

IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO MUNICIPAL POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS**Eliane Sloboda Rigobello*, Ana Paula Jambers Scandelai, Beatriz Lopes Corso e Célia Regina Granhen Tavares**

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, Jardim Universitário, 87020-900 Maringá – PR, Brasil

Recebido em 30/01/2015; aceito em 07/04/2015; publicado na web em 29/05/2015

IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN A MUNICIPAL LANDFILL LEACHATE BY GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH MASS SPECTROMETRY. The organic compounds present in leachate can contaminate soil, superficial and underground water, and the majority is considered harmful to the environment and human health. The objective of this study was to identify organic compounds present in landfill leachate located in Maringá-PR by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). The raw leachate was characterized by measurements of pH, Chemical Oxygen Demand (COD), Biochemical Oxygen Demand (BOQ), Dissolved Organic Carbon (DOC), apparent and true colors, turbidity and absorbance at 254 nm. The extraction of organic compounds in leachate was carried out by liquid-liquid extraction (LLE) with ethyl acetate and dichloromethane solvents, while varying the pH and ionic strength. The analysis of the leachate by GC-MS showed the presence of compounds considered to have toxic effects on the environment and human health, such as pesticides and phenolic compounds. Several compounds containing oxygenated groups such as carboxylic acids and alcohols were also identified, indicating that it was highly probable that the decomposition of waste in the landfill was in the acidogenic phase.

Keywords: leachate; landfill; organic compounds; GC-MS.

INTRODUÇÃO

Aterros sanitários municipais são fontes de geração de lixiviados que contêm em sua composição um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo muitos deles, bem como seus efeitos toxicológicos, ainda não identificados. Dentre os compostos frequentemente encontrados em lixiviados de aterros sanitários pode-se incluir o benzeno, fenóis (por exemplo, 4-nonilfenol e bisfenol A), fenóis clorados (por exemplo, pentaclorofenol e bifenilas policloradas), etoxilatos, hidrocarbonetos poliaromáticos (por exemplo, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, e benzo[k]fluoranteno), ftalatos, dioxinas cloradas, furanos clorados, retardantes de chama bromados, pesticidas, sulfonamidas, metais, barbitúricos, naftalenosulfonatos e dioxanos. A maioria desses compostos é considerada persistente no meio ambiente, com efeitos carcinogênicos e estrogênicos, mesmo em baixa concentração (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}). Esses efeitos negativos geralmente são causados por efeitos múltiplos e sinérgicos.¹⁻⁹

Diversos estudos de caracterização têm demonstrado significativas diferenças na composição do lixiviado e relacionado estas diferenças com os tipos e quantidades de resíduos depositados e a idade dos aterros sanitários. No entanto, apesar das grandes variações da composição do lixiviado gerado nos diferentes aterros, o estado de degradação (relacionado com a idade do aterro) é considerado como sendo o parâmetro principal de classificação.¹⁰

Os compostos orgânicos presentes em lixiviado podem ser transportados para as águas subterrâneas e superficiais e, devido a sua difícil remoção por tratamentos convencionais como coagulação, floculação, sedimentação e filtração, podem ser encontrados em água destinada ao consumo humano.^{11,12}

Alguns trabalhos publicados no Brasil relatam a presença de compostos orgânicos de baixa e média polaridade em lixiviado do aterro sanitário. Dentre eles, cetonas, álcoois, compostos

nitrogenados, ácidos carboxílicos, bisfenol, ftalatos, benzotiazolona e C2-bensixazol.^{13,14}

Yasuhara *et al.*¹⁵ detectaram a presença de aproximadamente 190 compostos orgânicos em vários lixiviados de aterros sanitários no Japão, empregando diferentes métodos analíticos. Mais de 100 compostos foram determinados por GC-MS e extração líquido-líquido (LLE) com diclorometano. Foram encontradas elevadas concentrações, da ordem de 500 ng L^{-1} , de tris (2-cloropropil) fosfato, cafeína, dibutil ftalato e ácido acético. O composto apolar 1,4-dioxano foi encontrado na faixa de 14 a 10.900 ng L^{-1} . Os autores encontraram poucos compostos orgânicos halogenados voláteis e alguns pesticidas usados na agricultura. O número de substâncias polares detectadas foi maior do que o de substâncias apolares, tais como os alcanos.

Turki *et al.*¹² identificaram, em amostras de lixiviados de aterro antes e após o tratamento com reagente Fenton, compostos fenólicos (2,4-bisfenol, 4-metil fenol), ácidos aromáticos (1,2-difenilciclobutano, 4-fenil ciclohexano e 1,2-ácido benzenodicarboxílico), ácido alifático e éster [bis(2-metoxietil) éster], hidrocarbonetos poliaromáticos (antraceno e naftaleno), éster de ftalato e álcoois (2-clorociclohexanol e colestanol). Todos esses compostos são considerados carcinogênicos e mutagênicos¹⁶ com exceção do colestanol, um esteroide natural que pode estar associado a fontes naturais de matéria orgânica de origem marinha ou terrígena.¹⁷ A origem de ftalatos em lixiviado de aterros sanitários é proveniente da disposição de diferentes materiais, como tintas, vernizes, plastificantes, pesticidas, inseticidas, repelentes, desinfetantes e óleo de motor.¹⁸

