

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ALTERNATIVA PARA DETERMINAÇÃO DE PAHs EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.

Jorge Moreira Vaz (PQ)*; Lilian Rotschild Franco de Carvalho (PQ)**

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Departamento de Caracterização Química de Materiais

** Universidade de São Paulo – Instituto de Química – Departamento de Química Fundamental

palavras-chave: microextração em fase sólida; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; material particulado atmosférico

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) são contaminantes do ar encontrados de forma ubíqua e oriundos, na sua maioria, de sub-produtos da combustão de fontes naturais e antrópicas[1] de origem industrial ou tecnológica. Na atmosfera podem ser encontrados tanto na fase gasosa quanto na fase particulada, sendo preferencialmente adsorvidos nesta fase pelo trato respiratório através das partículas com diâmetro menor que 10µm (PM₁₀) as quais se depositam na região que compreende os brônquios, traqueias e alvéolos[1]. Nesta forma, são considerados como um dos principais responsáveis pela incidência das altas taxas de câncer pulmonar, principalmente em habitantes de regiões urbanas. Entretanto, alguns de seus efeitos podem ser agravados devido às bio-transformações que podem sofrer no organismo humano, gerando produtos de metabolização por vezes mais danosos que seus precursores iniciais.

Para o controle das emissões dos PAHs e a compreensão dos mecanismos pelos quais atuam no organismo humano é necessário dispor de técnicas analíticas adequadas para sua detecção no PM₁₀. Neste sentido, destacam-se as técnicas cromatográficas[1,2], principalmente a cromatografia à gás acoplada com espectrometria de massas (GC-MS) e a cromatografia à líquido de alto desempenho com detecção fluorimétrica (HPLC-Flu). Estas, por vezes, devem ser precedidas por processos de extração[3] em Soxhlet ou sonicação empregando diversos solventes como por exemplo: acetona, benzeno, tolueno, cloroformo de metileno, etc. Na maioria das vezes, estes processos são eficientes, porém utilizam grandes quantidades de solventes o que dificultam os processos subsequentes de *clean-up* e concentração.

Alternativamente, técnicas denominadas *solvent-free* tem chamado a atenção, principalmente devido às pressões de órgãos fiscalizadores para a redução do consumo de solventes tóxicos como "aromáticos" e "clorados". Dentre estas, a microextração em fase sólida (SPME)[4,5,6] tem-se apresentado como uma das alternativas mais promissoras. O processo de microextração consiste em duas etapas. Na primeira o sorbente composto por uma fibra de sílica fundida recoberta por filme polimérico é colocado em contato com a amostra, em solução[5,6] ou no *headspace*[7,8], para que os analitos sejam retidos no filme polimérico. A seguir executa-se a etapa de desorção que pode ser, em alguns casos, efetuada diretamente no próprio sistema de detecção.

Inicialmente foram investigados os parâmetros que afetam o processo de extração e desorção dos 16 PAHs, considerados prioritários pela EPA, por microextração em fase sólida do *headspace* (HS-SPME). As melhores condições para extração foram: fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) com 100 µm de espessura de filme, 120 minutos de agitação constante à 25°C, sonicação por 10 minutos e extração durante 120 minutos à temperatura de 50°C. A desorção foi feita diretamente no injetor à 240°C durante 4,5 minutos. Para detecção foi empregada cromatografia à gás acoplada com espectrometria de massas quadrupolo operando no modo SIM (*single ion monitoring*).

Foram avaliados a influência do tamanho da amostra na eficiência de extração, interferência da matriz, faixa de linearidade e limite de detecção - LD (0,2µg/m³ para Pireno; 0,4µg/m³ para Benzo[a]Pireno) para o método proposto.

A seguir foram efetuados estudos de recuperação para níveis de concentração próximos ao LD (65% Pireno) e 4 vezes o LD (93% Pireno) e estimativas da precisão (aprox. 20%) do método.

A alternativa proposta para a determinação de PAHs em material particulado atmosférico empregando microextração em fase sólida no *headspace* (HS-SPME) mostrou ser promissora tanto para aplicação em sistemas de coleta com alto volume (HiVol) como em sistemas com baixo volume (LowVol). As vantagens inerentes a este novo método devem-se principalmente à redução do tempo de análise e principalmente a não utilização de solventes orgânicos, o que acarreta na possibilidade de diminuir a contaminação da amostra durante o processo analítico, além de minimizar a quantidade para descarte de resíduos tóxicos e *principalmente* reduzir os riscos a que o analista é exposto dentro do laboratório químico.

