



PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA EM ANÁLISE DE COMPOSTOS ORGANOCLORADOS EM ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO EMPREGANDO HS-SPME-GC-MS

Eduardo Torres da Cunha⁽¹⁾

Técnico em Química formado pela ETEC Getúlio Vargas e Graduando em Bacharelado em Química pela Universidade Cruzeiro do Sul (Unicsul). Atua como Técnico em Sistemas de Saneamento no Laboratório de Orgânica do Departamento de Controle da Qualidade dos Produtos Água e Esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp).

Amanda Gudrum Nitoli⁽²⁾

Bacharel e Licenciatura em Química pela Universidade de São Paulo (USP), cursando MBA em Saneamento Ambiental pela Fundação Escola de Sociologia e Política de São Paulo (FESPSP). Atua como Química no Laboratório de Orgânica do Departamento de Controle da Qualidade dos Produtos Água e Esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp).

Andreia Aparecida Leme Natali⁽³⁾

Bacharel em Química Industrial pelas Faculdades Oswaldo Cruz. Atua como Química no Laboratório de Orgânica do Departamento de Controle da Qualidade dos Produtos Água e Esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp).

Maísa Daniela Habenschus⁽⁴⁾

Graduação em Química com Habilitações em Química Tecnológica, Biotecnologia e Agroindústria, Mestrado e Doutorado em Ciências, área de atuação Química Analítica, pela Universidade de São Paulo (USP). Pós-graduada em Liderança e Inovação pela Fundação Getúlio Vargas (FGV). Atua como Supervisora dos Laboratórios de Inorgânica e Orgânica do Departamento de Controle da Qualidade dos Produtos Água e Esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp).

Rachel Macedo Oliveira⁽⁵⁾

Técnica em Química formado pelo Colégio Ateneu Santista, Bacharel em Ciências e Tecnologia e Graduanda no Bacharelado em Química, ambos pela Universidade Federal do ABC (UFABC). MBA em Saneamento Ambiental pela Fundação Escola de Sociologia e Política de São Paulo (FESPSP). Atua como Técnica em Sistemas de Saneamento no Laboratório de Orgânica do Departamento de Controle da Qualidade dos Produtos Água e Esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp).

Endereço⁽¹⁾: Rua Conselheiro Saraiva, 519 – Prédio 02 - Santana - São Paulo - SP - CEP: 02037-021 - Brasil - Tel: +55 (11) 2971-4162 - e-mail: ecunha@sabesp.com.br.

RESUMO

O Programa de Ensaio de Proficiência (PEP) tem a finalidade de realizar uma comparação interlaboratorial para verificação global do desempenho de laboratórios de ensaios. A norma ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011 apresenta os elementos necessários para a aplicação deste programa. As análises de compostos organoclorados em água para consumo humano são importantes para determinar estes compostos que, dependendo da concentração e do nível de exposição, podem trazer riscos graves à saúde humana. Por isso, suas concentrações devem ser monitoradas pelas Companhias de Saneamento Básico seguindo o que é estabelecido pela legislação. Para tal é imprescindível que exista um controle de qualidade aprimorado para garantir que os resultados sejam os mais confiáveis possíveis e o PEP é uma das ferramentas para este fim. Tendo isso como base, esse trabalho demonstra o resultado obtido através do método para a análise de alguns compostos organoclorados em água para consumo humano empregando a microextração em fase sólida (*solid phase microextraction*, SPME) por *headspace* combinada à cromatografia gasosa (*gas chromatography*, CG) acoplada à espectrometria de massas (*mass spectrometry*, MS), HS-SPME-GC-MS.

