

Aplicação de micro extração líquido-líquido na determinação dos teores de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários em mistura diesel:biodiesel.

Renata Santos Seixas (IC)*, Samia Tássia Andrade Maciel (IC), Alberto Wisniewski Jr. (PQ)

*renata_ss@msn.com

Universidade Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Química, Laboratório de Compostos Orgânicos Poluentes, Av. Marechal Rondon s/n, Bairro Rosa Else, São Cristóvão - SE

Palavras Chave: Diesel, HPA's

Introdução

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da recente Resolução ANP nº 42 de 2009, ratificada em 2010, passou a incluir no escopo do controle da composição do Diesel "A" derivado de Petróleo, e de suas misturas com Biodiesel, Diesel "BX", o teor de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (1).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) são uma classe de compostos orgânicos complexos com 2 ou mais anéis aromáticos fundidos. Desta classe de compostos, a lista inicial prioritária segundo a Agência Americana do Meio Ambiente (USEPA), apresenta 16 estruturas reconhecidamente carcinogênicas (2).

Resultados e Discussão

As metodologias atualmente definidas em portaria da ANP para determinação de HPA's são pouco seletivas, sendo aplicadas para a determinação quantitativa genérica de HPA's. Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares da aplicação da técnica de micro extração líquido-líquido (MELL), com objetivo de desenvolver uma metodologia rápida, precisa e seletiva, para os 16 HPA's prioritários elencados pela EPA. O principal desafio está na questão da seleção de um solvente que possua características diferentes que a matriz complexa do Diesel e que ainda consiga ser seletivo na extração de HPA's.

A metodologia proposta segue: a um tubo são adicionados 5 mL de uma amostra comercial de Diesel B5 e 1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). O tubo é fechado, agitado e centrifugado a 500 rpm por três minutos. A fase inferior é retirada e o processo repetido mais duas vezes. As frações de DMSO são transferidas para outro tubo contendo 5 mL de solução de NaCl (10%). 0,5 mL de ciclohexano são então adicionados ao tubo. O sistema é agitado e a fase orgânica é separada e submetida a análise cromatográfica em CG-EM. O processo foi repetido substituindo-se o DMSO por acetonitrila: CH₃COOH (9:1).

A recuperação do método foi avaliada empregando-se como padrão de referência o Fluoranteno-d10. 50 µL da solução padrão de Fluoranteno-d10 (176,2 mg mL⁻¹) foi adicionado a amostra de Diesel B5 no início da extração. Ao final

o método apresentou 69,64% de recuperação para o método empregando DMSO e 81,63% para o método com acetonitrila/ CH₃COOH.

Amostras de Diesel B5 foram submetidas ao método para determinar os teores dos HPA's de interesse. As extrações foram feitas em duplicata.

Na Tabela 1 estão apresentados os percentuais relativos dos HPA's referentes às suas áreas obtidas pela técnica de monitoramento do íon seletivo em relação a área total do cromatograma de íons totais. Os HPA's que estão representados juntos são devido a questões de co-eluição.

Tabela 1. Percentual relativo dos HPA's presentes no Diesel B5.

HPA's	ACN: CH ₃ COOH (%)	DMSO (%)
Naftaleno	0,1646	0,1816
Fluoreno	0,0386	0,0012
Fenatreno	0,1590	0,1471
Antraceno	0,0061	0,0082
Fluoranteno	0,0006	0,0000
Pireno	0,0177	0,0155
Benzo(a)antraceno/Criseno	0,0245	0,0195
Benzo(b)fluoranteno/Benzo(k)	0,0005	0,0004
Benzo(a)pireno	0,0028	0,0017

Conclusões

Os resultados preliminares mostram uma metodologia a qual foi possível extrair, identificar e quantificar 11 dos 16 HPA's de interesse na matriz Diesel. O método empregando DMSO apresentou melhor recuperação dos HPA's, exceto para o naftaleno, quando comparado com o método empregando acetonitrila/CH₃COOH. Porém, a recuperação do Fluoranteno-d10 foi mais significativa com Acetonitrila/CH₃COOH quando comparado com DMSO. Outras variáveis serão testadas, usando a recuperação do Fluoranteno-d10 como referência, buscando otimizar a metodologia.

Agradecimentos

ANP; MCT; FINEP.

1. Resolução ANP Nº 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009 – RETIFICADA DOU 14.1.2010.

2. ATSDR, 1995. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.