



Determinação de Cresóis em Lodo de Esgoto Para Aplicação Agrícola⁽¹⁾.

Alisson Farley Soares Durães⁽²⁾; Crystyan Cardoso Rodrigues⁽³⁾; Flaviano Oliveira Silvério⁽⁴⁾; Gevany Paulino de Pinho⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fapemig e apoio da UFMG e Copasa de Juramento-MG.

⁽²⁾ Estudante do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG na cidade de Montes Claros - Minas Gerais, Bolsista, alissonfarley91@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Estudante do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG na cidade de Montes Claros - Minas Gerais, ⁽⁴⁾ Professor do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, flavianosilverio@yahoo.com.br; ⁽⁵⁾ Professora do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, gevanyp@ica.ufmg.br.

RESUMO: O lodo de esgoto é um subproduto do tratamento das águas residuais e possui diversas formas de disposição final como incineração, aterro sanitário, uso agrícola e florestal. Este resíduo apresenta composição variada com considerável teor de matéria orgânica, características potenciais para o uso como condicionador e fertilizante do solo. Entretanto, a presença de contaminantes químicos como os cresóis limitam esse uso. A técnica de extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) seguido por extração em fase sólida (EFS) vem se mostrando promissora para análise de diferentes contaminantes no lodo de esgoto. Desse modo, o objetivo do trabalho foi otimizar de forma univariada a metodologia ESL-PBT / EFS de cresóis (*o*-cresol, *m*-cresol e *p*-cresol) em extratos de lodo. Foram pesadas 4 g de amostra, e adicionado água e solvente. O sistema foi submetido à homogeneização em vórtex e congelamento. A estes foram adicionados solução padrão e derivatizados em *vial* de injeção com piridina e BSTFA, em seguida foi submetido à análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Os resultados mostraram que o solvente apropriado é a composição acetonitrila/ acetato, não necessitando de alteração do pH e uso de adsorvente. O método proposto desde a extração até análise é simples, rápido e menos oneroso, sendo viável para o monitoramento de cresóis em lodo de esgoto.

Termos de indexação: solo, ESL-PBT e contaminante.

INTRODUÇÃO

Visando reduzir impactos ao meio ambiente as cidades brasileiras vêm implantando as estações de tratamento de esgoto (ETEs). Esse processo gera um resíduo de natureza orgânica denominado lodo de esgoto ou biossólido. A disposição final do lodo de esgoto tem sido feito em aterros sanitários, incineração e aplicação em solo, sendo esta à medida mais difundida atualmente (Andreoli & Pinto, 2001). O uso desse resíduo no solo promove

agregação de matéria orgânica, aumento da quantidade de nutrientes, favorecendo as qualidades físico-químicas e biológicas do solo (Boeira & Maximilino, 2009; Saito, 2007). Além disso, o uso do lodo de esgoto contribui na recuperação de áreas degradadas, em locais que o solo é muito explorado (Gomes, 2001). Entretanto a quantidade aplicada desse material ao solo deve ser controladas, para minimizar acúmulo de substâncias tóxicas como metais de alto peso molecular e outros contaminantes, à plantas, animais e cursos d'água (Saito, 2007).

Dentre os contaminantes encontrados estão os cresóis (*o*-cresol, *m*-cresol e *p*-cresol) que são compostos fenólicos de alto risco para os seres vivos e recursos hídricos. Esses são introduzidos no ambiente por diversas fontes como desinfetantes, conservantes e lubrificantes. No Brasil, a regulamentação desse contaminante se encontra na resolução 375/2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que dispõe de concentrações permitidas de substâncias orgânicas em solos agrícolas, sendo estabelecido o limite máximo de 0,16 mg kg⁻¹ de cresóis no solo. Desta forma, se torna essencial o monitoramento prévio desses compostos em lodo de esgoto, quando a disposição final for o solo. A técnica de extração utilizada é a sólido líquido com purificação à baixa temperatura (ESL-PBT) e análise é feita no cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG-EM). A volatilização dos compostos é essencial para a análise, entretanto os cresóis são parcialmente voláteis, necessitando de uma reação de derivatização, que proporcione uma estabilidade térmica e baixa polarização.

Nessa perspectiva, o objetivo do estudo foi otimizar a técnica ESL-PBT, para o monitoramento de cresóis em lodo de esgoto atendendo a resolução 375/2006 do CONAMA para viabilizar o seu uso em solos.

