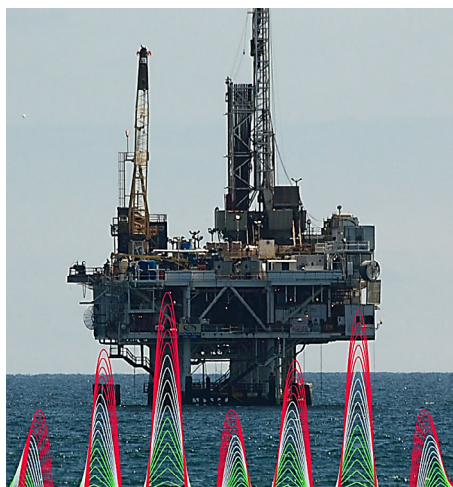


Análise de TPH:

Hidrocarbonetos Totais de Carbono em Amostras

por João Paulo Ferreira e Fabiana Imagawa – ALS Ambiental Brasil



Hidrocarbonetos de Petróleo são uma classe de compostos químicos formada por carbono(s) e hidrogênios e comumente encontrada em combustíveis. Querosene, gasolina e diesel são alguns dos exemplos de produtos derivados de petróleo.

“A análise de TPH e suas variantes são análises químicas comumente empregadas para avaliações no meio ambiente. Diferente da maioria das outras análises orgânicas, que são apresentadas no laudo analítico por compostos, o TPH se apresenta na forma de produtos, ou seja, como uma mistura de muitos desses compostos.”

NAS PROFUNDEZAS DA TERRA E DO TEMPO

Se há algo que acelerou o desenvolvimento humano, inegavelmente, os derivados do petróleo possuem um lugar ao podium. Um fato concomitante ao desenvolvimento tecnológico pelo seu uso são os altos índices de poluição e aceleração do aumento da temperatura terrestre em taxas jamais presenciadas em nossa história. Esse paralelo entre desenvolvimento e danos colaterais é o grande drama vivenciado entre líderes globais, ao lado das pautas ambientais e econômicas. No meio de toda essa discussão sobre crescimento sustentável e matrizes energéticas estamos nós colhendo ônus e bônus.

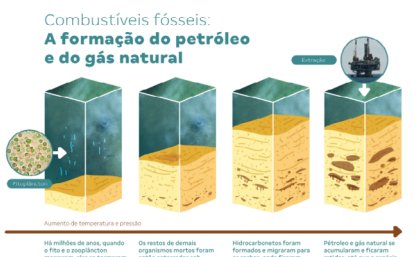


Imagem 1: Formação do petróleo a partir de sedimentação de material orgânico.

Para compreender melhor o tema, necessitamos retroceder ao tempo da formação do petróleo (Imagem 1).

Viajemos no tempo em milhões de anos, a um passado longínquo onde a Terra era habitada por criaturas colossais.

Nos oceanos pré-históricos, algas microscópicas e plâncton floresciam em abundância.

Após milhões de anos sob pressão e calor, esses organismos se transformaram em um líquido negro enigmático: o petróleo. Esse líquido é na verdade uma complexa mistura de moléculas, os hidrocarbonetos. Cada hidrocarboneto tem suas características e propriedades únicas e, como o nome indica, são formados por carbono e hidrogênio apenas.

Os alcanos, moléculas com cadeias lineares de carbono e hidrogênio, e que formam a base da composição do petróleo, são os compostos mais simples da mistura. Já os cicloalcanos são as moléculas não lineares desse grupo, ou seja, cadeias cíclicas de “alcanos”. Os compostos aromáticos são moléculas com anéis de carbono e hidrogênio cíclicas, assim como os cicloalcanos, mas estruturalmente diferentes e propriedades particulares. Como o nome indica, apresentam aroma peculiar, ou seja, são “aromáticos”. Além dos hidrocarbonetos, o petróleo também contém compostos heterogêneos, como compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, mas de longe são a maior parte dessa mistura.

Além de toda problemática do

aquecimento global relacionada a queima de hidrocarbonetos, estes podem se difundir em águas e solos, onde a maior preocupação está associada a suas toxicidades (Imagem 2).

