

CARACTERIZAÇÃO DE CONTAMINANTES PRESENTES EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ESGOTOS, POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS TANDEM EM ALTA RESOLUÇÃO**Gustavo de Sousa Leite*, Robson José de Cássia Franco Afonso e Sérgio Francisco de Aquino**

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário s/n, 35400-000 Ouro Preto – MG, Brasil

Recebido em 16/3/09; aceito em 15/9/09; publicado na web em 24/2/10

CHARACTERIZATION OF CONTAMINANTS PRESENT IN SEWAGE TREATMENT PLANTS, BY LIQUID CHROMATOGRAPHY HIGH RESOLUTION TANDEM MASS SPECTROMETRY. This work shows results on the characterization, by liquid chromatography coupled to high resolution tandem mass spectrometry (LC-IT-TOF-MS) with electrospray ionization, of organic compounds present in raw and treated effluents from a combined sewage treatment systems (upflow anaerobic sludge blanket-trickling filter). The sewage samples were prepared by C18 solid phase extraction and the spectra obtained from the various extracts were submitted to principal component analysis to evaluate their pattern and identify the major deprotonated species. Some target compounds were submitted to semiquantitative analysis, using phenolphthalein as internal standard. The results showed the anaerobic step had little impact on the removal of anionic surfactants (LAS), fatty acids, and some contaminants such as bisphenol A and bezafibrate, whereas the aerobic post-treatment was very efficient in removing these organics.

Keywords: sewage treatment; mass spectrometry; organic micropollutants.

INTRODUÇÃO

Alguns compostos orgânicos presentes nos esgotos sanitários em concentrações da ordem de microgramas por litro ($\mu\text{g/L}$) ou nanogramas por litro (ng/L) exercem efeitos tóxicos sobre animais silvestres, tais como a desregulação endócrina, tendo o potencial de afetar adversamente a saúde humana. Esses contaminantes apresentam grande diversidade de natureza química e provêm das mais variadas fontes, tais como fármacos de uso humano¹⁻³ ou animal⁴ e produtos de limpeza e de higiene pessoal,⁵⁻⁷ os quais são introduzidos no meio ambiente via esgoto doméstico, seja ele tratado ou não.

Embora a ocorrência no meio ambiente de fármacos, produtos de limpeza e higiene pessoal e outras substâncias classificadas como desreguladores endócrinos já seja relatada há mais de 20 anos, apenas recentemente, com o uso de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em *tandem* CL-EM/EM, foram sistematizados procedimentos para a determinação destas substâncias, principalmente nos países europeus e EUA.⁸ No Brasil, estudos de monitoramento de ‘micropoluentes’ em águas e efluentes ainda são incipientes, e a revisão da literatura mostra que há pouquíssimos trabalhos nacionais publicados abordando a presença de tais contaminantes em efluentes sanitários, em águas superficiais e subterrâneas, bem como seu destino durante os tratamentos de água e esgotos.⁹⁻¹⁴

O destino de um composto no sistema de tratamento é ditado pela sua estrutura química, que influencia grandemente sua taxa de degradação e remoção.¹⁵ Um composto simples, que possui, por exemplo, uma cadeia alquílica curta, é passível de ser facilmente degradado em um sistema de tratamento biológico. Por outro lado, estruturas complexas de alguns fármacos (ex., cetoprofeno e naproxeno) apresentam baixas eficiências de remoção, sobretudo em sistemas de tratamento biológico.¹⁶ A presença de anéis aromáticos nas estruturas dessas substâncias as torna recalcitrantes ao tratamento, principalmente aqueles que empregam o metabolismo anaeróbico. Assim também acontece com moléculas que contêm átomos de cloro (ex., diclofenaco, ácido clorifênico)¹⁶ ou grupos nitro ligados a anéis aromáticos, sabidamente recalcitrantes aos processos biológicos de

tratamento.¹⁷ A estrutura química define ainda a partição do contaminante entre as fases líquida e sólida nos reatores biológicos. Como exemplo, os alquilbenzenos sulfonados de cadeia linear, conhecidos como LAS, apresentam longas cadeias alquílicas e, por isso, são preferencialmente encontrados adsorvidos no lodo (biomassa aeróbia ou anaeróbia); ao passo que os homólogos menores deste surfactante aniônico se encontram em maior concentração no efluente.¹⁸

