

Aperfeiçoamento das Etapas de Extração, Concentração e *Cleanup* de Hidrocarbonetos de Petróleo em Sedimentos

Vânia R. Ferreira¹ (PG), Cindy D. Gouveia¹ (TQ), Cesar A. da Silva¹ (PG), Andreia N. Fernandes^{2*} (PQ), Marco T. Grassi¹ (PQ)
*deiaqmc@gmail.com

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990 Curitiba – PR, Brasil

² Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brasil

Palavras Chave: Cromatografia, extração Soxhlet, otimização, validação

Introdução

A necessidade de se demonstrar a qualidade de medições químicas através de comparabilidade e confiabilidade tem sido cada vez mais reconhecida e exigida¹. Os resultados analíticos gerados são considerados os principais balizadores em tomadas de decisão, o que quase sempre se traduz em recursos financeiros e ações legais, em especial nas questões ambientais². Dessa forma torna-se cada vez mais importante a utilização de métodos validados. Entretanto, esses métodos, em alguns casos, apresentam deficiências precisando ser melhorados. Dentro desse contexto encontra-se o emprego do sistema soxhlet para extração de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (HPA) em sedimentos. Apesar de algumas desvantagens, como longo tempo de extração e elevado consumo de solvente, é um método validado e consolidado internacionalmente, recomendado pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA). Além disso, é amplamente divulgado na literatura, sendo inclusive exigido, entre outros casos, em demandas envolvendo derrame de petróleo. Em todas as etapas do processo de determinação de hidrocarbonetos por soxhlet (extração, pré-concentração e *cleanup*) pode haver perda dos analitos comprometendo os resultados esperados. Além disso, também são observadas na literatura diferentes condições de trabalho, mesmo partindo de um método padrão. O presente trabalho teve como objetivo aperfeiçoar as etapas envolvidas no processo de extração e validar o método otimizado.

Resultados e Discussão

Cada etapa foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação. Na etapa de extração foi avaliada a influência da temperatura no sistema de resfriamento do soxhlet, e estudados diferentes tempos de extração (4, 6 e 8 h). Na etapa de concentração avaliou-se a temperatura do sistema de resfriamento do rotaevaporador, além da influência da utilização de nitrogênio na concentração dos analitos. No *cleanup* foram estudados diferentes solventes de eluição para os

hidrocarbonetos alifáticos e diferentes misturas de solventes para os HPA. Os resultados de recuperação obtidos em todas as etapas ficaram dentro da faixa de 70 a 120%, valores considerados aceitáveis³. Após a otimização, a validação foi feita por meio da avaliação de parâmetros de mérito, tais como linearidade, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão. A linearidade, o LD e LQ, foram estudados através de curvas analíticas construídas para as duas classes de compostos, com valores de coeficiente de correlação (*R*) maiores que os recomendados pelo INMETRO (0,90). Além disso, os valores de LD e LQ evidenciaram uma grande sensibilidade do método. Os parâmetros de precisão e exatidão foram estudados por meio de ensaios de adição e recuperação dos analitos em sulfato de sódio calcinado e extração de material de referência certificado (NWRI EC-3). Foram encontrados valores de estimativa de desvio padrão dentro do limite aceito pela literatura (20%) para trabalhos envolvendo concentrações traço. Além disso, as recuperações dos HPA e alifáticos variaram de 59-105% e de 55-113%, respectivamente, sendo esses valores considerados satisfatórios para a maioria dos compostos. Os valores de estimativa de desvio padrão obtidos para o sedimento de referência foram menores que aqueles descritos para o material utilizado, para ambas as classes de compostos, além de terem sido obtidos percentuais de recuperação considerados igualmente satisfatórios.

Conclusões

A avaliação das diversas etapas do processo proporcionou a melhoria de um método já consolidado, sendo possível obter resultados com níveis elevados de confiabilidade analítica.

Agradecimentos

CAPES, UFPR e Petrobras.

¹Ribani, M., Bottoli, C.B.G., Collins, C.H., Jardim, I.C.F., Melo, L.F.C. *Química Nova*, **2004**, 27, 771.

²Jardim, W. F., Sodré, F. F. *Química Nova*, **2009**, 32, 1083.

³INMETRO, Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, revisão 1, 2003.