



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

APLICAÇÃO DA TÉCNICA SPME PARA IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM RESÍDUOS DE CANA-DE-AÇÚCAR

Kássia Roberta Nogueira da Silva¹; Rogério Cesar de Lara da Silva²

UEMS - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rua Emilio Mascoli, 275, CEP 79950-000,
Naviraí/MS, E-mail: kas.nogueira@gmail.com

¹ Bolsista de Iniciação Científica da UEMS. ² Orientador.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as extrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) pela técnica de Microextração em Fase Sólida (SPME) acoplada a cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC – FID). As fibras SPME de 100 µm de polidimetilsiloxano (PDMS) e de 65 µm de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno (PDMS/DVB) foram utilizadas para o desenvolvimento da metodologia. As extrações foram realizadas no modo *headspace* e por imersão direta (ID) em solução, sob efeito da variação de força iônica do meio, a uma temperatura de 80 °C em banho Maria, sob agitação. Os melhores resultados obtidos foram para a fibra de PDMS no modo *headspace* e com extração por ID em solução com percentual de 20 % de NaCl. Curvas analíticas foram obtidas para a fibra de PDMS no modo *headspace* e determinadas as equações linear para dez HPAs, sendo estes, o naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno. Curvas analíticas também foram obtidas para extrações pela fibra PDMS/DVB em solução com percentual de 20% de NaCl e as extrações realizadas em modo *headspace*. O percentual de recuperação foi de 72,2 % a 102,3 % com desvio padrão relativo de 2,80% a 19,77%.

Palavras-chave: HPAs, Microextração em fase sólida, GC-FID.



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma cultura agrícola singular, visto que sua colheita é realizada após a queima dos canaviais, por razões de produtividade e segurança (GEORGES, 2011). A queima da biomassa introduz diversos compostos na atmosfera, incluindo compostos carcinogênicos e/ou mutagênicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (MAGALHÃES, BRUNS, VASCONCELLOS, 2007). Os HPAs são compostos aromáticos formados por dois ou mais anéis benzênicos constituídos exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio, organizados sob a forma linear, angular ou agrupada (MEIRE, AZEREDO, TORRES, 2007).

Em busca da redução do tempo gasto no preparo de amostra e do consumo de amostra e de solventes orgânicos, a miniaturização das técnicas de extração tornou-se uma tendência na química analítica (BARLETTA, 2010). Em 1990 foi introduzida por Pawliszyn, e colaboradores (1990), uma técnica de extração miniaturizada, denominada Microextração em Fase Sólida (do inglês Solid Phase Microextraction - SPME) (BARLETTA, 2010; COELHO, FERREIRA, ALMEIDA, 2008) que abriu uma nova era na ciência de separação e desenvolveu-se rapidamente ao longo das últimas duas décadas (CHENG, FORSYTHE, PETERKIN, 2013).

Objetivou-se desenvolver uma metodologia para extração de HPAs por amostragem em *headspace* estático através da utilização da técnica SPME com detecção por GC-FID e analisar HPAs presentes em amostras de resíduos sólidos e águas residuais coletados próximos à indústria sucroalcooleira do município de Naviraí.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o acondicionamento das amostras analisadas foram utilizados frascos próprios de SPME da SUPELCO (Bellefont, USA) com tampa e septo de teflon (15 mL). Também foram utilizados outros equipamentos no processo de extração: banho termostaticado com regulador de temperatura, agitadores magnéticos, barras magnéticas, aparatos para fixação (garra e suporte universal) e cronômetro para



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

determinação do tempo de extração. Cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado para estudos de efeito da força iônica do meio e uma mistura padrão de HPAs (dezesesseis hidrocarbonetos) em concentração 2000 mg.L^{-1} . Na extração dos HPAs foram testadas as fibras de SPME com revestimento $100 \mu\text{m}$ de PDMS, $65 \mu\text{m}$ de PDMS/DVB e $85 \mu\text{m}$ de CAR/PDMS. A detecção dos HPAs foi realizada em um cromatógrafo a gás com detecção por ionização de chama (GC-FID) equipado com coluna capilar Zebron ZB5-WAX ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$). A leitura dos dados foi realizada pelo software N2000 da Chromatostation. Foram coletadas amostras de resíduos de cana-de-açúcar, amostras de solo de um canavial e amostras de água do rio Amambai. Realizaram-se as extrações aplicando os parâmetros previamente determinados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a fibra de PDMS as extrações realizadas por imersão direta foram eficientes para todos os analitos quando comparados ao modo *headspace*. Verifica-se que para os HPAs de maior massa molecular ocorre uma diminuição na capacidade de extração (HPAs de nº 9 ao 16). A Figura 1 mostra este perfil cromatográfico para a fibra PDMS.

