

# VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO HPAS EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO FINO EMITIDAS POR MOTORES A DIESEL

Gustavo de Britto Viana Pereira<sup>1</sup>; Madson Moreira Nascimento<sup>2</sup>; Lílian Lefol Nani Guarieiro<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Química; Iniciação científica; gustavo@aln.senaicimatec.edu.br

<sup>2</sup>Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador - BA; lilian.guarieiro@fieb.org.br

## RESUMO

Os estudos focados na determinação de poluentes tóxicos no material particulado emitido por motores a diesel são de grande importância na construção de estratégias para mitigar a poluição atmosférica. No entanto, os baixos níveis dos analitos e a complexidade da matriz são grandes desafios do ponto de vista da Química Analítica. O presente trabalho buscou avaliar os parâmetros analíticos de um procedimento para determinação de HPAs no material particulado fino emitido por motores a diesel. Os parâmetros de validação indicaram boa linearidade, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) entre 0,9959 e 0,9995. Os limites de detecção e quantificação variaram de 0,24 a 0,60 ng mL<sup>-1</sup> e de 0,78 a 2,0 ng mL<sup>-1</sup>. As recuperações variaram de 66,1% a 121%, com desvio padrão relativo (RSD%) inferior a 20%. A aplicação deste método na determinação de HPAs em amostras MP1,0 e MP2,5 revelou altos níveis desses compostos nas amostras de diesel S10.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poluição atmosférica, Cromatografia, Espectrometria de massas.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com as emissões de compostos tóxicos para atmosfera - como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) - tem gerado um interesse renovado na pesquisa de alternativas mais sustentáveis, como os biocombustíveis. Os HPAs são produtos da combustão incompleta da matéria orgânica, sendo os combustíveis fósseis as principais fontes de emissão destes compostos<sup>1,2,3</sup>. No entanto, as baixas concentrações destes compostos nas amostras (poucos µg g<sup>-1</sup>) combinada com a elevada complexidade da matriz do material particulado geram condições desafiadoras para a maioria dos métodos analíticos existentes<sup>4</sup>. A utilização da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) oferece uma abordagem analítica robusta para a identificação e quantificação desses compostos, permitindo uma avaliação dos potenciais impactos ambientais associados ao uso de cada tipo de combustível. No entanto, muitas vezes é necessário o emprego de métodos de preparo de amostras eficientes para alcançar os limites de quantificação adequados para determinação destes compostos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar os principais parâmetros analíticos para etapa de validação de um procedimento analítico para determinação de HPAs em amostras de MP emitidas por motores a diesel.

## 2. METODOLOGIA

Para determinação dos HPAs foram utilizados os parâmetros analíticos reportados por Santos et al. (2016) e Paim et al. (2023). A separação e identificação dos compostos foi realizada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas modelo QP2010 SE (Shimadzu, Kyoto, Japão), equipado com coluna capilar DB-5MS (30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm espessura de filme). A aquisição de dados foi conduzida em modo SIM (*single ion monitoring*). Para validação do método foram avaliados os seguintes parâmetros analíticos: seletividade, faixa linear e linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão, utilizando-se material de referência de poeira urbana (*NIST Urban Dust 1649b*).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Validação do método analítico

Os parâmetros analíticos avaliados na validação do método são mostrados na Tabela 1. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) variaram de 0,9959 (acenaftileno-d<sub>10</sub>) a 0,9995 (naftaleno), indicando boa linearidade.

Os limites de detecção e quantificação variaram de 0,24 a 0,60 ng mL<sup>-1</sup> e de 0,78 a 2,0 ng mL<sup>-1</sup>, mostrando-se adequados para quantificação destes compostos nas amostras analisadas. A exatidão do método foi avaliada através da análise do material de referência certificado (SRM) de poeira urbana (Urban Dust 1649a, NIST). As recuperações obtidas a partir da análise do SRM variaram de 66,1 % (fenantreno) a 121 % (naftaleno), com valores de desvio padrão relativo (RSD %, n=3) inferiores a 20 %, estando dentro do recomendado para análises a nível de traços<sup>4,5</sup>.

