

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO DE CRESÓIS EM SOLO CONDICIONADO COM LODO DE ESGOTO: UM POTENCIAL CONTAMINANTE DE LENÇÓIS FREÁTICOS

Karla Danielle Rodrigues Pinheiro

Graduanda em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Montes Claros, MG, Brasil
dkarlarp@gmail.com

Maria Isabel Ferreira Moura

Graduanda em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Montes Claros, MG, Brasil
mariaisabelfmoura@gmail.com

Gevany Paulino de Pinho

Doutora em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, Brasil
geваны@ica.ufmg.br

Edson de Oliveira Vieira

Pós- doutor em Gestão de Bacias Hidrográficas pela University of California, Davis (UC Davis), Davis, CA, United States
eovieira@ufmg.br

Pedro Augusto Alves Amaral

Graduando em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Montes Claros, MG, Brasil
pedroaugustoalves@hotmail.com

Sérgio Luiz Saraiva dos Reis

Graduando em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Montes Claros, MG, Brasil
sergioluizreis140@gmail.com

RESUMO

O presente artigo aborda o estudo da extração dos contaminantes químicos da classe dos cresóis, presente no lodo de esgoto, a fim de viabilizar seu uso no meio agrícola, evitando a contaminação do solo e dos mananciais hídricos. A agricultura é um setor vital, intrínseco ao abastecimento alimentício, no entanto, é também um potencial poluidor. Dessa forma, alternativas sustentáveis têm sido desenvolvidas para a destinação e uso apropriado do lodo de esgoto no setor. Composto por diversos contaminantes químicos, como os cresóis, o lodo, quando disposto ao solo, pode apresentar riscos diretos à água, ocasionado pela lixiviação de compostos e escoamento superficial, fazendo-se necessário o monitoramento contínuo, a fim de assegurar a qualidade e conservação dos recursos hídricos. Este trabalho

tem como objetivo realizar a extração dos cresóis em amostras reais de solo, através de um procedimento rápido, fácil, barato, efetivo, robusto e seguro (QuEChERS) por meio da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, CG-EM. Com base no estudo, a taxa de extração dos compostos foi não satisfatória. Todavia, os agentes derivatizantes proporcionaram estabilidade às reações. De modo geral, o estudo se mostra essencial para a continuidade de pesquisas que viabilizem a aplicabilidade do lodo de esgoto, sem que este culmine na vulnerabilidade e contaminação da água, afetando sua qualidade e uso.

Palavras-chave: Contaminação- Água subterrânea. Compostos fenólicos-Solo. Cromatografia gasosa. Método QuEChERS

RESEARCH OF CRESOLS LEACHING IN SOIL CONDITIONED WITH SEWAGE SLUDGE: A POTENTIAL CONTAMINANT OF GROUNDWATER

ABSTRACT

This article addresses the study of the extraction of chemical contaminants of the cresols class, present in the sewage sludge, in order to enable its use in the agricultural environment, avoiding the contamination of the soil and water sources. Agriculture is a vital sector, intrinsic to food supply, but it is also a potential polluter. Thus, sustainable alternatives have been developed for the disposal and proper use of sewage sludge in the sector. Composed of several chemical contaminants, such as cresols, the sludge, when disposed to the soil, can be a direct risk to water, caused by the leaching of compounds and surface runoff, requiring continuous monitoring to ensure the quality and conservation of the water resources. This research aims to perform the extraction of cresols in real soil samples through a quick, easy, cheap, effective, robust and safe procedure (QuEChERS) by gas chromatography coupled to the mass spectrometer, GC-MS. Based on the study, the extraction rate of the compounds was unsatisfactory. However, the derivatizing agents provided stability to the reactions. In general, the study proves to be essential for the continuity of research that enables the applicability of sewage sludge, so that it doesn't result on vulnerability and contamination of water, affecting its quality and use.

Keywords: Contamination-Groundwater. Phenolic Compounds-Soil. Gas chromatography. QuEChERS Method.

1 INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto é um subproduto do tratamento das águas residuais e possui diversas formas de disposição final, sendo o uso agrícola e florestal, uma destinação ambientalmente sustentável (BITTENCOURT, *et al.*, 2017). É importante salientar, porém, que este pode apresentar compostos que inviabilizam seu uso, como substâncias orgânicas tóxicas, prejudiciais ao homem e ao meio ambiente. Pelo condicionamento direto, o solo é um dos recursos mais expostos aos riscos e potencialmente danoso, uma vez que, sua contaminação, pode acarretar ainda, danos aos corpos hídricos e lençóis freáticos, ocasionadas pela lixiviação e escoamento superficial pela água da chuva (ARAÚJO, *et al.*, 2015). Dentre um dos empecilhos apresentados para aplicação desse subproduto, encontram-se os contaminantes químicos, componentes dos defensivos agrícolas, comumente utilizados no setor de produção.