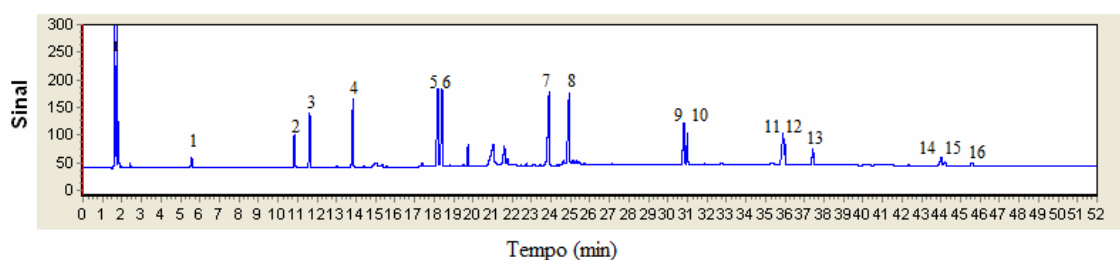


Figura 1. Cromatograma obtido pelo método SPME com a imersão direta da fibra de PDMS $100 \mu\text{m}$ em solução de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de HPAs. Ordem de eluição: (1) naftaleno, (2) acenaftaleno, (3) acenafteno, (4) fluoreno, (5) fenantreno, (6) antraceno, (7) fluoranteno, (8) pireno, (9) benzo (a) antraceno, (10) criseno, (11) benzo (b) fluoranteno, (12) benzo (k) fluoranteno, (13) benzo (a) pireno, (14) indeno (1,2,3-c-d) pireno, (15) dibenzo (a,h) antraceno, (16) benzo (g,h,i) perileno.

Com a fibra PDMS/DVB $65 \mu\text{m}$ através da extração por imersão direta na amostra, todos os 16 HPAs foram efetivamente extraídos (Figura 2), enquanto que em



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

headspace somente houve boa detecção do (1) naftaleno até o (10) criseno. A fibra Carboxen/PDMS não apresentou eficiência nas extrações dos hidrocarbonetos.

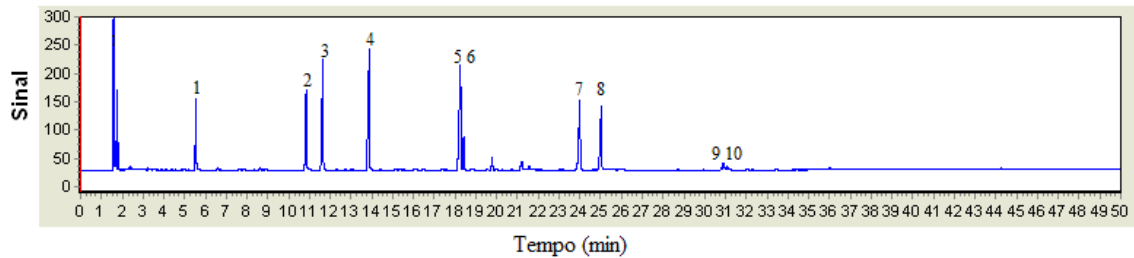


Figura 2. Cromatograma obtido pelo método SPME com a imersão direta da fibra de PDMS/DVB 65 μm em solução de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de HPAs. Ordem de eluição: (1) naftaleno, (2) acenaftaleno, (3) acenafteno, (4) fluoreno, (5) fenantreno, (6) antraceno, (7) fluoranteno, (8) pireno, (9) benzo (a) antraceno, (10) criseno,

Foi investigada a influência da adição de cloreto de sódio (NaCl) nas concentrações de 10, 20 e 30 % nas soluções de HPAs 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para a fibra ambas as fibras de PDMS e PDMS/DVB. A fibra PDMS apresentou bons resultados para extrações em HS quando a força iônica foi estabelecida em 10 % e 20 % para um total de oito hidrocarbonetos. Para a fibra PDMS/DVB houve melhor eficiência na extração dos oito primeiros hidrocarbonetos em *headspace* quando a força iônica permaneceu em 20 % e 30 %.