Na China, foram determinados, por GC-MS, aproximadamente 73 compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário. Os compostos identificados foram 27 alcanos e olefinas, 15 álcoois, 10 aldeídos e cetonas, 3 amidas e nitrilas, 4 hidrocarbonetos aromáticos, 11 ácidos carboxílicos e 3 ésteres. Entre eles, o dietil ftalato pertencente à lista da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) como poluente de prioridade ambiental.¹⁹

A maioria dos estudos de identificação de compostos orgânicos em lixiviados tem sido feita com compostos hidrofóbicos ou

*e-mail: elisloboda@hotmail.com

aqueles listados como poluentes prioritários na *EC Water Framework Directive*, por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, pesticidas e ftalatos.²⁰ Os compostos mais polares (hidrofílicos) e ácidos como fenóis, ácidos carboxílicos e ácidos sulfônicos aromáticos têm sido menos estudados, embora possam facilmente ser transportados no ecossistema aquático e ameaçar os recursos hídricos destinados ao consumo humano.

A preocupação também deve ser relacionada aos produtos de degradação, os quais podem ser mais polares e mais tóxicos do que os compostos originais.²⁰ Muitos poluentes polares, de massa molar elevada e termicamente instáveis não são detectáveis por GC-MS sem que sejam derivatizados, dificultando a identificação desses compostos por essa técnica.²¹

Vários compostos orgânicos presentes em lixiviados são encontrados em concentração muito baixa, da ordem de ng L^{-1} , o que demonstra a necessidade de métodos analíticos sensíveis para a sua identificação e quantificação. A LLE, apesar de apresentar algumas desvantagens como o uso de grande volume de solvente orgânico, formação de emulsão e necessidade de grande quantidade de amostra, é uma técnica bastante eficiente, simples e que pode ser empregada para a extração de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários.^{12,14,15,20,22} Além da LLE, também podem ser empregados outros métodos de extração que são isentos ou usam pequenas quantidades de solventes tóxicos, como a extração em fase sólida (SPE) com resina XAD-4 e com adsorvente C18, e a microextração em fase sólida (SPME).¹⁴ A principal desvantagem desses métodos em relação à LLE é que são mais caros. A SPME tem a vantagem de poder extrair compostos voláteis e de ser mais simples e mais rápida que a LLE e a SPE, porém possui custo mais elevado.

A identificação de estruturas de compostos desconhecidos por espectrometria de massas em muitos casos não é possível, uma vez que é frequentemente difícil distinguir isômeros constitucionais e posicionais, embora os efeitos toxicológicos de isômeros possam ser muito diferentes. Existem vários compostos ou subprodutos não identificados, que podem levar a uma má interpretação dos efeitos toxicológicos do lixiviado.²³

Como não há dados publicados na literatura sobre a identificação de compostos orgânicos no lixiviado do aterro de Maringá-PR, o presente trabalho apresenta-se como pioneiro e de grande importância para o conhecimento das características desse lixiviado. Além disso, este trabalho pode subsidiar estudos futuros e a escolha do sistema de tratamento adequado para este efluente e reforça conclusões de estudos realizados em amostras de lixiviado de outros aterros. Uma vez que vários compostos orgânicos encontrados neste tipo de matriz não são eficientemente removidos por tratamentos convencionais e não são regulados em águas residuais e de consumo humano, existe uma grande necessidade de novos conhecimentos sobre a identidade desses compostos. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi identificar compostos orgânicos presentes no lixiviado de aterro sanitário localizado no município de Maringá-PR, por GC-MS.

PARTE EXPERIMENTAL

Características do aterro e do lixiviado

O aterro sanitário de Maringá-PR encontra-se em operação desde 2010 e sua administração se dá por empresa privada. Está localizado na Gleba Ribeirão Pinguim, no contorno sul da cidade, a aproximadamente 10 km do centro urbano, a 487 m de altitude e nas coordenadas 23°28'27" latitude Sul e 51°57'20" longitude Oeste de Greenwich. Possui uma área total de 290.400 m² para disposição dos resíduos sólidos coletados (domésticos, serviços de limpeza pública, resíduos industriais classe II e grandes geradores: acima de 50 kg dia⁻¹

ou 100 L dia⁻¹, que não são coletados pela prefeitura) no município de Maringá e de algumas cidades da região, totalizando o recebimento de 400 toneladas de resíduos por dia. Mensalmente gera-se aproximadamente 1500 m³ de lixiviado, uma quantidade considerável de efluente altamente poluente. Atualmente o lixiviado é destinado a tratamento externo, pois a área em que se encontra instalado o aterro sanitário não possui estação de tratamento para o lixiviado gerado.

O lixiviado foi preliminarmente caracterizado por meio dos parâmetros: pH, Carbono Orgânico Dissolvido (COD), cor aparente, cor verdadeira, turbidez, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e compostos que absorvem em 254 nm (como medida indireta de substâncias húmicas).

As medidas de pH, cor, turbidez e absorvância em 254nm foram feitas de acordo com os métodos descritos no manual HACH.^{24,25} A determinação de DQO e de DBO foi realizada de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Métodos 5220D e 5210D, respectivamente.²⁶ O COD foi determinado em um analisador espectrofotométrico, Shimadzu TOC-L CPH.

Amostragem

O lixiviado foi coletado em período de estiagem, diretamente no reservatório de lixiviado do aterro sanitário. A amostra foi coletada em frasco de vidro âmbar com tampa forrada com papel alumínio e transportada ao laboratório em caixa de isopor com gelo. O pH do lixiviado foi ajustado para 7,0 com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e armazenado em refrigerador a 4 °C até o momento das extrações, no máximo 24 h.

