

PRÉ-TRATAMENTO DO LODO DE ESGOTO PARA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

**NATANNY ALMEIDA SANTOS¹, TAYANE CRISTIELE RODRIGUES MESQUITA²,
GEVANY PAULINO DE PINHO³, FLAVIANO OLIVEIRA SILVÉRIO⁴**

¹Mestranda em Produção Vegetal, Instituto de Ciências Agrárias - UFMG, Montes Claros – MG.

²Discente em Engenharia Agrícola e Ambiental, Instituto de Ciências Agrárias - UFMG, Montes Claros – MG.

³Professora do Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros – MG.

⁴Professor do Instituto de Ciências Agrárias – UFMG, Montes Claros – MG.

Fone: (38) 2101 7770, gevanyp@ufmg.br

Apresentado no

XLIV Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2015

13 a 17 de setembro de 2015- São Pedro – SP, Brasil

RESUMO: Lodo de esgoto é um resíduo sólido gerado nas Estações de Tratamento de Esgotos. Este resíduo pode ser utilizado na agricultura como condicionador de solos ou complemento de fertilizantes. Entretanto, essa prática pode levar à contaminação e acumulação de poluentes tóxicos em compartimentos ambientais como solos, águas subterrâneas e plantas. Agências reguladoras têm estabelecido concentrações máximas permitidas de contaminantes químicos nos solos condicionados com lodo, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Desse modo, é importante o desenvolvimento de novos métodos analíticos mais eficientes para a extração e quantificação desses analitos. Durante a otimização e validação do método proposto é necessário a utilização de amostras de lodo isentas de HPAs, denominado branco. Entretanto, nas análises por cromatografia gasosa e espectrometria de massas de diferentes amostras de lodo foi detectada a presença de HPAs e vários interferentes da matriz. Este estudo teve como objetivo desenvolver uma metodologia laboratorial para obtenção de amostras de lodo isentas de 16 HPAs para posterior aplicação da técnica de extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) na quantificação de HPAs. A limpeza das amostras de lodo foram realizadas em Soxtec com diferentes solventes e tempos de limpeza.

PALAVRAS-CHAVE: lodo de esgoto, contaminantes ambientais, HPAs

PRE-TREATMENT OF SEWAGE SLUDGE FOR THE ANALYSIS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

ABSTRACT: Sewage sludge is a solid waste generated at the Sewage Treatment Plants. It can be used in agriculture as a soil conditioner or fertilizer supplement. However, this practice can lead to contamination and accumulation of toxic pollutants in environmental matrices such as soil, groundwater and plants. Hence, regulatory agencies have established maximum allowable concentrations of contaminants in agricultural soils, such as Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Therefore, it is important to develop new and more efficient analytical methods for the extraction and quantification of these analytes. This study aimed to apply the Solid-Liquid Extraction with Purification at Low Temperature (SLE-PLT) for the quantification of 16 PAHs in sewage sludge by gas chromatography coupled to mass spectrometry. Percentages of extraction for the 16 PAHs ranged from 75% to 104%. However, interferences were observed during the quantification of 13 PAHs. Therefore, sludge samples were subjected to Soxhlet extraction with Soxtec with different solvents and extraction time for the removal of interferences, which was overcome with ethyl acetate extraction for an hour.