Dessa forma, efluentes de estações de tratamento de esgoto podem conter uma variedade de compostos orgânicos, e como o efluente tratado é, muitas vezes, despejado em mananciais de água potável, a poluição desta com contaminantes orgânicos é de grande preocupação.¹⁹ Há vários estudos, feitos em outros países, mostrando que sistemas de tratamento biológico de esgotos não conseguem remover completamente compostos estrogênicos (ex., estradiol, estrona, etinilestradiol) capazes de alterar as funções endócrinas de animais aquáticos.^{20,21} A maioria dos estudos relatados refere-se ao sistema de tratamento aeróbio conhecido como ‘lodos ativados’, de grande utilização no tratamento de esgoto sanitário nos países desenvolvidos.

Uma opção de tratamento de esgotos bastante utilizada no Brasil consiste no emprego combinado de reatores anaeróbico e aeróbio. Tais sistemas possuem inúmeras vantagens, como menor consumo de energia; menor custo de operação; menor geração de lodo, quando comparado ao clássico processo de lodos ativados²² e, por isso, são promissores nos países em desenvolvimento e de clima tropical. Os sistemas combinados anaeróbico-aeróbio são, na maioria das vezes, eficientes na remoção de ‘macro-poluentes’ (presentes em concentrações da ordem de mg/L), dos quais se destacam a matéria orgânica biodegradável (proteínas, carboidratos e lipídeos causadores de demandas bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO)) e os nutrientes (nitrogênio e fósforo). Entretanto, pouco se sabe sobre a eficiência de tais sistemas na remoção de contaminantes orgânicos presentes no esgoto sanitário em função do uso, nos domicílios, de fármacos, produtos de limpeza e de higiene pessoal. A remoção destes compostos químicos em sistemas combinados de tratamento de esgotos, amplamente utilizados no Brasil, é altamente desejável, pois melhoraria a qualidade ambiental e diminuiria ainda a pressão sobre as estações de tratamento de água, que muitas vezes captam água contaminada com tais poluentes para o tratamento.

*e-mail: gustavodesousaleite@yahoo.com

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar, pelo uso de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em *tandem* de alta resolução e ionização por *electrospray*, os compostos orgânicos presentes no esgoto sanitário e nos efluentes de um sistema combinado de tratamento, que consiste de um reator de leito de lodo anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) seguido de pós-tratamento aeróbio com filtros biológicos percoladores (FBP).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza HPLC. Água ultrapura foi obtida através de um sistema de troca iônica (TKA Wasseraufbereitungssysteme, Alemanha). Metanol grau HPLC (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como modificador de polaridade da fase móvel e para a eluição dos compostos adsorvidos nos cartuchos de extração em fase sólida. Na eluição, também foram utilizados *n*-hexano grau HPLC (Vetec) e diclorometano grau HPLC (Vetec). Para a extração e purificação das amostras, foram usados um *manifold* (Phenomenex, Torrance, EUA), cartuchos C18 (3 mL, 500 mg) (Strata, Phenomenex) e para a separação cromatográfica foi utilizada uma pré-coluna C18 (diâmetro de partícula 3,2 µm, 4,0 x 3,0 mm - Phenomenex). A secagem dos extratos das amostras foi realizada com nitrogênio grau de pureza industrial (White Martins, Brasil).

Coleta e preparo das amostras

As amostras foram coletadas no período de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008 em um sistema de tratamento combinado constituído por reator de leito de lodo anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) e pós-tratamento aeróbio com filtro biológico percolador. Tal sistema encontra-se em operação no Centro de Pesquisa e Treinamento em Saneamento (CePTS) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-UFGM e os detalhes de sua operação podem ser encontrados em Almeida.⁹ A Figura 1S, material suplementar, ilustra o sistema de tratamento de efluentes e os pontos de coleta utilizados nesta pesquisa, a saber: esgoto bruto (ponto A), efluente do reator UASB (ponto B) e efluentes dos compartimentos do FBP preenchidos com aparas de conduíte (ponto C1) e com a pedra britada (ponto C2). As amostras foram armazenadas em frascos de polipropileno que após a adição de metanol (5 mL/L) foram congeladas a -20 °C, a fim de preservá-las até o momento da filtração e extração. Após serem descongeladas, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro (diâmetro de poros igual a 0,45 µm), sendo o filtrado utilizado na etapa de extração em fase sólida.