Entre as fibras de PDMS e PDMS/DVB verificou-se que a fibra de PDMS apresentou os melhores resultados para a extração em *headspace* e sem efeito da força iônica para os analitos de menores tempo de retenção. Ainda para a PDMS nas extrações por imersão direta os melhores resultados foram com efeito da força iônica de 20%. Para a fibra de PDMS/DVB observou-se que os melhores resultados foram para as extrações em *headspace* em soluções com 20% de NaCl.

Com base nestes resultados foram construídas curvas analíticas utilizando-se a fibra de PDMS 100 μm com soluções de HPAs em concentrações de 10, 20, 40, 80 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. As extrações foram realizadas em *headspace* e sem adição de NaCl (Tabela 1).



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

Tabela 1. Curvas analíticas de HPAs extraídos no *headspace* com a fibra de PDMS 100 µm em banho Maria a temperatura de 80 °C – faixa de concentração de 10 a 100 µg.L⁻¹.

HPAs	Equação linear	r
Naftaleno	$y = 0,0242x - 0,0706$	0,9627
Acenaftaleno	$y = 0,0578x + 0,2744$	0,9730
Acenafteno	$y = 0,0958x + 0,4451$	0,9900
Fluoreno	$y = 0,118x + 0,9595$	0,9766
Fenantreno	$y = 0,1174x + 2,664$	0,9863
Antraceno	$y = 0,1436x + 2,6043$	0,9951
Fluoranteno	$y = 0,0643x + 5,5732$	0,9910
Pireno	$y = 0,0588x + 4,5182$	0,9779
Benzo(k)fluoranteno	$y = 0,0296x + 1,2914$	0,9878
Benzo(a)pireno	$y = 0,0168x + 0,1051$	0,9755

Também foram realizadas construções de curvas analíticas para a fibra PDMS/DVB e realizadas no *headspace*, com força iônica em 20% sob efeito da temperatura de 80 °C. As curvas analíticas foram construídas em uma faixa linear de 5 a 80 µg L⁻¹. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Curvas analíticas de HPAs extraídos no *headspace* com a fibra de PDMS/DVB 65 µm em banho Maria a temperatura de 80 °C – faixa de concentração de 5 a 80 µg.L⁻¹.

HPAs	Equação Linear	r	% recuperação
Fluoreno	$y = 0,1809x + 5,1872$	0,9721	72,2
Fenantreno	$y = 0,189x + 4,6038$	0,9485	102,3
Fluoranteno	$y = 0,1765x + 3,7916$	0,9758	82,5
Pireno	$y = 0,1788x + 3,1829$	0,9596	78,6

r: coeficiente de correlação; Percentual de recuperação para solução de 20 µg.L⁻¹. Precisão expressa pelo percentual do desvio padrão relativo de 2,80% a 19,77%.

CONCLUSÃO

Verificou-se a eficiência das fibras de PDMS e PDMS/DVB, sendo a PDMS a que apresenta um maior potencial de extração para amostragem no *headspace* sem efeito da força iônica para os dez primeiros hidrocarbonetos. Também se mostra eficiente para extração de HPAs por imersão direta da fibra na solução sob efeito de força iônica de 20% para os oito últimos hidrocarbonetos, de maiores tempo de



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

retenção. A fibra PDMS/DVB se mostra mais eficiente para a extração em modo *headspace* sob efeito da força iônica de 20%. Os percentuais de recuperação para quatro hidrocarbonetos variaram de 72,2 % a 102,3 %. A determinação em amostras reais não se mostrou favorável devido às curvas analíticas não apresentarem ainda linearidade e sensibilidade suficiente para sua determinação. Novos estudos devem ser propostos para correção de parâmetros para construção das curvas analíticas.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, à FUNDECT-MS e à UEMS - Unidade de Naviraí.

REFERÊNCIAS

BARLETTA, J. Y. **Desenvolvimento e Aplicação de uma Nova Fase para Extração por Sorção em Barra de Agitação (SBSE)**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos/SP.

CHENG, X.; FORSYTHE, J.; PETERKIN, E. Some factors affecting SPME analysis and PAHs in Philadelphia's urban waterways. **Water Research**, v. 47, p. 2331-2340, 2013.

COELHO, E.; FERREIRA, C.; ALMEIDA, C. M. M. Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon by SPME-GC-FID in Environment and Tap Water. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, n. 6, p. 1084-1097, 2008.

GEORGES, F. **Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul e de seus produtos de pirólise**. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. de C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: Uma abordagem estatística. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 577-581, 2007.

MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecol. Bras.**, v. 11, n. 2, p. 188-201, 2007.