

Documentos

ISSN 1516-4691

Julho, 2009

79

**Métodos de extração de
hidrocarbonetos policíclicos
aromáticos em amostra de
solo, sedimento e lodo**

Embrapa



ISSN 1516-4691

Julho, 2009

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Monitoramento e Avaliação de Impacto Ambiental
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 79

Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo

**Sonia C. N. Queiroz
Vera Lúcia Ferracini
Débora R. Cassoli de Souza**

Embrapa Meio Ambiente
Jaguariúna, SP
2009

Exemplares dessa publicação podem ser solicitados à:

Embrapa Meio Ambiente
Rodovia SP 340 - km 127,5 - Tanquinho Velho
Caixa Postal 69 13820-000, Jaguariúna, SP
Fone: (19) 3311-2650 Fax: (19) 3311-2640
sac@cnpma.embrapa.br
www.cnpma.embrapa.br

Comitê de Publicação da Unidade

Presidente: *Ariovaldo Luchiarí Júnior*

Secretário-Executivo: *Luiz Antônio S. Melo*

Secretário: *Sandro Freitas Nunes*

Bibliotecária: *Maria Amélia de Toledo Leme*

Membros: *Ladislau Araújo Skorupa, Heloisa Ferreira Filizola, Adriana M. M. Pires, Emília Hamada e Cláudio M. Jonsson*

Normalização Bibliográfica: *Maria Amélia de Toledo Leme*

Editoração Eletrônica: *Alexandre Rita da Conceição*

1ª edição eletrônica
(2009)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no seu todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Queiroz, Sonia C. N.

Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo / Sonia C. N. Queiroz, Vera Lúcia Ferracini, Débora R. Cassoli de Souza. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2009.

15 p. : il. — (Embrapa Meio Ambiente. Documentos; 79)

1. Contaminantes orgânicos. 2. Métodos de extração. I. Queiroz, Sônia C. N. II. Ferracini, Vera Lúcia. III. Souza, Débora R. Cassoli de. IV. Título. V. Série.

CDD 547.01

© Embrapa 2009

Autores

Sonia C. N. Queiroz

Química, Ph. D em Química, Embrapa Meio Ambiente,
Rodovia SP 340 - Km 127,5 - Caixa Postal 69,
Tanquinho Velho, 13.820-000, Jaguariúna, SP.
sonia@cnpma.embrapa.br

Vera Lúcia Ferracini

Química, Ph. D. em Química, Embrapa Meio Ambiente,
Rod. SP 340, km 127,5 - Caixa Postal 69, Tanquinho
Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP.
veraf@cnpma.embrapa.br

Débora R. Cassoli de Souza

Química, Doutora em Química, Embrapa Meio
Ambiente, Rodovia SP 340 - Km 127,5 - Caixa Postal
69, Tanquinho Velho, 13.820-000 Jaguariúna, SP.
debora@cnpma.embrapa.br

Sumário

Introdução	06
Métodos de extração	08
Conclusão	11
Referências	12

Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo

Sônia C. N. Queiroz
Vera Lúcia Ferracini
Débora R. Cassoli de Souza

Introdução

A aplicação de lodo de esgoto na agricultura tem sido um caminho econômico de reaproveitamento e destino desse material desde 1980 para muitos países. Entretanto, há preocupação sobre seu uso devido à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos, dentre eles os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). O interesse pelos HPAs é devido a sua persistência no solo, sua baixa biodegradabilidade, alta lipofilicidade, possível efeito prejudicial à biota e carcinogenicidade em humanos (PÉREZ et al., 2001; BRUNETE, 2007). Os HPAs são compostos formados pela fusão de um ou mais anéis benzênicos condensados, e são gerados por processos naturais (vulcões, por exemplo) e antropogênicos (derramamento de petróleo, queima de combustíveis, resíduos industriais, etc.) e muitos processos térmicos dão origem a essas substâncias, como por exemplo, a combustão de biomassa vegetal (BLUMMER; YOUNGLOAD, 1975). Após a emissão, os HPAs, que são substâncias lipofílicas, podem persistir no ambiente e as suas distribuições nos compartimentos ambientais (ar, água, solo, sedimento, biota aquática e planta) dependem de suas propriedades físico-químicas e das características de cada compartimento. Há mais de cem diferentes HPAs, e 16 deles são considerados como poluentes prioritários segundo o CWA (Clean Water Act) da EPA (Environmental Protection Agency). O grupo I inclui os 7 mais conhecidos como carcinogênicos: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno. O grupo II inclui os 9 não considerados poluentes separadamente, mas podem inibir ou aumentar a

respostas de HPAs carcinogênicos, eles são: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[g,h,i]perileno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno, fenantreno e pireno (EPA, 2007).