Na etapa de extração, 300 mL de cada amostra passaram em cartuchos de extração em fase sólida do tipo C18, condicionado anteriormente com 5 mL de H₂O seguido de 10 mL de metanol, utilizando um *manifold* e bomba de vácuo, em fluxo de 5 mL/min. Em seguida, os compostos foram eluídos dos cartuchos com duas diferentes soluções: 3 mL da solução A (*n*-hexano:diclorometano 1:4) e, posteriormente, 5 mL da solução B (metanol:diclorometano 9:1). Os extratos foram secados em fluxo de nitrogênio e os extratos foram reconstituídos com metanol, para o volume de 1,0 mL. Em 200 µL dessa solução, foram adicionados 100 µL de uma solução de fenolfaleína 1,0 mg/L (padrão interno) e a mistura foi diluída em metanol, para o volume final de 1,0 mL.

Condições de análise no sistema LC-IT-TOF-MS

O sistema de cromatografia líquida (LC) consiste de um sistema Prominence, equipado com bombas binárias, modelo LC-20AD e um

amostrador automático modelo SIL 20AC (Shimadzu Corp., Kyoto, Japão). O volume de amostra injetado foi de 5 µL, e o fluxo da fase móvel igual a 0,2 mL/min. As fases móveis utilizadas foram (A) água e (B) metanol, adotando-se o seguinte gradiente: de 0 a 80% de B em 5 min; 80% de B isocrático por 7 min; de 80 a 100% de B em 10 min; 100% de B por 8 min. Para uma cromatografia rápida, no lugar de uma coluna cromatográfica convencional, utilizou-se apenas uma pré-coluna C18 (3,2 µm x 4,0 mm x 3,0 mm - Phenomenex), conectada diretamente à interface ESI do equipamento, para a separação dos analitos.

O espectrômetro de massas utilizado foi um sistema LC-IT-TOF-MS (Shimadzu Corp.). A interface entre o HPLC e o espectrômetro de massas consistiu em uma fonte de ionização por *electrospray* (modo negativo: -3,5 kV); fluxo de gás nebulizador (N₂) igual a 1,5 L/min; pressão do gás de secagem (N₂) igual a 100 kPa e temperatura da interface (*CDL-curved dissolution line*) igual a 200 °C. O tempo de acumulação de íons no octapolo foi de 10 ms. Os espectros de massas foram adquiridos no modo negativo de ionização, com varredura na faixa de 90 a 1000 *m/z*. Para a elucidação estrutural de compostos selecionados foram realizados experimentos de monitoramento de íon selecionado, com seleção de íons específicos no *ion-trap* submetidos à colisão por argônio (energia e concentração iguais a 50% dos valores máximos). Para as análises semiquantitativas foram utilizados íons de compostos-alvo deprotonados selecionados nesse tipo de monitoramento, sem dissociação induzida por colisão.

Tratamento dos dados

Como é grande a quantidade de substâncias presentes nos extratos de amostras de esgoto sanitário, uma análise de componentes principais dos espectros de massas foi realizada utilizando os softwares Multivariate Analysis²³ e Minitab. Os espectros de massas foram normalizados em relação ao padrão interno (fenolfaleína) e os íons presentes arredondados para duas casas decimais (*m/z*). Para a identificação das substâncias e tentativa de elucidação das fórmulas molecular e estrutural, foram selecionadas arbitrariamente as relações *m/z* que obtiveram o valor dos *loadings* da primeira componente principal maior ou igual a 0,05 (PC1 ≥ 0,05), ou seja, íons que se destacaram como variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear da primeira componente principal.

