



Determinação de Dibenzo-*p*-dioxinas e Dibenzofuranos Policlorados em Lodo de Esgoto, Solos e Água⁽¹⁾

Alisson Farley Soares Durães⁽²⁾; Valéria Farias Andrade⁽³⁾; Máira Gleika Soares D. de Oliveira⁽⁴⁾; Tiago César Pereira Gomes⁽⁴⁾; Flaviano Oliveira Silvério⁽⁵⁾; Gevany Paulino de Pinho⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fapemig e apoio da UFMG e Copasa de Claro dos Porções - 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⁾ Mestranda do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG e professora das Faculdades Santo Agostinho na cidade de Montes Claros - Minas Gerais; ⁽⁴⁾ Estudantes do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG;

⁽⁵⁾ Professores do Instituto de Ciências Agrárias da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG;

RESUMO: A aplicação de lodo de esgoto na agricultura tem sido um caminho econômico de reaproveitamento e destino do lodo de esgoto. Entretanto, esta prática pode promover episódios de contaminação ambiental devido à presença, no lodo de esgoto, de contaminantes orgânicos persistentes, especificamente as dibenzo-*p*-dioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados. Estes congêneres podem ser considerados indicadores de contaminação ambiental. Desse modo, o objetivo do trabalho foi otimizar a metodologia ESL-PBT e ELL-PBT de 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) e 2,3,7,8-tetraclorodibenzenofurano (2,3,7,8-TCDF) em extratos de lodo de esgoto, solo e água. Todas as análises foram realizadas utilizando o cromatógrafo a gás com detector de massas (CG-EM) e a confirmação dos compostos foi realizada através dos padrões de alta pureza. Os resultados mostraram que a fase extratora adequada é a acetonitrila/acetato de etila na proporção de 6,5:1,5 mL (v/v). O método proposto é simples, rápido e menos oneroso comparado ao método de referência utilizando o soxhlet.

Termos de indexação: ESL-PBT, dioxinas, furanos.

INTRODUÇÃO

Lodo de esgoto é um resíduo sólido gerado durante o tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) (Dabrowska & Rosinska, 2012). Após tratado e processado, este material pode ser utilizado na agricultura como complemento de fertilizantes ou condicionador de solos agrícolas devido ao elevado conteúdo de material orgânico, bem como elementos essenciais às plantas como nitrogênio e fósforo (Fonts et al., 2012). Entretanto, essa prática pode levar à contaminação e acumulação de poluentes tóxicos e micro-organismos patogênicos em solos, plantas e animais, bem como entrar na cadeia alimentar ou ser transportado para rios ou

até águas subterrâneas (Smith et al., 2009; Torre et al., 2011).

Dentre os contaminantes que podem ser encontrados no lodo de esgoto, solo e água, destacam-se 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-*p*-dioxina (2,3,7,8-TCDD) e 2,3,7,8-tetraclorodibenzenofurano (2,3,7,8-TCDF), que são compostos extremamente carcinogênicos, mutagênicos e altamente tóxicos ao ambiente (Torre et al., 2011; Hoogenboom et al., 2015).

A busca por métodos de extração que sejam simples, rápidos, com baixo custo e consumo de solventes e que ao mesmo tempo reproduza bons resultados, tem motivado o desenvolvimento e a expansão de outros métodos para a determinação destes contaminantes. A extração sólido-líquido e líquido-líquido com purificação em baixa temperatura surge como um método que apresenta todas essas características, pois combina a extração e *clean up* em única etapa (Goulart et al., 2012).

Nesta perspectiva, o presente trabalho teve como objetivo a otimização da extração sólido-líquido e líquido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT/ELL-PBT) de 2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF considerados indicadores ambientais presentes no lodo de esgoto, solo e água.

MATERIAL E MÉTODOS

ESL-PBT e ELL-PBT das amostras

Em frasco de vidro transparente de 22 mL foram adicionados 4,0000 g de amostra (lodo de esgoto ou solo) e solução padrão de dioxina e furano, permanecendo em repouso por três horas. Posteriormente, foram adicionados: 3,8 mL de água destilada, pré-determinada no teste de umidade; e, 8 mL de fase extratora otimizada. O sistema foi homogeneizado em vórtex por um minuto e em seguida, mantidos em freezer à -20° C por uma hora. Após o congelamento da fase aquosa com a amostra, 2,5 mL do extrato orgânico foram



transferidos para tubos de polipropileno de 15 mL contendo 0,3750 g de sulfato de sódio anidro. Em seguida, foi homogeneizado em vórtex por um minuto e centrifugado a 4000 rpm por 10 minutos. No final, em um vial de injeção foi transferido 1 mL do extrato para análise por CG-EM. O procedimento empregado para as amostras de água foi semelhante à ESL-PBT, porém, após adição do padrão nas amostras não foi utilizado o tempo de repouso por três horas.

