

IDENTIFICAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

João Ruocco Júnior¹
Cacilda Jiunko Aiba¹
Paulo Choei Hokama¹
Joaquim Monteiro Pires¹
Celso Antonio Mendes¹

RESUMO — O crescente uso de substâncias químicas em vários aspectos da atividade humana tem levado a sua introdução proporcional no meio ambiente, tendo como agravante o fato de não se conhecer seus efeitos, provocando em muitos casos danos irreversíveis. No presente trabalho são apresentadas as potencialidades da cromatografia gasosa-espectrometria de massa assistidas por computador, para identificação de poluentes orgânicos, caracterização de fontes poluidoras e para fornecer subsídios para procedimentos de controle.

Palavras-chave: orgânicos, cromatografia gasosa, espectrometria de massa, análise química.

ABSTRACT — Increased utilization of organic chemicals in several aspects of human activities has led to the proportional introduction of these compounds into the environment. The indication of this growth has been the increased concern about the occurrence of these compounds in the environment. This interest has resulted from the recognition that many organic pollutants can cause serious adverse effects to human health. The purpose of this paper is to present the capabilities of computer assisted gas chromatography-mass spectrometry for identifying specific organic compounds in waters, locating and verifying pollution sources, and for designing effective control procedures.

Key words: organics, gas chromatography, mass spectrometry, chemical analysis.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico verificado nas últimas décadas na área da química orgânica tornou possível a síntese e produção de um número cada vez maior de compostos orgânicos. A crescente utilização destes compostos em vários aspectos da atividade humana tem levado à introdução progressiva, no meio ambiente, dos resíduos destes produtos, bem como dos resíduos de outras substâncias formadas no processo de fabricação. Este fato tem preocupado a sociedade em geral, tendo estimulado vários países a conceder caráter prioritário às pesquisas quanto à presença, monitoramento e toxicidade destes compostos em águas subterrâneas, superficiais e para consumo humano, efluentes industriais e resíduos industriais.

Vários estudos de laboratório levaram ao reconhecimento do efeito carcinogênico de vários compostos orgânicos sintéticos. Admite-se hoje que, em um país altamente industrializado, cerca de 75 a 80% de incidência de câncer é de origem ambiental (1). Segundo dados do Departamento de Saúde dos Estados Unidos, de 6.000 compostos ensaiados em laboratório, 1.000 apresentaram alguma atividade carcinogênica (2). Dados recentes dão conta de que o número de compostos orgânicos liberados no ambiente se aproxima de 60.000, sem levar em conta os produtos intermediários de fabricação e os produtos de decomposição (3), de modo que o número de compostos com atividade carcinogênica pode ser maior.

Em 1972, com a decretação da lei PL 92-500 (Federal Water Pollution Control Act) pelo Congresso americano, a EPA — Agência de Proteção Ambiental — foi incumbida de desenvolver

um amplo programa para investigar e melhorar a qualidade das águas naquele país. Dando início ao programa, Shackelford e Keith (4) elaboraram uma lista de poluentes encontrados em diversos tipos de água. Esta relação registrava, em 1977, cerca de 1.200 compostos distintos. Como termo de comparação, dados anteriores a 1970 indicavam a identificação de apenas 100 compostos.

Com base na frequência de ocorrência, dados de persistência e toxicidade, a EPA elaborou uma primeira lista contendo 65 poluentes tóxicos para controlar 21 atividades industriais primárias. Nesta relação havia poluentes da classe dos fenóis clorados, haloéteres, hidrocarbonetos polinucleares aromáticos, metais e seus compostos, que abrangeriam milhares de compostos distintos. Para reduzir esta relação para um número finito de substâncias, foram feitas modificações na lista original, seguindo os critérios abaixo:

- a) manter os compostos especificamente citados na listagem original;
- b) considerar "metal e seus compostos" como "metal total";
- c) incluir outros compostos identificados em estudos anteriores com frequência maior que 5%;
- d) empregar, como um guia para priorização, informações sobre produção dos compostos, quando disponíveis.