MATERIAL E MÉTODOS

A extração ESL-PBT, consistiu em adicionar a um frasco de vidro transparente com capacidade de 22 mL, quatro gramas de lodo, em seguida, adicionar solução padrão, permanecendo em



repouso por três horas. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de água destilada com pH 7 e 8 mL de fase extratora constituída por 6,5 mL de acetonitrila e 1,5 mL de acetato de etila. O sistema foi homogeneizado em vórtex por três minutos e submetido ao congelamento à - 20 °C por uma hora. Após esta etapa a fase orgânica foi transferida para um tubo falcon contendo 375 mg de sulfato de sódio, e homogeneizado por um minuto em vórtex, finalizando a extração com centrifugação a 4000 RPM por 15 minutos. Aproximadamente, 2 mL do sobrenadante foram armazenados em *vial*. O extrato foi transferido para um *insert* e realizada a derivatização com adição de piridina e BSTFA para análise por CG-EM.

Análise cromatográfica

Para as análises cromatográficas, utilizou-se um cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (GC 7890A) acoplado a um detector espectrômetro de massas (EM 5975C). Utilizou-se coluna capilar DB-5 MS (Agilent Technologies, fase estacionária 5% fenil e 95% metilpolisiloxano, 30 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm espessura do filme). Utilizou-se Hélio (99,9999 %) como gás de arraste a uma taxa de 1,0 mL min⁻¹. O injetor *split/splitless* foi mantido a 270 °C. O sistema inicialmente a 60 °C, aumentou a temperatura com uma taxa de 15 °C min⁻¹ até 150 °C. O volume da amostra introduzido foi de 1 µL no modo de injeção *split* (1:5), utilizando um injetor *Combi PAL*. O espectrômetro de massas foi operado com ionização por elétrons a 70 eV e um analisador de massas tipo quadrupolo. A interface foi mantida a 280°C e a fonte de íons a 230°C. Controle do instrumento e aquisição de dados foram feitos com o software ChemStation (E.02.02.1431 copyright © 1989-2011) da Agilent Technology. As análises foram realizadas no modo monitoramento de íons seletivo (MIS) dos íons 91,1; 165,1; 180,1 *m/z*.

Tratamentos e amostragens

As amostras de lodo de esgoto isentas de cresóis, foram coletadas no leito de secagem na estação de tratamento de esgoto (ETE) da cidade de Juramento, Minas Gerais – Brasil. Estas amostras serão utilizadas até a validação do método proposto.

Otimização Univariada

Para otimizar os resultados de extração os parâmetros como mistura extratora, pH da água, força iônica, tempo de agitação e adsorventes foram analisados isoladamente para verificar a relação entre a variável estudada e a variável resposta conforme **Tabela 1**.

Tabela 1- Parâmetros avaliados na otimização univariada.

Parâmetros	Otimização
Mistura Extratora (8mL)	Acetonitrila/Acetato de etila (6,5 mL / 1,5 mL)
	Acetonitrila (8 mL)
	Isopropanol/ Acetato de etila (6,5 mL / 1,5 mL) Tetrahidrofurano (8 mL)
pH da água	2, 4 e 7
Adsorvente	Sílica no clean up e Sem Sílica Lã de vidro no <i>liner</i> e sem lã de vidro no <i>liner</i> do equipamento

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fase extratora foi o primeiro parâmetro avaliado na otimização da ESL-PBT para análise de cresóis em lodo de esgoto. De um modo geral, o solvente mais utilizado é a acetonitrila. Entretanto, esse foi o que apresentou a menor porcentagem de extração, cerca de 58 %. Este resultado foi precedido apenas pelo isopropanol: acetato de etila com porcentagem de recuperação de aproximadamente 10 %. Por outro lado, a fase extratora constituída por acetonitrila: acetato de etila na proporção 6,5 mL:1,5 mL apresentou as maiores porcentagens de recuperação (65 %), como pode ser observado na **Figura 1**.

