

Determinação de ácidos carboxílicos em composto de resíduos sólidos urbanos por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama

F. T. Aquino^{*}, M. Santiago-Silva¹

¹Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Araraquara – SP, Cep 14801-970, Brasil.

^{*}E-mail: thomaz501@yahoo.com.br

Resumo: Um método simples e eficiente para determinação simultânea de quatro ácidos carboxílicos de cadeia curta (acético, propiônico, butírico e valérico) em resíduos sólidos urbanos (RSU) é descrito no presente trabalho. Estes ácidos são considerados fitotóxicos na literatura e a variabilidade das suas concentrações durante o processo pode ser usada como parâmetro da maturação do composto de resíduos sólidos urbanos (RSU).

A determinação dos ácidos carboxílicos presentes no composto de RSU envolve uma extração em água e filtração em membranas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), seguida da injeção direta em um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama (CG-DIC).

Foram analisados três tipos de leira. Boas linearidades e coeficientes de correlação foram obtidas para todos os ácidos, e os limites de detecção e quantificação foram baixos, resultando em um método sensível para monitoramento desses ácidos em composto de RSU.

Palavras-chave: cromatografia gasosa; resíduos sólidos urbanos; compostagem; ácidos carboxílicos de cadeia curta.

Introdução

A destinação dos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) ainda é um problema para a população e governos do mundo. Há muitas soluções disponíveis para disposição desse material como aterros, incineração e compostagem.

A compostagem tem sido usada como uma boa alternativa aos resíduos urbanos brasileiros que tem um alto teor de matéria orgânica (65%) [1]. Porém, esse processo deve ser monitorado para garantir que a aplicação do produto final, denominado composto, na agricultura, esteja livre de efeitos fitotóxicos e outros efeitos prejudiciais às plantas e ao solo.

O grau de maturação do composto é um parâmetro preponderante do sucesso de sua aplicação no solo e seu impacto ambiental, envolve um conjunto de propriedades químicas, físicas e biológicas que definem a estabilidade do produto [1]. Há várias maneiras de monitorar o processo de compostagem como temperatura, teor de matéria orgânica, umidade, nitrogênio total e relação carbono/nitrogênio. Estes parâmetros foram estabelecidos pelo Ministério da Agricultura Brasileiro [2], porém há outros parâmetros ambientais importantes como metais pesados, organismos patogênicos e contaminantes orgânicos que não estão nessa lista. Recentemente, no Brasil, foi desenvolvido um trabalho de análise de pesticidas no composto de

RSU [3], com o intuito de contribuir para criação de novos parâmetros para monitorar o processo de compostagem.

Os ácidos carboxílicos de cadeia curta como acético, propiônico, butírico e valérico, objetos desse estudo, têm sido descritos na literatura como fitotóxicos [4-7] e as concentrações obtidas nesses trabalhos são diversificadas devido a diferentes materiais de partida utilizados. Mas, em geral, estes ácidos são encontrados com maior frequência nas primeiras semanas do processo de compostagem, com uma maior ocorrência do ácido acético em relação aos demais.

A cromatografia gasosa tem sido aplicada para analisar estes ácidos em diferentes matrizes com bons resultados [8-12]. Contudo, estes métodos envolvem muitas etapas de clean-up, preparação de amostras e técnicas sofisticadas, como seleção de gás reagente e modo de ionização para cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas através de ionização química (CG-EM) [10], otimização de parâmetros para microextração em fase sólida (SPME) [9,11] ou ainda extração em solventes orgânicos [12]. As várias etapas envolvidas podem causar perdas dos analitos por volatilização.

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um método simples para analisar os ácidos carboxílicos de cadeia curta: acético, propiônico, butírico e valérico durante o processo de compostagem de resíduos sólidos urbanos (RSU) por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) com uma preparação mais simples e rápida das amostras para assegurar uma melhor representatividade do processo. Estes ácidos também podem ser usados como parâmetro para assegurar a maturação do composto de RSU.