Extração líquido-líquido (LLE) do lixiviado

Foram avaliadas diferentes condições de LLE: solventes diclorometano grau HPLC e acetato de etila grau HPLC, pH do lixiviado neutro, básico e ácido, com e sem adição de 10 g de NaCl.

A amostra de lixiviado foi diluída na proporção de 1:4 com água deionizada e posteriormente filtrada em membrana de acetato de celulose com tamanho de poros 0,45 μm .

Em um funil de separação, 250 mL de amostra de lixiviado (pH = 7,0) diluída 1:4 e filtrada foi extraída três vezes consecutivas com 30 mL, tanto para o diclorometano como para o acetato de etila, ambos grau HPLC. O funil foi selado e agitado por 2 min, aliviando-se a pressão periodicamente; a mistura foi mantida em repouso por 10 min para ocorrer a separação das fases aquosa e orgânica. As camadas orgânicas foram combinadas em um mesmo frasco âmbar, com tampa forrada com papel alumínio, resultando em um volume total de aproximadamente 90 mL. A LLE foi feita em um sistema de exaustão (capela).

Devido à formação de emulsão, a fase orgânica foi centrifugada a 2500 rpm por 10 min, em tubos de vidro tampados com septo de teflon. A fase orgânica foi transferida para outro frasco de vidro e a fase sedimentada foi descartada.

A fase orgânica foi seca com 20 g de NaSO₄ anidro (previamente seco em mufla por 4 h a 400 °C). O sobrenadante foi filtrado em lâ de vidro e transferido para outro frasco de vidro e o NaSO₄ foi lavado com 15 mL do mesmo solvente usado na extração, filtrando-o e transferindo-o para o mesmo frasco do extrato isento de água. Esse extrato foi concentrado para 5,0 mL em rotaevaporador com banho de água a 40 °C. O volume final foi reduzido entre 0,5 e 1,0 mL com gás nitrogênio de pureza $\geq 99,9\%$, empregando um sistema de ponteiras de vidro. Finalmente, o volume foi aferido para 1,0 mL com o mesmo solvente usado na LLE. O extrato final foi injetado no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas.

Também foi feita LLE da amostra de lixiviado com pH inicialmente ajustado para 12,0 com três volumes de 30 mL de diclorometano grau HPLC. Após a separação das fases, o pH da fase aquosa foi ajustado para 2,0 com solução de H_2SO_4 10 N e novamente extraída com três volumes de 30 mL de diclorometano. As fases orgânicas da extração básica e ácida foram misturadas.

Foram repetidas todas as etapas descritas anteriormente com água deionizada (branco) sem lixiviado, para avaliar a presença de interferentes.

Análise cromatográfica

Para a separação e a identificação dos compostos orgânicos em lixiviado foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo, THERMO Eletronics Corporation. A separação cromatográfica foi feita em uma coluna capilar HP-5MS de sílica fundida (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) da Agilent Technologies. A programação de temperatura do forno do GC foi a seguinte: 45 °C por 1 min, 40 °C min^{-1} até 70 °C; 4 °C min^{-1} até 280 °C; 40 °C min^{-1} até 300 °C por 10 min. O gás de arraste foi o hélio com uma vazão de 1,0 mL min^{-1} . O modo de injeção foi *splitless* a 250 °C por 1 min. O volume injetado foi de 1,5 μ L. O tempo de corte do solvente foi de 4,0 min e o tempo total da corrida cromatográfica foi de 65 min. A detecção foi realizada por um detector seletivo de massas com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, em modo de ionização positiva. As análises em MS foram operadas no modo *full scan* para a identificação dos compostos.

As temperaturas da fonte de íons e da linha de transferência do MS foram de 270 °C. A faixa de varredura de m/z foi de 50 a 550. Os espectros de massa foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST e com dados da literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do lixiviado do aterro sanitário de Maringá

A caracterização preliminar do lixiviado bruto do aterro sanitário de Maringá-PR apresentou os seguintes resultados: pH = 6,7; cor aparente = 3480 mg PtCo L^{-1} ; cor verdadeira = 1900 mg PtCo L^{-1} ; COD = 10270 mg L^{-1} ; absorvância em 254 nm = 18,420; turbidez = 420 FAU (*Formazin Attenuation Unit*); DQO = 4498 mg $O_2 L^{-1}$ e DBO₅²⁰ = 390 mg $O_2 L^{-1}$.

De acordo com Moraes,²⁷ a composição física, química e microbiológica do lixiviado formado em um aterro sanitário é complexa e depende de diversos fatores, como tipo e quantidade de resíduos depositados, condições ambientais da região, idade e tipo de operação do aterro, tecnologia de aterramento e dinâmica dos processos de decomposição.

Esses resultados mostram que o aterro de Maringá está operando em condições iniciais de degradação de seus resíduos, muito provavelmente ainda na fase acidogênica, uma vez que os valores obtidos de alguns parâmetros são característicos dessa fase de decomposição, como o pH e a elevada concentração de COD e DQO. Esses resultados, de certa forma, eram esperados, uma vez que o aterro de Maringá está operando há apenas três anos, o que o caracteriza como um aterro novo, em fase inicial de decomposição. A baixa relação DBO/DQO obtida (0,9) mostra que o aterro possui matéria orgânica de difícil degradação biológica.