Após otimizar os solventes da fase extratora, foi avaliada a influência do pH na porcentagem de extração dos cresóis em lodo de esgoto. Para isso, o pH da água foi ajustado para 2, 4 e 7 com ácido fosfórico. Como observado na **Figura 2** o padrão de migração dos cresóis da fase aquosa para a orgânica foi similar para pH 2 e 4 com porcentagens de extração variando de 62-68 % para *o*-cresol, *m*-cresol e de aproximadamente 45 % para *p*-cresol. Entretanto, os resultados obtidos em pH 7, variaram entre 59-72 % e foram mais homogêneos para os três cresóis. Além disso, nesta condição foi observado o melhor perfil cromatográfico e limpeza dos extratos.

Embora a técnica de ESL-PBT combine as etapas de extração e *clean up* dos extratos, quando se trata de matrizes complexas como o lodo de esgoto é adequado avaliar a necessidade de uma etapa adicional de *clean up* utilizando adsorventes.



O adsorvente mais utilizado na análise de cresóis é a sílica, seguido por C18 e florisil. Desta forma, foi avaliado o uso da sílica em diferentes granulometrias. Os resultados revelaram que houve diferenças nos cromatogramas dos extratos antes da eluição e após eluição em sílica com diferentes granulometrias. Portanto, os resultados confirmam que o *clean up* promovido pela ESL-PBT tem sido eficiente para remoção de interferentes mesmo em matrizes complexas como o lodo de esgoto (**Figura 3**).

Ao verificar a grande interação dos cresóis com a sílica foi avaliada esse efeito com a lâ de vidro do *liner* utilizado no injetor do CG-EM. Para isso, foi retirada a lâ do *liner* e realizada nova análise dos extratos sem passar por *clean up* adicional. Nessa condição, foram observados valores homogêneos na recuperação dos isômeros, com porcentagem de aproximadamente 72%. Portanto, além da etapa de *clean up* adicional também foi removido do método otimizado o uso de lâ de vidro no *liner* do CG-EM.

CONCLUSÕES

A otimização univariada da ESL-PBT, indicou que a técnica é eficiente para análise de cresóis em matrizes complexas como o lodo de esgoto.

A reação de silição foi acoplada ao método com sucesso para derivatização e, posterior, análise cromatográfica de cresóis nos extratos.

O solvente para extração é a composição acetoneitrila/acetato de etila (6,5/1,5) e o pH ótimo para otimização dispensa o uso de meio de ácido, o que torna menos laborioso e diminui os custos do processo.

O *clean up* promovido pelo congelamento da matriz juntamente com a fase aquosa foi suficiente para limpeza dos extratos, sem a necessidade de uma etapa adicional de *clean up*.

Outros parâmetros serão avaliados para melhorar a porcentagem de extração dos compostos em lodo de esgoto, como o teste de força iônica e tempo de agitação.

Logo, o método proposto desde a extração até análise é simples, rápido e menos oneroso, sendo viável para o monitoramento de cresóis em lodo de esgoto atendendo a resolução 375/2006 do CONAMA para viabilizar o seu uso em solos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Fapemig, CAPES, CNPq, UFMG e Copasa de Juramento e membros da equipe LPA (Laboratório de Pesquisa em Agroquímica).

REFERÊNCIAS

ANDREOLI, C.V e PINTO, M. A. T. Introdução. In: Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final. Projeto Prosab, Rio de Janeiro: Abes/RJ, p. XXI, 2001.

BOEIRA, R.C & MAXIMILIANO, V. C. B. Mineralização de compostos nitrogenados de lodos de esgoto na quinta aplicação em latossolo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 33:711-722, 2009.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução 375. Critérios e procedimentos, para uso agrícola de lodos de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília, agosto de 2006.

GOMES, L.P. et al. Critérios de seleção de áreas para reciclagem agrícola de lodos de Estações de Tratamento de Esgoto- ETE. Rio de Janeiro: RiMa, ABES, 2001.

SAITO, M.L. O uso do lodo de esgoto na agricultura: Precauções com os contaminantes orgânicos. Jaguariúna, Embrapa Meio Ambiente, 2007. 36p. Documentos, 64