**Tabela 2.** Parâmetros analíticos do método utilizado nas análises.

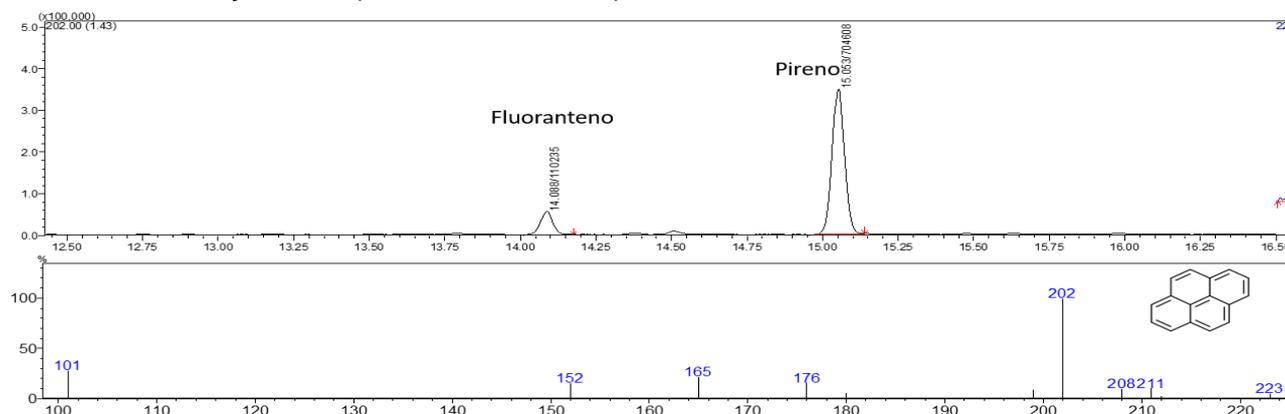
| PAHs                           | Faixa linear (ng mL <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | LD (ng mL <sup>-1</sup> ) | LQ (ng mL <sup>-1</sup> ) | Recuperação (média±RSD) SRM Nist 1649b |
|--------------------------------|-------------------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|--|
| Naftaleno                      | 0,78-40                             | 0,9995         | 0,24                      | 0,78                      | 121±3                                  |
| Acenaftileno                   | 1,18-400                            | 0,9991         | 0,36                      | 1,18                      | 112±1                                  |
| Acenaftileno-d <sub>10</sub> * | 0,5-400                             | 0,9959         | -                         | -                         | -                                      |
| Acenafteno                     | 1,19-40                             | 0,9991         | 0,36                      | 1,19                      | 86,1±7,2                               |
| Fluoreno                       | 2,00-60                             | 0,9988         | 0,60                      | 2,0                       | 96,1±5,4                               |
| Fenantreno                     | 1,77-60                             | 0,9988         | 0,53                      | 1,77                      | 66,1±10,9                              |
| Fenantreno-d <sub>10</sub> *   | 0,5-400                             | 0,9981         | -                         | -                         | -                                      |
| Antraceno                      | 1,09-40                             | 0,9990         | 0,33                      | 1,09                      | 99,7±12,4                              |
| Fluoranteno                    | 1,09-40                             | 0,9990         | 0,33                      | 1,09                      | 91,0±12,3                              |
| Pireno                         | 1,89-60                             | 0,9986         | 0,57                      | 1,89                      | 91,4±11,7                              |
| Benzo[a]antraceno              | 1,24-40                             | 0,9987         | 0,37                      | 1,24                      | 87,3±13,6                              |
| Criseno                        | 1,28-40                             | 0,9986         | 0,38                      | 1,28                      | 99,6±6,4                               |
| Benzo[b]fluoreno               | 1,32-40                             | 0,9985         | 0,4                       | 1,32                      | 116,4±15                               |
| Benzo[a]pireno                 | 1,22-40                             | 0,9988         | 0,37                      | 1,22                      | 80,7±13,6                              |
| Benzo[e]pireno                 | 1,22-40                             | 0,9988         | 0,37                      | 1,22                      | 75,1±6,8                               |
| Perileno                       | 1,30-40                             | 0,9986         | 0,39                      | 1,3                       | 81,0±13,1                              |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno         | 0,82-40                             | 0,9990         | 0,25                      | 0,82                      | 94,0 ± 14,9                            |
| Dibenzo[a,h]antraceno          | 1,14-40                             | 0,9990         | 0,34                      | 1,14                      | 84,9±7,8                               |
| Benzo[ghi]perileno             | 1,43-40                             | 0,9987         | 0,43                      | 1,43                      | 80,5±9,0                               |
| Coroneno                       | 1,07-400                            | 0,9991         | 0,32                      | 1,07                      | 96,7±13,7                              |

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação. \*Padrão interno.

