

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Aplicação de microextração líquido-líquido (MELL) na determinação dos teores de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) prioritários em misturas diesel:biodiesel.

AUTORES:

Renata Santos Seixas, Alberto Wisniewski Jr

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe – UFS

Aplicação de microextração líquido-líquido (MELL) na determinação dos teores de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) prioritários em misturas diesel:biodiesel

Abstract

This work deals with analytical method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in a commercial diesel oil. The method proposes the use of a liquid-liquid microextraction process. Microextraction is a simple alternative for sample preparation using small amounts of solvent. The use of acetonitrile:acetic acid or DMSO show good results when compared with standard method based in a microcolumn with silica to sample cleanup. The analytical determination was carried out by GC coupled to mass spectrometry with select ion identification.

Introdução

Esta proposta tem como objetivo principal aplicar técnicas de microescala para a extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em amostra de combustível derivado do petróleo, tipo Diesel B, o qual se caracteriza pela mistura de Diesel:Biodiesel nas proporções definidas pela legislação vigente.

Os HPA's são compostos reconhecidamente tóxicos, os quais fazem parte da lista de compostos carcinogênicos. Segundo a Agência Americana do Meio Ambiente (USEPA), 16 compostos desta classe (HPA's) são considerados prioritários, e possuem seu monitoramento regulamentado em diversos países, para matrizes ambientais como água, solo e ar. Uma vez que a principal fonte dos HPA's é a combustão incompleta de combustíveis, dentre eles os fósseis, e que esta classe de compostos está naturalmente presente em derivados de petróleo, tipo Diesel, que a Comunidade Européia, desde 1998, incluiu nos parâmetros de qualidade do Diesel o controle e a redução da presença destes compostos neste tipo de combustível.

Os HPA's são uma classe de compostos orgânicos complexos com 2 ou mais anéis aromáticos fundidos. Desta classe de compostos, a lista inicial prioritária segundo a Agência Americana do Meio Ambiente (USEPA), apresenta 16 estruturas reconhecidamente carcinogênicas (ATSDR, 1995). São eles: Naftaleno (1); Acenaftileno (2); Acenafteno (3); Fluoreno (4); Fenantreno (5); Antraceno (6); Fluoranteno (7); Pireno (8); Benzo(a)antraceno (9); Criseno (10); Benzo(b)fluoranteno (11); Benzo(k)fluoranteno (12); Benzo(a)pireno (13); Indeno(1,2,3-cd)pireno (14); Dibenzo(a,h)antraceno (15) e Benzo(g,h,i)perileno (16) (USEPA, Método 610; EC 166/2006).

Além da formação durante a combustão, uma das principais fontes dos HPA's, está na presença destes compostos na composição inicial do Diesel (Pal *et al.*, 1998). Desde 1994, a Organização Mundial de Saúde (World Health Organization – WHO), através de um grupo específico de trabalho, reuniu informações a cerca de especificações para a composição de Diesel e de suas Emissões de combustão. Os HPA's estão presentes na faixa percentual neste tipo de produto, sendo que os contendo 3 anéis são os mais encontrados (EHC 171, 1996).

Visando diminuir a poluição emitida pela combustão de combustíveis fósseis, em 1998 a União Européia introduziu especificações de cunho ambiental, aplicadas a composição destes combustíveis. Conforme a Diretiva 98/70/EC, dentre alguns poluentes críticos como o enxofre, o limite máximo para os teores de HPA's totais na composição do Diesel ficou estabelecido em 11 % (m/m), que se manteve na Diretiva 2003/17/EC a qual veio substituir à anterior. Porém apenas em 2007 (COM(2007) 18 final de 31/01/2007), estabeleceu-se a redução dos 11 % atuais para 8 % de HPA's totais em Diesel. Estes valores consideram todas as formas de HPA's, e não apenas os

prioritários. Alguns países como a Austrália, Canadá, Nova Zelândia e mais recentemente o Brasil, seguindo estas recomendações e acordos internacionais, começaram a incluir em suas regulamentações nacionais de produtos, o controle dos teores de HPA's no Diesel.

O Brasil, seguindo esta tendência mundial, passou a regulamentar os teores de HPA's em Diesel a partir de 2010, através da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), pela recente Resolução ANP nº 42 de 2009, ratificada em 2010, a qual passou a incluir no escopo do controle da composição do Diesel "A" derivado de Petróleo, e de suas misturas com Biodiesel, Diesel "B", o teor de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's).