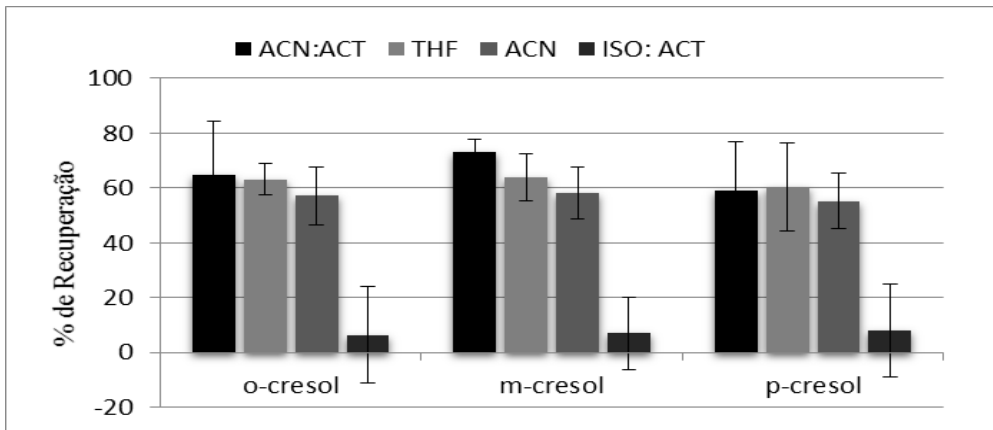


Figura 1 – Percentagens de extração utilizando fases extratoras diferentes: ACN:ACT (acetoneitrila: acetato de etila), THF (tetrahidrofurano), ACN (acetoneitrila), ISO: ACT(isopropanol: acetato de etila).

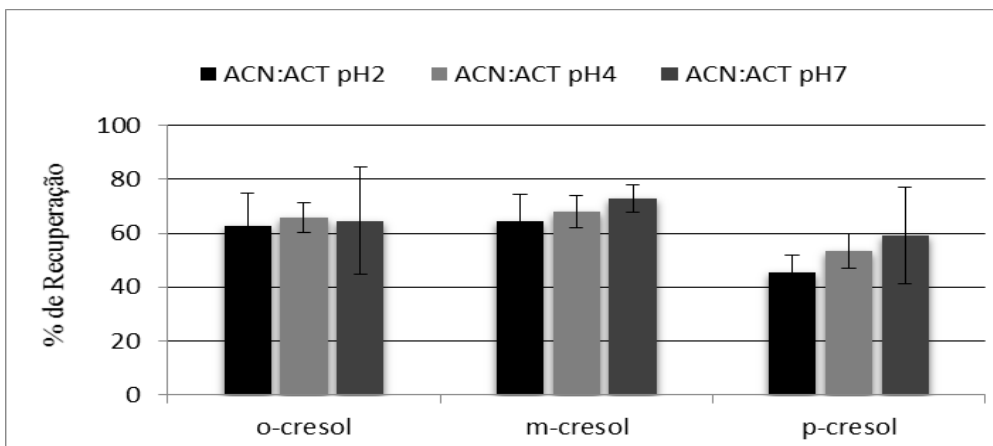


Figura 2 – Percentagens de extração utilizando a água da fase extratora em três valores de pH.

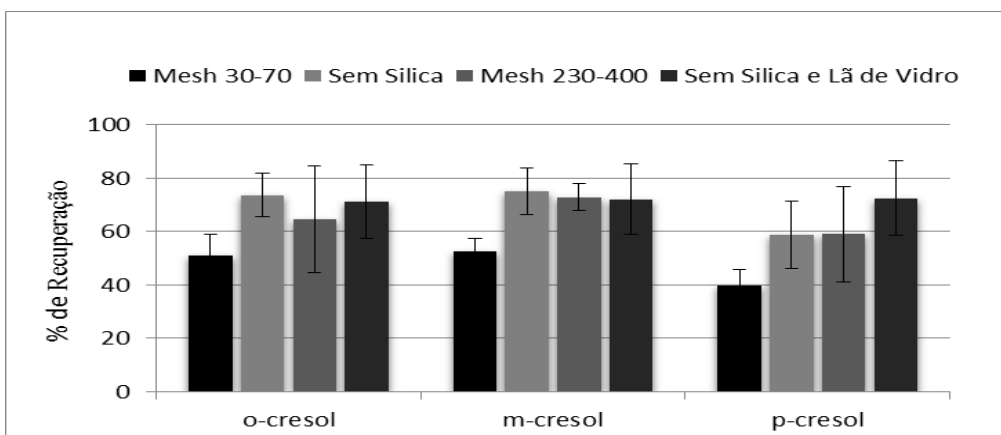


Figura 3 – Percentagens de extração utilizando diferentes adsorventes.