Empregando estes critérios, a EPA resumiu os poluentes prioritários em 129 substâncias, das quais 113 são orgânicos (Tabela 1). No campo da análise orgânica prevalecem até hoje a utilização de testes como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (TOC), demanda química de oxigênio, testes de fenol total com a 4-aminoantipirina etc. Estes testes não dão informações necessárias para dar suporte a muitas atividades de monitoramento ambiental.

Existem duas linhas de trabalho para a análise de orgânicos (5). A linha mais comum de trabalho é o desenvolvimento de métodos para a análise de um determinado composto ou grupo de compostos de interesse. Nestes métodos, um procedimento químico ou físico-químico é utilizado para isolar e concentrar os compostos de interesse e são utilizados padrões para verificar o procedimento de extração e a eliminação de interferentes mais comuns. Este procedimento da análise de algum composto tem sido aplicado em larga escala no campo do meio ambiente e existem várias metodologias bem desenvolvidas e testadas, como por exemplo os procedimentos para a análise dos 113 orgânicos prioritários da EPA (6,7). Os métodos da EPA para a análise de poluentes prioritários utilizam como equipamento básico o cromatógrafo gasoso com detectores específicos como ECD, fotoionização e condutividade eletrolítica. Entretanto, este caminho analítico tem sérias limitações porque, para se analisar todos os compostos de interesse ambiental, seria necessário desenvolver centenas de diferentes procedimentos testados e documentados. Isto seria extremamente caro e lento, o que torna simplesmente impossível a sua aplicação em laboratório de monitoramento ambiental. Seria necessário, portanto, desenvolver alguma metodologia mais prática que pudesse ser utilizada para uma larga faixa de compostos orgânicos. Desde que as amostras ambientais contêm misturas complexas de orgânicos, os requisitos necessários para a sua análise seriam uma técnica de separação eficiente e um detector que permita uma análise qualitativa confiável. O cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC/MS) é um equipamento que atende a estes requisitos, bem como o cromatógrafo a gás acoplado a um infravermelho. Sabe-se que quase todos os poluentes orgânicos identificados em amostras ambientais nestes últimos 15 anos foram baseados no GC/MS. O GC/MS permite identificação simultânea de um grande número de substâncias, além de ser dotado de recursos para superar interferências que mascaram respostas de compostos obtidas com detectores convencionais de cromatografia gasosa.

Não se têm, ainda, dados no Brasil sobre a ocorrência de compostos orgânicos no meio ambiente. Consequentemente, não se sabe quais os tipos de poluentes encontrados, bem como a frequência de sua ocorrência, o que capacitaria a adotar um número finito de compostos, tais como os poluentes prioritários da EPA. É de importância fundamental, portanto, o desenvolvimento de técnicas analíticas que tenham capacidade de detectar e identificar com grande segurança os vários componentes de uma determinada amostra ambiental.

Vários tipos de espectrômetros são disponíveis comercialmente. No presente trabalho foi empregado o do tipo quadrupolo,

cujas resolução é satisfatória para aplicação envolvendo amostras ambientais, onde não são necessárias medidas de massa com grande exatidão. As principais etapas envolvidas em uma determinação por GC/MS incluem:

- pré-tratamento das amostras (extração e pré-concentração);
- separação dos constituintes orgânicos por cromatografia gasosa capilar;
- detecção dos compostos por espectrometria de massa;
- interpretação dos dados adquiridos;
- arquivo de dados.