Identificação de compostos orgânicos em lixiviado de aterro sanitário

Na Figura 1 são apresentados os cromatogramas sobrepostos obtidos por GC-MS, da LLE das amostras do lixiviado do aterro

sanitário (pH aferido = 7,0) e dos brancos (sem lixiviado, pH = 7,0) com acetato de etila, sem e com a adição de NaCl.

Na Tabela 1 são apresentados os compostos identificados nas amostras de lixiviado por GC-MS e LLE com acetato de etila. Foram considerados os compostos com probabilidade $\geq 50\%$ encontrados pela biblioteca de espectros de massas.

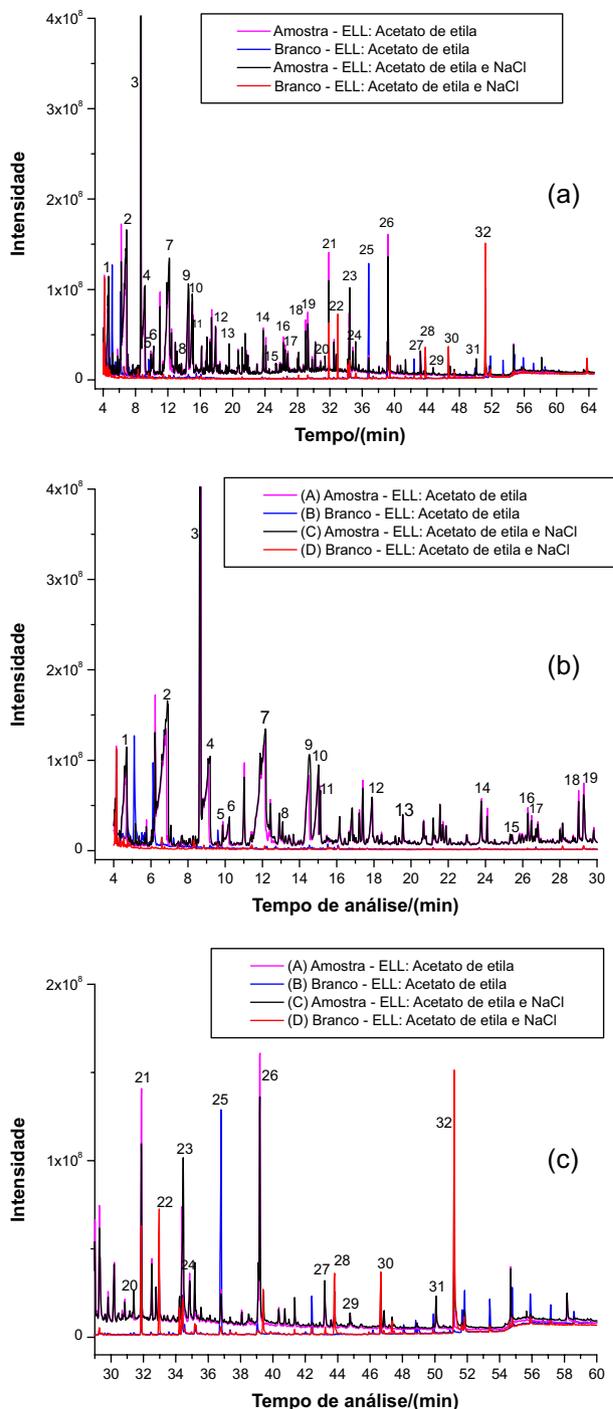


Figura 1. Cromatogramas sobrepostos obtidos por GC-MS. 1a: cromatograma total entre os tempos de retenção 4 e 65 min; 1b: cromatogramas ampliados entre 4 e 30 min e 1c: cromatogramas ampliados entre 29 e 60 min. (A): LLE da amostra de lixiviado bruto (pH = 7,0) com acetato de etila sem cloreto de sódio; (B): LLE do branco (sem lixiviado) com acetato de etila sem cloreto de sódio; (C): LLE da amostra do lixiviado bruto com acetato de etila e cloreto de sódio; (D): LLE do branco (sem lixiviado) com acetato de etila e cloreto de sódio. Nomes dos compostos numerados se encontram na Tabela 1

Os espectros de massas dos compostos identificados (Tabelas 1 e 2) podem ser verificados no material suplementar (Figuras de 1S a 60S).

Na Figura 2 são apresentados os cromatogramas sobrepostos obtidos por GC-MS, da LLE com diclorometano das amostras do lixiviado do aterro sanitário e dos brancos a pH 7,0. Os compostos identificados se encontram na Tabela 2.

Na Figura 3 são apresentados os cromatogramas sobrepostos obtidos por GC-MS, da LLE com diclorometano das amostras do lixiviado do aterro sanitário e dos brancos a pH inicialmente 12,0 e posteriormente 2,0.

Como afirmado anteriormente, as características do lixiviado gerado em aterro sanitário é peculiar de cada um, uma vez que dependem de uma série de fatores particulares de cada localidade. No entanto, a comparação de lixiviados gerados em diferentes aterros é interessante para se ter uma ideia da forma de operação e dos tipos de resíduos que estão sendo depositados nos aterros. Nesse sentido, comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com aqueles dos trabalhos de outros pesquisadores,¹²⁻¹⁴ verificou-se a existência

de algumas semelhanças na composição de compostos orgânicos em lixiviados, como a presença de algumas classes: ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, amidas, fenóis, ftalatos e pesticidas.