PALAVRAS-CHAVE: SPME, PEP, organoclorados



INTRODUÇÃO

Os compostos organoclorados são substâncias com volatilidade intermediária que tem como fontes pesticidas que possuem ao menos um átomo de cloro ligado a uma cadeia carbônica. São contaminantes onipresentes e altamente resistentes a degradação no ambiente com grande potencial para efeitos negativos à saúde humana. Por serem lipofílicos e de difícil eliminação, tais efeitos podem causar alguns tipos de câncer, disfunções nos sistemas imunológico e reprodutivo e lesões em diversos órgãos vitais. Atualmente as maiorias destes compostos têm seu uso restrito na agricultura ou foram definitivamente banidos no Brasil e em vários países.

No Brasil, a legislação que regulamenta o valor máximo permitido (VMP) dos compostos organoclorados na água para consumo humano é a Anexo XX da Portaria de Consolidação nº5/2017, alterado pelas Portarias GM/MS nº 888/2021 e nº 2.472/2021 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021).

Essa legislação estabelece que a concentração dos compostos organoclorados deve ser monitorada na saída do tratamento dos sistemas de abastecimento com uma frequência semestral.

Tal monitoramento exige uma grande demanda de ensaios por parte dos laboratórios de análise. Para isso, a microextração em fase sólida (*solid phase microextraction, SPME*) por *headspace* combinada à cromatografia gasosa (*gas chromatography, CG*) acoplada à espectrometria de massas (*mass spectrometry, MS*), *HS-SPME-GC-MS*, é vista como uma alternativa.

Para avaliar a competência técnica dos laboratórios de ensaios, uma das formas é aplicar ferramentas de controle de qualidade, tal como participação em PEPs onde há uma comparação estatística interlaboratorial. Isso propicia aos laboratórios participantes avaliação do desempenho, evidência de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados à sistemática dos ensaios, entre outros aumentando a credibilidade dos resultados de suas medições.

No PEP, o provedor do programa prepara amostras fortificadas com valores designados de concentração dos compostos a serem analisados e que devem ser ensaiadas ao mesmo tempo pelos laboratórios participantes. Também avalia a homogeneidade e a estabilidade destas amostras.

Usando modelos estatísticos, planejados previamente, o provedor considerará a exatidão, número mínimo de participantes, desvio-padrão para avaliação da proficiência e procedimentos para identificar ou tratar valores discrepantes.

OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo participar e avaliar o desempenho no PEP de ensaios organoclorados do Laboratório de Orgânica do departamento de controle de qualidade dos produtos água e esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp), utilizando como técnica de preparo de amostras *HS-SPME* e como técnica de análise *GC-MS*.

MATERIAIS E MÉTODOS

PADRÕES ANALÍTICOS E FIBRA

Os padrões analíticos dos compostos organoclorados de interesse apresentados na **Tabela 1**, bem como 1,3-dimetil-2-nitrobenzeno, 4,4'-Dibromobifenil e Trifenilfosfato [padrões internos (PI)] foram adquiridos da Accustandard (EUA) e/ou da Absolute Standards (EUA).

A fibra utilizada no método de preparo de amostras *HS-SPME* foi a de polidimetilsiloxano (PDMS, Agilent, EUA) de 65 µm.

SOLVENTES E REAGENTES

O metanol grau cromatografia, empregado no preparo das soluções padrão, foi adquirido da J.T. Baker (EUA). A água ultrapura (água do tipo 1, 18 MΩ.cm⁻¹ a 25°C) foi obtida utilizando o sistema Milli-Q Integral 10 da Millipore (EUA).

O ácido ascórbico, grau analítico, utilizado como agente decolorante das amostras, foi adquirido da Dinâmica (Brasil) e o ácido clorídrico (HCl), empregado como agente preservante, foi adquirido da J.T. Baker (EUA) e diluído para obter uma solução 1:1 (v/v).

PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

As soluções mistas de padrões de referência, contendo os compostos organoclorados de interesse, bem como as soluções mistas de PI, contendo 1,3-dimetil-2-nitrobenzeno, 4,4'-Dibromobifenil e

Trifenilfosfato, foram todas preparadas em metanol, nas concentrações adequadas para realização de cada etapa, e armazenadas em *vials* âmbar a -15°C.