KEYWORDS: sewage sludge, environmental contaminants, P

INTRODUÇÃO: As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) são fundamentais no processo de tratamento das águas residuárias, porém podem gerar milhões de toneladas de resíduos a cada ano, denominado lodo de esgoto (Tyagi *et al.*, 2014). Esse material apresenta cor escura, odor desagradável, aparência pastosa e é de natureza predominantemente orgânica (Yu *et al.*, 2011). A sua disposição final ainda é um grande desafio, sendo as mais usuais: a disposição em aterro sanitário; incineração; *landfarming* ou pode ser destinado também a usos agrícolas. A utilização do lodo na agricultura vem representando uma das melhores alternativas, sendo objeto de crescente interesse devido aos impactos ambientais decorrentes das outras opções, além de ser uma prática econômica. Além disso, o lodo promove benefícios ao solo, atuando como condicionador, pois melhora a estrutura, a resistência dos agregados, a densidade e porosidade do local aplicado (Shen *et al.*, 2008). No entanto, as estações de tratamento de esgoto podem acumular contaminantes provenientes de várias fontes, que tendem a concentrar em proporções variáveis no lodo de esgoto. Dessa maneira, essa prática pode levar à contaminação e acumulação de poluentes tóxicos em solos, plantas e animais, além disso, podem entrar na cadeia alimentar ou ser transportado para águas superficiais e/ou subterrâneas (Passuello *et al.*, 2010). Dentre esses contaminantes, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma classe de compostos químicos comumente presentes em lodo de esgoto. Esses poluentes orgânicos apresentam ação carcinogênica, e alguns são propensos a bioacumulação em organismos vivos (Lu *et al.*, 2012). Por isso, a caracterização e, quando necessária, a redução de contaminantes no lodo de esgoto é importante para a disposição final na agricultura. Neste contexto, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a União Européia (UE) estabeleceram concentrações máximas permitidas de contaminantes no solo e lodo de esgoto, respectivamente. Para determinar a presença desses contaminantes no lodo de esgoto, métodos analíticos são empregados para a sua identificação e quantificação. No desenvolvimento dos métodos propostos é necessária a utilização de amostras de lodo isentas de HPAs, denominado branco. Este estudo teve como objetivo desenvolver uma metodologia laboratorial para obtenção de amostras de lodo isentas de 16 HPAs para posterior aplicação da técnica de extração sólido-líquido com purificação em baixa temperatura (ESL-PBT) na quantificação de HPAs.

MATERIAL E MÉTODOS: As amostras de lodo de esgoto utilizadas para otimização do método foram coletadas no leito de secagem da estação de tratamento de esgoto da cidade de Juramento (MG, Brasil). As amostras foram peneiradas em tamiz com tela de 1 mm, e em seguida, armazenadas na geladeira em frascos de vidro com tampa.

Para a limpeza do lodo, em cartuchos de celulose foram adicionados 6,0000 g de amostras de lodo e extraídas com 150 mL de solvente orgânico, durante 4 horas em aparelho soxtec. Os solventes avaliados foram o hexano, acetonitrila, acetato de etila e clorofórmio. A extração dos componentes do lodo de esgoto foi repetida utilizando apenas o solvente acetato de etila nos tempos de 1, 2, 3 e 4 horas. Os experimentos foram realizados em duplicata. As amostras de lodo que passaram no soxtec para extração de interferentes foram submetidas à técnica de ESL-PBT, adaptada de Barbosa *et al.* (2013). Massas de 4,0000 g de amostras de lodo foram transferidas para vial de 22 mL e adicionou-se 2,3 mL de solução aquosa de NaCl (43,3 g L⁻¹) em pH 11 e 8,0 mL da mistura extratora acetonitrila: acetato de etila (7:1). O sistema foi homogeneizado em vórtex por 5 min e levados a temperatura de -20 °C por 1 hora para o completo congelamento da fase aquosa. Depois, a fase orgânica líquida foi recolhida e transferida para um tubo falcon de 15 mL, contendo 375 mg de sulfato de sódio anidro e 63 mg de sílica gel. O sistema foi homogeneizado em vórtex por 1 minuto e centrifugado a 4000 rpm durante 10 min. O extrato foi armazenado em frasco de vidro e acondicionado em freezer até o momento da análise cromatográfica.

Para as análises cromatográficas, utilizou-se um cromatógrafo a gás da Agilent Technologies (GC 7890A) acoplado a um espectrômetro de massas (MS 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 (99,9999% de pureza) foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de 2.0 mL min⁻¹. O injetor *split/splitless* foi mantido a 320 °C. A programação de temperatura foi 70°C, 25°C min⁻¹ até 195 °C, 8°C min⁻¹ até 265°C, 20°C min⁻¹ até 300°C. O volume da amostra injetado foi de 1 µL no modo de injeção com divisão de fluxo (*split*) a uma razão de 1:5, utilizando um injetor Combi PAL. O espectrômetro de massas foi operado no modo