A LLE foi eficiente na extração de um número relativamente grande de compostos orgânicos das amostras de lixiviado de aterro sanitário. Ambos os solventes empregados, acetato de etila e diclorometano, sem e com adição de cloreto de sódio à amostra, foram similares na extração dos compostos orgânicos, como pode ser observado nas Figuras 1 e 2 e nas Tabelas 1 e 2. Foram identificados vários compostos em comum com o acetato de etila e diclorometano, como ácidos carboxílicos, cetonas, álcoois, fenóis (4-metil-fenol e bisfenol A), amidas, amins e pesticidas (atrazina e hexazinona). A LLE com pH do lixiviado inicialmente alcalino e posteriormente ácido foi menos eficiente que com pH neutro, como pode se verificar na Figura 3.

Foi adicionado NaCl no lixiviado com o objetivo de diminuir a solubilidade dos compostos orgânicos em água e, conseqüentemente, aumentar a distribuição deles no solvente orgânico melhorando a extração. No entanto, a diferença foi insignificante.

Tabela 1. Compostos identificados nas amostras de lixiviado bruto (pH = 7,0) de aterro sanitário por GC-MS e LLE com acetato de etila sem e com cloreto de sódio

Pico	^a TR (min)	Composto	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa
1	4,68	ácido pentanoico	50	50	60-73-82-151
2	6,83	ácido hexanoico ou ácido caproico	80	116	60-73-87-103
3	8,67	4-metil-fenol ou p-cresol	53	108	107-108-77-90-109
4	9,2	ácido heptanoico	93	93	60-73-87-101
5	9,86	álcool fenil-etil ou benzeno etanol	66	66	91-92-122-65
6	10,23	ácido ciclohexanocarboxílico	63	128	73-55-83-128
7	12,17	ácido octanoico ou ácido n-caprílico	92	144	60-73-101-144
8	13,09	2-fenoxi-etanol ou β-hidroxi-etil fenil éter	57	138	94-138-77-66
9	14,51	caprolactama ou hexahidro-2-H-azepinona-2	71	113	113-55-56-85-84
10	15,01	ácido nonanoico	92	158	60-73-57-115-129-87
11	15,10	resorcinol ou 1,3-benzenodiol	56	110	110-82-111
12	17,89	ácido decanoico	67	172	60-73-129-143-172
13	19,55	4-hidroxi-benzoetanol ou 4-(2-hidroxi-etil)-fenol	69	138	107-138-77
14	24,09	dietiltoluidina ou N,N-dietil-3-metil-bezamida	54	191	119-91-190-120-192
15	25,33	2-(4-sec-butilfenil) ácido propanóico	57	106	161-163-91-119-206-208
16	26,28	N-etil-2-metilbenzenosulfonamida	72,4	199	91-155-199-65-90
17	26,45	6-cloro-N-(1-metiletil)- 1,3,5-triazina-2,4-diamina ou disetil atrazina (DEA)	75	187	172-174-189-69
18	29,01	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	96	215	200-215-173-217
19	29,30	7-metil-7-tetradecen-1-ol acetato	64	268	99-108-81-79-73
20	31,40	2-octil-4-isotriazolona-3	59	213	111-114-55-180
21	31,86	diisobutil éster ácido ftálico	52	278	149-150-57
22	32,97	7,9-di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-dione	92	276	205-175-217-220-177-261-276
23	34,46	ácido hexadecanoico	57	256	73-60-57-256-257
24	34,85	4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenil ácido propiônico	72	278	263-278-279-219-147
25	36,79	2-etil-hexil éster ácido ftálico	34	348	149-150-237-238
26	39,20	4,4-(1-metiletilideno) bisfenol ou bisfenol A (BFA)	92	228	213-214-228-119
27	43,20	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5- triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	76	252	171-172-128-252
28	43,80	octadecanamida	72	283	59-72-128-184-240-254
29	44,75	2-[2-[2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenoxi]etoxi]etoxi]-etanol	78	338	267-89-268-57
30	46,66	mono-2-etil-hexil-ftalato	64	278	149-167-57-279
31	50,08	2-[2-(2-[2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenoxi]etoxi]etoxi)etoxi]-etanol	90	382	311-89-135-57-161-91-382
32	51,19	13-docosenamida-(Z) erucilamida	78	337	59-72-55-126

^atempo de retenção; ^bporcentagem de probabilidade pela biblioteca do massas; ^cmassa molar; ^dmassa/carga; **Em negrito:** compostos encontrados na amostra e no branco.

