



AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO PARA ANÁLISE DE HPAs EM AMOSTRAS DE SOLO E BIOCARVÃO POR GC-MS

Aléxia Lorenzi Raiser^{1*}, Bruno Rafael Silva², Marina Moura Morales³.

^{1*}UFMT, Sinop-MT, alexiaraiser@hotmail.com,

² Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop-MT, bruno.rafael@embrapa.br

³ Embrapa Florestas, Sinop-MT, marina.morales@embrapa.br

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos semi-voláteis formados principalmente, pela combustão incompleta de materiais orgânicos (GROVER et al., 2013; LIU et al., 2015), sendo listados como poluentes pela União Européia e pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA em solos (XUE et al., 2015).

No processo de produção de biocarvão, durante a pirólise, ocorre a formação de HPAs devido aos fragmentos instáveis gerados (HALE et al., 2012). O método tradicional de extração de HPAs é realizado através do Soxhlet (US EPA 8275A, 2014).

Em comparação com outros métodos de extração, o Soxhlet apresenta desvantagens como maior tempo despendido, grande quantidade de solvente e como consequência, problemas ambientais (CASTRO et al., 2010). O método de extração por ultrassom apresenta vantagens como simplicidade, menor tempo de extração e de baixo volume de solventes, diminuindo os possíveis danos ao meio-ambiente (CARDOSO et al., 2014).

Dessa forma, nosso objetivo foi comparar os métodos de extração, Soxhlet e ultrassom, de acordo com o percentual de recuperação de HPAs em amostras de biocarvão (BC) e mistura de solo/biocarvão (SBC) por cromatografia gasosa.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado na Embrapa-Agrossilvipastoril, localizada na cidade de Sinop/MT.

A extração de HPAs, em triplicata, por Soxhlet decorreu-se em 6 horas, utilizando-se 1 grama de amostra e 150 mL de tolueno. Após a extração, o solvente foi evaporado em concentrador automático SPE de amostras (Syncore® Buchi) a 50°C sob vácuo de 40 mbar e a solução resultante fora submetida a coluna de sílica (3 cm, com 0,5 g de sulfato de sódio na extremidade superior) para a retirada de interferentes. A amostra foi submetida a nova evaporação até 1 mL. Retirou-se uma alíquota de 150 µL para análise em CG-MS. Em paralelo realizou-se a extração, em triplicata, por ultrassom colocando-se em tubos do tipo falcon de 15 mL, 4 gramas de amostra, 20 mL de tolueno e 100 µL de padrão interno. Os tubos foram agitados por 2 horas e em sonicação por 1 hora. As amostras foram



centrifugadas a 4500 rpm por 5 minutos e filtradas com filtros de seringa de Nylon/Fibra de vidro (Agilent®). Após, as amostras foram concentradas e a alíquota de 1 mL fora retirada para análise em CG-MS.

A análise cromatográfica foi realizada utilizando cromatógrafo gasoso acoplado a detector de espectrometria de massas, GC-MS 7890A (Agilent Technologies). As condições cromatográficas utilizadas foram as mesmas descritas por Brandli et al, 2008. Uma alíquota de 1 µL foi injetada numa razão de split 10:1. Utilizou-se coluna HP-5MS (Agilent Technologies) de 30 m x 0,25 mm x 0,1 µm como fase estacionária, com fluxo constante de gás hélio 6.0 (White Martins) a 1,0 mL.min⁻¹.

Para a medida de recuperação, amostras de solo de referência (Elemental Microanalysis) e biocarvão foram fortificadas com solução padrão dos HPAs e padrão interno PCB 77 (Sigma Aldrich) em dois níveis de concentração, baixo (80 µg.kg⁻¹) e alto (4000 µg.kg⁻¹). As amostras padrão foram analisadas conforme as metodologias já descritas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1, percebe-se a alta resolução dos picos cromatográficos em ambos os cromatogramas, evidenciando a separação cromatográfica. Os picos relativos aos compostos dos grupos 04 e 05 (oito últimos compostos a serem eluídos) apresentam menor intensidade devido as suas estruturas químicas e consequente sensibilidade no detector de espectrometria de massas. Contudo, alcançaram com precisão o limite estabelecido de 25 ng.ml⁻¹ do método cromatográfico

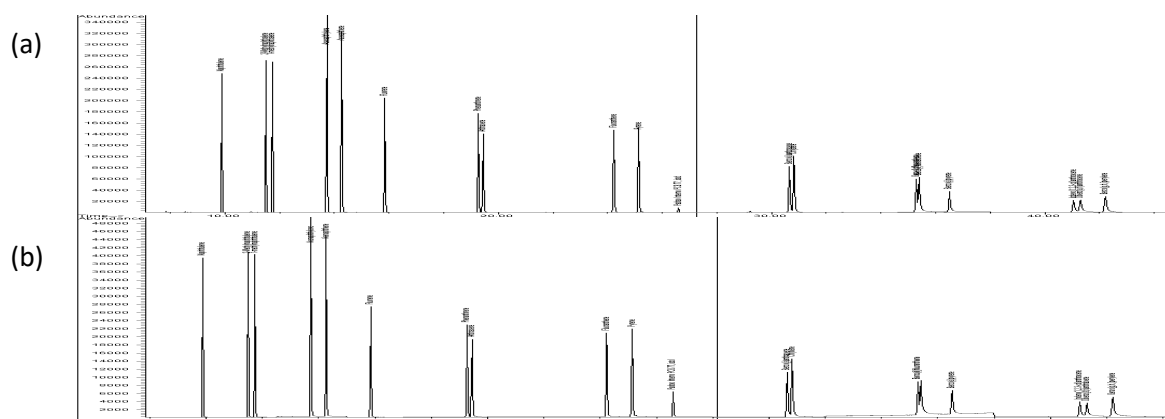


Figura 1. Cromatogramas dos padrões de PAHs 500 µg.kg⁻¹ extraídos por (a) Ultrassom e (b) Soxhlet.