Elucidação de compostos

As massas em alta resolução das moléculas deprotonadas (modo negativo) foram utilizadas como dado de entrada no programa *Formula Predictor*[®], como base para o cálculo de todas as composições elementares dos contaminantes desconhecidos. Os parâmetros configurados para os cálculos foram C: 0 a 50, H: 0 a 100, N: 0 a 20, O: 0 a 20, F: 0 a 20 e P: 0 a 3. O parâmetro ligações duplas equivalentes, que informa sobre a aromaticidade e insaturações das estruturas, foi configurado como -0,5 a 50.²⁴ Para a confirmação estrutural dos compostos foram usadas as fragmentações obtidas dos experimentos de monitoramento de íon selecionado.

Análise semiquantitativa de compostos-alvo

Os compostos bezafibrato, bisfenol A, dibutilftalato e nonilfenol foram selecionados para uma análise semiquantitativa (concentrações estimadas em relação ao padrão interno) que permitiu avaliar a degradação de tais compostos no sistema de tratamento UASB-FBP. Para isso, foram executados experimentos de monitoramento de íon selecionado, sem dissociação induzida por colisão, os quais focalizaram a análise comparativa apenas nos íons correspondentes aos compostos pré-selecionados. A Tabela 1 mostra as relações *m/z* utilizadas para cada um dos compostos.

Tabela 1. Substâncias-alvo analisadas no modo de monitoramento de íon selecionado e seus íons moleculares, no modo de ionização negativo

Substância	Relações m/z utilizadas
Nonilfenol ($C_{15}H_{24}O$)	219,1731
Dibutilftalato ($C_{16}H_{22}O_4$)	277,1494
Bezafibrato ($C_{19}H_{20}ClNO_4$)	360,1063
Bisfenol A ($C_{15}H_{16}O_2$)	227,1060

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Elucidação estrutural de contaminantes desconhecidos no esgoto doméstico

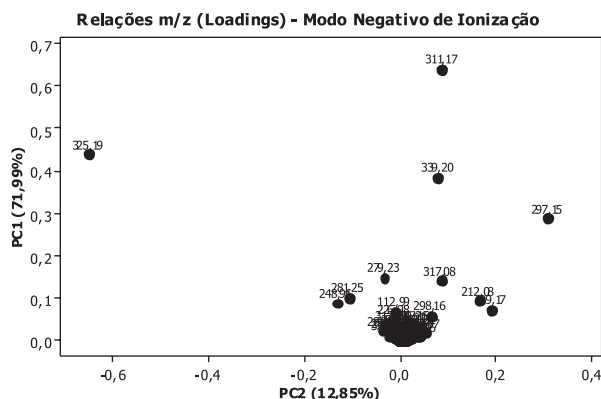
A análise do somatório dos espectros de massas obtidos de íons negativos, entre os tempos de retenção de 1 a 10 min, dos extratos das amostras de esgoto em cada um dos pontos de coleta revela um grande número de substâncias químicas, comprovando a complexidade dessa matriz ambiental. A Figura 2S, material suplementar, apresenta o somatório dos espectros de massas das amostras de esgoto bruto (A), efluente anaeróbio (B) e efluentes aeróbios (C1 e C2) obtidos no modo negativo de ionização. Através destes espectros de massas (*fingerprint* das amostras), é possível perceber a redução do número de substâncias ao longo do tratamento, bem como a degradação de poluentes e o aparecimento de picos que devem corresponder a subprodutos de degradação.

Uma vez que a identificação de todos os poluentes presentes é demasiadamente complexa, este trabalho se limitou ao estudo das substâncias que se destacaram dentre as demais nas amostras. Assim, após serem adquiridos os espectros de massas de cada amostra, o tratamento quimiométrico dos dados foi realizado, como uma ferramenta fundamental para a seleção dos poluentes considerados mais importantes (seja pela frequência de detecção ou intensidade do sinal) nas amostras. Conforme discutido na metodologia, a partir do resultado da análise de PCA, foram arbitrariamente considerados como relevantes para a identificação os íons com valor da primeira componente principal maior ou igual a 0,05.