Tabela 1. Classificação dos HPAs prioritários segundo EPA e quanto a sua carcinogenicidade (IARC).

HPAs	IARC	EPA
Naftaleno	2B	P
Acenaftileno	NC	P
Acenafteno	3	P
Fenantreno	3	P
Antraceno	3	P
Fluoreno	3	P
Pireno	3	P
Fluoranteno	3	P
Benzo[a]antraceno	2B	P
Criseno	2B	P
Benzo[b]fluoranteno	2B	P
Benzo[k]fluoranteno	2B	P
Benzo[a]pireno	1	P
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2B	P
Dibenzo[a,h]antraceno	2A	P
Benzo[g,h,i]perileno	3	P

IARC – International Agency for Research on Cancer; EPA = Environmental Protection Agency; 1 = carcinogênico para humanos; 2A = provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficiente em animais; 2B = possível carcinogênico em humanos – limitada evidência em humanos e insuficiente em animais; 3 = não é classificada como carcinogênico em humanos. P = prioritário; NC = não consta (acesso em 21/08/2008).

O nível permissível dos HPAs fluoranteno, benzo[b]fluoranteno e benzo[a]pireno em lodo foi estabelecido pela União Européia como 5.55, 6.20, e 2.13 mg/Kg de massa seca, respectivamente (BARAN; OLESZCZUK, 2003). De acordo com os padrões austríacos, a concentração máxima de 6 HPAs (fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno) em lodo utilizado na agricultura não pode exceder 9.6 mg/kg (FÜRHACKER; HABERL, 1995). Dessa forma, é de vital importância o desenvolvimento de métodos analíticos, devidamente validados, para determinação destes 16 prioritários HPAs em níveis baixos de concentração.

Métodos de extração

Para se determinar contaminantes orgânicos em níveis baixos de concentração em amostras ambientais as seguintes etapas devem ser seguidas: extração do(s) analito(s) da matriz; purificação dos extratos através da remoção de interferentes (*clean-up*); pré-concentração dos extratos a fim ajustar as concentrações dos analitos ao nível de detecção dos aparelhos; identificação e quantificação do(s) contaminante(s) presente(s) nas amostras por técnicas instrumentais, sendo as principais a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Todas estas etapas são críticas e, portanto podem influenciar nos resultados das análises.