Procedimento experimental

Materiais e Reagentes

Padrões de alta pureza (>99%) dos ácidos acético e valérico foram obtidos da Sigma Aldrich (St.Louis, USA), o padrão de ácido propiônico (>99%) foi obtido da Merck (Hohenbrunn, Germany) e o padrão de ácido butírico (>99%) foi obtido da Aldrich (Milwaukee, USA). A partir desses padrões foram preparadas soluções de tra-

balho contendo os quatro ácidos, em diversas concentrações, por diluição em água desionizada.

Instrumentação

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando-se um CG Varian 3800 (Walnut Creek, CA, USA) com detector de ionização em chama (DIC)

A coluna capilar utilizada foi uma CPWax 52 CB (Varian, Walnut Creek, CA, USA) de dimensões: 30 m x 0.25 mm D.I., 0.25 μm espessura de filme. As temperaturas do injetor e detector foram respectivamente, 250 e 300 $^{\circ}\text{C}$, a programação de aquecimento do forno foi iniciada em 60 $^{\circ}\text{C}$ por 1 min, para então aumentar à 200 $^{\circ}\text{C}$ à taxa de aquecimento 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e permanecendo 1 min na temperatura final. O gás hélio foi usado como gás de arraste e make-up a vazão de 1 e 29 mL min^{-1} respectivamente. O detector de ionização em chama foi alimentado por ar (300 mL min^{-1}) e hidrogênio (30 mL min^{-1}). O sistema cromatográfico foi calibrado com soluções padrão dos ácidos estudados na faixa de concentração de 5-500 $\mu\text{g mL}^{-1}$. O volume de injeção para soluções padrão e amostras foi de 1 μL .

Amostragem

As amostras de RSU foram obtidas na Usina de Compostagem operando na cidade de Araraquara, São Paulo, Brasil que utiliza o sistema Sanecom, que consiste de uma área de recepção onde os RSU chegam da cidade.

Depois dessa recepção, o material é colocado em um esteira rolante na qual vidros, metais, plásticos e papel, que são recicláveis, são selecionados manualmente. O material restante, que consiste basicamente de matéria orgânica, é direcionado para um pátio onde permanece 120 dias em leiras. Finalmente, o produto final é peneirado para ser utilizado na agricultura.

No presente trabalho, três leiras de RSU (dimensões 1,5 x 2 x 3 m) foram usadas. Uma delas foi submetida a aeração periódica (LR), utilizando-se de um trator. A segunda foi uma mistura de ~2 Mg de material cru e ~1 Mg de material vegetal de poda da cidade, basicamente, galhos e folhas, (LME) e a restante foi conduzida com material cru coberto com 30% de composto maturado de RSU (LC).

As amostras foram coletadas nos 8°, 15°, 24°, 30°, 42°, 57°, 92° e 127° dias de compostagem. Para assegurar representatividade e homogeneidade, as amostras foram coletadas em seis pontos da leira: dois pontos em cada altura (superfície, meio e fundo) no interior de dois cortes laterais das leiras. Estes pontos foram misturados obtendo-se três amostras de ~500 g por leira. Depois, foram adicionados 500 mL de água deionizada nos sacos plásticos que continham as amostras logo após a coleta. Estes sacos foram refrigerados para serem transportados ao laboratório, evitando assim perdas do analito.

Extração e clean up da amostra

No laboratório, submeteu-se a fração líquida das amostras, obtidas por decantação, a centrifugação por 20 minutos à 2000 rpm, obtendo-se um extrato, livre da fração sólida mais pesada, que foi armazenado em freezer (-18 °C) até o momento da análise.

Anteriormente às análises, esses extratos líquidos foram descongelados e filtrados com auxílio de uma seringa e uma membrana Mele HV® de polifluoreto de vinilideno – PVDF (Millipore, São Paulo, Brasil) de especificações: 25 mm diâmetro, 0,45 µm de poro. Uma alíquota de 1 µL desse extrato final foi analisada utilizando o CG-DIC.