A Figura 1 mostra as relações bidimensionais entre os valores das primeira e segunda componentes principais, dos íons do modo negativo (*loadings*). Nela podem ser notados densos agrupamentos de pontos, que representam as relações m/z semelhantes em todas as amostras. Os íons que se encontram destacados foram alvos para a elucidação estrutural. De posse das relações m/z desses íons, foram realizados experimentos de monitoramento de íon selecionado, a fim de se obter fragmentações que, com o auxílio do programa *mass predictor*, foram utilizadas para a elucidação estrutural dos compostos. Foram consideradas relevantes composições elementares obtidas com diferenças inferiores a 50 mDa. A partir dos dados de fragmentação e pesquisa em bancos de dados (Merk Index, NIST, Sigma-Aladrich) foram confirmadas as estruturas dos íons de algumas substâncias.

Dentre os íons negativos destacados no PCA (*loadings*) encontra-se uma série de substâncias desprotonadas com variação de 14,0157 unidades de massa, correspondente ao grupo metileno (CH_2).²⁵ Estes íons, quando submetidos à dissociação induzida por colisão (CID), produziram os mesmos fragmentos m/z 183,0167 e 197,0274 (Figura 2), confirmando que tais íons se referem às estruturas homólogas do principal surfactante aniônico utilizado em residências, o alquilbenzeno sulfonado de cadeia linear (LAS). A Tabela 2 apresenta as prováveis estruturas do surfactante LAS e a fragmentação proposta é ilustrada na Figura 3.

Foi possível também identificar, como ácidos graxos insaturados desprotonados, os íons 279,2350 e 281,2493, correspondentes aos ácidos linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$) e oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), respectivamente. Os



espectros de massas dessas substâncias no modo de monitoramento de íon selecionado apresentaram como característica íons fragmentos da perda de molécula de água (18,0211) e, no caso do ácido linoleico, a perda também de um grupo CH_2 (14,0157). Outro íon identificado foi o 199,1728, correspondente ao ácido láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$), cujo espectro de massas apresentou o íon 133,0662, provavelmente por rearranjo. Os padrões de fragmentação obtidos são os mesmos encontrados por Kerwin *et al.*²⁶

Comportamento de substâncias prevalentes durante as etapas do tratamento de esgotos

As intensidades dos íons prevalentes, normalizados em relação ao padrão interno, foram usadas para se avaliar a eficiência do sistema de tratamento combinado anaeróbio-aeróbio na remoção dos contaminantes detectados nas amostras durante as campanhas de coleta, realizadas no período de Fev/07 a Jan/08. Tais resultados estão apresentados nas Figuras 4 e 5.

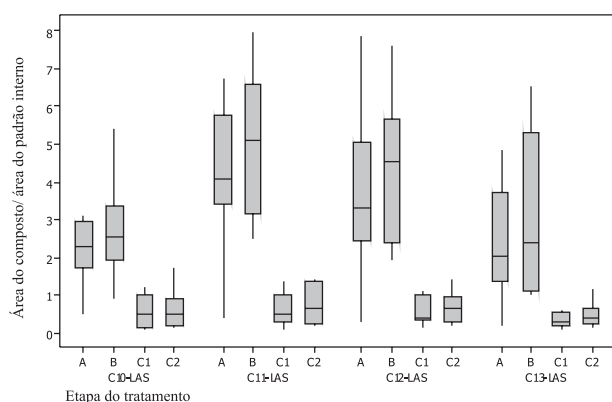


Figura 4. Perfis de comportamento dos homólogos do LAS ao longo do sistema de tratamento combinado de esgotos

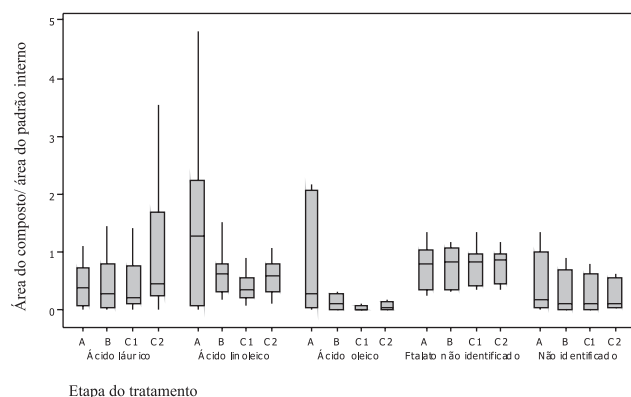


Figura 5. Perfis de comportamento de ácidos graxos e outras substâncias não identificadas, ao longo do sistema de tratamento combinado de esgotos