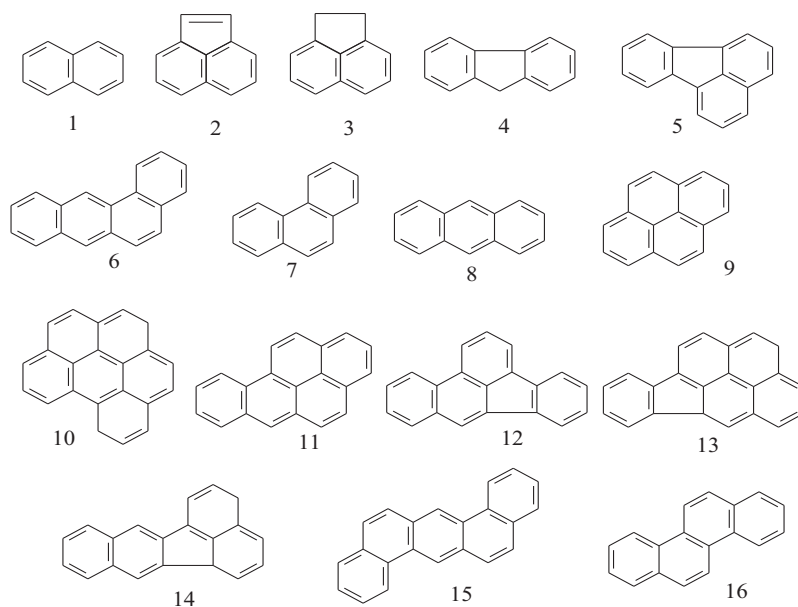


Fig. 1. Estruturas moleculares dos 16 HPAs prioritários segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA). 1. Naftaleno, 2. Acenaftileno, 3. Acenafteno, 4. Fluoreno, 5. Fluoranteno, 6. Benzo[a]antraceno, 7. Fenantreno, 8. Antraceno, 9. Pireno, 10. Benzo[g,h,i]perileno, 11. Benzo[a]pireno, 12. Benzo[b]fluoranteno, 13. Indeno[1,2,3-cd]pireno, 14. Benzo[k]fluoranteno, 15. Dibenzo[a,h]antraceno e 16. Criseno

Há uma variedade de técnicas de extração com solventes comumente utilizadas para extrair HPAs de amostras sólidas (solo, lodo e sedimento). Os processos tradicionais de extração incluem Soxhlet (WONG; WILLIAMS, 1980; GRIMALT et al., 1984; LEE et al., 1987; CASTRO; GARCÍA-AYUSO, 1998; GUERIN, 1998; SAUVAIN et al., 2001), ultrassonicação (GRIMALT et al., 1984; KRAHN et al., 1991; SUN et al., 1998; GUERIN, 1998; PÉREZ et al., 2001; BARAN; OLESZCZUK, 2002; BARAN; OLESZCZUK, 2003; SISSINO et al., 2003; LUQUE-GARCÍA; LUQUE DE CASTRO, 2003; HELALEH et al., 2005; BANJOO; NELSON, 2005; BRUNETE et al., 2007), agitação mecânica (MACLEOD et al., 1985; BERSET et al., 1999) e refluxo com KOH metanólico (WONG et al., 1980; BANJOO; NELSON, 2005). Outras técnicas mais modernas incluem extração por fluido supercrítico (SCF – *super critical fluide*) (REINDL; HÖFLER 1994; BARNABAS et al., 1995; BENNER, 1998; MORSELLI et al., 1999; LUQUE DE CASTRO; JIMÉNEZ-CARMONA, 2000), extração por líquido pressurizado (PLE – *pressure liquid extraction*) ou ASE (*accelerated solvent extraction*) - nome comercial da Dionex (HELALEH et al., 2005), extração assistida por microondas (MAE – *microwave assisted extraction*) e extração assistida por microondas focalizada (FMAE – *focused microwave assisted extraction*). Cada uma das técnicas tem o seu mérito e a escolha depende de vários fatores, incluindo custo do equipamento, custo operacional, quantidade de solvente orgânico requerida, número de amostras que podem ser extraídas por unidade de tempo e disponibilidade de métodos padronizados.

Vários estudos têm sido conduzidos a fim de comparar procedimentos tradicionais com outras técnicas de extração. A extração com Soxhlet é o método recomendado pela EPA para a extração de compostos orgânicos semi-voláteis e não-voláteis de matrizes sólidas. A extração por Soxhlet tem sido muitas vezes preferida por ser uma técnica padronizada, com recuperações aceitáveis, comparadas com técnicas como extração assistida por microondas (MAE), PLE (*Pressurized liquid extraction*) e particularmente extração por fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Extraction - SFE*).

Entretanto, a técnica Soxhlet é laboriosa, requer uma grande quantidade de solvente e pode degradar compostos termo-lábeis, além disso, o tempo de extração é longo (em torno de 6 – 24 h). A técnica com uso de KOH metanólico também requer longo tempo de extração, cerca de 12 horas (BANJOO; NELSON, 2005). Já a extração por solvente acelerado (*Accelerated solvent extraction - ASE*) (HEEMKEN, 1997) requer tempo menor de extração (cerca de 30 minutos), menores quantidades de solventes e maior tempo para desenvolvimento de metodologia quando com-

parada com a extração por Soxhlet (HELALEH et al., 2005).

Dependendo das condições, a precisão obtida para extração com ultrassonicação pode ser maior ou menor que as obtidas por Soxhlet. A otimização dos parâmetros de extração ultrassônica, incluindo solvente ou composição de solvente, tempo de extração, quantidade de amostra, e teor de água são requeridas para se obter extrações eficientes e reprodutíveis (BANJOO; NELSON, 2005).

