Avaliação preliminar do uso da espectroscopia RAMAN para o monitoramento de compostos orgânicos na área de descarte do emissário submarino de Santos (São Paulo, Brasil)

Alessandro Alves de Almeida [1], Aline Cardoso Diniz [1], Walber Toma[1,2], Marcos Tadeu Tavares Pacheco[1], Landulfo Silveira Jr.[1,3], Luciana Lopes Guimarães [1]

[1]Universidade Santa Cecília (UNISANTA), Santos-SP, Brasil.
[2]Centro Universitário São Camilo, São Paulo, Brasil.
[3]Anhembi Morumbi, São José dos Campos-SP, Brasil.

Email: alessandroalmeida@unisanta.br

Resumo: Este estudo objetivou o desenvolvimento de uma metodologia para o monitoramento de compostos orgânicos em amostras de água do mar coletadas na área de influência do emissário submarino de Santos (ESS) através do uso da espectroscopia de Raman. Amostras foram coletadas no entorno da saída do ESS (superfície e fundo) e de um ponto controle, sendo então analisadas em sistema Raman dispersivo portátil. Os resultados demonstraram diferenças nos espectros Raman das amostras coletadas na área de influência do ESS e o ponto controle. Com base nos resultados preliminares obtidos neste estudo, melhorias nos sistemas de monitoramento ambiental para compostos orgânicos podem ser desenvolvidas através da espectroscopia Raman, reduzindo a descarga desses compostos para os ecossistemas aquáticos.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman; Emissário Submarino; compostos orgânicos

Preliminary assessment of Raman spectroscopy for monitoring organic compounds in the area of influence of Santos submarine outfall, São Paulo, Brazil

Abstract: This study aimed the development of a methodology for the monitoring of organic compounds in seawater samples collected from the area of the submarine sewage outfall of Santos using Raman spectroscopy. Water column sampling was conducted in 6 stations surrounding submarine sewage outfall in Santos Bay and from a reference station. Samples were then analyzed in a dispersive Raman system. The results showed differences in the Raman spectra of the samples collected in the area of influence of the submarine sewage outfall of Santos and the control point. Based on the results obtained in this study, improvements in the environmental monitoring systems for organic compounds can be developed through Raman spectroscopy, reducing the discharge of these compounds into aquatic ecosystems.

Keywords: Raman spectroscopy; submarine outfall; organic compounds

Introdução

A grande população já existente em alguns municípios do litoral paulista, acrescida pelo grande número de turistas nas épocas de veraneio, provoca um aumento considerável da quantidade de esgotos domésticos gerada na região. Uma das soluções encontradas para o problema da geração de esgotos no litoral paulista é o seu pré-tratamento e a sua disposição

final no mar por meio de emissários. O monitoramento sistemático dos emissários submarinos é realizado pela CETESB, que estabelece uma periodicidade semestral nessa avaliação, realizando amostragens de água na zona de influência do emissário [1]. Embora os métodos analíticos empregados no monitoramento dos indicadores qualidade das águas para os compostos inorgânicos sejam bem desenvolvidos, concentram-se esforços para resolver o problema do monitoramento de compostos orgânicos, uma vez que os métodos tradicionalmente empregados para estas análises esbarram em questões como a demora na obtenção dos resultados aliado ao alto custo destas análises, bem como a geração de resíduos.

Neste contexto, a Espectroscopia Raman tem se mostrado ser uma técnica promissora para as análises de compostos orgânicos. A espectroscopia Raman baseia-se na descoberta do Físico indiano C.V. Raman em 1928, de que o comprimento de onda de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquela do feixe incidente e, além disso, que os deslocamentos em comprimento de onda dependem das vibrações moleculares das moléculas responsáveis pelo espalhamento. O espectro Raman, originado pelo espalhamento inelástico de uma luz monocromática de alta intensidade, adequa-se à identificação de compostos orgânicos, permitindo em alguns segundos a identificação concomitante de diferentes compostos orgânicos [2].

Em vista destes fatos, o presente projeto visa o desenvolvimento de uma nova metodologia para o monitoramento de compostos orgânicos na área descarte do emissário submarino de Santos-SP, através do emprego da espectroscopia Raman para o monitoramento destes compostos. Desse modo, e levando-se em conta que o lançamento do esgoto é feito em uma baía, a implantação de melhorias no sistema de monitoramento ambiental pode propiciar a adoção de programas governamentais regulares que visem o monitoramento dos níveis de um maior número de compostos orgânicos nas Estações de Tratamento de Efluentes, buscando soluções que propiciem a redução da carga destes compostos para o meio ambiente.

