

Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) nos subprodutos do xisto.

Jaqueline Nicolini (PG)^a, Liliane dos Santos Conceição (IC)^b, Betânia Fraga Pereira (PQ)^c, Clenio Nailto Pillon (PQ)^c, Vanderlei Gageiro Machado (PQ)^d, Jailson Bittencourt de Andrade (PQ)^b, Antonio Salvio Mangrich (PQ)^{a*} mangrich@quimica.ufpr.br

^a Universidade Federal do Paraná (DQ/UFPR) - Centro Politécnico, Jardim das Américas, 81531-990, Curitiba, PR. ^b Universidade Federal da Bahia (IQ/UFBA) - Campus de Ondina, 40170-290, Salvador, BA. ^c FAPEG/EMPRAPA - Clima Temperado, Pelotas, RS. ^d Universidade Regional de Blumenau (DQ-FURB), 89030-000, Blumenau, SC.

Palavras Chave: Hidrocarbonetos poliaromáticos, Cromatografia, Espectroscopia.

Introdução

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) têm atraído muita atenção nas últimas décadas pelo potencial mutagênico que apresentam.¹ Estudos anteriores mostraram que o xisto bruto não contém apreciável conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos.² Nosso objetivo foi o de estudar a presença de HPAs no xisto bruto e em seus subprodutos obtidos no processo de industrialização SIX/PETROBRAS.

Resultados e Discussão

Amostras de xisto bruto (XB), finos de xisto (FX), xisto retornado coletado na superfície da pilha de armazenamento (XRsup), xisto retornado coletado no interior da pilha de armazenamento (XRint), xisto retornado com pneus usados (XRcp), xisto retornado sem pneus (XRsp) e calxisto (CX) (camada de calcário dolomítico existente entre as duas camadas de xisto) foram submetidas a extrações com diclorometano (DCM). Neste trabalho otimizaram-se as metodologias US EPA para extração de HPAs com DCM em ultra-som (Método 3550B), para purificação em coluna de sílica (Método 3630C) e para análise por GC-MS (Método 8270D). Tanto o extrato líquido quanto o resíduo sólido foram analisados por espectroscopia de UV-VIS. Os espectros de DRUV-VIS (resíduo sólido) confirmaram a presença de complexos polinucleares de íons Fe^{3+} . No extrato líquido verificou-se a presença de bandas intensas entre 230 e 414 nm, região característica de HPAs, e em 552 e 572 nm nas amostras de XB, FX e CX que correspondem à transição, ${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) + {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$, típica de estruturas com acoplamento de par magnético $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$.³ Por CG-MS foram determinados os HPAs extraídos por DCM nos diferentes materiais (Figura 1). Nas amostras sólidas, por espectroscopia de FT-IR, foi verificado decréscimo na intensidade das bandas orgânicas após tratamento com DCM em 1623 cm^{-1} referente $\nu\text{ C=C}$ de anel aromático e em 877 e 690 cm^{-1} referentes a aromáticos condensados. Observou-se alterações nas bandas minerais na região de $3624\text{-}3440\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ Al-O-H}$ de caulinita) e $1030\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ Si-O}$).³ Por espectroscopia de XRF observou-se variação nas concentrações de óxido de ferro das amostras após tratamento com DCM, o que suporta a sugestão de presença dos complexos

polinucleares de íons Fe^{3+} . Nos espectros de EPR verificou-se, após tratamento com DCM, que o sinal de radical livre orgânico (RLO) de HPA ($g \sim 2,0030$)⁴ e os teores de spins g^{-1} (densidade de spin) diminuem com a extração, o que, de acordo com Jones,⁵ é evidência de que a fração dos RLO removida está associada com as moléculas de HPAs extraídas.

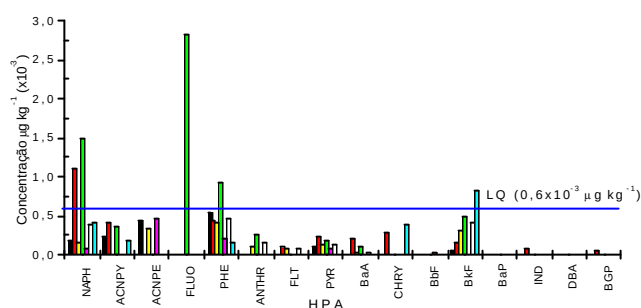


Figura 1 HPAs determinados nas amostras de xisto por CG-MS (XB, FX, XRsup, XRint, XRcp, XRsp e CX), sendo NAPH-naftaleno, ACNPY-acenaftileno, ACNPE-acenafteno, FLUO-fluoreno, PHE-fenantreno, ANTHR-antraceno, FLT-fluoranteno, PYR-pireno, BaA-benzo(a)antraceno, CHRY-criseno, BbF-benzo(b)fluoranteno, BkF-(benzo(k)fluoranteno, BaP-benzo(a)pireno, IND-indeno(1,2,3,cd)pireno, DBA-dibenzo(g,h)antraceno e BGP-benzo(g,h,i)perileno.

Conclusões

As técnicas utilizadas sugerem que o tratamento foi capaz de remover HPAs presentes nas amostras analisadas - estando, de modo geral, abaixo do limite de quantificação (LQ) - além de complexos polinucleares de íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}).

Agradecimentos

IQ/UFBA, DQ/UFPR, Termo de cooperação tecnológica PETROBRAS/EMBRAPA, FAPEG.

¹ Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Hans, V.; de Andrade, J.B. *J. Bras. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1099.

² Afonso, J.C. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2133.

³ Fukamaki, C.R.B.; Wypych, F.; Mangrich, A.S. *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, 313, 537.

⁴ Yordanov, N.D. et al. *Atmos. Environ.* **2001**, 35, 287.

⁵ Jones, C.C. et al. *Carbon.* **2004**, 42, 2471.