

Estratégias para determinação e remoção de contaminantes emergentes em matrizes aquosas utilizando princípios da química verde

Álvaro Henrique da Silva Mariano (IC)¹, Sandro José de Andrade (PQ)¹

¹Universidade federal de Itajubá (UNIFEI)
Instituto de Física e Química (IFQ).

Palavras-chave: bisfenol A, Cromatografia, Validação de Métodos.

Introdução

Apesar do planeta Terra ser formado por $\frac{3}{4}$ de água, a maior parte dessa água é salgada (97,5%). A quantidade referente a água doce (2,5%) não está totalmente disponível, pois é de difícil acesso. Dessa forma, apenas 0,3% pode ser destinada para o consumo humano.^[1,2]

Com a evolução tecnológica e maior consumismo da sociedade, houve nas últimas décadas, uma grande expansão da produção e uso de produtos químicos orgânicos sintéticos. Esses produtos podem ser tóxicos e podem afetar a saúde humana, especialmente no que diz respeito ao câncer. Uma classe importante desses produtos são os denominados contaminantes ou poluentes emergentes^[3,4]. Entre esses contaminantes emergentes destaca-se o bisfenol – A (BPA), responsável pela desregulação do sistema endócrino dos seres vivos, mesmo sendo encontrado em baixas concentrações (ng L^{-1}) no ambiente. Alguns estudos mostram que o BPA pode causar câncer, problemas neurológicos, redução da fertilidade masculina, feminização dos peixes, dentre outros. Diante da sua importância, o BPA foi o foco de estudo desse trabalho.^[4,5]

Metodologia

Validação de Métodos Analíticos:

A validação de métodos analíticos é o conjunto de etapas onde se avalia se um método analítico é aceitável para os propósitos a que se destina, garantindo a confiabilidade dos resultados gerados.

Seletividade:

A seletividade de um método cromatográfico tem a finalidade de se avaliar a distinção dos sinais analíticos produzidos em uma amostra complexa, que podem interferir na sua determinação.^[6] Desta maneira, é garantido pela seletividade que o sinal de

resposta seja exclusivamente do analito, tornando esta etapa extremamente determinante para a determinação de outras etapas de validação, conforme Ribani e colaboradores (2004) pontuam.^[7]

Linearidade:

A validação da linearidade de um método analítico, em suma, corresponde à capacidade da resposta na análise química ser proporcional à concentração do analito de interesse. Esta resposta proporcional pode ser verificada apenas dentro de uma faixa específica da relação “resposta x concentração”, que determina a faixa de trabalho, conforme Ribani e colaboradores (2004).^[7]

Precisão:

A avaliação da precisão de uma metodologia analítica está relacionada com o grau de dispersão de medidas independentes de uma mesma amostra, em condições definidas.

Exatidão:

A exatidão tem por finalidade validar a “proximidade do valor verdadeiro”, conforme Harris (2008).^[8]

Limite de Detecção e Limite de quantificação:

A avaliação do LD, conforme Harris (2008), busca avaliar a menor quantidade do composto de interesse que se diferencie “significativamente” de um branco, de modo que o limite corresponde a menor concentração do analito detectado no método, mas não necessariamente mensurável pelo mesmo.

A validação do Limite de Quantificação consiste na avaliação da menor quantidade passiva de detecção com um nível de precisão e exatidão aceitáveis, conforme Harris (2008).

Robustez:

De acordo com o INMETRO (2003), a validação da robustez tem por finalidade avaliar a sensibilidade do método analítico frente a pequenas mudanças em sua metodologia. Um método considerado robusto

não é afetado por uma pequena alteração de seus parâmetros.

Resultados e Discussão

Seletividade:

Para a seletividade foi utilizado um branco de Bisfenol A em várias concentrações de 1ppm a 10ppm no modo “SINGLE ION MONITORING” CG/EM - SIM, para detectar somente o analito desejado sem interferentes e foi utilizado o modo “SCAN MASS - SCAN” ou varredura de massas, com o intuito de comparação

Foi possível detectar o analito pelo tempo de retenção do BPA (15,45min a 15,70min) e pela fragmentação confirmada pelo seu fragmentograma, mostrado na Figura 1, com as razões massas/carga do BPA.