Objetivo

Este estudo teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para o monitoramento de compostos orgânicos em amostras de água do mar coletada na área de influência do emissário submarino de Santos através do uso da espectroscopia Raman.

Materiais e métodos

A amostragem de coluna de água foi realizada em 6 estações no entorno da saída do emissário submarino de Santos (figuras 1 e 2). As amostras também foram coletadas de um ponto controle, fora da influência do emissário submarino, com coordenadas em UTM 364231.131653 (X) e 7348535.59469 (Y). Para cada estação, foram coletados 2 litros de água do mar de águas superficiais (1m) e do fundo (8 m) utilizando uma garrafa de Van Dorn. Em seguida, as amostras foram embaladas em garrafas de vidro âmbar e transportadas para o laboratório em uma caixa térmica com gelo até o processamento.

As amostras foram então filtradas em um filtro de 0,45 µM e analisadas por espectroscopia Raman. Para a aquisição dos espectros Raman, foi utilizado um sistema Raman dispersivo portátil (Dimension P-1 Raman system, Lambda Solutions, Inc., MA, EUA) com excitação de 830 nm e laser ajustável potência de até 250 mW (figura 1). A resolução espectral utilizada foi de 2 cm-1 num intervalo de 400-1800 cm-1. O espectrômetro foi ligado a uma sonda de Raman (Vector probe, Lambda Solutions, Inc. MA, EUA) de 3 m de comprimento, com filtro passa-banda e de rejeição. O espectrômetro possui uma câmera CCD (1320 × 100 pixels), resfriada a -75°C para diminuir o ruído térmico. Para a aquisição dos espetros, as amostras foram colocadas em um porta-amostras de alumínio, com poços de 5 mm de diâmetro e capacidade de 100 µL e, em seguida, a sonda foi colocada a uma distância de 10 mm, perpendicularmente à superfície da amostra. O sinal espalhado por cada amostra foi então coletado pela sonda e acoplado ao espectrômetro Raman para a dispersão e de detecção. Os sinais Raman foram coletados em varreduras de 10 s para todas as amostras. Finalmente, os espectros brutos foram calibrados, pré-processados (filtragem da fluorescência) e armazenados para posterior análise utilizando o software Microsoft Excel (Microsoft Office 2003) [3].

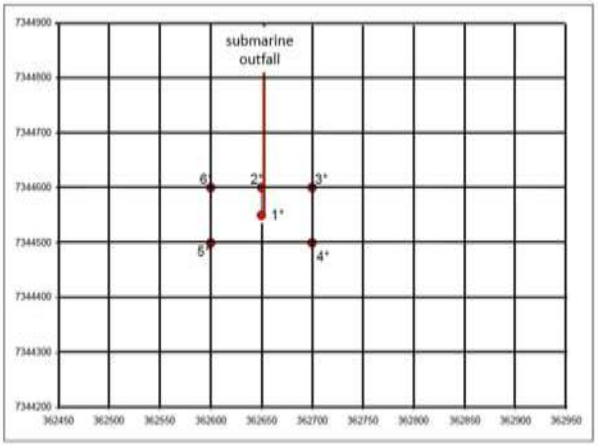

Figura 1. Pontos de coleta (6 pontos). Fonte: adaptado de CETESB, 2007 [1]



Figura 2. Fotos dos pontos de coleta de água no Emissário Submarino de Santos. As setas vermelhas indicam o ponto de saída do emissário (ponto 1). Fonte: arquivo pessoal

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos a partir do sistema de espectroscopia Raman são mostrados nas Figuras 3 e 4.