Análises cromatográficas

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (GC 7890 A). As condições analíticas estabelecidas foram: coluna capilar DB-5 MS (30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 μ m espessura do filme interno). Hélio (99,9999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 0,8 mL min⁻¹. O injetor *split/splitless* foi mantido a 280 °C. A programação de temperatura foi 140 °C, 40 °C min⁻¹ até 200 °C, 4 °C min⁻¹ até 300 °C. O volume da amostra injetado foi de 1 μ L no modo de injeção com divisão de fluxo (*split*) à uma razão de 1:5.

Tratamentos e amostragens

As amostras de lodo de esgoto foram coletadas em Claro dos Porções - MG e as amostras de solo e água em Montes Claros - MG.

Otimização do método

Foi avaliada a composição da fase extratora, nas três matrizes, como parâmetro de otimização univariada, representado na **tabela 1**.

Tabela 1- Parâmetro avaliado na otimização univariada

| Amostras | Misturas Extradoras |
|----------------|---|
| Lodo de Esgoto | Tetraidrofurano (THF) (8 mL) |
| | Acetonitrila/Acetato de etila (6,5 mL / 1,5 mL) |
| | Acetonitrila (8 mL) |
| Solo | Isopropanol/ Acetato de etila (6,5 mL / 1,5 mL) |
| | Isopropanol (8 mL) |
| Água | Acetonitrila/Acetato de etila (6,5 mL / 1,5 mL) |

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Cromatográfica

A condição cromatográfica utilizada para a determinação e quantificação de 2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF foi adequada para analisar estes compostos nas três matrizes estudadas (lodo de esgoto, solo e água). Os cromatogramas obtidos apresentaram boa resolução dos sinais e sem interferentes nos tempos de retenção (**Figura 1**).

Otimização da Fase Extratora

A acetonitrila é tradicionalmente utilizada na metodologia ESL-PBT como fase extratora. Entretanto, para a extração destes compostos, cinco fases foram avaliadas (**Tabela 1**). O THF apresentou as melhores porcentagens de extração, com valores superiores a 100% (**Figura 2**). Porém, esta fase extratora também extraiu maior quantidade de interferentes. A fase extratora constituída por acetonitrila:acetato de etila (6,5:1,5) também apresentou porcentagens de extração superiores a 90% (**Figura 2**), por isso esta fase foi selecionada para as próximas etapas.

Após otimizar a mistura da fase extratora para as amostras de lodo de esgoto, os solventes acetonitrila: acetato de etila (6,5:1,5) também foram utilizados para as matrizes de solo e água. Esta mistura apresentou porcentagens de extração superior a 100% para o solo e a 90% para a água (**Figura 3**).

CONCLUSÕES

A fase extratora adequada para extração de 2,3,7,8-TCDD e 2,3,7,8-TCDF em lodo de esgoto, solo e água é constituída por acetonitrila: acetato de etila (6,5:1,5).

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.

O método proposto desde a extração até análise apresentou praticidade, elevadas porcentagens de extrações, baixo consumo de solventes orgânicos e menor quantidade de amostra em relação ao método de referência (soxhlet).



AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fapemig, CAPES, CNPQ, UFMG e Copasa de Claro dos Porções - MG e membros da equipe LPA (Laboratório de Pesquisa em Agroquímica).

REFERÊNCIAS

DABROWSKA, L. & ROSINSKA, A. Change of BPCs and forms of heavy metals in sewage sludge during thermophilic anaerobic digestion. *Chemosphere*, 88:168–173, 2012.

FONTS, I.; GEA, G; AZUARA, M; ÁBREGO, J; ARAUZO, J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:2781-2805, 2012.

GOULART, S.M.; ALVES, R.D.; PAULA, W. X.; QUEIROZ, J. H.; NEVESA, A.A.; QUEIROZ, M.E.L.R. Determination of carbamates in beverages by liquid-liquid extraction with low temperature partitioning and liquid chromatography. *J. Braz. Chem. Soc.*, 23:1154-1165, 2012.

HOOGENBOOM, R.; TRAAG, T.; FERNANDES, A.; ROSE, M. European developments following incidents with dioxins and PCBs in the food and feed chain. *Food Control*, 50:670-683, 2015.

SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. J. D. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*, 43: 2569-2594, 2009.

TORRE, A. L.; ALONSO, E.; CONCEJERO, M. A.; SANZ, P.; MARTÍNEZ, M. A. Sources and behaviour of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in Spanish sewage sludge. *Waste Management*, 31:1277-1284, 2011.