PRINCÍPIO

Em espectrômetros que operam com impacto eletrônico, as moléculas dos compostos são bombardeadas por um feixe eletrônico, originando vários fragmentos carregados positivamente. Estes fragmentos são acelerados em direção ao filtro de massa quadrupolar por meio de uma série de lentes com tensões entre 0 e 200 V. Os fragmentos são separados de acordo com suas relações massa/carga (m/z) pelo filtro quadrupolo, devido à presença de campos elétricos e de radiofrequência variáveis. A variação destes campos permite que somente fragmentos de uma determinada relação massa/carga possam atravessar o quadrupolo em determinado tempo. À medida que os íons deixam o quadrupolo, são atraídos para um detector que faz medidas das relações massa/carga e suas respectivas intensidades. Obtém-se assim o espectro de massa de um composto. Grande maioria dos compostos orgânicos se fragmenta de maneira bastante reprodutível, tornando possível a criação de bibliotecas de espectros de referência, utilizadas para identificar o composto desconhecido.

ESTUDO DE CASOS

Alguns exemplos do uso do GC/MS para identificação de poluentes orgânicos são apresentados a seguir. Todas as amostras foram analisadas utilizando-se o GC/MS, sistema quadrupolo com impacto eletrônico HP, assistidos pelo sistema de dados da HP.

Acidente

Em maio de 1983, uma carreta chocou-se contra um tanque de armazenamento de produtos orgânicos pertencente a uma fábrica de purificação de solventes orgânicos. Este acidente causou vazamento de 400.000 litros de produtos químicos e provocou a contaminação de poços e cacimbas nas proximidades, além de comprometer a qualidade das águas subterrâneas da região. Nessa ocasião foram feitas várias determinações em amostras de água

TABELA 1 — Lista de compostos orgânicos prioritários da EPA.

Acroleína	Acetonitrila	2-Cloronaftaleno	Benzo(a)pireno
Benzeno	1,2-Dicloropropano	Isoforona	Indeno(1,2,3-c,d)pireno
Tolueno	1,3-Dicloropropano	Nitrobenzeno	Dibenzo(a,h)antraceno
Etilbenzeno	Cloroeto de metileno	2,4-Dinitrotolueno	Benzo(g,h,i)perileno
Tetracloreto de carbono	Cloroeto de metila	2,6-Dinitrotolueno	4-Clorofenil fenil éter
Clorobenzeno	Brometo de metila	4-Bromofenil fenil éter	1,3-Diclorobenzidina
1,2-Dicloroetano	Bromofórmio	Bis(2-etilhexil)ftalato	Benzidina
1,1,1-Tricloroetano	Diclorobromometano	Di-n-octil ftalato	Bis(2-cloroetil)éter
1,1-Dicloroetano	Triclorofluorometano	Dimetil ftalato	1,2-Difenilhidrazina
1,1-Dicloroetileno	Diclorodifluorometano	Dieril ftalato	Hexaclorociclopentadieno
1,1,2-Tricloroetano	Clorodibromometano	Di-n-butil ftalato	N-Nitrosodifenilamina
1,1,2,2-Tetracloroetano	Tetracloroetileno	Acenaftileno	N-Nitrosodimetilamina
Cloroetano	Tricloroetileno	Acenafteno	N-Nitrosodi-n-propilamina
2-Cloroetil vinil éter	Cloroeto de vinila	Butil benzil ftalato	Bis(2-cloroisopropil) éter
Clorofórmio	trans-1,2-Dicloroetileno	a-Endossulfan	Heptaclor
Fenol	p-Cloro-m-cresol	b-Endossulfan	Heptaclor epóxido
2-Nitrofenol	2-Clorofenol	Endossulfan sulfato	Clordane
4-Nitrofenol	2,4-Diclorofenol	(a)BHC	Toxafeno
2,4-Dinitrofenol	2,4,6-Triclorofenol	(b)BHC	Aroclor 1016
4,6-Dinitro-o-cresol	2,4-Dimetilfenol	(g)BHC	Aroclor 1221
1,2-Diclorobenzeno	Fluoreno	(d)BHC	Aroclor 1232
1,3-Diclorobenzeno	Fluoranteno	Aldrin	Aroclor 1242
1,4-Diclorobenzeno	Criseno	Dieldrin	Aroclor 1248
Hexacloroetano	Pireno	pp'-DDE	Aroclor 1254
Hexaclorobutadieno	Fenantreno	pp'-DDD	Aroclor 1260
Hexaclorobenzeno	Antraceno	pp'-DDT	2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD)
1,2,4-Triclorobenzeno	Benzo(a)antraceno	Endrin	pentaclorofenol
Bis(2-cloroetóxi)metano	Benzo(b)antraceno	Endrin aldeído	
Naftaleno	Benzo(k)antraceno		

