

Validação de Métodos de Extração de HPA's em Sedimento por Ultrassom e Soxhlet e análise por GC-MS

Regiane Débora F. Rios^{1*} (IC), Robson José C. F. Afonso¹ (PQ), Mauricio Xavier Coutrim¹ (PQ).

¹-Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Morro do Cruzeiro, (31)3559-1713, *regiane.debora@yahoo.com.br.

Palavras Chave: HPA's, sedimento, Soxhlet, Ultrassom, GC-MS.

Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) são substâncias tóxicas amplamente distribuídas no meio ambiente. A USEPA (Agência Americana de Proteção Ambiental) prioriza 16 HPA's para monitoramento ambiental, sendo que sete deles são carcinogênicos.^{1,2} Os HPA's estão distribuídos em todos os compartimentos ambientais, seja no ar, solo, sedimento e água e são introduzidos no ambiente através de processos naturais e antropogênicos, sendo a maior contribuição das fontes antropogênicas. Muitos desses compostos aparecem nessas matrizes em concentrações muito baixas, sendo necessária uma etapa de pré concentração nos métodos analíticos. Neste trabalho foram avaliados dois métodos adaptados da USEPA para a extração dos 16 HPA's em sedimento: um por ultrassom e outro por soxhlet.³ Os extratos foram analisados por GC-MS e os métodos foram validados com relação à linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e recuperação.⁴

Resultados e Discussão

As amostras de sedimento foram coletadas de uma lagoa em Ouro Preto, MG (20°23'52"S, 43°30'00"O). Os HPA's foram extraídos de cerca de 5 g de amostra seca, limpa e homogeneizada através de duas técnicas distintas: a) soxhlet, utilizando-se 300 mL diclorometano/acetona (1:1,v/v) durante 18 h de extração; b) ultrassom com frequência de 40KHz, utilizando 100mL diclorometano/acetona por 20 min. de extração e, em seguida, a solução resultante foi passada em filtro fibra de celulose com diâmetro de poro 0,22 µm. Ambos os extratos foram purificados através de sílica gel em coluna e acetona/ciclohexano (3:2,v/v) como eluente. Um volume de 1,0 µL do eluato concentrado foi injetado no sistema cromatográfico através de uma coluna de polidimetilsiloxano da Restek (RTx-5MS, 30mx0,25mmx0,25µm) utilizando Hélio como gás de arraste a 1,51 mL.min⁻¹ com split de 1:15. O injetor foi mantido a 250°C, a interface a 330°C e o espectrômetro de massa a 200°C com 80 eV. A quantificação foi realizada com base nas relações massa/carga (m/z) específicas para cada HPA. A linearidade, o LD e o LQ foram obtidos a partir de soluções contendo padrões de HPA's com concentrações em oito níveis entre 10 e 2000 µg.L⁻¹. Os estudos de precisão e recuperação foram feitos para cada método e as quantificações foram

realizadas por padronização interna com Antraceno Deuterado como PI e as curvas analíticas foram construídas com 6 níveis de concentração entre 10 e 400 µg.L⁻¹. A linearidade, avaliada com base nos coeficientes de determinação das curvas analíticas (r²), apresentaram resultados superiores a 0,99 para os HPA's de menores massas molares e superiores a 0,98 para os demais. A partir dos ruídos (R) dos cromatogramas de soluções de padrões com 10 µg.L⁻¹ obtiveram-se os LDs (= 3 x R) e LQs (= 10 x R), que variaram de 6 a 14 ng.g⁻¹ e de 67 a 143 ng.g⁻¹, respectivamente, considerando a massa de sedimento utilizada. Estes valores de limites estão de acordo com outros resultados da literatura.⁵ A avaliação da exatidão e da precisão foi feita com base em todo o processo, desde a amostra até a quantificação cromatográfica. A exatidão para o ultrassom foi determinada a partir da contaminação de seis amostras com 6 ng.g⁻¹ e 60 ng.g⁻¹ dos HPA's, respectivamente, e para o ultrassom utilizaram-se três replicatas. Os resultados para o método por Soxhlet estiveram entre 36% e 89% para a contaminação com 6 ng.g⁻¹ de HPA's e entre 56% e 142% para a com 60 ng.g⁻¹ enquanto que, para o ultrassom esses resultados foram entre 48% e 102% e entre 66% e 107%, respectivamente. A precisão foi obtida pelo coeficiente de variação (CV) em sete amostras. Os resultados para o ultrassom estiveram abaixo de 20% para todos os HPA's, com exceção do fluoranteno (CV = 23,9%) e do Benzo-k-fluoranteno (CV = 32,1%). A partir das curvas analíticas obtidas foi possível verificar a sensibilidade (s) do método cromatográfico utilizado para analisar os 16 HPA's. O Naftaleno é o HPA mais sensível ao método (s = coef. angular = 370,53 uA.L.mg⁻¹), enquanto que, Fluoranteno, Criseno e o Benzo-a-Antraceno foram os menos sensíveis (22,9 < s < 25,8).

Conclusões

Os métodos de extração avaliados se mostraram adequados para a avaliação ambiental de HPA's em sedimentos.

Agradecimentos

PIBIC-CNPq, UFOP.

¹ Baird, C. *Química Ambiental*, ed. Bookman 2002.

² WHO. *Guidelines for drinking-water quality*, ed. WHO 1998.

³ USEPA. *Method 3540C.1; Method 3550B.1* 1996.

⁴ INMETRO, doc. *DOQ-CGCRE-008* 2007.

⁵ Jaouen-Madoulet, A. et al. *J. Chromatogr. A* 2000, 886, 153.