Vários estudos têm sido reportados sobre a eficiência da ultrassonicação para analitos orgânicos em sedimentos e solos utilizando diferentes solventes. Grimalt et al. (1984) reportaram eficiências mais altas com diclorometano-metanol quando comparado com *n*-hexano e clorofórmio para extração de hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos marinhos. Sun et al., 1998, reportaram a eficiência de extração de vários solventes utilizando ultrassonicação e extração em fase sólida para limpeza de amostras dos 16 HPAs prioritários do US EPA em solos. Acetona foi o solvente investigado que mostrou ser mais eficiente para a extração dos HPAs em solo. A ordem das eficiências de extração dos solventes usados foi a seguinte: acetona > metanol > diclorometano » acetonitrila > 2-propanol > ciclohexano.

A etapa de redução do volume de solvente é também muito crítica, principalmente para os analitos semi-voláteis. Assim, métodos de redução de volume de solventes para concentração de HPAs tem sido estudados (CONSTABLE et al., 1984) e o uso de gelo na evaporação mostrou ser eficiente para evitar perdas por volatilização (QUEIROZ et al., 2008).

Ultrassonicação oferece uma série de vantagens que fazem dele o método ideal para analisar um grande número de amostras. Isto inclui alta eficiência de extração, baixo custo do equipamento e fácil operação, pouco ou nenhum preparo de amostra, baixa temperatura de extração e capacidade de processar várias amostras simultaneamente (BANJOO; NELSON, 2005). Como resultado muitos laboratórios, incluindo o Laboratório de Resíduos e Contaminantes (LRC) da Embrapa Meio Ambiente, tem adotado a ultrassonicação como método padrão para a extração de HPAs em amostras ambientais.

Conclusão

O método tradicional por Soxhlet envolve grande consumo de solvente e considerável tempo, enquanto os métodos como extração assistida por microondas (*MAE*), *PLE* (*Pressurized liquid extraction*) e particularmente *extração por fluido supercrítico* (*Supercritical Fluid Extraction - SFE*) embora sejam técnicas mais rápidas, possuem custos maiores nas análises devido aos equipamentos e consumíveis serem mais caros. A técnica de extração com solvente e agitação ultrassônica pode ser utilizada para este fim com a vantagem de consumir menor volume de solvente e tempo de análise, quando comparada ao Soxhlet e KOH metanólico, além do menor custo do equipamento.

Referências

BANJOO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1066, n. 1-2, p. 9-18, 2005.

BARAN, S.; OLESZCZUK, P. Chromatography determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sewage sludge, soil, and sewage sludge-amended soils. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, v. 11, n. 6, p. 609-615, 2002.

BARAN, S.; OLESZCZUK, P. The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge in relation to the amount and origin of purified sewage. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, v. 12, n. 5, p. 523-529, 2003.

BARNABAS, I. J.; DEAN, J. R.; TOMLINS, W. R.; OWEN, S. P. Experimental design approach for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil using supercritical carbon dioxide. **Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 67, p. 2064-2069, 1995.

BENNER, B. A. Summarizing the effectiveness of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from natural matrix environmental samples. **Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 70, p. 4594-4601, 1998.

BERSET, J. D.; EJEM, M.; HOLZER, R.; LISCHER, P. Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 383, n. 3, p. 263-275, 1999.

BLUMER, M.; YOUNGBLOOD, W. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments. **Science**, New York, v. 188, n. 4183, p. 53-55, 1975.

BRUNETE-SÁNCHEZ, C.; MIGUEL, E.; TADEO, J. L. Analysis of 27 polycyclic aromatic hydrocarbons by matrix solid-phase dispersion and isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in sewage sludge from the Spanish area of Madrid. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1148, p. 219-227, 2007.

CASTRO, L. M. D.; GARCÍA-AYUSO, L. E. Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 369, p. 1-10, 1998.

CONSTABLE, D.; SMITH, J. C.; TANAKA, S. R. Comparison of solvent reduction methods for concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons solutions. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 18, n. 12, p. 975-978, 1984.