Pelos gráficos observa-se que o reator anaeróbio não foi eficiente na remoção dos surfactantes aniônicos, conforme descrito por Tavares¹⁰ que monitorou tal surfactante no mesmo sistema UASB-FBP utilizando o método colorimétrico do azul de metileno descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.²⁷ Por sua vez, o ácido láurico ($m/z = 199,1714$) mostrou-se recalcitrante às várias etapas do tratamento, o que pode ser explicado pelo fato de tal composto ser suspeito de apresentar propriedades bactericidas. Os outros ácidos graxos foram reduzidos significativamente durante as várias etapas do tratamento anaeróbio e aeróbio, provavelmente

devido a processos combinados de adsorção e biodegradação. Tais compostos contribuem para a fração lipídica do esgoto sanitário e são originários de óleos vegetais utilizados e descartados.

Comportamento dos compostos-alvo durante o tratamento

Foram escolhidas, em função da literatura indicar sua elevada prevalência nos esgotos sanitários, quatro contaminantes para o monitoramento: nonilfenol ($m/z = 219,1754$), dibutilftalato ($m/z = 277,1446$), bezafibrato ($m/z = 360,1011$), bisfenol A ($m/z = 199,1714$) durante o mês de Jan/2008. O nonilfenol é subproduto da degradação de surfactantes não-iônicos (alquilfenóis polietoxilados – APEOs) de grande uso em produtos de limpeza; o bezafibrato é um fármaco antilipêmico utilizado para reduzir os níveis de colesterol; o dibutilftalato é usado como agente plastificante em alguns polímeros (ex., PVC) e o bisfenol A é usado na produção de policarbonato, podendo ser lixiviado de tais materiais se houver excesso de monômero na matriz polimérica.

A Figura 3S, material suplementar, mostra que tais compostos se comportaram de maneira distinta ao longo do tratamento ao qual foram submetidos. O perfil de degradação do dibutilftalato ao longo do tratamento indicou baixa eficiência do sistema combinado na remoção desse poluente. De acordo com essa figura, o reator UASB removeu apenas 7% do dibutilftalato presente no esgoto bruto e a remoção no pós-tratamento aeróbio foi menor que 50%. Cerca de 21% da concentração do poluente que entrou no sistema FBP foram removidas pelo leito de “aparas de conduite” (ponto C1), enquanto cerca de 45% foram removidas no leito de pedra britada (ponto C2). É possível que a menor porosidade do meio “pedra britada” tenha contribuído para maior remoção do dibutilftalato, devido ao maior crescimento microbiano observado nesse meio suporte. Outra hipótese é que o dibutilftalato, supostamente presente no plástico usado para fabricar as aparas de conduite, poderia ser lixiviado e incorporar-se ao esgoto tratado, o que aumentaria a concentração desse poluente nesse ponto do tratamento, contribuindo, assim, para a percepção errônea de menor remoção quando comparado ao filtro preenchido com pedra britada. De qualquer forma, os baixos percentuais de remoção observados no sistema anaeróbio-aeróbio sugerem que o tratamento biológico não seja eficaz na degradação desse agente plastificante com conhecidas propriedades de desregulação endócrina.²⁸

A Figura 3S, material suplementar, ilustra também que o tratamento anaeróbio se demonstrou pouco eficaz na remoção de bisfenol A (~16%), ao passo que o tratamento aeróbio reduziu sua concentração em cerca de 92%, independente do material suporte utilizado no filtro. Da mesma forma, West *et al.*²⁹ relataram a efetiva biodegradabilidade aeróbia do poluente (60% da concentração inicial reduzida, em 8 dias) em testes de escala em laboratório, e Dorn *et al.*³⁰ relataram que a mineralização do bisfenol A atingiu 50% no período de 4 dias, em amostras reais de efluentes e seus corpos d’água receptores.