e atualmente a área é monitorada, coletando-se a amostra por adsorção em carvão ativo, através de sucção dos gases do solo.

Foi efetuada, cerca de três anos após a ocorrência do acidente, uma amostragem de gás do solo junto ao tanque onde ocorreu o acidente. Após extração, a amostra foi injetada no GC/MS, obtendo-se um cromatograma de contagem de íons totais (TIC) mostrado na Figura 1.

A confirmação dos constituintes foi feita por comparação dos espectros de massa obtida da literatura e através de uma rotina do sistema de dados denominado "library search". No sistema de dados HP, esta rotina confronta o espectro de um composto contra uma biblioteca contendo 38.791 espectros de referência NBS e indica, também, os índices de similaridade, em ordem decrescente, dos dez compostos mais semelhantes em relação ao componente estudado. O índice de similaridade para um confronto perfeito é de 10.000. Um dos resultados do "library search" para o pico n.º 4 é mostrado na Figura 2.

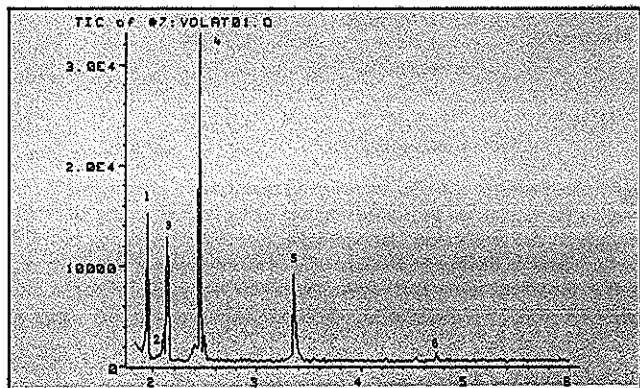


FIGURA 1 — TIC de uma amostra de gás succionado do solo.

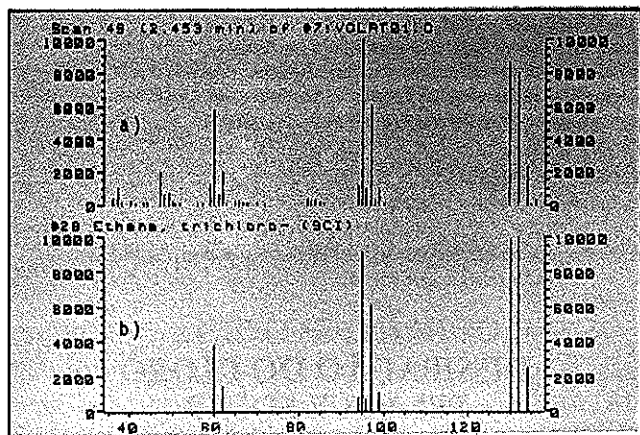


FIGURA 2 — Comparação do Tricloroeteno: (a) Amostra; (b) NBS.

Os demais componentes foram identificados seguindo-se a mesma sistemática. Paralelamente, foram feitas identificações dos constituintes por comparação dos espectros de massa dos compostos da amostra com aqueles obtidos a partir de padrões, ou seja, com uma biblioteca de dados criada em laboratório com padrões destas substâncias. Na Tabela 2 são apresentados os índices de similaridade dos compostos identificados. Foram feitas, também, comparações dos tempos de retenção dos padrões com os da amostra.

TABELA 2 — Índices de similaridade dos compostos identificados.