As normas ASTM D5186 e D6591, indicadas pela Resolução ANP nº 42/2009, não apresentam seletividade em relação aos HPA's prioritários, identificando e quantificando os HPA's de forma total. Com base nas novas regulamentações de produto, e na necessidade de um melhor controle da presença dos HPA's prioritários no Diesel, é que neste projeto propõem-se a avaliação e aplicação de técnicas de microextração em fase líquida, para estabelecer um protocolo analítico visando à determinação destes compostos neste tipo de matriz, de forma seletiva, precisa, rápida e em escala reduzida, buscando condições otimizadas em relação as ASTM indicadas.

O projeto busca como produto final, uma metodologia que atenda os requisitos de rapidez, precisão, exatidão e sensibilidade, superiores as metodologias ASTM sugeridas pela Resolução ANP nº 42/2009, com desenvolvimento do método analítico aplicado às amostras de diesel comercial incluindo o Pré-Sal.

Metodologia

As metodologias atualmente definidas em portaria da ANP para determinação de HPA's são pouco seletivas, sendo aplicadas para a determinação quantitativa genérica de HPA's. Neste trabalho estão apresentados os resultados preliminares da aplicação da técnica de microextração líquido-líquido (MELL), com objetivo de desenvolver uma metodologia rápida, precisa e seletiva, para os 16 HPA's prioritários segundo a EPA. O principal desafio está na questão da seleção de um solvente que possua características diferentes que a matriz complexa do Diesel e que ainda consiga ser seletivo na extração de HPA's. Esse método proposto foi comparado de forma qualitativa com o método tradicional de micro-coluna de Sílica ativada, o qual se pode obter frações individuais de hidrocarbonetos saturados e aromáticos.

A metodologia proposta segue: a um tubo são adicionados 5 mL de uma amostra comercial de Diesel B5 e 1 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). O tubo é fechado, agitado e centrifugado a 500 rpm por três minutos. A fase inferior é retirada e o processo repetido mais duas vezes. As frações de DMSO são transferidas para outro tubo contendo 5 mL de solução de NaCl (10%). 0,5 mL de ciclohexano são então adicionados ao tubo. O sistema é agitado e a fase orgânica é separada e submetida à análise cromatográfica em CG-EM. O processo foi repetido substituindo-se o DMSO por acetonitrila: ácido acético (9:1)(ACN:CH₃COOH).

A recuperação do método foi avaliada empregando-se como padrão de referência o Fluoranteno-d10. 50 µL da solução padrão de Fluoranteno-d10 (176,2 mg mL⁻¹) foi adicionado a amostra de Diesel B5 no início da extração. Amostras de Diesel B5 sem o padrão foram avaliadas para determinar os teores dos HPA's de interesse. As extrações foram feitas em duplicata.

Na metodologia em microcoluna de sílica uma coluna de vidro (10 cm x 4 mm) é empacotada com 0,6 g de sílica suportada em lã de vidro. Após a confecção da microcoluna a mesma é ativada a 60°C por 48 horas. Uma amostra de 20 µL de Diesel B5 é introduzida no topo da microcoluna e a fração de hidrocarbonetos saturados é eluída por gravidade com 1,8 mL de heptano, usando inicialmente pequenas alíquotas do solvente (3 x 100 µL). Uma alíquota de 0,5 mL dessa fração é diluída em 1,0 mL de solvente. A segunda fração posterior de hidrocarbonetos aromáticos de nosso

interesse é eluída por gravidade com 1,8 mL heptano/diclorometano (7:3 v/v), usando inicialmente pequenas alíquotas do solvente (3 x 100 µL). O volume de ~ 1,8 mL foi coletado num frasco de 2,0 mL, o solvente foi evaporado com auxílio de um fluxo de nitrogênio e posteriormente aferido para 1,0 mL com heptano. A solução resultante foi submetida à análise cromatográfica em CG-EM.

Resultados e Discussão

No método usando microcoluna foram identificados pelo monitoramento de íons seletivos apenas 4 dos 16 HPA's de interesse sendo eles Naftaleno, Fluoreno, Fenatreno e Antraceno, na segunda fração de eluição. Na figura 1 segue o cromatograma de íons totais obtido da extração em microcoluna da segunda fração. Os fragmentogramas pelo método do Monitoramento de Íons Seletivo dos HPA's de interesse referente a extração do diesel no método em microcoluna da segunda fração (Figura 2) e o cromatograma do padrão dos 16 HPA's prioritários, usado como referência para a identificação dos mesmos, tanto no cromatograma de íons totais como no cromatograma de íons seletivos (Figura 3) estão apresentados neste trabalho.