A Resolução nº 375 da CONAMA de 2006, determina o monitoramento de 44 contaminantes químicos orgânicos, dentre eles, a classe de cresóis (o-cresol, m-cresol e p-cresol), estabelecendo os limites máximos de resíduos para esses compostos em solos agrícolas, onde é estabelecida uma faixa de $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$.

Em razão da expansão de alternativas sustentáveis para a aplicação de efluentes residuais, métodos têm sido propostos a fim de analisar o comportamento da lixiviação dos cresóis em solos condicionados ao lodo de esgoto, porém pouco se é encontrado na literatura. Sem estudos aprofundados neste viés, tanto o descarte quanto a reutilização do subproduto em solos, podem potencializar a contaminação do mesmo e, principalmente, culminar na poluição de mananciais hídricos.

Desta forma, o estudo objetivou estabelecer condições de extração dos cresóis por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (CG-EM), permitindo avaliar a quantificação de recuperação da classe estudada, aplicando-se o método de extração em fase sólida, QuEChERS, em matriz solo, proposto por Sánchez (2010). As amostras, provenientes da cidade de Montes Claros (MG), Brasil foram inicialmente fortificadas, a fim de simular a contaminação do solo pela aplicação do subproduto.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os padrões analíticos dos compostos fenólicos orto- cresol, para- cresol, meta- cresol e o padrão interno (2,4- diclorofenol deuterado), foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA), com pureza de 99,9%. Soluções padrão individuais dos analitos, a uma concentração de 500 mg L⁻¹, foram preparadas em acetonitrila grau HPLC (Merck, Brasil). A partir da diluição destas soluções, foram preparadas duas soluções trabalho mistas de cresóis e clorofenóis a 4,0 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹. Foram preparadas ainda duas soluções contendo o padrão interno nas concentrações de 4,0 mg L⁻¹ e 1,6 mg L⁻¹. Para o preparo das soluções de padrão em solvente, foi utilizada uma solução padrão mista a 0,5 mgL⁻¹ (combinada ao padrão interno a uma concentração de 0,05 mgL⁻¹). As soluções foram armazenadas a -20°C, em frascos âmbar.

Foram também utilizados os sais de grau P.A, sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄), acetato de sódio anidro (NaOAC), cloreto de sódio (NaCl), sulfato de magnésio anidro (Mg₂SO₄); e os solventes orgânicos anidrido acético (99,9%) e acetonitrila HPLC (ACN, 99,9%), provenientes da Vetec (Brasil). O hexano (95%) e a piridina (99,8%) foram obtidos da Sigma- Aldrich (USA); o ácido acético HPLC da Dinâmica (Brasil) e o carbonato de potássio (K₂CO₃) foi adquirido da Neon (Brasil).

Os extratos obtidos foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás, Agilent Technologies (CG 7890A) acoplado a um espectrômetro de massas (EM 5975C) e coluna capilar DB-5 MS (Agilent Technologies) com fase estacionária 5% fenil e 95% metilpolisiloxano (30 m comprimento x 0,32 mm diâmetro interno x 0,25 µm espessura do filme interno). Hélio (pureza de 99,9999%) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 0,5 mL min⁻¹.

Para aplicação do método QuEChERS foram pesados 10,0 g de amostra de solo seco em um tubo falcon e fortificado com 0,25 mL de solução trabalho mista de cresóis e clorofenóis (4,0 mgL⁻¹), por 3 horas, à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionada a fase extratora (5,0 mL de água Milli-Q e 10,0 mL de ACN acidificada com ácido acético 1% V/V) e homogeneizado em mesa agitadora por 1 hora. Logo após, adicionou-se 1,7 g de

NaOAC, 4,0 g de NaCl e 6,0 g de MgSO₄, sendo a mistura vigorosamente agitada em vórtex por 1 minuto e centrifugada por 5 minutos à 4000 rpm. Cerca de 1,5 mL do extrato foi então transferido para um *ipendorf* contendo o agente secante (0,5 g de sulfato de magnésio anidro), onde foi novamente submetido à centrifugação por 5 minutos. Em seguida, 0,86 mL do sobrenadante foi recolhido para um *vial* de injeção e acrescido de 0,02 mL do padrão interno. Finalmente, o extrato foi derivatizado com 0,02 mL e 0,1 mL de piridina e anidrido acético, respectivamente, e submetido à análise por cromatografia gasosa, acoplada ao espectrômetro de massas, CG-EM.

