

Análise de contaminantes orgânicos em água – CONAMA nº 357/2005

Authors: Julio César C. Silva,
Nova Analítica, Brasil,
Daniela Daniel, Thermo Fisher
Scientific, Brasil

Palavras chaves: Água, contaminantes orgânicos, CONAMA nº 357/2005, injeção direta de amostra

Objetivo

Determinar por LC-MS/MS contaminantes orgânicos listados na CONAMA nº 357/2005 através da injeção direta de amostra.

Introdução

A água é um recurso natural indispensável para a manutenção da vida e para a sobrevivência do homem sendo por isso importante zelar por sua qualidade. A presença de contaminantes orgânicos em corpos de água destinados ao abastecimento público é um grande problema, tendo em vista que em geral trata-se de substâncias persistentes e resistentes ao tratamento convencional da água para consumo.

Para garantir que a água fornecida atenda aos requisitos de qualidade foi publicado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA¹, no Brasil, a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e

padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. O enquadramento dos corpos d'água é um instrumento de gestão dos recursos hídrico que tem propósito final assegurar às águas qualidade compatível com os usos a que forem destinadas. Nesta resolução, várias substâncias químicas, orgânicas e inorgânicas, são listadas e apresentam valores máximos permitidos estabelecidos.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolver uma metodologia sensível, robusta e rápida para determinar por LC-MS/MS novos contaminantes orgânicos listados na Resolução nº 357/2005, através da injeção direta de amostra. As substâncias analisadas neste trabalho e seus respectivos valores máximos permitidos (VMP) podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores máximos permitidos para contaminantes orgânicos de acordo com a Resolução nº 357/2005

Contaminantes Orgânicos	VMP (µg/L)
2,4-D	4,0
2,4,5-T	2,0
2,4,5-TP	10,0
Atrazina	2,0
Benzidina	0,001
Carbaril	0,02
Demeton (O + S)	0,1
Simazina	2,0
Tributilestanho	0,063

Experimental

Para determinar a eficiência de detecção em baixo nível de concentração dos contaminantes alvo através da injeção direta de 100 µL de amostra sem nenhum pré-tratamento foi utilizando um sistema de cromatografia Thermo Scientific™ Vanquish™ Horizon Binary UHPLC em combinação à um espectrômetro de massas tipo triplo quadrupolo Thermo Scientific™ TSQ Altis™. O sistema pode ser observado na Figura 1.



Figura 1. Sistema UHPLC-MS/MS

As condições cromatográficas e as condições de detecção utilizadas no espectrômetro de massas para a análise dos contaminantes orgânicos em amostras de água estão apresentadas abaixo:

Condições cromatográficas			
Coluna	Hypersil GOLD™ aQ (2.1 x 100 mm, 1.9 µm)		
Temperatura	40 °C		
Injeção	100 µL		
Fase móvel	A: 0,1% ácido fórmico em Água B: 0,1% ácido fórmico em Metanol		
Gradiente	Tempo (min)	B (%)	Vazão (mL/min)
	0,0	2	0,3
	1,0	40	0,3
	6,0	100	0,3
	6,5	100	0,5
	7,5	100	0,5
	7,6	2	0,3
9,0	2	0,3	

Condições de detecção (TSQ Altis)

Polaridade	Positivo/Negativo
Spray voltage	3,500 V/2,500 V
Sheath gas	50
Aux. gas	10
Sweep gas	1
Temperatura	350 °C
Capillary temp.	325 °C
Cicle time	0,4 s
Q1 resolution	0,7 (FWHM)
Q3 resolution	1,2 (FWHM)
CID gas	1,5 mmtor

A aquisição no espectrômetro de massas foi realizada no modo de monitoramento de reação selecionada (SRM). A infusão direta de padrões foi realizada para determinar duas transições SRM para cada um dos contaminantes alvo, bem como os valores de energia de colisão, e a razão de íons, usada para confirmação em todos os níveis de concentração. Os íons monitorados estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Parametros de detecção no modo SRM

Analito	Precursor (m/z)	Produtos (m/z)	Polaridade
2,4-D	218,9	168,9/125,0	Neg
2,4,5-T	252,9	194,9/158,9	Neg
2,4,5-TP	266,9	194,9/158,9	Neg
Atrazina	216,1	173,9/103,9	Pos
Benzidina	185,1	167,9/150,9	Pos
Carbaril	202,1	144,9/116,9	Pos
Demeton	280,9	89,0/60,9	Pos
Simazina	202,0	132,0/124,0	Pos
Tributilestanho	323,0	178,9/122,8	Pos

Resultados e Discussão

As curvas de calibração foram construídas em seis diferentes níveis de concentração e todos os coeficientes de correlação (r^2) foram calculados por regressão linear. Um exemplo dos resultados obtidos pode ser observado para a benzidina no ponto mais baixo e mais alto da curva de calibração, nas Figuras 2 A e B, respectivamente. É muito interessante observar a consistência da razão entre os íons quantificador e qualificador, mesmo em concentrações mais baixas. A curva de calibração para a benzidina é mostrada na Figura 2 C.