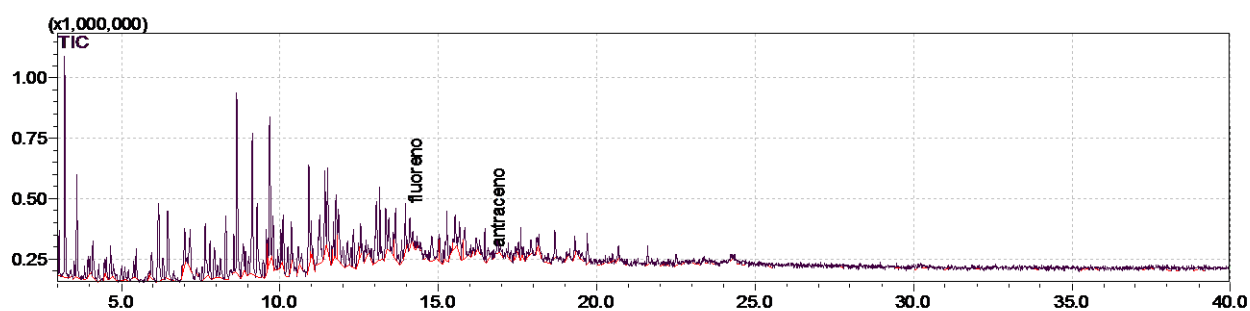


Figura 1. Cromatograma de Íons Totais da extração em microcoluna da segunda fração para a amostra Diesel B5.

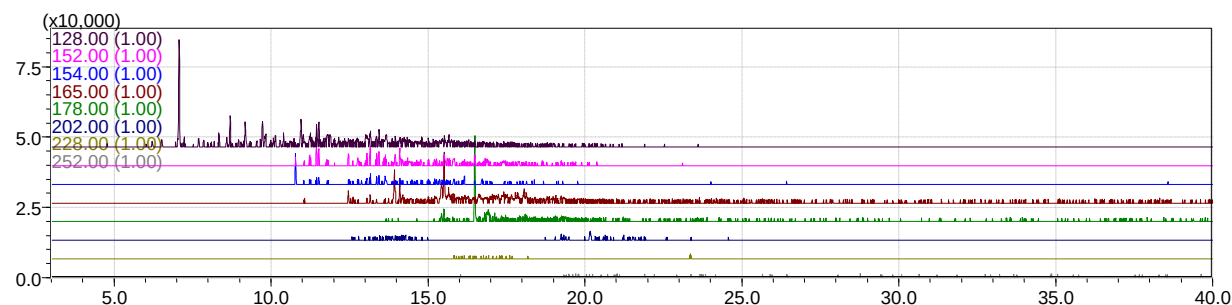


Figura 2. Fragmentograma do Monitoramento dos Íons Seletivos para identificação dos HPA's prioritários na extração em microcoluna da segunda fração.

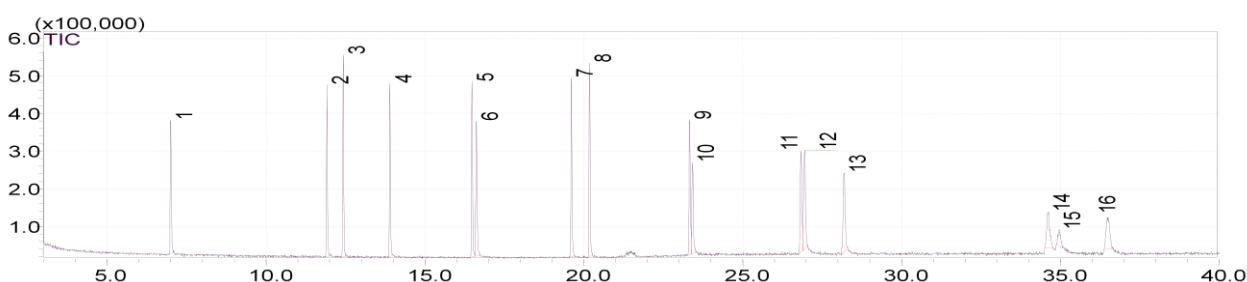


Figura 3. Cromatograma referente às áreas do padrão dos HPA's de interesse. . Naftaleno (1); Acenaftileno (2); Acenafteno (3); Fluoreno (4); Fenantreno (5); Antraceno (6); Fluoranteno (7); Pireno (8); Benzo(a)antraceno (9); Criseno (10); Benzo(b)fluoranteno (11); Benzo(k)fluoranteno (12);

Benzo(a)pireno (13); Indeno(1,2,3-cd)pireno (14); Dibenzo(a,h)antraceno (15) e Benzo(g,h,i)perileno (16).