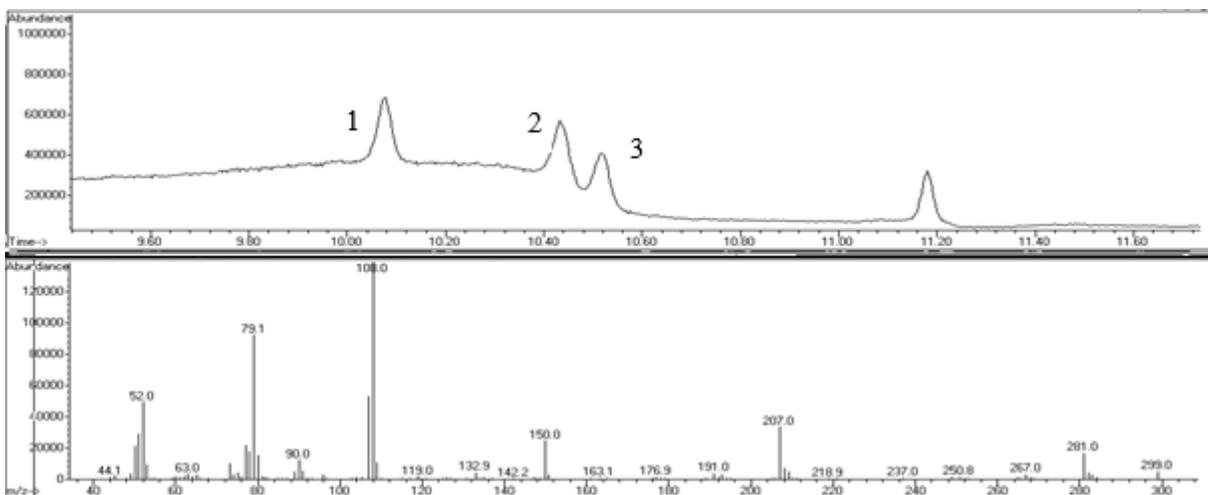
O padrão na matriz a ser injetado foi preparado contendo 0,817 mL de extrato branco (submetidos aos mesmos processos de extração das repetições já explanadas), 0,0215 mL da solução trabalho mista de cresóis e clorofenóis (4,0 mgL⁻¹) e 0,0215 mL de padrão interno (4,0 mgL⁻¹). A solução foi então derivatizada seguindo a mesma metodologia acima citada (piridina e anidrido acético), levada ao vórtex e injetada para análises.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para identificação dos íons, realizaram-se análises em “modo Scan”, modo de varredura de íons totais, onde foram identificados e selecionados àqueles correspondentes à substância de interesse, de acordo com o nível de abundância no espectro. Após a identificação dos íons, os resultados foram analisados no modo monitoramento de íons seletivo (SIM). Posteriormente, foram analisadas as respostas espectrais obtidas pelo método QuEChERS.

A Figura 1 apresenta o cromatograma gerado e os íons correspondentes ao composto selecionado. Os cresóis são uma classe de fenólicos muito semelhantes entre si, sendo isômeros. Dessa forma, sua análise desencadeia em espectros semelhantes, sendo adotados os mesmos íons para os o-cresóis, m-cresóis e p-cresóis (SARTORI, et al., 2012). Portanto, a partir dos estudos realizados foi possível identificar tais íons, conforme ressaltado na tabela 1.

Figura 1: Espectômetro de massas- Modo Scan- orto- cresol



A identificação dos íons e seus respectivos tempos de retenção foi realizada a partir do software Data Analysis utilizando o modo de análise “Scan” para identificação dos íons referentes aos compostos de interesse.

Tabela 1: Janela Cromatográfica

Composto	Tempo de Retenção (min)	Íons (m/z)	Início do Grupo (min)
o- cresol	10,077	107/ 108/ 150	4,50
m- cresol	10,432	107/ 108/ 150	4,50
p- cresol	10,517	107/ 108/ 150	4,50
DCP- Deuterado	13,467	165/ 167	12,00