Resultados e discussão

Procedimento Analítico para Determinação de Ácidos Carboxílicos

As condições cromatográficas foram otimizadas a partir do método de Ábalos et al. [9] para análise de ácidos carboxílicos em águas de esgoto. Este método foi escolhido porque a literatura não apresentou estudos sobre estes ácidos em composto de RSU, então optou-se por uma matriz de complexidade similar e realizaram-se algumas mudanças.

O método utilizava uma coluna específica para ácidos (TR-FFAP, Teknoroma, Sant Cugat, Barcelona, Spain) de 30 m x 0,25 mm D.I. com 0,25 µm de espessura de filme. O gás de arraste foi Hidrogênio a vazão de 2,3 ml min⁻¹. A programação de aquecimento do forno foi iniciada

em 70 °C por 1 minuto, para então aumentar à 200 °C à taxa de aquecimento 15 °C min⁻¹ e permanecendo 1 minuto na temperatura final.

A coluna utilizada no presente trabalho foi selecionada por já estar disponível no laboratório e apresentar polaridade similar (por comparação em catálogos de colunas). Utilizando-se a temperatura inicial de 70 °C e taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ não houve detecção dos analitos. Como o detector baseia-se na ionização em chama e sendo os ácidos voláteis, as temperaturas utilizadas estavam queimando-os rapidamente. Então optou-se por utilizar a temperatura inicial e a taxa de aquecimento menores (60 °C e 5 °C min⁻¹).

O sistema foi calibrado com soluções padrão contendo todos os ácidos em água desionizada: foram usados 10 pontos de calibração na faixa de 5-500 µg mL⁻¹. A preparação dessas soluções foi feita rapidamente para evitar perdas. A resolução dos picos foi excelente (Fig.1).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de apli-

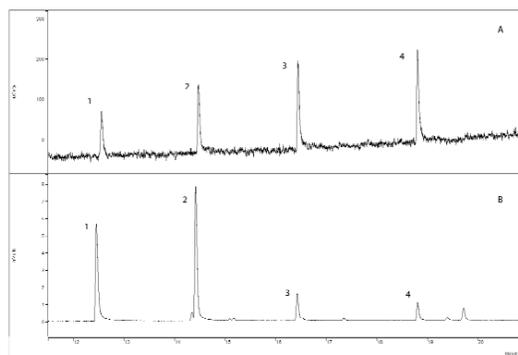


Figura 1. Cromatogramas. A: LME no 8^o dia de compostagem. B: solução padrão 5 mg ml⁻¹, onde 1:acético, 2:propiónico, 3:butírico e 4:valérico. Condições cromatográficas: Coluna: CPWax 52 CB (30 m x 0,25 mm D.I., 0,25 µm espessura de filme). Programação do forno: 60 °C (1') ? 5 °C min⁻¹ ? 200 °C (1'). Temperatura do Injetor: 250 °C, Temperatura do Detector: 300 °C. Volume de injeção 1 µL. Gás de Arraste: He à 1 mL min⁻¹, Make-up: He à 29 mL min⁻¹, Chama: ar à 300 ml min⁻¹.

cação [13]. No presente estudo, obtiveram-se duas faixas de concentração lineares: de 5-80 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e 100-500 $\mu\text{g mL}^{-1}$, ou seja, são as faixas de concentração cuja relação resposta (no presente estudo, média das áreas)/concentração não obtiveram uma variação maior que 10%, que é considerado adequado para os parâmetros adotados [13].