Na figura 2 estão representados os fragmentogramas dos íons característicos aos HPA's encontrados no cromatograma de íons totais referente a extração em microcoluna da segunda fração representado na figura 1. O padrão de HPA's foi usado para identificação dos mesmos tanto na figura 1 como na figura 2. Sendo que os HPA's identificados na figura 2 foram os de íons 128 para naftaleno, 165 fluoreno e 178 para o fenantreno e antraceno, Estes são identificados pelos seus tempos de retenção quando comparados ao padrão da figura 3. De modo que todo esse processo de identificação foi semelhante para extração MELL, sendo que nesta foram feitos os cálculos de áreas percentuais para se obter os teores dos HPA's de interesse apresentados na tabela 1.

A recuperação para o método MELL empregando DMSO, determinado pelo Fluoranteno-d10 foi de 69,64%. Empregando ACN:CH₃COOH a recuperação para o método foi de 81,63%.

Amostras de Diesel B5 sem a adição do Fluoranteno-d10 foram avaliadas para determinar os teores dos HPA's de interesse. As análises foram realizadas em duplicata na MELL.

Na tabela 1 estão apresentados os percentuais relativos dos HPA's referentes às áreas obtidas pelo monitoramento do íon seletivo, pela área total do cromatograma de íons totais, na MELL usando dois solventes diferentes, a ACN:CH₃COOH e DMSO. Os HPA's que estão representados juntos são devido a questões de co-eluição no cromatograma.

Tabela 1. Percentual relativo dos HPA's presentes no diesel para os diferentes solventes utilizados..

HPA's	% - ACN:CH ₃ COOH	% - DMSO
Naftaleno	0,26717	0,20006
Acenaftileno	0,00555	0,00096
Fenatreno/Antraceno	0,21136	0,12402
Fluoranteno	0,00309	0,00000
Pireno	0,02434	0,02284
Benzo(a)antraceno	0,00104	0,01547
Criseno	0,02896	0,01547
Benzo(a)pireno	0,00305	0,00452

Comparando-se qualitativamente, a MELL com extração em microcoluna, a MELL foi mais eficiente na extração dos HPA's de interesse, no qual foi possível identificar 9 dos 16 HPA's, elencados pela EPA na amostra de Diesel B5, conforme apresentado na tabela 1.

Os resultados quantitativos da MELL que melhor se expressaram foram os referentes à extração usando como solvente ACN:CH₃COOH.

Conclusões

Conseguiu-se desenvolver uma metodologia de MELL, a qual foi possível identificar e quantificar 9 dos 16 HPA's de interesse. Usando-se o a ACN:CH₃COOH conseguiu-se extrair em proporção um pouco maior os HPA's (com exceção apenas do benzo(a)antraceno) quando comparado com o DMSO. Como também a recuperação foi mais significativa para o método usando-se ACN: CH₃COOH. Quando comparado a MELL com a extração em microcoluna (método usualmente encontrado na literatura), foi possível admitir que o método proposto para este trabalho foi mais eficiente do ponto de vista qualitativo. Outras variáveis serão testadas, usando a recuperação do Fluoranteno-d10 como referência, buscando otimizar a metodologia MELL com o desenvolvimento do método analítico aplicado às amostras de Diesel B5 comercial incluindo derivados obtidos a partir de óleos do Pré-Sal.

Agradecimentos

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Ministério da Ciência e Tecnologia, Financiadora de Estudos e Projetos.

Referências Bibliográficas

ASTM D5186 - 03(2009) *Standard Test Method for Determination of Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels by Supercritical Fluid Chromatography*.

ASTM D6591 - 06 *Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates-High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection*.

ATSDR, 1995. *Toxicology profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service
Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.

Bastow, T.P.; van Aarssen, B.G.K.; Lang, D.. *Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum*. **Organic Geochemistry**, 38, 1235–1250, 2007.