de ionização por impacto de elétrons a 70 eV. 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 e a aquisição de dados foi dividida em onze grupos de íons. No grupo 1 (0-5,0 min) foram considerados os íons 127.1; 128.1; 129.1 m/z, no grupo 2 (5,01-6,20 min) os íons 150.1; 151.1; 152.1 m/z, no grupo 3 (6,21-6,50 min) os íons 152.1; 153.1; 154.1 m/z, no grupo 4 (6,51-7,20 min) os íons 163.1; 165.1; 166.1 m/z, no grupo 5 (7,21-9,0 min) os íons 176.1; 178.1; 179.1 m/z, no grupo 6 (9,01-13,0 min) os íons 200.1; 202.1; 203.1 m/z, no grupo 7 (13,01-16,0 min) os íons 226.1; 228.1; 229.1 m/z, no grupo 8 (16,01-19,0 min) os íons 150.1; 252.1; 253.1 m/z, no grupo 9 (19,01-20,49 min) os íons 274.1; 276.1; 277.1 m/z, no grupo 10 (20,50-20,70 min) os íons 276.1; 278.1; 279.1 m/z e no grupo 11 (20,71-22,0 min) os íons 274.1; 276.1; 277.1 m/z.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Foram avaliadas previamente amostras de lodo de duas estações de tratamento de esgoto. Durante as análises cromatográficas dos extratos de lodo, obtidos logo após a ESL-PBT, observou-se a presença de inúmeros compostos. Foram verificados interferentes no mesmo tempo de retenção de 13 HPAs analisados, sendo eles o naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]antraceno, dibenzo[a,h]antraceno e o benzo[g,h,i]perileno. Isso ocorre porque o lodo é uma matriz muito complexa e acumula contaminantes químicos provenientes de diversas fontes, inclusive os próprios HPAs, dificultando a otimização e validação da ESL-PBT.

A alternativa encontrada foi obter em laboratório uma amostra de lodo isenta de HPAs. Dessa forma, amostras de lodo de 6,0000 g foram submetidas a uma limpeza em soxtec com quatro solventes de diferentes polaridades: hexano, clorofórmio, acetonitrila e acetato de etila. Os resultados obtidos com o hexano e o clorofórmio foram insatisfatórios, pois permaneceram sinais ainda intensos no mesmo tempo de retenção do naftaleno e fenantreno. Os outros dois solventes apresentaram comportamentos semelhantes na remoção dos componentes da matriz. Assim, o acetato de etila foi o solvente escolhido para a limpeza do lodo por apresentar a melhor relação custo/benefício. Também foi avaliado o tempo necessário para limpeza do lodo no soxtec. Os tempos de 1, 2 e 3 horas de limpeza apresentaram resultados semelhantes em números de interferentes e nas intensidades dos sinais. Optou-se por limpar o lodo por 1 hora no soxtec, pois apresentou também melhor relação custo/benefício.

CONCLUSÕES: Amostras de lodo isentas de HPAs são obtidas após limpeza em soxtec com acetato de etila por uma hora. O método de limpeza se mostrou eficiente, de fácil execução e com gasto reduzido de solvente. As amostras de lodo obtidas podem ser utilizadas na otimização e validação da técnica de ESL-PBT para quantificação de 16 HPAs com sucesso.

REFERÊNCIAS

TYAGI, V. K.; CAMPOY, R. A.; ÁLVAREZ-GALLEGO C. J.; GARCÍA, L. I. R. Enhancement in hydrogen production by thermophilic anaerobic co-digestion of organic fraction of municipal solid waste and sewage sludge – Optimization of treatment conditions. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 408-415, 2014.

YU, Y.; HUANG, Q.; CUI, J.; ZHANG, K.; TANG, C.; PENG, X. Determination of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in sewage sludge by ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, s. n., p. 891–902, 2011.

SHEN W.; GUO, Q.; WANG, H.; YANG, X.; LIU, Y.; ZHANG, Y. Product composition of pyrolyzed sewage sludge and adsorption of methylene blue by porous material derived from it. **Environmental Engineering Science**, v.25, n.1, p.99-105, 2008.

PASSUELLO, A.; CADIACH, O.; PEREZ, Y.; SCHUHMACHER, M. A spatial multicriteria decision making tool to define the best agricultural areas for sewage sludge amendment. **Environment International**, v. 38, s. n.; p. 1–9, 2010.

LU, Z., ZENG, F., XUE, N., LI, F. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in organo-mineral particles of alluvial sandy soil profiles at a petroleum-contaminated site. **Science of the Total Environment**, v. 433, p. 50–57, 2012.