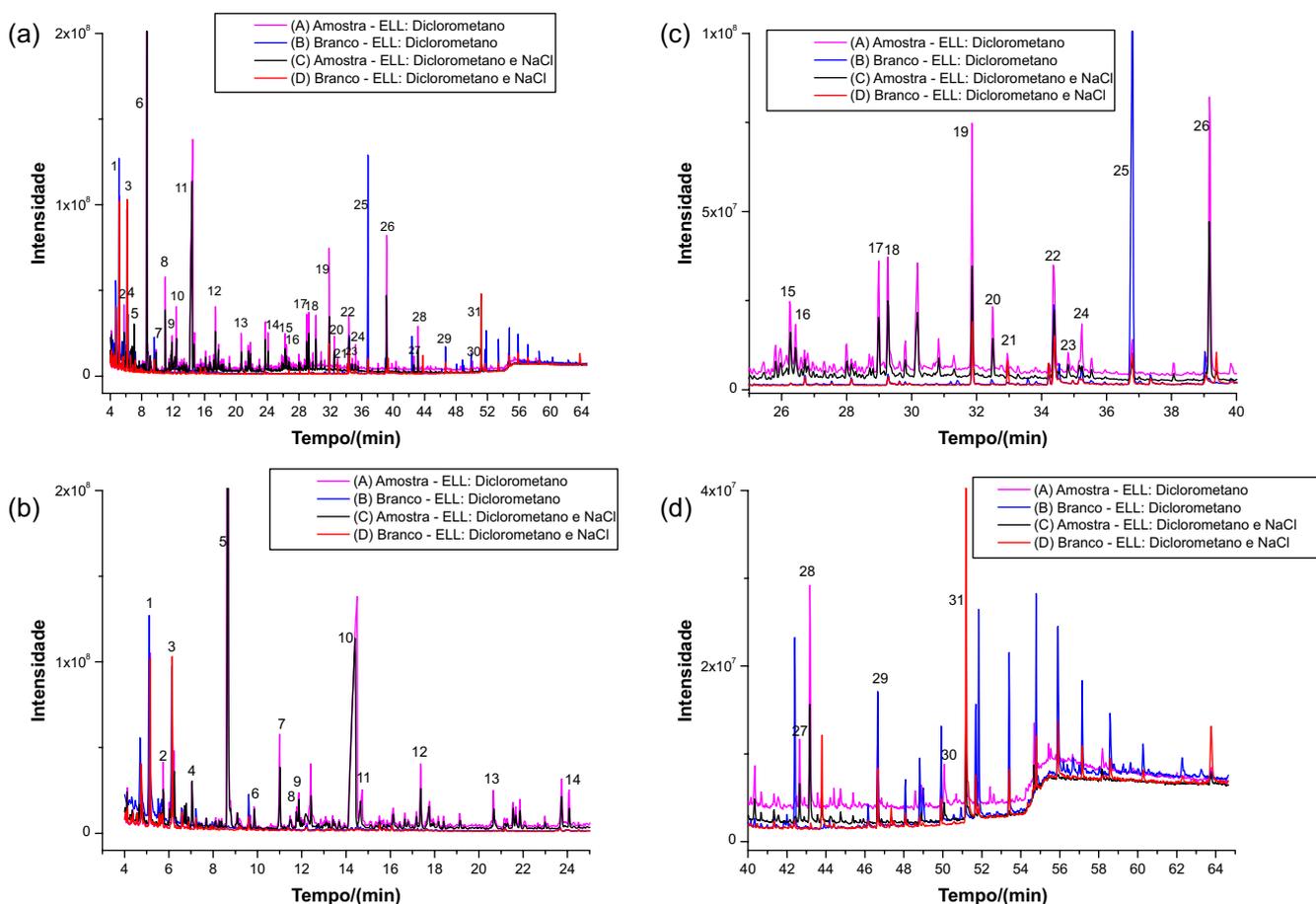


Figura 2. Cromatogramas sobrepostos obtidos por GC-MS. 2a: cromatograma total entre os tempos de retenção 3 e 65 min; 2b: cromatogramas ampliados entre 4 e 25 min; 2c: cromatogramas ampliados entre 25 e 40 min e 2d: cromatogramas ampliados entre 40 e 65 min. (A): LLE da amostra do lixiviado bruto (pH = 7,0) com diclorometano sem cloreto de sódio; (B): LLE do branco (sem lixiviado) com diclorometano sem cloreto de sódio; (C): LLE da amostra de lixiviado bruto com diclorometano e cloreto de sódio; (D): LLE do branco (sem lixiviado) com diclorometano e cloreto de sódio. Nomes dos compostos numerados na Figura 2 se encontram na Tabela 2

Dentre os compostos identificados neste trabalho, vários deles são considerados persistentes no meio ambiente, carcinogênicos e desreguladores endócrinos como o 4-metil-fenol, bisfenol A e os pesticidas atrazina e hexazinona. O bisfenol A, o 4-metil-fenol e os ftalatos podem ser provenientes de vários materiais poliméricos, resinas e plásticos.

Praticamente todos os ftalatos foram encontrados nos brancos e nas amostras, os quais podem ter sido originados de diferentes fontes como dos frascos de armazenamento, tampas, solventes, materiais de extração e septos. No entanto, a intensidade dos picos cromatográficos do mono-2-etil-hexil-ftalato e do diisobutil éster ácido ftálico foi maior nos cromatogramas da amostra que no do branco, o que pode ser um indicativo da presença desses compostos no lixiviado.

A atrazina é um herbicida usado principalmente nas culturas de milho e cana-de-açúcar e o hexazinona também é um herbicida bastante usado na cultura de cana-de-açúcar. O disetil atrazina é um subproduto da atrazina. A presença desses pesticidas no lixiviado pode ser proveniente do descarte de embalagens, de restos de alimentos contaminados depositados no aterro e pela lixiviação desses compostos a partir de áreas agrícolas localizadas próximas ao aterro sanitário de Maringá-PR.

