

Desenvolvimento de método para determinação de éteres difenílicos polibromados em sedimentos

Daniel Luiz R. da Anunciação^{1*} (PG), Fernanda V. de Almeida¹ (PQ), Fernando F. Sodré¹ (PQ).
*danielluizra@unb.br

1. Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70904-970 Brasília, DF.

Palavras Chave: PBDE, POPs, sedimento, GC-ECD.

Introdução

Os Éteres Difenílicos Polibromados (*Polybrominated Diphenyl Ether* - PBDE), desde a década de 60, são amplamente utilizados como retardantes de chama, substâncias que misturadas a materiais diversos inibem o processo de combustão¹. Existem 209 congêneres possíveis (Figura 1), embora apenas alguns relevantes comercialmente.

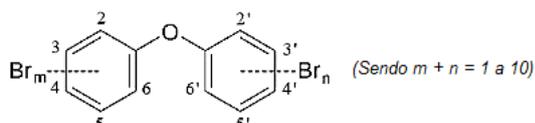


Figura 1. Éter Difenil Polibromado.

São classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs), contaminantes emergentes, e interferentes endócrinos, evidenciando sua relevância em estudos ambientais. Tendo-se em vista que ainda não existem dados sobre estes contaminantes em matrizes ambientais brasileiras², este trabalho baseou-se no desenvolvimento de método para extração e quantificação de PBDE em sedimentos aquáticos.

Parte Experimental

Curvas analíticas foram preparadas com o padrão *Lake Michigan Study* (AccuStandard) (9 congêneres, Tabela 1), nas concentrações de 0,05; 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ng mL⁻¹, em iso-octano. A separação (5ms, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e quantificação foram realizadas em cromatógrafo gasoso com detecção por captura de elétrons (GC-ECD).

Tabela 1. Parâmetros analíticos do método cromatográfico.

| Análito | Separação Cromatográfica | | | |
|---------|--------------------------|--------|-----------------|-----------------|
| | RT ^a | R | LD ^b | LQ ^b |
| BDE-28 | 22,921 | 0,9979 | 1,73 | 5,77 |
| BDE-47 | 27,911 | 0,9985 | 1,85 | 6,16 |
| BDE-66 | 28,707 | 0,9982 | 2,08 | 6,92 |
| BDE-100 | 31,566 | 0,9981 | 2,08 | 6,93 |
| BDE-99 | 32,726 | 0,9975 | 2,40 | 8,01 |
| BDE-85 | 34,652 | 0,9983 | 2,11 | 7,04 |
| BDE-154 | 35,580 | 0,9983 | 2,08 | 6,94 |
| BDE-153 | 37,206 | 0,9974 | 2,58 | 8,59 |
| BDE-138 | 39,616 | 0,9967 | 2,89 | 9,62 |

^aTempo de Retenção (min); ^bng mL⁻¹

Resultados

Foram realizados estudos de recuperação analítica para etapa de concentração em evaporador rotativo (ER), com hexano (pe 69 °C) e pentano (pe 36 °C) a fim de selecionar o solvente adequado e evitar perdas durante etapas de extração e *clean-up*. Assim, soluções contendo 5 ng mL⁻¹ de cada PBDE,

37^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

preparada em 50 mL dos dois solventes, em triplicata, foram testadas. Os resultados de recuperação (Tabela 2) mostraram melhores resultados para o pentano, que foi empregado nas etapas subsequentes.

Em seguida, porções de sedimento do Lago Paranoá, isento de PBDE, foram fortificadas com 3,33 ng g⁻¹ dos nove PBDE. A extração foi realizada por ultrassom (Cole-Parmer, 8893) em tubos de ensaio com tampa empregando 3,0 gramas de sedimento e 5,0 mL de pentano/acetona (1:1). A amostra foi sonicada 5 vezes por 5 min, e o extrato centrifugado a 2500 rpm por 5 min. Para remoção de enxofre, o extrato final foi tratado com cobre metálico por 24 h no escuro e sob refrigeração. O *clean-up* foi realizado com coluna *Tri-Ad* em ponteira de plástico de 10 mL (sílica ácida, sílica básica, sílica neutra e sulfato de sódio anidro como agente dessecante). Os extratos foram eluídos com 30 mL de pentano e novamente concentrados a 1,0 mL de iso-octano para análise por GC-ECD.

A Tabela 2 traz os resultados de recuperação na etapa de evaporação e a recuperação final.

Tabela 2. Recuperações (rotaevaporação e método final).

| Análito | Rec na rotaevaporação | | Método de Extração | |
|---------|-----------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| | Hexano ^a | Pentano ^a | Rec ^a | CV ^a |
| BDE-28 | 72,6 ± 2,3 | 99,0 ± 0,6 | 98,5 | 2,5 |
| BDE-47 | 72,4 ± 6,2 | 98,8 ± 0,1 | 98,2 | 4,3 |
| BDE-66 | 73,3 ± 9,0 | 98,4 ± 0,7 | 97,8 | 4,7 |
| BDE-100 | 66,7 ± 19,0 | 97,0 ± 0,2 | 97,6 | 6,5 |
| BDE-99 | 76,2 ± 6,7 | 98,5 ± 0,2 | 97,9 | 6,0 |
| BDE-85 | 63,5 ± 7,2 | 97,6 ± 0,1 | 92,9 | 6,0 |
| BDE-154 | 62,4 ± 8,2 | 92,7 ± 0,6 | 92,4 | 7,1 |
| BDE-153 | 60,0 ± 16,6 | 92,8 ± 6,4 | 90,5 | 4,5 |
| BDE-138 | 59,8 ± 20,1 | 91,5 ± 0,3 | 89,8 | 2,8 |

^aPercentual

Conclusões

As recuperações da etapa de rotaevaporação foram superiores quando o pentano foi utilizado, provavelmente devido ao elevado ponto de ebulição do hexano que contribuía para o arraste de PBDE durante a evaporação. As recuperações do método empregando extração por ultrassom alcançaram valores acima de 90% e baixos CV, possibilitando sua aplicação em amostras reais.

Agradecimentos

Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA)

¹ Alace, M. et al. *Environment International* **2003**, 29, 683- 689.

² Rahman, F. et al. *Science of the Total Environment* **2001**, 275, 1 - 17.