COM(2007) 18 final - DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and the introduction of a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions from the use of road transport fuels and amending Council Directive 1999/32/EC, as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC, 2007.

Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council of 13 October 1998 relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EC.

Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council of 3 March 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels.

EC 166/2006 – REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL. European Pollutant Release and Transfer Register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC, 2006.

EHC 171 – ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 171, *INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, DIESEL FUEL AND EXHAUST EMISSIONS*. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION, **WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO**, 1996.

He, C.; Ge, Y.; Tan, J.; You, K.; Han, X.; Wang, J.. *Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel*. **Fuel**, 89, 2040–2046, 2010.

Joa, K.; Panova, E.; Irha, N.; Teinemaa, E.; Lintelmann, J.; Kirso, U.. *DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN OIL SHALE PROCESSING WASTES: CURRENT PRACTICE AND NEW TRENDS*. **Oil Shale**, 26, 1, 59–72, 2009.

Karavalakis, G.; Fontaras, G.; Ampatzoglou, D.; Kousoulidou, M.; Stournas, S.; Samaras, Z.; Bakeas, E.. *Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions*. **Environmental Pollution**, 158, 1584–1594, 2010.

Lai, C.; Churan, M.; Candler, J.; Freeman, M.. *Improving the EPA Method for Detecting PAH in Non-Aqueous Drilling Fluids*. **11th International Petroleum Environmental Conference**, Albuquerque, New Mexico, October 12-15, 2004.

Lee, L.S.; Hagwall, M.; Delfino, J.J.; Rao, P.S.C.. *Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Fuel into Water*. **Environ. Sci. Technol.**, 26, 11, 1992.

Moret, S.; Conte, L.S.. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods*. **Journal of Chromatography A**, 882, 245–253, 2000.

Mühlen, C.; Zini, C.A.; Caramão, E.B.; Marriott, P.J.. *Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples*. **Journal of Chromatography A**, 1105 (1-2), 39-50, 2006.

Nelson, P.F.; Tibbett, A.R.; Day, S.J.. *Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles*. **Atmospheric Environment**, 42, 5291–5303, 2008.

Pal, R.; Juhasz, M.; Stumpf, A.; *Detailed analysis of hydrocarbon groups in diesel range petroleum fractions with on-line coupled supercritical fluid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry*. **Journal of Chromatography A**, 819, 249-257, 1998.

Resolução ANP Nº 42, DE 16.12.2009 - DOU 17.12.2009 – RETIFICADA DOU 14.1.2010. *Estabelece as especificações de óleo diesel A e B para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto*, **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**.

Ribani, M.; Bottoli, C.B.G.; Collins, C.H.; Jardim, I.C.S.F.; Melo, L.F.C.. *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. **Química Nova**, 27, 5, 771-780, 2004.

Sarafraz-Yazdi, A.; Amiri, A.. *Liquid-phase microextraction*. **Trends in Analytical Chemistry**, 29, 1, 2010.

Speight, J. G. *Handbook of Petroleum Product Analysis*. John Wiley & Sons, Inc. 2002.

Schoeny, R. AND K. Poirier. *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. **U.S. Environmental Protection Agency**, Office of Research and Development, Office of Health and Environmental Assessment, Washington, DC, EPA/600/R-93/089 (NTIS PB94116571).

U.S. EPA, “Method 1654A – PAH Content of Oil by High Performance Liquid Chromatography with a UV Detector,” in *Methods for the Determination of Diesel, Mineral and Crude Oils in Offshore Oil*

and Gas Industry Discharges (EPA-821-R-92-008 (December 1992) available from National Technical Information Service.

U.S. EPA, “Method 610 – *POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS*,” in *METHODS FOR ORGANIC CHEMICAL ANALYSIS OF MUNICIPAL AND INDUSTRIAL WASTEWATER* (APPENDIX A TO PART 136).

Wang, J.-H.; Guo, C.. *Ultrasonication extraction and gel permeation chromatography clean-up for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oil by an isotope dilution gas chromatography–mass spectrometry*. **Journal of Chromatography A**, 1217, 4732–4737, 2010.

Wang, F.C.-Y., Qian, K., Green, L.A.. *GC x MS of diesel: A two-dimensional separation approach*. **Analytical Chemistry**, 77 (9), 2777-2785, 2005.

Trevor P. Bastow a,* , Ben G.K. van Aarssen b,1, Dale Lang a,b. *Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum*. **Science Direct**, Organic Geochemistry 38 (2007) 1235–1250.