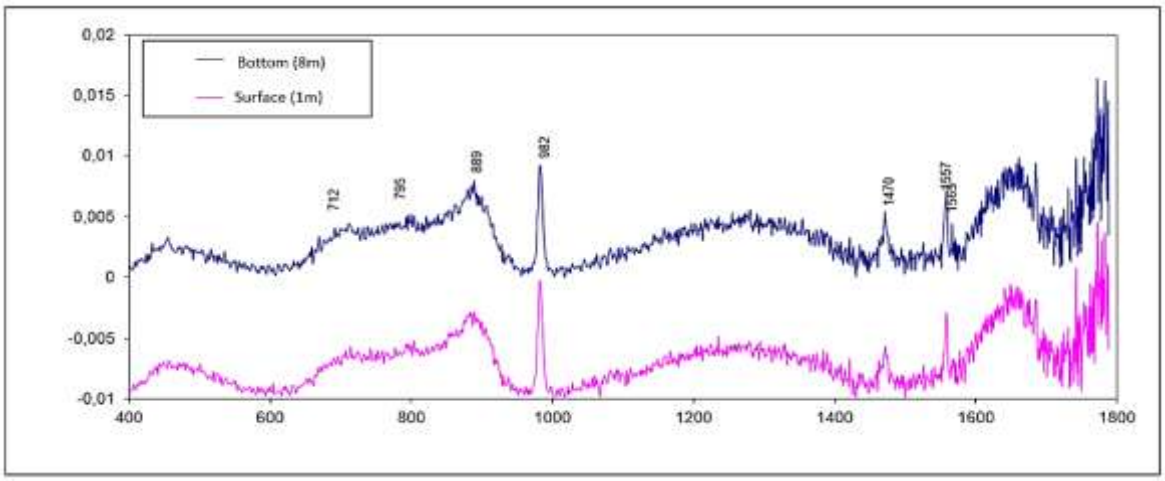

Figura 3. Espectros Raman de amostras de água do mar coletadas na área de influência do emissário submarino de Santos (amostras de água de superfície e de fundo).

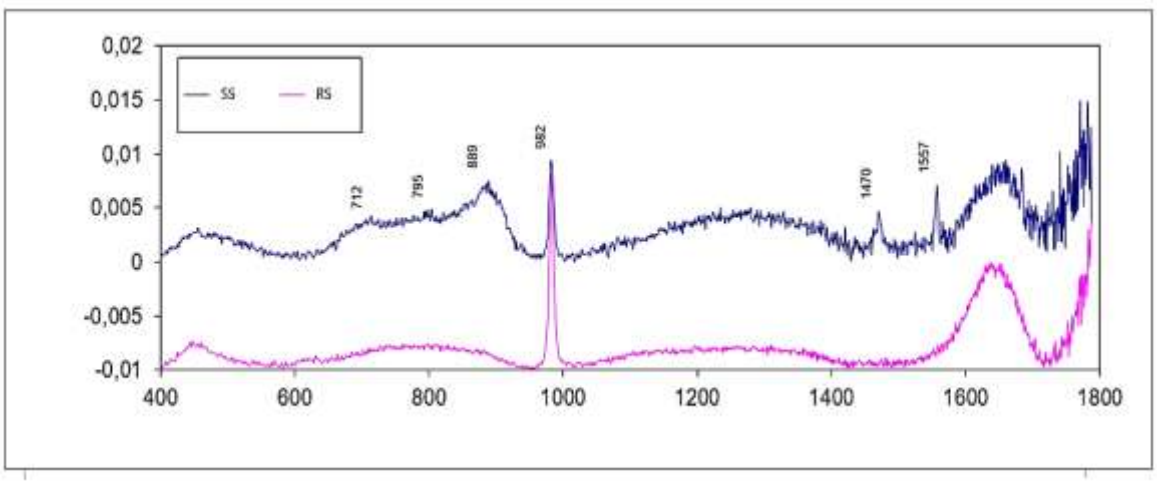

Figura 4. Espectros Raman obtidos a partir de amostras de água coletadas na área de influência do emissário submarino de Santos (SS) e de uma estação de referência (RS).

Nos espectros de Raman de amostras de superfície e fundo, encontramos picos em 1557 e 1565 cm^{-1}, característicos de estiramentos de anel, provavelmente de derivados de benzeno. Picos também foram encontrados em 1470 e 889 cm^{-1}, característicos de deformações de CH_3 e CH^2 e estiramento de esqueleto C-C, respectivamente, possivelmente de *n*-alcanos presentes nestas amostras [4].

Conclusões

Com base nos resultados preliminares obtidos neste estudo, melhorias nos sistemas de monitoramento ambiental para compostos orgânicos podem ser desenvolvidas através da espectroscopia Raman, reduzindo a descarga desses compostos para os ecossistemas aquáticos.

Referências

1. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). 2007. Relatório de monitoramento de emissários submarinos. São Paulo. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/praias/25-publicacoes-/-relatorios (acesso em 22/12/2011).
2. HOLLER F.J., SKOOG D.A., CROUCH S.R., PASQUINI C. (2009). Princípios de análise instrumental 6a.ed. Porto Alegre: Bookman.
3. SILVEIRA JUNIOR, L. ; GUIMARÃES L.L. ; TOMA, Walber ; SASSAKI, B. ; ZANGARO, R. A. ; PACHECO, M. T. T. . Estudo preliminar de técnicas utilizando espectroscopia de Raman em controle de qualidade de fármacos. Seleção Documental, v. 9, p. 13-17, 2014.
4. LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. Academic Press. Boston. 1991. 503p.