O limite de quantificação do método determinado experimentalmente foi de 25 ng.mL⁻¹, o que representa na amostra padrão extraída por Soxhlet a concentração teórica de 25 µg.kg⁻¹ e na amostra padrão extraída por Ultrassom a concentração teórica de 6,25 µg.kg⁻¹. Logo, é possível a determinação de concentrações quatro vezes menor utilizando-se a



técnica de ultrassom comparado ao método soxhlet, devido a maior quantidade de amostra que pode ser utilizado na primeira.

Tabela 1: Resultados de recuperação realizados nos níveis baixos (80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) e alto (4000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$).

Composto	Soxhlet		Ultrassom	
	Nível baixo (80 ppb)	Nível alto (4000 ppb)	Nível baixo (80 ppb)	Nível alto (4000 ppb)
Naphthalene	59,9	72,6	163,7	89,2
2-Methylnaphthalene	62,1	74,9	104,5	94
1-Methylnaphthalene	55,5	74,6	94,9	92,5
Acenaphthylene	73,2	85,3	87,6	85,2
Acenaphthene	82,2	94,0	77,6	94,0
Fluorene	65,9	85,2	84,7	86,3
Phenanthrene	56,6	92,6	108,5	94,2
Anthracene	55,9	111,4	74,0	106,2
Fluoranthene	58,6	117	75,0	112,7
Pyrene	59,3	58,4	73,9	95,9
Benzo(a)anthracene	58,0	81,6	74,8	88,6
Chrysene	80,4	80,0	76,0	78,0
Benzo(b)fluoranthene	-	83,2	71,7	91,4
Benzo(k)fluoranthene	-	76,5	71,2	92,2
Benzo(a)pyrene	-	88,8	74,0	87,0
Indeno(1.2.3-cd)anthracene	-	85,3	71,0	84,9
Dibenz(a,h)anthracene	-	53,9	72,5	84,2
Benzo(g,h,i)perylene	-	86,3	65,0	80,6

Os resultados de recuperação na extração Soxhlet estão de acordo com os resultados obtidos na literatura (HALE et al, 2012) entre 56 e 79%, entretanto no nível baixo (80 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), seis compostos apresentaram sinal abaixo do limite de quantificação. Estes seis compostos apresentam baixa intensidade no detector de massas e baixos níveis desses compostos acarretam em perda da sensibilidade, impossibilitando a detecção e quantificação.

Na extração proposta por ultrassom há um ganho significativo na recuperação em ambos os níveis (baixo e alto). Os seis compostos que não foram possíveis ser determinados por Soxhlet, puderam ser quantificados apresentando recuperação acima de 70%, exceto para o PAH - Benzo(g,h,i)perylene, que apresentou recuperação média de 65%, mas aceitável conforme os parâmetros estabelecidos pela U.S. EPA.

CONCLUSÃO

A extração por ultrassom demonstrou maior eficiência, visto o método de extração ter maior recuperação dos compostos em níveis baixo e alto, uma vez que foi possível determinar compostos não detectados na extração por Soxhlet. Ainda, permitiu a otimização do tempo de extração e diminuição da quantidade de solvente utilizada.



AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa de Mato Grosso (Fapemat) e Embrapa pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

BRANDLI, R.C.; HARTNIK, T.; HENRIKSEN, T.; CORNELISSEN, G. Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. **Chemosphere**, v. 73 (11), 1805-1810, 2008.

CARDOSO, W.A.; ALMEIDA, W.B.; GEREMIAS, R.; PUCKOSKI, A.G.; ANGIOLETTO, E. Comparação entre métodos de extração de óleos de microalgas. **Revista Iniciação Científica**, v. 12, p. 43-54, 2014.

CASTRO, M.D.L.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 2383-2389, 2010.

GROVER, I.S.; SHARMA, R.; SINGH, S.; PAL, B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in some grounded coffee brands. **Environ Monit Assess**, v. 185, p. 6459-6463, 2013.

HALE, S.E.; LEHMANN, J.; RUTHERFORD, D.; ZIMMERMAN, A.R.; BACHMANN, R.T.; SHITUMBANUMA, V.; O'TOOLE, A.; SUDQVIST, K.L.; ARP, H.P.H.; CORNELISSEN, G. Quantifying the total and bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons and dioxins in biochars. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 2830-2838, 2012.

LIU, Y.; GAO, Y.; YU, N.; ZHANG, C.; WANG, S.; MA, L.; ZHAO, J.; LOHMANN, R. Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning. **Chemosphere**, v. 134, p. 52-59, 2015.

US Environmental Protection Agency (2014) METHOD 8275A Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

XUE, S.W.; TANG, M.Q.; XU, L.; SHI, Z. Magnetic nanoparticles with hydrophobicity and hydrophilicity for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1411, p. 9-16, 2015.