FÜRHACKER, M.; HABERL, R. Composting of sewage sludge in a rotating vessel. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 32, p. 121-127, 1995.

GRIMALT, J. O.; MARFIL, C.; ALBAIGÉS, J. Analysis of hydrocarbons in aquatic sediments. I. Sample handling and extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 18, p. 183-194, 1984.

GUERIN, T. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. **Journal of Environmental Monitoring**, London, v. 1, p. 63-67, 1999.

HEEMKEN, O. P.; THEOBALD, N.; WENCLAWIAK, B. W. Comparison of ASE and SFE with Soxhlet, sonication, and methanolic saponification extractions for the determination of organic micropollutants in marine particulate matter. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 69, p. 2171-2180, 1997.

HELALAH, M.; AL-OMAIR, I. H.; NISAR, A.; GEVAO, B. Validation of various extraction techniques for the quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges using gas chromatography-ion trap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1083, p. 153-160, 2005.

IARC – International Agency for Research on Cancer. **Agents reviewed by the IARC Monographs, v. 1-99**. Disponível em: (<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthallalph.php>). Acesso em: 21 ago. 2008.

KRAHN, M. M.; YLITALO, G. M.; JOSS, J.; CHAN, S.-L. Rapid, semi-quantitative screening of sediments for aromatic compounds using sonic extraction and hplc/fluorescence analysis. **Marine Environmental Research**, Barking, v. 31, n. 3, p. 175-193, 1991.

- 14 | Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo

LEE, H.-B; DOOKHRAN, G.; CHAU, A. S. Y. Analytical reference materials. Part VI. Development and certification of a sediment reference material for selected polynuclear aromatic hydrocarbons. **The Analyst**, London, v. 112, n. 1, p. 31-35, 1987.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; JIMÉNEZ-CARMONA, M. M. Where is supercritical fluid extraction going? Trends in Analytical Chemistry, Amsterdam, v. 19, n. 4, p. 223-228, 2000.

LUQUE-GARCÍA, J.L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Ultrasound: a powerful tool for leaching. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 22, n.1, p. 41-47, 2003.

MACLEOD, W. D.; BROWN, D. W.; FRIEDMAN, A. J.; BURROWS, D. G.; MAYNES, O.; PEARCE, R. W.; WIGREN, C. A.; BOGAR, R. G. **Standard analytical procedures of the National Oceanic Atmospheric Administration (NOAA), National Analytical Facility, 1985-1986:** Extractable toxic organic compounds. 2. ed. Seattle: National Marine Fisheries Service, 1985. 121 p. (NOAA Technical Memorandum, NMFS F/NWC-92).

MORSELLI, L.; SETTI L.; IANNUCCILLI, A.; MALY, S.; DINELLI, G.; QUATTRONI, G. Supercritical fluid extraction for the determination of petroleum hydrocarbons in soil. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 845, n. 1-2, p. 357- 363, 1999.

PÉREZ, S.; GUILLAMÓN, M.; BARCELÓ, D. Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 938, n. 1, p. 57-65, 2001.

QUEIROZ, S. C. N.; SOUZA, D. R. C. de; PARAÍBA, L. C.; TAVARES, M. M.; FERRACINI, V. L. Desenvolvimento e validação de método para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solo. In: COLACRO XII - CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CROMATOGRAFIA E TÉCNICAS RELACIONADAS, 12., 2008, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC, 2008. CD-ROM.

REINDL, S.; HÖFLER, F. Optimization of the parameters in supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons from soil samples. **Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 66, p. 1808, 1994.

SAUVAIN, J. J.; VU DUC, T. Development of an analytical method for the simultaneous determination of 15 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic nitrogen heterocyclic compounds. Application to diesel particulates. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 371, n. 7, p. 966-974, 2001.

SISINNO, C. L. S.; PEREIRA NETTO, A. D.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 671-678, 2003.

SUN, F.; LITTLEJOHN D.; GIBSON, M. D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US Epa 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 364, n. 1-2, p. 1-11, 1998.

US EPA - United States Environmental Protection Agency. **Clean Water Act**. Boston, 2007.

WONG, M. K.; WILLIAMS, J. P. B. A study of three extraction methods for hydrocarbons in marine sediment. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 9, p. 183-192, 1980.