A BUSCA PELO OURO NEGRO E A SUA INFLUÊNCIA

TPHS PROBLEMAS

Fatores, efeitos, toxicidade e meio ambiente

- **Câncer:** PAHs e NCHs presentes em TPHs podem causar diversos tipos de câncer, como leucemia, linfoma e câncer de pulmão.
- **Problemas neurológicos:** A exposição a TPHs pode afetar o sistema nervoso central, causando dores de cabeça, tonturas, fadiga e até mesmo problemas de memória e concentração.
- **Problemas respiratórios:** A inalação de TPHs pode causar irritação respiratória, tosse, bronquite e pneumonia.
- **Problemas reprodutivos:** A exposição a TPHs pode afetar a fertilidade e causar problemas no desenvolvimento fetal.

- **Composição:** TPHs com compostos aromáticos policíclicos (PAHs) e compostos heterocíclicos nitrogenados (NCHs) apresentam maior potencial tóxico. Concentrações elevadas de TPHs podem causar efeitos agudos e crônicos.
- **Tempo de Exposição:** Exposições prolongadas aumentam o risco de efeitos adversos à saúde.
- **Via de Exposição:** Ingestão, inalação e contato dérmico podem levar à absorção de TPHs e seus efeitos tóxicos.

- **Morte de animais e plantas:** TPHs podem contaminar a cadeia alimentar, afetando a saúde de animais e plantas.
- **Destruição de habitats:** A contaminação por TPHs pode tornar o solo e a água impróprios para a vida, destruindo habitats naturais.
- **Bioacumulação:** TPHs podem se acumular em organismos vivos, aumentando a toxicidade ao longo da cadeia alimentar.

Imagem 2: Problemas atrelados aos TPH no ambiente.

Plataformas marítimas colossais são o exemplo de locais para a obtenção desse precioso “ouro negro”. A partir de poços profundos da Terra, temos sua extração através de técnicas inovadoras como perfuração e bombeamento. Obtido, o petróleo está pronto para ser transformado em produtos que usamos no dia a dia. O processo é complexo. Com o aquecimento, temos a separação de diferentes frações do petróleo (destilação) e assim são obtidos seus derivados: gasolina, diesel, gás de cozinha e muitos outros (Imagem 3). Na refinaria, os hidrocarbonetos do petróleo são separados nessas diferentes frações. A gasolina, por exemplo, é rica em alcanos, enquanto o asfalto é rico em

aromáticos. A criatividade para o uso desses compostos varia de acordo com a proposta de desenvolvimento. Gomas de mascar, isopor, plásticos, combustíveis, solventes. Uma infinidade de derivados. Eles alimentam carros e aviões, geram energia para nossas casas e indústrias, até mesmo compõem materiais como plásticos, borracha e alimentos.

DESAFIOS E ESPERANÇAS PARA O FUTURO

Embora o petróleo seja um recurso essencial, seu uso traz desafios, como a emissão de gases de efeito estufa e a poluição ambiental. Mas nem tudo está perdido. A busca por energias renováveis e tecnologias sustentáveis trazem esperança para um futuro mais verde, mas enquanto ele não caminha “por si”, a necessidade para a sua detecção no meio ambiente é vital. Os derivados de petróleo, presentes em diversos produtos que usamos no dia a dia, podem ser prejudiciais ao meio ambiente quando não gerenciados de forma adequada. Para garantir a proteção ambiental e a saúde humana, órgãos regulatórios estabelecem valores orientadores para a concentração desses compostos em diferentes compartimentos ambientais, como água e solo. Eles servem como referência para avaliar a qualidade ambiental e identificar áreas que podem estar sob risco de contaminação.

Os valores orientadores variam de acordo com o tipo de derivado de petróleo, além do comportamento no ambiente e a legislação específica de

cada país (Imagem 4).

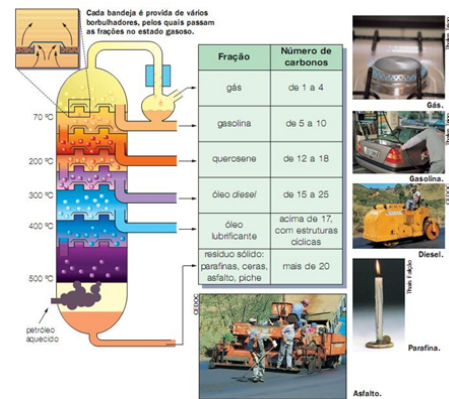


Imagem 3: Frações de destilação do petróleo.