A curva analítica foi construída utilizando-se o método de padronização externa. De acordo com Ribani et al. [13]: a seleção de um padrão interno deve obedecer aos seguintes critérios: “Idealmente, a substância usada como padrão interno deve ser similar à substância a ser quantificado, ter tempo de retenção próximo a essa substância, não reagir com a substância ou outro componente da matriz, não fazer parte da amostra e quando cromatografada, ficar separada de todas demais substâncias da amostra”. No presente estudo a análise de uma matriz extremamente complexa (RSU) com diversas substâncias presentes, dificulta a escolha de um padrão interno, já que o mesmo não deve estar presente na amostra. Além disso, o uso de padrão interno tem como proposta a correção de variáveis como temperatura e volume de injeção [13]. Com o advento de instrumentos mais sofisticados isolados termicamente e que possibilita-se o uso de um injetor automático e controle de vazão dos

gases que o alimentam, esses erros são minimizados.

As injeções foram feitas em triplicata para cada concentração utilizada. Os coeficientes de correlação obtidos foram de 0,99 ou maiores, indicando que há uma correlação adequada entre as áreas dos picos e as concentrações [13]. As equações das curvas analíticas e os coeficientes de regressão linear são mostrados na Tabela 1.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados considerando-se três e dez vezes, respectivamente, a área do pico correspondente ao sinal/ruído (S/N ratio) do branco [13]. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

O clean-up proposto foi utilizado para eliminar elementos sólidos presentes após a centrifugação.

A amostra foi passada através do filtro duas ou mais vezes até obter um extrato límpido. As análises das amostras não mostraram problemas como picos interferentes depois de filtradas (Fig.1). Os resultados da quantificação dos analitos de interesse são mostrados na Figura 2.

Ainda nas primeiras semanas os ácidos não foram detectados ou estavam abaixo do limite de detecção, exceto o ácido acético que permaneceu até os 57 dias de compostagem. As con-

Tabela 1. Parâmetros de calibração para os ácidos carboxílicos.

Faixa de Linearidade 5-80 $\mu\text{g mL}^{-1}$		
Ácidos Carboxílicos	Equações da reta $y=a+b.x$	Coefficientes de correlação (R^2)
Acético	$y= 15 + 61 x$	0,9998
Propiônico	$y= 16 + 99 x$	0,9999
Butírico	$y= -66 + 140 x$	0,9999
Valérico	$y= 11 + 140 x$	0,9999
Faixa de Linearidade 100-500 $\mu\text{g mL}^{-1}$		
Acético	$y= 1300 + 100 x$	0,9983
Propiônico	$y= 1600 + 160 x$	0,9992
Butírico	$y= 900 + 180 x$	0,9999
Valérico	$y= 460 + 190 x$	0,9996

Tabela 2. Limites de detecção e quantificação dos ácidos carboxílicos.

Ácidos Carboxílicos	Limites de detecção (LD) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Limites de quantificação(LQ) ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Acético	0,7	3,1
Propiônico	0,4	1,8
Butírico	0,9	1,9
Valérico	0,4	1,3

*LD e LQ calculados através das recomendações de Ribani et al. [13]

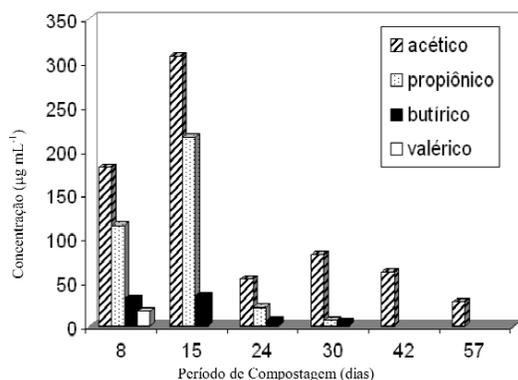


Figura 2. Gráfico da concentração dos ácidos carboxílicos durante o período de compostagem.

concentrações máximas encontradas foram (μg ácido/g de composto) acético: 620; propiônico: 320; butírico:130; valérico:16. Isto pode ser explicado provavelmente devido ao baixo teor de matéria orgânica no material inicial que poderia ser melhor se houvesse implementada uma política de coleta seletiva do lixo na cidade de Araraquara.

