injection port.

Samples and spike solutions which had been previously derivatized were placed in 20 mL vials fitted with screw caps containing Teflon-lined septa. Due to the complexity of the sample (industrial pulp mill bleaching effluent), SPME was used in the headspace mode. A 7  $\mu\text{m}$  PDMS fiber from Supelco was used.

After a sorption time of 10 min in the headspace above the magnetically stirring sample, the fiber was retracted into the protective sheath and removed from the vial. It was transferred without delay to the injection port of the gas chromatograph. Thermal desorption was performed at 280°C for 50 min, i.e. during the entire chromatographic analysis. This time was chosen to guarantee the complete cleaning of the fiber, allowing its immediate re-use after the analysis.

## 3 Results and discussion

Preliminary studies were conducted to establish the optimum conditions for extraction, desorption, and GC analysis of CPCs using SPME.



**Figure 1.** Comparison of the GC/MSD chromatograms (SIM mode) of the standard mixture of CPCs ( $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), using different adsorption time in the SPME step.

In order to optimize the SPME procedure for the analysis of CPCs, different adsorption times (10, 15, and 20 min) were tested and the best result, in terms of reproducibility and sensitivity, was obtained after 15 min. These results are shown in **Figure 1**. The identification of the marked peaks is given in **Table 1**.

External standard methodology was used to quantify the CPCs in the sample. The calibration curves for this meth-

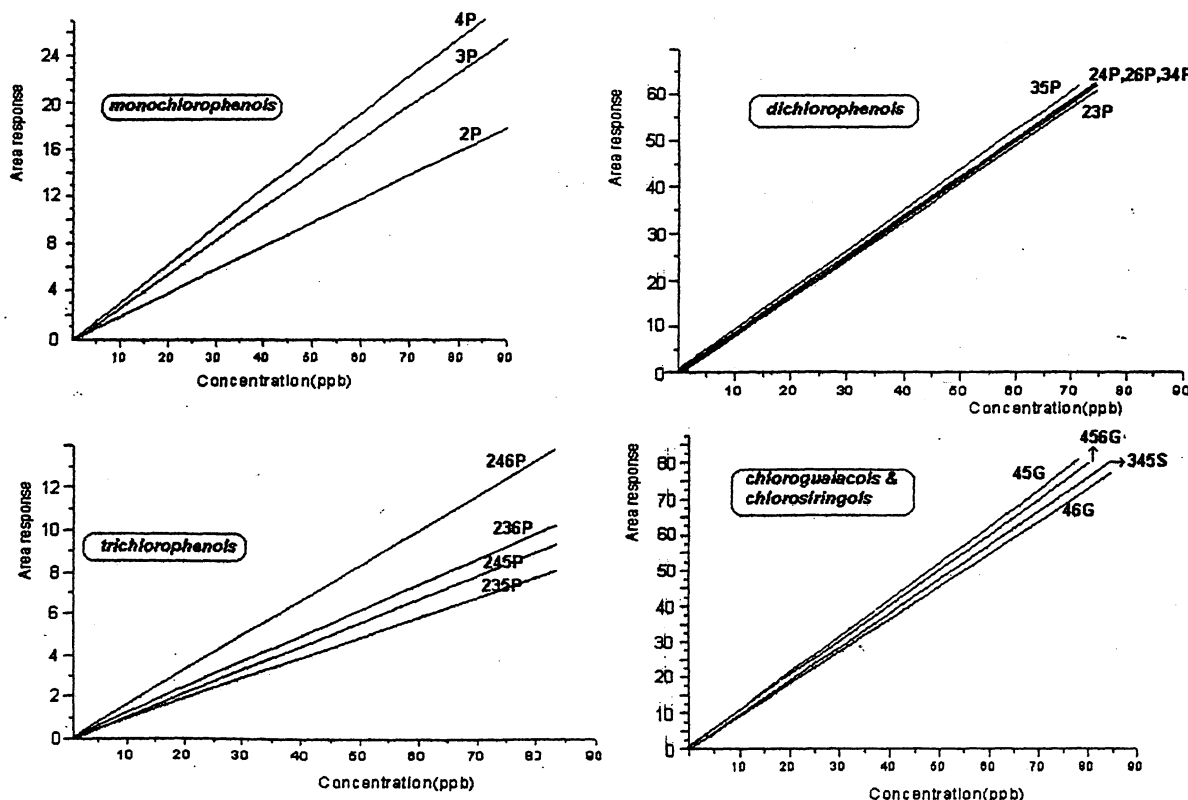
od are shown in **Figure 2** and **Table 1** shows the correlation coefficients for these curves. As can be seen, the methodology has good linearity, with correlation coefficients close to unity for all the substances analyzed.

**Figure 3** shows the chromatogram (SIM mode) which was obtained for the effluent (A) and the standard solution (B) in the concentration of  $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

The chromatogram in this **Figure** clearly demonstrates the good peak resolution obtained and that the technique of SPME using the PDMS fiber, in the headspace mode, is shown appropriate for the extraction and identification of CPCs.