1 Andrade, J. B.; *Química Nova* 1996, 19(5), 497-516

2 Clement, R. E.; *Anal. Chem.* 1997, 69, 251R-287R

3 Escrivá, C.; *J. Chromatogr.* 1994, 676, 375-388

4 Pawliszyn, J.; *Solid Phase Microextraction-Theory and Practice*, Ed. Wiley-vch 1997

5 Pawliszyn, J.; *CRC Anal. Chem.* 1997, 27(2), 103-135

6 Pawliszyn, J.; *J. Chromatogr. A* 1998, 795, 27-42

7 Pawliszyn, J.; *Anal. Chem.* 1997, 69, 251R-287R

8 Ai, J.; *Anal. Chem.* 1997, 69, 3200-3206

EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS PIRAZÍNICOS DO CACAU ATRAVÉS DE SPME-GC – COMPARAÇÃO ENTRE RECOBRIMENTOS DAS FIBRAS

Gláucia Falleiros Pini (PG), Fabio Augusto (PQ), Antonio Luiz Pres Valente (PQ)*, Edy Souza de Brito (PG) e Nelson Horacio Pezoa (PQ)*

1-Departamento de Química Analítica – I.Q. – Unicamp e 2-Faculdade de Engenharia de Alimentos – Unicamp.

palavras-chave: pirazinas, microextração em fase sólida (SPME), cromatografia gasosa.

INTRODUÇÃO: As pirazinas são contribuintes importantes do aroma de cacau, onde são produzidas, pela Reação de Maillard, no processamento por torrefação das amêndoas de cacau. Portanto, existe interesse em determinar os teores de pirazinas originadas na torrefação. Estas determinações tem de ser precedidas da extração das pirazinas, para o que estamos explorando o uso da técnica de microextração em fase sólida (SPME), que acopla-se com facilidade à cromatografia gasosa (CG). Na quantificação das pirazinas através da SPME-CG é fundamental determinar a eficiência de extração destes compostos da matriz – no presente caso, o licor, que é a massa obtida a partir de amêndoas torradas. A otimização da extração SPME é dependente de vários fatores experimentais.

OBJETIVO: Determinar o valor da eficiência de extração de pirazinas em água, na presença e não da matriz (licor), usando fibras de Carbowax/PDMS e Carboxen expostas ao *headspace*.

MÉTODO: Os seguintes parâmetros foram estabelecidos previamente aos estudos da eficiência de extração: tempo de equilíbrio amostra/*headspace* de 15 min, tempo de extração 45 min, temperatura de extração 60°C e *salting-out* com solução saturada de NaCl. Foram preparadas soluções aquosas saturadas com NaCl e com quantidades variadas de pirazina, 2-metilpirazina e 2,3-dimetilpirazina (Aldrich, Chem. Co., Milwaukee, WI). As soluções similares, foram adicionados (1,00 ± 0,05) g de licor finamente pulverizado. Das soluções, com e sem licor, as pirazinas foram extraídas com fibras SPME recobertas com Carbowax / PDMS, df (espessura do filme) = 65 µm e Carboxen df = 75 µm (Supelco Inc., Bellefont - PA). Cada extração era seguida de análise cromatográfica, inserindo-se a fibra no injetor do cromatógrafo gasoso PE - AutoSystem XL (Perkin-Elmer Co.) com detector por ionização em chama (DIC) e coluna capilar Elite PE - Wax (Perkin Elmer). L=30 m, d_i=0,53 mm, d_f=0,5 µm. Condições cromatográficas: T_{col}=10 min a 45°C/10°C min⁻¹/ 5 min a 210°C; vazão de hélio na coluna: 2,2 mL / min. Todas as análises foram feitas em triplicata e curvas de calibração externa forma obtidas para cada pirazina, determinando assim, as quantidades extraídas pelas fibras, na presença e não de licor.

RESULTADOS: A Tabela 1 mostra os valores das porcentagens de recuperação e dos desvios-padrão relativos (s_r) para as extrações realizadas com as fibras de Carboxen e Carbowax, na presença e não da matriz.

	Carboxen				Carbowax / PDMS			
	sem licor		com licor		sem licor		com licor	
	%	s _r	%	s _r	%	s _r	%	s _r
pirazina	5,8	7,5	2,0	13,9	0,1	4,2	0,034	3,9
2-metilpirazina	7,9	9,8	4,6	12,9	0,2	3,5	0,078	2,0
2,3-dimetilpirazina	14,1	7,6	4,7	6,5	0,6	4,6	0,14	2,1

Tabela 1 Resultados obtidos nas extrações das pirazinas de suas soluções aquosas e de soluções aquosas contendo licor de cacau.

Deduz-se da Tabela 1 que a recuperação aumenta à medida que aumentam as substituições no anel aromático. Com extração em presença de licor, diminui a eficiência de extração: para pirazina, 2-metilpirazina e 2,3-dimetilpirazina (Carboxen) as variações de eficiência são, respectivamente: 5,8-2,0%, 7,9-4,6% e 14,1-4,7%. (Carbowax / PDMS): 0,1-0,034%, 0,2-0,078% e 0,6-0,14%. Também se observa que com a fibra de carbowax / PDMS, o desvio padrão entre as triplicatas é menor.

CONCLUSÕES: Há melhor repetibilidade nas extrações com o uso da fibra de Carbowax; por outro lado as maiores eficiências de extração são obtidas com a Carboxen. A umidade afeta a recuperação de compostos pirazínicos, contudo é impossível realizar as extrações em ausência de umidade – haveria perda de aroma. As extrações são adversamente afetadas pela própria matriz, possivelmente devido ao seu teor de gordura. A otimização destas extrações visando aumentar as eficiências de extração continuam em estudo.