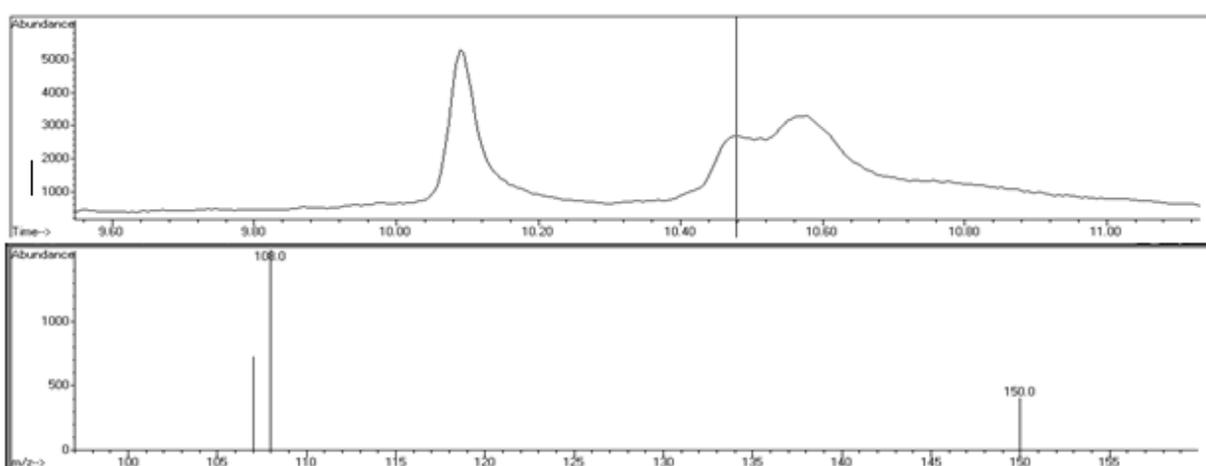
A tabela 1 apresenta detalhadamente as informações referentes a cada composto analisado, possibilitando sua identificação após injetada a amostra. Essas informações são extremamente necessárias para análise comportamental dos compostos, bem como do padrão interno empregado (2,4- diclorofenol deuterado), uma vez que os dados são fixos, ou seja, configuram a identidade de cada composto em estudo.

A partir dos espectros e tempo de retenção obtidos, é possível observar ainda o comportamento estável dos compostos, sendo os picos 1, 2 e 3, correspondentes sempre ao orto, meta e para-cresol, respectivamente. Com base na metodologia adaptada ao estudo,

foi possível obter a porcentagem de extração por meio do software Data Analysis, que delimita e calcula a área dos picos gerados. Os resultados mostraram valores médios de, aproximadamente, 30% de recuperação da classe dos cresóis.

1. Segundo Sánchez et al (2010), o procedimento pode ser utilizado para a extração de diversos outros componentes, simultaneamente, com alta taxa de extração (acima de 60%). No entanto, em contraste com a literatura, pôde-se observar valores ainda não satisfatórios ao método experimental. Com base no cromatograma gerado na figura 2, ressalta-se, a baixa abundância dos picos, ainda no padrão em matriz, onde as injeções são realizadas em maior concentração.

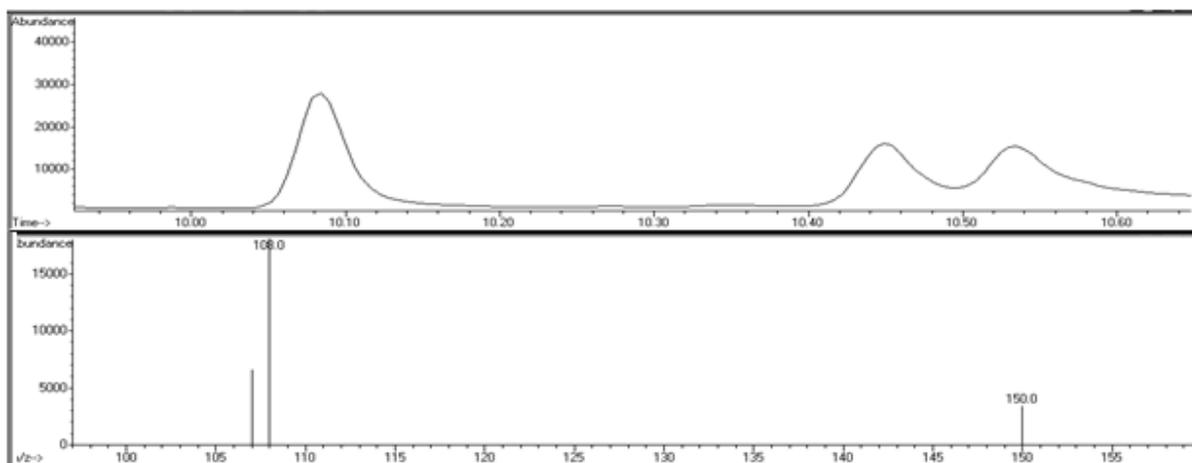
Figura 2: Cromatograma de recuperação de cresóis na matriz solo



A partir de uma análise minuciosa das etapas realizadas no teste, foi ressaltada como fonte principal de erro e conseqüente baixa dos picos, a ineficiência dos sais na separação de fases do extrato por força iônica, culminado, portanto, em uma extração não efetiva e ainda na aglutinação dos picos m-cresol e p-cresol. A fim de impulsionar pesquisas futuras relacionadas à extração dos cresóis, sugere-se a alteração quantitativa na proporção dos sais utilizados no processo.