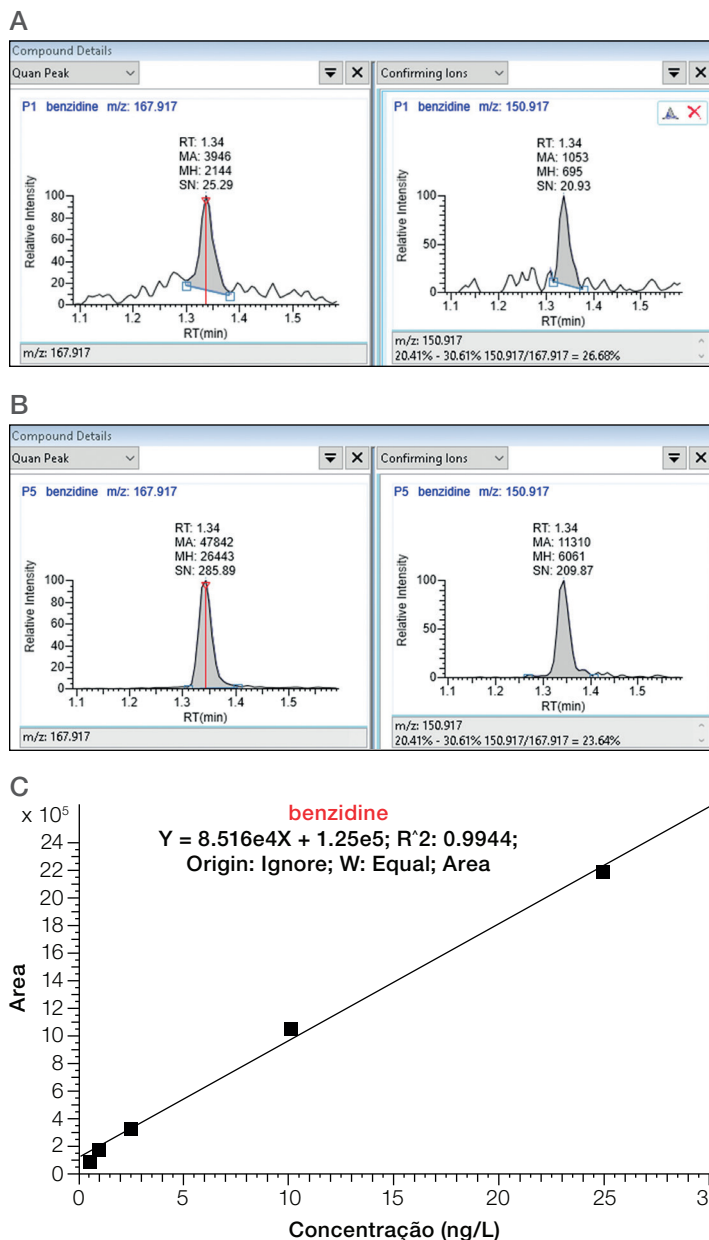


Figura 2. (A) Cromatograma para benzidina a 5 ng/L. (B) 25 ng/L e (C) curva de calibração de 5 a 25 ng/L.

Os valores das faixas lineares de concentração, assim como os valores dos coeficientes de correlação (r^2) encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Faixa linear e coeficiente de correlação

Analito	Faixa linear ($\mu\text{g/L}$)	r^2
2,4-D	1,0–30,0	0,991
2,4,5-T	1,0–30,0	0,992
2,4,5-TP	1,0–30,0	0,994
Atrazina	1,0–30,0	0,993
Benzidina	0,0005–0,025	0,994
Carbaril	0,01–0,5	0,983
Demeton-S	0,05–2,0	0,998
Simazina	1,0–30,0	0,994
Tributilestanho	0,05–0,25	0,998

Conclusões

O método proposto para a determinação multirresíduos de agrotóxicos em água baseado na injeção direta da amostra é rápido e simples, eliminando qualquer preparo de amostra. Os resultados obtidos revelam que a sensibilidade e a especificidade do método são mais do que adequadas para atender aos valores máximos permitidos estabelecido na Resolução nº 357/2005.

Referência

1. Brasil. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Find out more at thermofisher.com