O perfil de comportamento do nonilfenol mostrado na Figura 3S, material suplementar, indica, em um primeiro momento, a ineficácia do sistema em degradar esse composto. Percebe-se a formação do poluente ao longo do tratamento, uma vez que o nonilfenol é um subproduto da degradação de alquilfenóis polietoxilados presentes no esgoto doméstico²⁰ (aumento de, aproximadamente, 127% em relação aos pontos extremos do sistema). De fato, a literatura^{31,32} cita que, em condições anaeróbias, ocorre a progressiva diminuição do grau de etoxilação do nonilfenol etoxilado e consequente produção de nonilfenol. Contudo, segundo diversos autores,³¹⁻³³ em condições aeróbias, o nonilfenol é completamente mineralizado a gás carbônico e água, ocorrendo, inclusive, o rompimento do anel benzênico. Logo, esperava-se uma diminuição da concentração do nonilfenol nos pontos C1 e C2 quando comparados ao ponto B (efluente do UASB). Como a matriz do esgoto é demasiadamente complexa, uma hipótese que poderia explicar os

dados experimentais seria a ocorrência de supressão iônica do sinal nas amostras com elevada concentração de matéria orgânica (esgoto bruto e efluente do reator UASB). O efeito de supressão iônica deveria ser menos acentuado nas amostras de efluente tratado (pontos C1 e C2) e resultaria na subestimação da concentração de nonilfenol nas amostras de esgoto bruto e efluente do reator UASB.

Em relação ao fármaco bezafibrato, a Figura 3S, material suplementar, mostra que o sistema de tratamento combinado conseguiu remover cerca de 64% da concentração presente no esgoto bruto, sendo 18% atribuída ao tratamento anaeróbico e o restante ao pós-tratamento aeróbico, onde a influência do meio suporte não se mostrou significativa. Radjenovic *et al.*³⁴ relataram que o bezafibrato foi um dos fármacos que apresentou maior concentração na entrada do sistema de uma estação estudada (carga de 21,6 g/dia) e sua remoção foi de apenas 48,4%, em um sistema de lodos ativados. Acredita-se que o mecanismo principal de remoção do bezafibrato de águas residuárias em sistemas de tratamento biológico seja pela adsorção no lodo. É provável que a estrutura complexa (presença de cloro, dois anéis aromáticos e um grupo nitro) do bezafibrato torne a molécula altamente estável e tóxica aos micro-organismos, o que explicaria a considerável resistência à degradação microbiana.

Novas campanhas de monitoramento, por maior período de tempo, destes e outros compostos-alvo, precisam ser feitas para confirmar tais resultados exploratórios e permitir a avaliação da ocorrência de efeito de supressão iônica nas amostras, coletadas nos pontos do sistema de tratamento onde o conteúdo de matéria orgânica dissolvida é elevado.

CONCLUSÕES

O uso da extração em fase sólida, associada à cromatografia líquida e espectrometria de massas em alta resolução e técnicas quimiométricas de análise de componentes principais, possibilitou a discriminação dos íons mais abundantes produzidos pelo *electrospray* nas amostras de esgotos bruto e tratado em um sistema combinado UASB-FBP. Os espectros de massas das espécies desprotonadas, íons precursores e fragmentos, em alta resolução, possibilitaram a identificação e confirmação estrutural de homólogos do surfactante alquilbenzeno sulfonado de cadeia linear (C₁₀-LAS a C₁₃-LAS) e de ácidos graxos de cadeia longa presentes nas amostras.

O uso da fenoltaleína como padrão interno permitiu a análise semiquantitativa dos compostos identificados e não identificados durante as várias etapas do tratamento combinado de esgotos. Os resultados exploratórios sugerem que vários poluentes, como o LAS, bisfenol A e bezafibrato, não foram satisfatoriamente removidos no processo anaeróbico, mas apresentaram degradação significativa durante o pós-tratamento aeróbico. O sistema anaeróbico provou ser eficiente para remover alguns ácidos graxos (linoleico, oleico), ao passo que alguns poluentes demonstraram ser persistentes ou de difícil remoção mesmo na etapa aeróbia do tratamento (ácido láurico, ftalato não identificado e dibutilftalato).