A maior parte dos álcoois, fenóis, compostos carbonílicos e ácidos graxos de baixa massa molar são provenientes da decomposição da matéria orgânica natural e são úteis para a caracterização do aterro sanitário. Os ácidos graxos voláteis como o ácido pentanóico e ácido hexanóico são encontrados naturalmente nas gorduras e óleos animais. Apesar de alguns compostos orgânicos contendo grupos oxigenados

como os ácidos carboxílicos não serem considerados tóxicos, eles podem influenciar no comportamento dos metais, como na sua mobilidade no solo e na água.²⁸

Entretanto, um grande número de compostos orgânicos pode estar presente no lixiviado em concentrações inferiores ao limite de detecção do método empregado neste estudo e, sendo assim, impossível identificar todos os compostos existentes. Também diferentes métodos de extração e de análise podem resultar na identificação de diferentes compostos.

CONCLUSÃO

Apesar do grande volume necessário de solvente orgânico, a LLE possibilitou a extração de um número considerável de compostos orgânicos de diferentes massas molares e estruturas químicas. Por meio do método de GC-MS empregado foram identificados vários compostos orgânicos, sendo alguns deles considerados prejudiciais ao ambiente e à saúde humana, como o bisfenol-A, 4-metil fenol, atrazina e hexazinona, o que demonstra a necessidade de implantação de um sistema de tratamento desse lixiviado que utilize técnicas não convencionais.

Por meio dos dados de caracterização e de identificação de compostos orgânicos oxigenados, considerou-se que o aterro sanitário da cidade de Maringá se encontra ainda na fase acidogênica de decomposição de seus resíduos, o que caracteriza um aterro com pouco tempo de funcionamento.

Tabela 2. Compostos e seus fragmentos m/z identificados em amostra do lixiviado bruto de aterro sanitário por GC-MS e LLE com diclorometano sem e com cloreto de sódio

Pico	^a TR (min)	Compostos	^b P (%)	^c MM (g mol ⁻¹)	^d m/z em ordem decrescente de abundância relativa
1	5,15	1,2,3,4,5-pentametil-ciclopenteno	52	138	123-81-138
2	5,75	dihidro-5-metil-2(3H)-furanona	58	100	56-85-86
3	6,15	5-isopropil-3,3-dimetil-2-metileno-2, dihidrofuran-3	53	152	137-95-152
4	7,06	1-(2-metóxi-propóxi)-2-propanol	78	148	59-73-103-104
5	8,65	4-metil-fenol ou p-cresol	71	108	107-108-77-90-109
6	9,86	álcool fenil-etil ou benzenoetanol	70	122	91-92-122-65
7	11,01	$\alpha,\alpha,4$ -trimetil-ciclohexanometanol	54	156	59-55-81-95
8	11,77	2-piperidona	54	99	99-98-55-107
9	11,88	1-metil-4-(1-metiletil)-ciclohexanol	56	156	71-81-95-99
A	12,43	p-mentenol-8	54	154	59-93-121-136-139
10	14,29	caprolactama ou hexahidro-2H-azepinona-2	64	113	113-55-56-84-85
11	14,65	ácido nonanoico	60	158	60-73-57-115-129
12	17,75	ácido decanoico	52	172	55-60-73-129-83
13	20,68	4-hidroxi- β -ionone	54	208	109-123-208-209-
B	21,86	N-(4-aminofenil)-N-metil- acetamida	52	164	92-121-122-164-65
14	24,09	dietiltolamida ou N,N-dietil-3-metil-bezamida	67	191	119-91-190-120-191
15	26,27	N-etil-2-metil-benzenosulfonamida	77	199	91-90-155-199-200
16	26,42	6-cloro-N-(1-metiletil)- 1,3,5-triazina-2,4-diamina ou disetil atrazina (DEA)	88	187	172-174-189-69
17	29,00	2-cloro-4(etilamina)-6-isopropilamina-s-triazina ou atrazina	97	215	200-215-173-217
18	29,3	metil N-(N-benziloxicarbonil-beta-l-aspartil)-beta-d-glucosaminida	50	442	91-79-108-81-73
19	31,87	diisobutil éster ácido ftálico	54	334	149-104-167-57
20	32,51	N,N-dietil-2,2-dimetil-2-[(3,5-dimetoxi)fenil]-etanamina	56	265	86-58-87-120
21	32,94	7,9-di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	92	276	205-175-217-220-177-276
22	34,36	butil-tetradecil éster ácido ftálico	30	418	149-150-71-57-223
23	34,81	3,5-di-terc-butil-4-hidroxiifenil ácido propanóico	64	278	263-278-264-219-147
24	35,24	etil éster ácido hexadecanoico	51	284	88-101-51-157-284
25	36,80	2-etil-hexil pentil éster ácido ftálico	20	460	149-150-237-238
26	39,16	4,4-(1-metiletilideno) bisfenol ou bisfenol A (BFA)	91	228	213-214-228-119
27	42,65	forbol	53	364	56-83-217-123
28	43,20	3-ciclohexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H)-diona ou hexazinona	77	252	171-172-128-252
29	46,66	mono(2-etilhexil) ftalato	20	278	149-167-57-71
30	50,07	2-[2-(2-(2-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenóxi]etóxi)etóxi)etóxi] etanol	65	382	311-89-135-57-161-91-382
31	51,19	13-docosenamida-(Z) ou erucilamida	90	337	59-72-55-126

^atempo de retenção; ^bpercentagem de probabilidade pela biblioteca do massas; ^cmassa molar; ^dmassa/carga; **Em negrito:** compostos encontrados na amostra e no branco; A e B: compostos encontrados apenas na amostra extraída com pH básico e ácido.

