Otimização multivariada para a determinação de HPAs em sedimentos por CG-EM.

Natalicio F. Leite¹ (PG), Cesar A. Lenz¹ (PQ), Patrício G. P. Zamora² (PQ), Marco Tadeu Grassi² *(PQ)

¹Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, Curitiba/PR ²Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química – DQ/UFPR – Curitiba/PR. *e-mail: mtgrassi@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: CG-EM, HPAs, sedimento de rio

Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são subprodutos de origem natural e antrópica, originários principalmente da combustão incompleta de materiais carbonáceos, como biomassa e combustíveis fósseis e ocorrem em todos os compartimentos ambientais. Os HPAs são substâncias reconhecidamente carcinogênicas e mutagênicas em seres vivos. Grande parte das emissões de HPAs lançados no ar, nos efluentes e no solo são conduzidos para os corpos d'água, adsorvidos pelo material particulado em suspensão e finalmente sedimentados.¹

O objetivo deste trabalho foi realizar uma otimização multivariada no procedimento de medição de HPAs em sedimento de rio por cromatografia a gás com espectrometria de massas com monitoramento seletivo de íons (CG-EM/MSI).

Resultados e Discussão

As amostras de sedimento foram submetidas à extração simultânea e fracionamento seqüencial de bifenilas policloradas (BPCs) e HPAs, conforme o procedimento descrito por Wolska² (resultados de BPCs não apresentados). As medições cromatográficas de 16 HPAs foram realizadas por CG-EM/MSI, com coluna capilar e espectrômetro de massas por captura de íons, baseado em Pyle e colaboradores³, usando HPAs deuterados como padrões internos.

Um ou dois íons mais abundantes do espectro de massas da varredura completa de cada composto foram selecionados para a aplicação EM/MSI.

Os fatores EM/MSI “amplitude de onda” (12 a 19 volts), “densidade iônica total” (100 a 10.000 contagem total de íons), “temperatura da cavidade de aprisionamento de íons (Tc)” (170 a 220°C) e “temperatura da interface CG-EM (Ti)” (200 a 325°C) foram submetidos a uma avaliação multivariada de desempenho, através de um planejamento aleatório 4x2 de Plackett-Burman, que resultou em 20 experimentos em duplicata com 4 pontos centrais. Os experimentos foram realizados com uma solução padrão contendo 5,0 µg mL⁻¹ de cada composto de interesse (16 HPAs e 5 HPAs deuterados) e as respostas do CG-EM foram medidas como unidade

de área da reconstituição do pico cromatográfico de cada composto. Os efeitos principais e combinados dos fatores para cada composto foram avaliados em gráficos de Pareto (p = 95%), sendo que seu valor absoluto foi considerado significativo nos casos em que foi maior ou igual a t ($t = 2,27$).

Baseado nas indicações dos gráficos de Pareto, os fatores Tc e Ti foram fixadas em 220 e 280°C, respectivamente, e os resultados do delineamento foram utilizados para a otimização dos demais fatores, através da interpolação do ponto de máximo da estimativa das superfícies de resposta aos eixos das escala dos fatores “amplitude de onda” e “densidade iônica total”. Para os compostos coeluentes, situados no mesmo segmento de aquisição EM/MSI, foi adotado o maior valor dos fatores do conjunto de compostos do segmento.

As melhores condições assim obtidas foram utilizadas para a análise cromatográfica de HPAs individuais e totais em amostras de sedimento, inclusive de rios que abastecem o principal reservatório de captação de água potável da Região Metropolitana de Curitiba (RMC). A recuperação de HPAs adicionados em uma amostra de sedimento foi de 80% para o benzo[ghi]perileno até 118% para os benzofluorantenos (isômeros *b* e *k*). Os limites de quantificação obtidos foram entre 0,02 ng g⁻¹ para o acenafeno a 11,0 ng g⁻¹ para o dibenzo(ah)antraceno.

As concentrações de HPAs totais encontradas em sedimentos de rios da RMC variaram deste 83 ng g⁻¹, para o rio Canguiri, até 853 ng g⁻¹, para o rio Barigui, expressos na base seca, sendo comparáveis com os valores citados na literatura.

Conclusões

A otimização multivariada permitiu ampliar a seletividade e sensibilidade analítica do método para a determinação de HPAs em sedimentos por CG-EM/MSI, inclusive nas amostras de áreas pouco contaminadas.

Agradecimentos

O autores agradecem à Fundação Araucária pelo apoio.

¹ Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. 6th ed., Lewis Pub. 1994.

² Wolska, L. *J. Chromat. A.* **2002**, 959, 173.

³ Pyle, S.M.; Betowski, L.D.; Marcus, A.B. e Winnik, W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8, 183.