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo .PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À FINEP – CTInfra pelos recursos que possibilitaram a aquisição do equipamento LC-IT-TOFMS; à UFOP pela bolsa de mestrado e ao Prof. C. A. L. Chernicharo (DESA-UFMG) pela autorização para a coleta de amostras no sistema UASB-FBP.

REFERÊNCIAS

- Lee, H.; Peart, T. E.; Svoboda, M. L.; *J. Chromatogr. A* **2005**, 1094, 122.
- Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Barceló, D.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 1365.
- Vasskog, T.; Berger, U.; Samuelsen, P.; Kallenborn, R.; Jensen, E.; *J. Chromatogr. A* **2006**, 1115, 187.
- Daughton, C. G.; Ternes, T. A.; *Environ. Health Persp.* **1999**, 107, 907.
- Agüera, A.; Fernández-Alba, A. R.; Piedra, L.; Mézcua, M.; Gómez, M. J.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 480, 193.
- Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; Liompart, A.; García-Jares, C.; Rodríguez, I.; Gómez, M.; Ternes T.; *Water Res.* **2004**, 38, 2918.
- Carballa, M.; Omil, F.; Lema, J. M.; *Water Res.* **2005**, 39, 4790.
- USEPA (U.S. Environmental Protection Agency); *Method 1694: Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment and Biosolids by HPLC/MS/MS*, [EPA-821-R-08-002], Washington D. C., 2007.
- Almeida, P. G. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2007.
- Tavares, F. V. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2008.
- Dezotti, M.; Bila, D. M.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 651.
- Bila, D.; Montalvão, A. F.; Azevedo, D. A.; Dezotti, M.; *Chemosphere* **2007**, 69, 736.
- Ferreira, M. G. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- Kuster, M.; Azevedo, D. A.; López de Alda, M. J.; Aquino Neto, F. R.; Barceló, D.; *Environ. Int.* **2009**, 35, 997.
- Cirja, M.; Ivashechkin, P.; Schäffer, A.; Corvini, P. F. X.; *Rev. Environ. Sci. Biotech.* **2008**, 7, 61.
- Kimura, K.; Hara, H.; Watanabe, Y.; *Desalination* **2005**, 178, 135.
- Andreozzi, R.; Cesaro, R.; Marotta, R.; Pirozzi, F.; *Chemosphere* **2006**, 62, 1431.
- Terzic, S.; Matosic, M.; Ahel, M.; Mijatovic, I.; *Water Sci. Technol.* **2005**, 51, 447.
- Kimura, K.; Toshima, S.; Amy, G.; Watanabe, Y.; *J. Membr. Sci.* **2004**, 245, 71.
- Koh, Y. K. K.; Chiu, T. Y.; Boobis, A.; Cartmell, E.; Scrimshaw, M. D.; Lester, J. N.; *Environ. Technol.* **2008**, 29, 245.
- Johnson, A.; Stumptner, J. P.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 4697.
- von Sperling, M.; *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias: Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos*, 3ª ed, Ed. da UFMG: Belo Horizonte, 2005.
- Brereton, R. G.; *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2001.
- Ibáñez, M.; Sancho, J. V.; Pozo, O. J.; Niessen, W.; Hernández, F.; *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, 19, 169.
- Griffiths, W. J.; *Mass Spectrom. Rev.* **2003**, 22, 81.
- Kerwin, J. L.; Wiens, A. M.; Ericsson, L. H.; *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 184.
- American Public Health Association; *Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., APHA: Washington D.C., 1998.
- Céspedes, R.; Lacorte, S.; Ginebreda, A.; Barceló, D.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 992.
- West, R. J.; Goodwin, P. A.; Klecka, G. M.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2001**, 67, 106.
- Dorn, P. B.; Chou, C. S.; Gentempo, J. J.; *Chemosphere* **1987**, 16, 1501.
- Teurneau, B.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Lund, Suécia, 2004.
- Ying, G. G.; Williams, B.; Kookana, R.; *Environ. Int.* **2002**, 28, 215.
- Soares, A.; Guieysse, B.; Delgado, O.; Mattiasson, B.; *Biotechnol. Lett.* **2003**, 25, 731.
- Radjenovic, J.; Petrovic, M.; Barceló, D.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, 387, 1365.