Após estabelecer os parâmetros analíticos, o procedimento validado foi aplicado na determinação de HPAs nas amostras de MP<sub>1,0</sub> (diâmetro aerodinâmico de até 1,0 µm) e MP<sub>2,5</sub> (diâmetro aerodinâmico de até 2,5 µm) coletadas durante os estudos com emissões em motores a diesel montados em um dinamômetro de bancada, no qual foi introduzida diferentes misturas de biocombustíveis com diesel S10. Um cromatograma (GC-MS/SIM) obtido da injeção de um extrato de uma amostra de MP<sub>2,5</sub> oriunda da combustão de diesel S10 é mostrado na Figura 1.

As concentrações dos HPAs quantificados nas amostras foram reportadas como o somatório dos HPAs de baixa massa molar (LMWPAH) e HPAs de elevada massa molar (HMWPAH). Além disso, a concentração final foi expressa como massa do analito por massa de MP (µg g<sup>-1</sup>). De modo geral, as concentrações totais de HMWPAH nas amostras analisadas foram maiores do que as concentrações de LMWPAH. Isso já era esperado, uma vez que HMWPAH são majoritariamente emitidos por fontes pirogênicas, ou seja, aquelas que envolvem combustão de matéria orgânica. No entanto, embora todas as misturas de combustíveis tenham passado pela etapa de combustão no motor (dinamômetro) em condições controladas, foi possível observar uma maior concentração de LMWPAH e HMWPAH nas amostras de PM<sub>2,5</sub> obtidas da combustão de diesel S10 puro e mistura de diesel S10 com etanol de segunda geração. Em contrapartida, as concentrações de LMWPAH foram inferiores àquelas observadas para os HMWPAH. Ao contrário dos HMWPAH, os LMWPAH são compostos característicos de fontes petrogênicas, tais como petróleo e subprodutos do refino deste combustível<sup>1,2</sup>.

**Figura 1.** Cromatograma GC-MS/SIM obtido da análise de uma amostra de MP<sub>2,5</sub> oriunda da combustão de diesel S10. Os HPAs de elevada massa molar fluoranteno e o pireno (M+ m/z 202) foram os compostos com maiores concentrações. O espectro de massas do pireno obtido em modo SIM também é mostrado.



#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos da validação do procedimento analítico foram satisfatórios, mostrando boa linearidade, precisão, exatidão e baixos valores de LD e LQ. A análise das amostras de MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>1,0</sub> oriundas da combustão de diferentes misturas de diesel com biodiesel indicou que as maiores concentrações de HPAs foram observadas na amostra de diesel S10, principalmente HPAs de elevada massa molar. Em contrapartida, observou-se uma redução nas concentrações destes HPAs em misturas de diesel com etanol de primeira geração.

#### Agradecimentos

SENAI-CIMATEC, INCT de Energia e Ambiente, CAPES, FAPESB, CNPq, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH 27.1), à FINEP, gestora do programa, ao SENAI CIMATEC e projeto Kirimurê.

#### 5. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>ACHTEN, C.; ANDERSSON, J. T. Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). *Polycyclic Aromatic Compounds*, v. 35, n. 2–4, p. 177–186, 2015.
- <sup>2</sup>HUSSEIN, I.; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>>.
- <sup>3</sup>PAIM, J. N. *et al.* Emissions of PAHs, Nitro-PAHs and Quinones (Oxy-PAHs) Associated to PM1.0 and PM2.5 Emitted by a Diesel Engine Fueled with Diesel-Biodiesel-Ethanol Blends. *Atmosphere*, v. 14, n. 4, 1 abr. 2023.
- <sup>4</sup>SANTOS, A. G. *et al.* A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. *Journal of Chromatography A*, v. 1435, p. 6–17, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.018>>.
- <sup>5</sup>YUWONO, M.; INDRAYANTO, G. Validation of Chromatographic Methods of Analysis. *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, v. 32, n. 05, p. 241–260, 2005.

