

IDENTIFICAÇÃO POSITIVA DE PAHs ATRAVÉS DE CG/EM
E ÍNDICE DE KOVATS

Travelin, W.R.; Landgraf, M.D. e Rezende, M.O.O. - Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - Departamento de Química e Física Molecular - 13.560 - São Carlos - SP - Brasil.

ABSTRACT

POSITIVE IDENTIFICATION OF PAHs BY GC/MS AND
KOVATS INDEX

In this work we proposed a positive identification of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in environmental samples by using mass spectrometry and a study based on retention time (Kovats Index) by using two different columns in gas chromatography.

INTRODUÇÃO

O rápido crescimento industrial nas últimas décadas tem requerido uma avaliação crítica dos problemas ambientais associados aos produtos de combustão e dos efluentes industriais. As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de numerosos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) têm sido documentadas, o que justifica a necessidade da identificação estrutural e a mais exata e precisa análise qualitativa e quantitativa destes compostos.

No presente trabalho desenvolveu-se uma técnica de identificação positiva baseada em CG/EM e índice de Kovats para os 16 PAHs (poluentes prioritários da EPA), utilizando como padrões internos: naftaleno, fenantreno, criseno e indeno (1,2,3-cd)pireno.

PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizada uma mistura de padrões de 16 PAHs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno a uma concentração individual de 2000 ppm em benzeno/cloreto de metileno (1:1). Todos os solventes (Merk, P.A.) passaram por uma etapa de purificação envolvendo tratamento químico e subsequente destilação em coluna de vidro espelhado de 150 cm.

A separação dos PAHs foi otimizada em duas colunas capilares Ultra-1 (100% metil polissiloxano) e SBP-5 (5% difenil, 94% dimetil, 1% vinil polissiloxano). A velocidade do gás de arraste foi ajustada para 50 cm/s a uma temperatura de 280°C. O forno do cromatógrafo foi programado para 100°C (1 min) até 280°C a uma rampa de temperatura de 5°C/min durante cada corrida. A temperatura do injetor foi ajustada para 280°C e a temperatura do detector para 290°C.

Os valores dos tempos de retenção foram utilizados para a obtenção dos índices de retenção através da equação modificada de Kovats.

$$I[\text{Kovats}] = \frac{Tr[\text{sub}]-Tr[\text{cz}]}{Tr[\text{cz}+1]-Tr[\text{cz}]} + 100 \quad z \quad (1)$$

onde $Tr[\text{sub}]$ é o tempo de retenção da substância de interesse. $Tr[\text{cz}]$ e $Tr[\text{cz}+1]$ são os tempos de retenção para os padrões internos e z é o número de anéis benzênicos do composto que elui anteriormente ao composto de interesse. As amostras reais foram tratadas pela metodologia de extração - concentração - fracionamento e aumento da sensibilidade através do modo de injeção "Splitless", e os compostos de interesse identificados por este sistema de retenção.

As amostras ambientais foram tratadas pela metodologia desenvolvida e analisadas via CG/EM, por meio de um cromatógrafo gasoso HP 5890 equipado com injetor "split/splitless" acoplado a um espectrômetro de massa HP 5780.

Coletou-se as amostras de água e sedimentos em frascos de polietileno em três rios de diferentes regiões. No rio Atibaia, na cidade de Paulínea (SP) devido às refinarias de petróleo. No rio Monjolinho, zona rural na cidade de São

Carlos (SP), o qual corta vários canais (devido às queimadas de cana-de-açúcar). E no rio Feijão, que é um dos pontos de captação de água da cidade de São Carlos, distante de queimadas de cana-de-açúcar e de polos industriais.

A extração de compostos policíclicos aromáticos dos sedimentos e material suspenso foi realizada em sistema de extração Soxhlet, utilizando tolueno como extratante.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ÍNDICE DE KOVATS

Padrões

A Tabela I apresenta os valores de Índice de Retenção de Kovats para cada componente nas colunas Ultra-1 e SBP-5. Observa-se que a ordem de eluição dos compostos em ambas as fases estacionárias não se altera. Mudanças na velocidade linear do gás de arraste ou na temperatura alteram sensivelmente os tempos de retenção, mas afetam muito pouco os índices de retenção.

Tabela I - Valores de Índice de retenção de Kovats para cada componente nas colunas Ultra-1 e SBP-5.

COMPOSTO	ULTRA = 1		SBP-5	
	Tr	I(Kovats)	Tr	I(Kovats)
Naftaleno	1.968	200.00	6.848	200.00
Acenaftileno	5.760	237.01	13.381	245.58
Acenafteno	6.440	243.73	14.258	251.60
Fluoreno	8.372	262.50	16.625	268.18
Fenantreno	12.215	300.00	21.198	300.00
Antraceno	12.483	301.82	21.420	301.67
Fluoranteno	17.375	344.86	27.124	344.81
Pireno	18.360	351.43	28.139	351.49
Benzo(a)antraceno	24.045	399.02	34.289	398.62
Criseno	24.162	400.00	34.421	400.00
Benzo(b)fluoranteno	28.687	443.01	39.825	432.70
Benzo(k)fluoranteno	28.779	444.28	39.434	433.42
Benzo(a)pireno	29.739	453.49	40.768	442.32
Dibenzo(a,h)antraceno	33.848	492.85	47.558	487.59
Benzo(ghi)pireno	34.108	495.40	47.907	489.02
Indeno(1,2,3-cd)pireno	34.588	500.00	49.419	500.00

CG/EM E ÍNDICE DE KOVATS

Alguns compostos de interesse neste trabalho foram identificados por CG/EM e confirmados pelo índice de Kovats (Tabela II). Outros, não tiveram determinada a posição correta do grupo metila, pois os fragmentogramas apresentados nos espectros de massa para os vários isômeros de PAHs são idênticos. Encontrou-se outros PAHs diferentes dos 16 estudados neste trabalho, o que demonstra que a metodologia aqui desenvolvida é eficiente para uma faixa de PAHs

Tabela II - PAHs obtidos através de CG/EM em rios.

Rio Feijão (água)	Rio Monjolinho (sedimento e material suspenso)	Rio Atibaia (água)
naftaleno *	naftaleno *	dimetil-naftaleno
	metil-naftaleno	tetraidro-naftaleno
	dimetil-naftaleno	hexaidro-naftaleno
	1,1' bifenil	octaidro-naftaleno
	fenantreno*	
	metil-fenantreno	
	dimetil-fenantreno	

* confirmados pelo índice de Kovats

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Lee, M.L.; Novotny, M.V.; Bartle K.D. - Analytical Chemistry of Polycyclic Compounds. New York, Academic Press, 1981.
- 2 - Lee, M.L. e Vassilaros, D.L.; Whitg, C.M. e Novotny, M. Analytical Chemistry - vol. 51 n° 6, 1979 (788-773).