Quando analisada a amostra padrão em solvente, ou seja, onde os compostos possuem o maior grau de concentração, conforme observado na figura 3, observa-se que os picos gerados se mostraram melhor definidos e com maior abundância.

Figura 3: Cromatograma e comportamento dos íons da solução padrão em solvente



A amostra do padrão em solvente, além de deter maior concentração, é injetada sem que esta passe pelo processo de extração, onde espera-se uma maior recuperação dos compostos. Dessa forma, a partir da análise dos picos pode-se concluir que a derivatização com anidrido acético, adaptada ao processo, foi eficiente nas condições adotadas, havendo melhor recuperação e delimitação dos picos.

4 CONCLUSÕES

O estudo possibilitou a adaptação e aplicação e de um método de extração para os compostos da classe dos cresóis (o-cresol, m-cresol e p-cresol), ainda pouco contemplada nas pesquisas atuais presentes na literatura.

O método apresentou recuperação média não satisfatória, concluindo-se que a proporção dos agentes extratores não foi adequada, uma vez que a separação de fases do extrato por força iônica foi ineficiente.

Mediante a metodologia aplicada, a derivatização das amostras efetuada com os reagentes, anidrido acético e piridina, se mostrou favorável à extração, otimizando o tempo gasto no procedimento pela estabilidade proporcionada. Dessa forma, viabiliza-se o

processo para detecção e quantificação dos contaminantes químicos, que atingem os mananciais hídricos por lixiviação e escoamento superficial.

A partir dos resultados é notório ressaltar a relevância das pesquisas realizadas, tendo em vista a necessidade de continuidade de projetos conservacionistas, em especial no setor agrícola. A partir de alternativas adequadas para o uso do lodo de esgoto, aliada a uma vigilância contínua e preventiva de suas implicações, o controle da qualidade e disponibilidade deste recurso para as diversas vertentes, poderá ser garantida.

REFERÊNCIAS

ARAÚJO, K. R. *et al.* Soil and groundwater contaminations by sanitary effluent in permanent preservation area with macrophytes and grasses. **Science & Engineering Journal**, v. 24, n. 1, p. 115– 123, 2015.

BANDEIRA, D. D. *et al.* Determination of pesticide residues in bovine milk using a modified QuEChERS method and GC- MS/MS. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 97-105, 2014.

BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, M. B. Gestão do uso agrícola do lodo de esgoto: estudo de caso do estado do Paraná, Brasil. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n. 6, p. 1129– 1139, 2017.

CORBI, J. J.; STRIXINO T. S. Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 61-65, 2006.

FAVARO, G. *et al.* Quantitative determination of chlorophenols in leather by pressurized liquid extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Journal of Chromatography A**, v. 11, n. 1, p. 36-42, 2008.

RODRÍGUEZ, I. *et al.* Solid-phase extraction of phenols. **Journal of Chromatography A**, v. 14, n. 1, p. 291-304, 2000.

SALVIA, V. M. *et al.* Development of a multi-residue method using acetonitrile-based extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of steroids and veterinary and human drugs at trace levels in soil. **Journal of Chromatography A**, v. 5, n. 1, p. 122-133, 2012.

SARTORI, V. A. *et al.* Chlorophenols in tap water from wells and surface sources in Rio de Janeiro, Brazil- method validation and analysis. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 814-817, 2012.

SÁNCHEZ, J. A. *et al.* Application of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe- based method for the simultaneous extraction of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in agricultural soils, analyzed by using gas chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry/mass. **Journal of Chromatography A**, v. 32, n. 1, p. 5724-5731, 2010.

VILCA, Z. F. *et al.* Analysis of organochlorine pesticide residues in strawberry by the QuEChERS method with CG Meqd. **Revista de Investigaciones Altoandinas**, v. 19, n. 1, p. 250-255.

WENNRICH, L. *et al.* Accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 3, p. 546-551, 2000.

WILD, R. S. *et al.* Chlorophenols in digested U.K sewage sludges. **Science & Engineering Journal**, v. 27. N. 10, p. 1527-1534, 1993.

Recebido em 25/11/2019.

Aceito em 12/12/2019.