Pico	Composto mais provável	Biblioteca NBS	Biblioteca criada no laboratório
1	1,1-dicloroetano	7.620	9.279
2	benzeno	9.521	9.703
3	tetracloreto de carbono	9.417	9.894
4	tricloroeteno	9.839	9.842
5	1,1,2-tricloroetano	9.817	9.918
6	tetracloroeteno	7.415	8.006

Resíduo industrial

Na Tabela 3 são apresentados constituintes identificados em uma amostragem de resíduo sólido efetuada em um aterro de disposição de resíduo industrial. O cromatograma obtido no cromatógrafo gasoso com detector de captura de elétrons revelou a presença de vários picos que não puderam ser identificados. A mesma amostra analisada por GC/MS revelou a presença de sete picos, dos quais seis puderam ser identificados com sucesso.

TABELA 3 — Compostos identificados em uma amostra de resíduo sólido.

Pico	Composto mais provável	Índice de similaridade biblioteca NBS
1	Hexaclorobutadieno	8.978
2	Tetraclorobenzeno (isômero)	9.656
3	Tetraclorobenzeno (isômero)	9.933
4	Pentaclorobenzeno	9.928
5	Hexaclorobenzeno	9.946
6	Não identificado	6.326
7	Pentacloro (tricloroetenil) benzeno	9.831

CONCLUSÕES

A maioria dos componentes presentes nas amostras estudadas foi identificada com sucesso, através da comparação de seus espectros com os existentes na biblioteca NBS. Alguns compostos foram também identificados por comparação dos seus espectros com aqueles obtidos a partir de análise de padrões. Neste caso, observou-se uma melhora nos índices de similaridade (Tabela 3), o que é explicado pelo fato de a biblioteca NBS ter sido construída baseando-se em espectros obtidos em equipamentos diferentes daquele utilizado. O uso dos padrões é conveniente para identificação dos compostos. Uma das vantagens é o fato de se permitir a obtenção do tempo de retenção, que é uma característica de um determinado composto orgânico no GC/MS. Uma outra vantagem é a possibilidade de uma interpretação manual dos espectros, uma vez que o programa "library search" utiliza os espectros de massa no formato reduzido a dez picos mais intensos. Por outro lado, é frequente a obtenção de índices de similaridade baixos. Nestes casos, a interpretação dada pela rotina do GC/MS é pouco confiável, exigindo-se uma melhoria nos processos de concentração, purificação, separação dos componentes da amostra e a utilização de interpretações manuais. O sistema GC/MS apresenta uma grande potencialidade, com enormes vantagens sobre os detectores cromatográficos convencionais, desde que contornadas as limitações existentes, possibilitando a identificação de poluentes orgânicos presentes nos diversos tipos de amostras ambientais.

REFERÊNCIAS

- 1 — COMMONER, B. Em "Identification & analysis of organic pollutants in water"; Keith, L. H. Ed., Ann Arbor Science: Ann Arbor, Mich., 1977; pp. 49-71.
- 2 — DONALDSON, W. T. "Trace organics in water". Environ. Sci. Technol., 11:348 (1977).
- 3 — SHACKELFORD, W. M. e CLINE, D. M.: "Organic compounds in water". Environ. Sci. Technol., 20:652 (1986).
- 4 — SHACKELFORD, W. M. e KEITH, L. H. "Frequency of organic compounds in water". EPA/600-4-76-062; EPA: Washington, D.C., 1976.
- 5 — U. S. Environmental Protection Agency. "Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; proposed regulations". Federal Register, 44:69464-575, December 3, 1979.
- 6 — U. S. Environmental Protection Agency. "Test Methods". Environmental Support Laboratory, EPA, 1982.
- 7 — SAUTER, A. D. FAAS, L. KURTH, G. R., SHACKELFORD, W. M. e CLINE D. M. Em "Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water"; Keith, L. H., Ed., Ann Arbor Science: Ann Arbor, Mich., 1981; pp. 571-593.