MÉTODO ANALÍTICO POR *HS-SPME-GC-MS*

As amostras foram preparadas em água ultrapura acidificadas com HCl (1:1 v/v) pH ≤ 2 .

Foi empregado um sistema *GC-MS* 7890B-5977A (Agilent, EUA) com amostrador automático PAL RSI 85 (CTC Analytics, Suíça). A separação dos compostos foi avaliada utilizando a coluna TG-5SILMS (30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e filme de 0,25 μ m, Thermo Scientific., EUA) e a rampa de temperatura do forno foi variada a fim de obter uma resolução satisfatória ($R_s \geq 1,5$) entre todos os analitos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para demonstrar um desempenho em PEPs é usado um critério de proficiência, calculado após comparações entre os laboratórios participantes, chamado *z'-Score* onde valores altos ou baixos indicam resultados respectivamente altos ou baixos, considerando o valor designado e o seu desvio padrão alvo. Para se obter um desempenho satisfatório neste programa, o módulo do valor do *z'-Score* de cada resultado deve ser ≤ 2 .

Os resultados do Laboratório de Orgânica usando o método *HS-SPME-GC-MS* da rodada 02AP/23 do PEP de compostos organoclorados provido pelo Departamento de Controle de Qualidade dos Produtos Água e Esgotos (TOQ) da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) estão listados na **Tabela 1**.

Tabela 1- Resultados do Laboratório de Orgânica para compostos organoclorados do PEP - rodada 02AP/23.

Analito	Resultado μ g/L	Valor Designado μ g/L	Desvio Padrão Alvo' μ g/L	<i>z'</i> -Score
PCB28 (2,4,4'-Triclorobifenila)	0,053	0,0461	0,0233	0,30
PCB52 (2,2',5,5'-Tetraclorobifenila)	0,099	0,0699	0,0445	0,65
PCB101 (2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenila)	0,075	0,0562	0,0278	0,68
PCB118 (2,3',4,4',5'-Pentaclorobifenila)	0,019	0,0189	0,0068	0,01
PCB138 (2,2',3,4,4',5'-Hexaclorobifenila)	0,031	0,0423	0,0271	-0,42
PCB153 (2,2',4,4',5,5'-Hexaclorobifenila)	0,124	0,0629	0,0547	1,12
PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenila)	0,017	0,0192	0,0094	-0,23
Aldrin	0,031	0,0195	0,0096	1,20
Dieldrin	0,025	0,0249	0,0082	0,01
Endrin	0,182	0,1701	0,1190	0,10
Heptacloro	0,038	0,0246	0,0107	1,26
Heptacloro Epóxido	0,007	0,0098	0,0041	-0,69
Hexaclorobenzeno	0,017	0,0173	0,0093	-0,03
Metoxicloro	0,065	0,0720	0,0234	-0,30
p,p'-DDD	0,203	0,1508	0,0581	0,90
p,p'-DDE	0,256	0,1776	0,0858	0,91
p,p'-DDT	0,097	0,0943	0,0394	0,07

CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que o método *HS-SPME-GC-MS* usado no Laboratório de Orgânica para determinação dos compostos organoclorados, citados na Tabela 1, tiveram desempenhos satisfatórios sendo assim podendo ser usado como método de monitoramento das amostras de água para consumo humano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INMETRO. **Requisitos para a Participação de Laboratórios em Atividades de Ensaio de Proficiência. NIT-DICLA-026.** Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/pesquisa_link.asp?seq_tipo_documento=4&cod_uo_numeracao=00778&num_documento=026>. Acesso em: 29/05/2023.
2. ABNT. **Avaliação da conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência - ABNT NBR ISO/IEC 17043:2011.** Primeira edição 25.08.2011. Versão corrigida 21.08.2017.
3. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021.** Disponível em: <<https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em: 16 maio. 2021.