

TEC - CÂMARA DE ARQUITETURA E ENGENHARIAS ( COMUNICAÇÃO COORDENADA )

NOME: ELTON SANTOS FRANCO

TÍTULO: VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO POR LLE-CG-MS PARA ANÁLISE DE THIALOMETANOS EM ÁGUA POTÁVEL

AUTORES: ELTON SANTOS FRANCO, ELTON SANTOS FRANCO, JAIRO LISBOA RODRIGUES, ISRAEL CÉSAR SANTANA JÚNIOR, DIEGO FRANCIS SILVA, ANA FLÁVIA DE ASSIS FERREIRA

PALAVRA CHAVE: MÉTODO ANALÍTICO, LLE-CG-MS, THIALOMETANOS

## RESUMO

Apesar dos benefícios no processo de controle de patógenos, estudos demonstram que a utilização do cloro pode contribuir para a formação de subprodutos orgânicos halogenados (SOHs) indesejados, tais como os Trialometanos (TAMs) e Ácidos Haloacéticos (AHAs), quando há presença de matéria orgânica natural (MON) na água. A MON pode ser derivada da decomposição da vegetação terrestre, aquática e matéria orgânica algogênica (MOA), composta por algas e cianobactérias. Outros subprodutos potencialmente prejudiciais à saúde humana decorrente da cloração da água também são relatados na literatura, como os Haloaldeídos (HADs), Halocetonas (HKs), Halofenóis (HFs), Halopicrinas (HPs) e Tricloronitrometano (TCNM). Pesquisas indicam que TAMs e AHAs, assim como os outros subprodutos mencionados no parágrafo anterior, são potenciais agentes carcinogênicos e, além das substâncias orgânicas às quais tradicionalmente se atribui a sua formação, as cianobactérias também se constituem em importantes precursores de formação desses subprodutos. De modo geral, pode-se obter a determinação de SOHs pela técnica de cromatografia e, por estarem em baixas concentrações, necessitam de uma etapa de pré-concentração. Podem ser isolados da matriz aquosa pela técnica de headspace (HS), purg and trap (P&T) ou extração líquido-líquido (LLE), seguido pela determinação por cromatografia a gás por captura de elétrons (G – ECD) ou cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (GC–MS). Autores mencionam também o detector de ionização por chama (FID) para a determinação dos compostos. O desenvolvimento, otimização e validação de métodos analíticos simples, sensíveis e com espaço de resposta mais curto são essenciais ao monitoramento de TAMs. Por fim, torna-se primordial validar procedimentos de análise dos compostos por meio da LLE-CG-MS (extração líquido-líquido, cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa), técnica de detecção de simples preparo de amostra, com custos possíveis de aplicação para os centros de análise responsáveis pelos subprodutos de catalogação obrigatória prevista pela atual Portaria de potabilidade. Para a validação dos métodos analíticos para ambos os compostos, foi necessário observar condições essenciais, como: inexistência de interferentes (seletividade); proporcionalidade entre a resposta da área de cada composto e a concentração (curva de calibração e linearidade); limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ); exatidão; precisão e robustez. Para verificação da robustez, foi avaliado o procedimento experimental por 2 operadores (condição 1 e condição 2). As condições de extração para a determinação cromatográfica foram baseadas nas recomendações da USEPA 551.1. Como a concentração original dos padrões é elevada, foi efetuada uma diluição em metanol do padrão combinado dos TAMs (200 µg.L<sup>-1</sup>) e do padrão interno fluorbenzeno (20 µg.L<sup>-1</sup>). Para início do processo, é necessário a detecção de todos os compostos advindos do padrão concentrado na corrida cromatográfica (cromatograma) obtida pelo CG-MS, para a elaboração da curva de calibração por meio de regressão linear. Observou-se a similaridade dos resultados para as faixas de concentrações determinadas, com respostas lineares e correlações superiores preconizadas pela ANVISA (2002) e pelo INMETRO (2011) e encontradas por Nikolaou et al. (2002) e Culea et al. (2006). Foi verificado que houve excelente linearidade quando foram utilizadas concentrações de 1 até 1000 µg.L<sup>-1</sup> (p=10 e n=3), com correlações superiores sugeridos pelas agências e nos estudos dos autores citados anteriormente. O método forneceu resultados diretamente proporcionais à concentração dos TAMs, dentro da faixa de aplicação.

A precisão foi obtida através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) em níveis como repetitividade e precisão intermediária. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos valores de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. A repetitividade foi avaliada por injeções em um mesmo dia (n=3) em amostra de 200 µg.L<sup>-1</sup>. Conforme constatado na tabela 7.15, foi possível observar a similaridade dos resultados e concluir que todos os RSD foram inferiores a 2%. Para a precisão intermediária, avaliada por injeções em dias distintos (n=5) em amostra de 200 µg.L<sup>-1</sup>, foram inferiores a 7%, também dentro do limite aceitável (20%). Foram obtidos pelo método baseado em parâmetros da curva analítica. O LD (n=10) foi calculado com base na relação de 3,3 vezes do desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica e o LD (n=10) foi a relação de 10 vezes também do desvio padrão do branco dividido pelo coeficiente angular da curva analítica (1–200 µg.L<sup>-1</sup>). O método é capaz de detectar e quantificar baixas concentrações, permitindo maior confiabilidade nos resultados. A seletividade foi definida comparando a matriz da substância (padrão) com a adição do composto DALAPON. Não houve interferência no tempo de retenção dos TAMs, mantendo a característica de estar bem separada durante o cromatograma e indicando a seletividade da metodologia proposta. Foram obtidos os valores de recuperação em 3 concentrações diferentes (80, 150 e 200 µg.L<sup>-1</sup>, n=3), com resultados variando de 95,98 a 110,77%. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com precisão de até ± 20%. Com a curva de 1–200 µg.L<sup>-1</sup>, foi possível estimar os valores esperados em função da resposta das injeções nas concentrações sugeridas, com valores próximos as de interesse. Os RSDs calculados foram satisfatórios (menores que 2%). Ressalta-se que foram utilizados Materiais de Referência Certificados para garantia da qualidade no processo de validação analítica. Conclui-se que o método é capaz de detectar os compostos com alta precisão, sendo possível o uso da técnica LLE- CG-MS para a análise dos TAMs.