**Table 1** shows the identification, detection limit, and the retention time of the 18 CPCs in the standard, and the identification and quantification of the CPCs in the analyzed effluent. As can be seen in this **Figure**, it is possible to identify and quantify seven CPCs in the effluent, with 246P and 45G being the major compounds present in this sample. The concentration of the identified CPCs varied from  $0.68 \pm 0.01$  (for 235P) to  $4.20 \pm 0.12$  (for 246P).

The detection limit varies from  $0.50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $2.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , and these values are calculated by using solutions at different concentrations and the relation between the signal and the noise.



**Figure 2.** Calibration curves of CPCs in the range of 5 to  $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

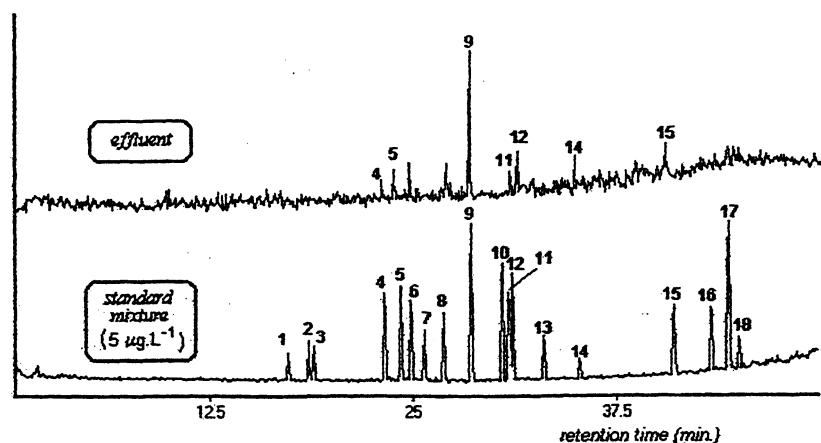


Figure 3. GC/MSD Chromatograms (SIM mode) for the effluent and the standard mixture at  $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

The analyzed pulp mill effluent shows a regular quality with relatively low concentration of CPCs. Another effluent, of the same cellulose mill, was analyzed in a previous work [19], having presented much higher values for CPCs. In that work the used methodology was SPE with C-18 cartridges and gas chromatography with an electron capture detector. Between this work and the previous publication [19], some modifications were undertaken in the factory in question, leading to significant improvements in the quality of the produced effluent.

#### 4 Conclusion

SPME offers very good extraction and minimum analysis time. Working without extraction solvents is particularly advantageous because interference that can mask the chromatographic peaks is thus eliminated, thus demonstrating the applicability of the method for environmental work.

SPME was initially applied to the analysis of relatively volatile and semi-volatile environmental pollutants in simple matrices; prior derivatization of polar analytes in the sample matrix is seen to improve the performance of the method. The pulp mill effluent analyzed has a relatively low concentration of CPCs.

#### Acknowledgment

The authors thank to CAPES, FAPERGS, and CNPq for the financial support.

#### References

- [1] I.H. Rogers, *Pulp Paper Mag. Can.* **1973**, *74* (9), 111.
- [2] C. Baird, *Environmental Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 1995.
- [3] C.L. Potter, K. Pratt, S. Motlagh, J. Pawliszyn, *J. High Resol. Chromatogr.* **1992**, *15*, 741.
- [4] L. Sarna, G. Webster, M. Friensen, R. Sri Ranjan, *J. Chromatogr.* **1994**, *667*, 201.
- [5] K.J. James, M.A. Stack, *J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 833.
- [6] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction – Theory and Practice*, Wiley-VHC, New York **1997**, 1st Ed.
- [7] Z. Zhang, M.J. Yang, J. Pawliszyn, *J. Anal. Chem.* **1994**, *66*, 844 A.
- [8] R. Eisert, J. Pawliszyn, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1997**, *27*(2) 103.
- [9] Z. Zhang, J. Pawliszyn, *J. Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1843.
- [10] J. Dugay, C. Miede, M.C. Hennion, *J. Chromatogr.* **1998**, *795*, 27.
- [11] B. Boland, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1521.
- [12] L. Pan, J. Pawliszyn, *J. Anal. Chem.* **1997**, *69*, 196.
- [13] J.E. Willett, *Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, London **1993**, Chapter 5.
- [14] R.T. Coutts, E.E. Hargesheimer, F.M. Pasutto, *J. Chromatogr.* **1979**, *179*, 291.
- [15] H.B. Lee, L.-D. Weng, A.S.Y. Chan, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1984**, *67*, 789.
- [16] E.B. Caramão, J.L.F. Furtado, M.C.R. Peralba, C.A. Zini, T.M. Pissolatto, *J. Microcol. Sep.* **1995**, *7*(6), 611.
- [17] T.M. Pissolatto, E.B. Caramão, A.F. Martins, *J. Microcolumn Separations* **1996**, *8*(1), 5.
- [18] T.M. Pissolatto, P. Schossler, A.M. Geller, E.B. Caramão, A.F. Martins, *J. High Resol. Chromatogr.* **1996**, *19*, 577.
- [19] E.C. Oliveira, *Master Dissertation*, UFRGS, Porto Alegre, Brazil, 1999.