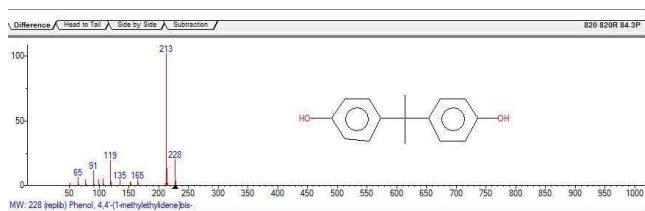


Figura 1 - Fragmentação m/z do BPA

Linearidade:

Para a avaliação da linearidade do método, adotou-se do método de padrão externo, através da diluição de uma solução estoque do analito. As soluções obtidas tiveram concentrações de 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 e 1ppm, preparadas em 60% de Acetato de Etila e 40% de MeOH (v/v).

O valor obtido do R^2 foi de 0,9261, sendo aceitável pelas normativas dos órgãos do INMETRO (2003) e a ANVISA (2003)^[9,10]

Precisão:

Os ensaios de precisão foram realizados com a determinação de BPA em dez soluções de concentração de 5ppm. Para avaliação da repetitividade, realizou-se a análise entre medições de dois analistas diferentes, em dias diferentes.

Conforme Rath e colaboradores, 2008, em soluções de concentração traço, a curva prevê um desvio aceitável de 20%. No caso dos dois analistas, não se obteve tal resultado, na qual, o analista 1 teve um CV de 31% bem distante do previsto, evidenciando algum problema no bisfenol A padrão ou no

equipamento, CG/EM, podendo ser algum problema na coluna cromatográfica ou na parte da injeção, já o analista 2 teve um CV de 18% dentro do esperado.

Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ):

Para a determinação dos LD e LQ, foram avaliadas as razões sinal-ruído nos cromatogramas do analito sendo obtido o valor de 5 ppb.

De acordo com o autor Harris (2008), a verificação do LQ utiliza dos mesmos critérios no procedimento para o LD.

Robustez:

Para avaliação da robustez do método analítico, foram estudadas as variações em 5% na vazão e temperatura do injetor, considerando-se a concentração de 3ppm do analito BPA.

Injetor com variação de +5% e -5%

Com temperatura inicial a 280c°

Injetor com variação de +5% e -5%

Com vazão de 1mL/min ter um método considerado robusto, é ter um método pouco ou que quase não é afetado por uma pequena alteração de seus parâmetros. Não observou-se mudanças significativas nas variações de +5% e -5% na injeção da amostra e +5% e -5% na vazão da fase móvel.

Conclusões

Os resultados de validação de métodos foram efetuados com sucesso, resultando em dados confiáveis segundo as normas e referências, entretendo somente a precisão que não teve um bom resultado podendo ser recorrente do próprio equipamento ou falha do analista.

A pesquisa não pôde ser concluída, por conta de imprevistos ao longo da mesma. Outras variáveis devem ser estudadas como métodos de filtração, microextração, amostragem e determinação em amostras reais.

Agradecimento

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e à UNIFEI pela estrutura/oportunidade.

Referências

- [1] - BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, [s.l.], v. 30, n. 3, p.651-666, jun. 2007.
- [2] - TORTORA, G. J.; DERRICKSON, B. *Corpo Humano: Fundamentos da anatomia e fisiologia*. In: __. *Organização do corpo humano*. 10. ed. Teckbooks: Artmed, cap.1, p.1-23, 2015.
- [3] - GHISELLI, Gislaine; F. JARDIM, Wilson. INTERFERENTES ENDÓCRINOS NO AMBIENTE. *Quím. Nova, Campinas - SP, Brasil*, ano 695-706, 2007, v. 30, n. 3, p. 1-12, 7 fev. 2007.
- [4] - JARDIM, G. G. E. W. INTERFERE ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE. *Quim. Nova*, p. 12, 4 de junho de 2006.
- [5] - BRUNO ALVES ROCHA, F.B. J. Contaminantes Emergentes cap.1 : Bisfenol A e analogos. *Contaminantes Emergentes* , v. 2, n. outubro de 2014, 01 de outubro de 2014.
- [6] - JARDIM, G. G. E. W. INTERFERE ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE. *Quim. Nova*, p. 12, 4 de junho de 2006.
- [7] - RIBANI, Marcelo et al. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletrofoéticos. *Quím. Nova*, [S. l.], ano 771-780, v. 27, n. 5, p. 1-10, 17 jun.2004.
- [8] - Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 9ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2017.
- [9] - SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL. Instituto nacional de metrologia, normalização e qualidade - **inmetro**. 11 abr. 2003. Portaria Inmetro N° 064.
- [10] - MINISTERIO DA SAÚDE et al. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA: Resolução RDC nº166, de 24 de Julho de 2017. *Diário Oficial da UNIÃO*, [S. l.], n. 141,25,jul.2017.1,p.87.