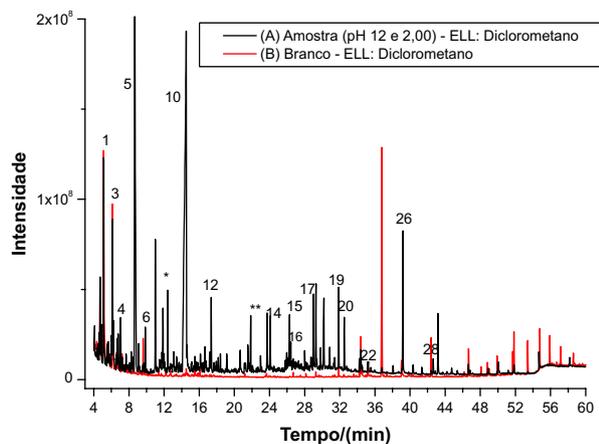


Figura 3. Cromatogramas sobrepostos obtidos por GC-MS. (A): LLE da amostra do lixiviado bruto (pH = 12,0 e 2,0) com diclorometano e (B): LLE do branco (sem lixiviado, pH = 12,0 e 2,0) com diclorometano. Nomes dos compostos numerados na Figura 3 se encontram na Tabela 2

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os espectros de massas dos compostos identificados neste trabalho estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação Araucária pela bolsa de iniciação, ao CNPq pela bolsa de mestrado e à CAPES pela bolsa de pós-doutorado concedidas e ao COMCAP pela disponibilidade do GC-MS.

REFERÊNCIAS

- Holm, J. V.; Ruegge, K.; Bjerg, P. L.; Christensen, T. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1415.
- Riediker, S.; Suter, M. J. F.; Giger, W.; *Water Res.* **2000**, *34*, 2069.
- Paxéus, N.; *Water Sci. Technol.* **2000**, *42*, 323.

4. Öman, C. B.; Junestedt, C.; *Waste Management* **2008**, *28*, 1876.
5. Guimarães, J. R. P. F.; <http://www.sonimage.com.br/index.php?t=112>, acessada em Março 2014.
6. Ho, T. T.; Chen, C. Y.; Li, Z. G.; Yang, T. C. C.; Lee, M. R.; *Anal. Chim. Acta* **2012**, *712*, 72.
7. Zhang, H.; Wu, X.; Li, X.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 188.
8. Zhang, Q. Q.; Tian, B. H.; Zhang, X.; Ghulam, A.; Fang, C. R.; He, R.; *Waste Management* **2013**, *33*, 2277.
9. Silva, T. F. C. V.; Silva, M. E. F.; Cunha-Queda, A. C.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Sousa, M. A.; Gonçalves, C.; Alpendurada, M. F.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P.; *Water Res.* **2013**, *47*, 6167.
10. Christensen, T. H.; Kjeldsen, P.; Bjerg, P. L.; Jensen, D. L.; Christensen, J. B.; Baun, A.; Albrechtsen, H.; Heron, G.; *Appl. Geochem.* **2001**, *16*, 659.
11. Staples, C. A.; Adams, W. J.; Parkerton, T. F.; Gorsuch, J. W.; Biddinger, G. R.; Reinert, K. H.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1997**, *16*, 875.
12. Turki, N.; Belhaj, D.; Jaabiri, I.; Ayadi, H.; Kallel, M.; Bouzid, J.; *IOSR J. Environ. Sci., Toxicol. Food Technol.* **2013**, *7*, 18.
13. Nascimento Filho, I.; Von Mühlen, C.; Caramão, E. B.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 554.
14. Strelau, J. R. M.; Castilhos Jr, A. B.; Madureira, L. A. S.; *Rev. Cienc. Tecnol.* **2009**, *16*, 19.
15. Yasuhara, A.; Shiraishi, H.; Nishikawa, M.; Yamamoto, T.; Uehiro, T.; Nakasugi, O.; Okumura, T.; Kenmotsu, K.; Fukui, H.; Nagase, M.; Ono, Y.; Kawagoshi, Y.; Baba, K.; Noma, Y.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *774*, 321.
16. Castillo, M.; Barceló, D.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *426*, 253.
17. Martins, C. C.; Gomess, F. B. A.; Ferreira, J. A.; Montone, R. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1008.
18. He, P. J.; Zheng, Z.; Zhang, H.; Shao, L. M.; Tang, Q. Y.; *Sci. Total Environ.* **2009**, *407*, 4928.
19. Zhang, H.; Ran, X.; Wu, X.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241*, 259.
20. Preiss, A.; Berger-Preiss, E.; Elend, M.; Gerling, S.; Kühn, S.; Schuchardt, S.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *403*, 2553.
21. Benfenati, E.; Pierucci, P.; Fanelli, R.; Preiss, A.; Godejohann, M.; Astratov, M.; Levsen, K.; Barceló, D.; *J. Chromatogr. A* **1999**, *831*, 243.
22. Öman, C.; Hynning, P. A.; *Environ. Pollut.* **1993**, *80*, 265.
23. Baun, A.; Ledin, A.; Reitzel, L. A.; Bjerg, P. L.; Christensen, T. H.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3845.
24. Hach Company. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR/2010*, 1996.
25. Hach Company. *Procedures Manual of Spectrophotometer DR 5000*, 1996.
26. APHA – American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th ed., APHA: USA, 1998.
27. Moraes, J. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005.
28. Harmsen, J.; *Water Res.* **1983**, *17*, 699.
29. http://ec.europa.eu/environment/water/index_en.htm, acessada em Março 2014.