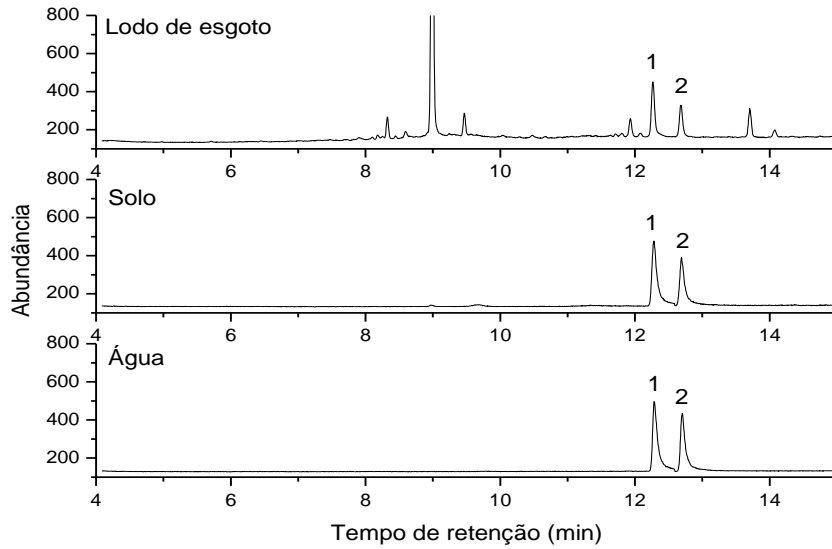


Figura 1 – Cromatogramas dos compostos estudados nas matrizes lodo de esgoto, solo e água. 1: 2,3,7,8-tetraclorodibenzenofurano e 2: 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-*p*-dioxina.

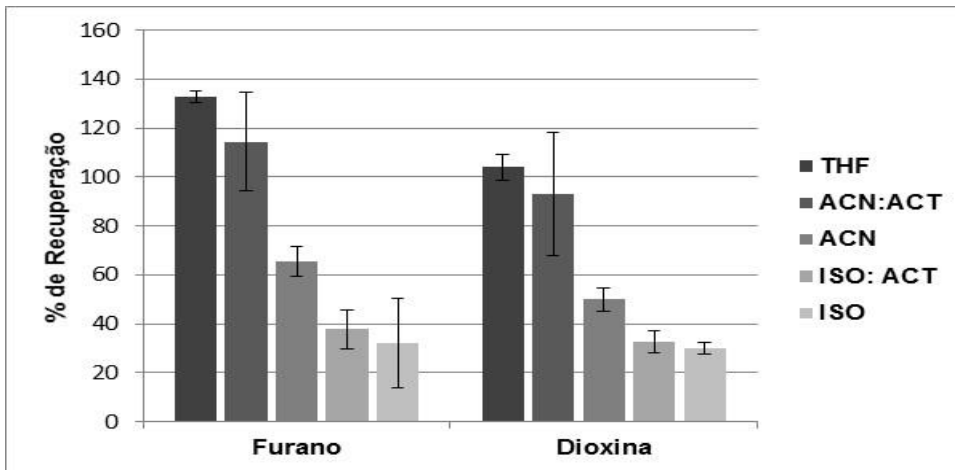


Figura 2 – Porcentagens de extração em lodo de esgoto utilizando fases extratoras diferentes: THF (tetrahidrofurano), ACN:ACT (acetonitrila: acetato de etila), ACN (acetonitrila), ISO: ACT (isopropanol: acetato de etila), ISO (isopropanol).

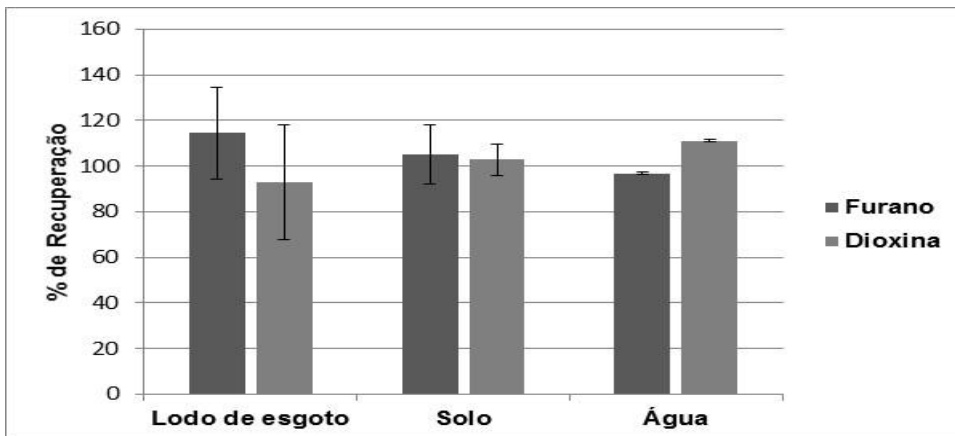


Figura 3 – Porcentagens de extração em lodo de esgoto, solo e água utilizando fase extratora: ACN:ACT (acetonitrila: acetato de etila).