Conclusão

O método estudado permite a determi-

nação simultânea e eficiente de quatro ácidos carboxílicos (acético, propiônico, butírico e valérico) em amostras de RSU. O procedimento analítico proposto não requer reagentes tóxicos ou perigosos e com um clean-up simples e rápido permite boas linearidades em comparação com outros métodos descritos na literatura que gastam mais tempo em preparação e técnicas mais caras como SPME. Os limites de detecção e quantificação (LD e LQ) foram adequados proporcionando assim um método simples e sensível a monitorar ácidos carboxílicos em RSU.

Conclui-se também que este parâmetro pode ser utilizado no monitoramento do processo de compostagem já que ao final do processo (em um composto maturado) espera-se que estes ácidos não estejam presentes.

Agradecimentos

F.T.Aquino agradece a CAPES pela bolsa de mestrado concedida. Os autores agradecem à Construfert e à Companhia Leão & Leão por permitir o uso das instalações no desenvolvimento desse estudo.

Recebido em : 06/03/2006

Aceito em: 26/04/2004

F. T. Aquino, M. Santiago-Silva. Determination of volatile fatty acids in municipal solid waste compost by gas chromatography with flame ionization detection.

Abstract: A simple and efficient method for the simultaneous gas chromatographic determination of four volatile fatty acids (acetic, propionic, butyric and valeric) in municipal solid waste (MSW) compost is described. These acids have been described as phytotoxic and the diversified concentrations of these acids could be used as a parameter of maturity of municipal solid waste compost (MSW). The determination of short chain carboxylic acids involves a single water extraction of these acids in the compost and filtration of the extracts with a polyvinylidene difluoride (PVDF) membrane prior to direct injection on a gas chromatograph with flame ionization detector (GC-FID). Three different piles of MSW were analyzed. Good linearity and good correlation coefficients were achieved for all compounds; furthermore, the detection and quantification limits were low, providing a sensitive method to monitoring these acids in MSW compost.

Keywords: gas chromatography; municipal solid waste; composting; short chain carboxylic acids.

Referências

- [1] E.J. Kiehl, Manual de compostagem: Maturação e qualidade do composto. Piracicaba, São Paulo, Brazil ed. pelo autor, Piracicaba, São Paulo, Brasil, 1998.
- [2] M.L.O D'Almeida, A. Vilhena, Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado. IPT e Cempre, São Paulo, Brasil, 2ª ed., 2000.
- [3] C. Lourencetti, S. Navickiene, M.L. Ribeiro, M. Santiago-Silva, Chromatographia 59 (2004) 769.
- [4] M. Domfízel, N. Valentin, C. Massiani, P. Llopart, em: The Science of Composting, Bertoldi M (ed) Blackie Academic Press, London. (1996) 1142.
- [5] C. Garcia, T. Hernández, F. Costa, Soil Sci. Plant Nutr. 37 (1991) 399.
- [6] S.D. Wanniarachchi, R.P. Voroney, Can. J. Soil Sci. 7(4) (1997) 535.
- [7] F. Camargo, G. Santos, R. Rossiello, Pesq. Agropec. Bras., 28(9) (1993), 1011.
- [8] K. Fischer, Anal. Chim. Acta 465 (2002) 157.
- [9] M. Ábalos, J.M. Bayona, J. Pawliszyn, J.Chromatogr. A 873 (2000) 107.
- [10] M. Ábalos, J.M. Bayona, J.Chromatogr. A 891 (2000) 287.
- [11] J.A. Cruwys JA, R.M. Dinsdale, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, J.Chromatogr. A 945 (2002) 195.
- [12] N. Innocente, S. Moret, C. Corradini, L.S. Conte, J.Agric. Food Chem 48 (2000) 3321.
- [13] M. Ribani, C.B.G. Botolli, C.H. Collins, I.C.S.F. Jardim, L.F.C. Melo, Quim. Nova 27(5) (2004) 771.