Exemplos de Valores Orientadores

Água:

- Benzeno: 10 µg/L (CONAMA 420/2010)
- TPH (hidrocarbonetos totais de petróleo): 1000 µg/L (EPA)

Solo:

- Benzo(a)pireno: 0,06 mg/kg (CONAMA 420/2010)
- TPH: 5000 mg/kg (EPA)

Ar:

- ases de escape de veículos: 50 µg/m³ (OMS)
- Ozônio: 100 µg/m³ (OMS)

Imagem 4: Valores orientadores para TPHs.

A avaliação da qualidade ambiental deve levar em consideração diversos fatores, como a variabilidade natural dos ambientes e a presença de outros contaminantes.

É importante consultar a legislação específica de cada país para obter os valores orientadores atualizados e específicos para cada situação, um exemplo disso são as faixas de TPH, assim como GRO e DRO.

MERGULHANDO NO MUNDO DOS HIDROCARBONETOS

TPH (*Total Petroleum Hydrocarbons*) é um termo abrangente que engloba diversos compostos orgânicos presentes no petróleo. Para uma análise mais precisa, o TPH é dividido em faixas, com base na volatilidade e no ponto de ebulição:

- **GRO (Gasolina e Óleos Leves):** compostos voláteis com menor ponto de ebulição, como gasolina, querosene e óleos combustíveis leves.
- **DRO (Óleos Pesados e Resíduos):** Compostos menos voláteis com maior ponto de ebulição, como óleos lubrificantes, graxas e asfalto.

Tanto para os GROs quanto os DROs, a depender do órgão regulamentador, as faixas de valores podem ser diferentes. Os valores orientadores de faixas TPH GRO e DRO variam de acordo com:

- **Compartimento ambiental:** Solo e água possuem diferentes características e sensibilidade à contaminação por hidrocarbonetos.
- **Legislação:** Cada país define seus próprios valores orientadores, considerando critérios técnicos e científicos específicos.
- **Tipo de solo:** textura, a porosidade e a matéria orgânica do solo influenciam na capacidade de retenção de hidrocarbonetos.

A Resolução CONAMA nº 420/2010 estabelece os valores orientadores para TPH no Brasil baseado na faixa e do

número de carbonos (CX, Sendo: $x=n^{\circ}$ de carbonos).

EXPLORANDO AS TÉCNICAS

O preparo de amostras para o ensaio de TPH é conhecido como clean-up e visa a remoção de compostos polares e macromoléculas que podem interferir na análise, como:

- **Proteínas:** presentes em solos e sedimentos, podem mascarar os picos de TPH no cromatograma.
- **Ácidos húmicos:** encontrados em materiais orgânicos, podem influenciar na retenção de TPH na coluna cromatográfica.
- **Lipídios:** presentes em óleos e gorduras, podem co eluir com compostos de TPH, dificultando a identificação e quantificação.

Amostras ambientais geralmente contêm compostos diversos, além dos TPHs. O processo de passagem da amostra por coluna de clean-up auxilia a retirar as interferências no cromatograma (que vamos falar ao decorrer do texto). Esse interferentes dificultam a identificação e quantificação dos TPHs.

Para a quantificação por cromatografia dos TPHs, necessitamos da etapa de extração. Os TPHs são compostos com baixa afinidade por água, ao mesmo tempo que a água é um veículo comum no meio ambiente. Dada a afinidade de TPH por solventes orgânicos, estes são amplamente utilizados para extração desses compostos e subsequente quantificação.

A seguir temos exemplos de processos

que podem ser utilizados para extração dos compostos.

Separação/Extração:

- **Extração Líquido-Líquido:** utiliza-se solventes imiscíveis, como água e diclorometano, para separar os compostos de TPH dos interferentes polares.
- **Sólido-Líquido:** utiliza-se um meio para separação, para reter os compostos de interesse e eluir em um solvente para posterior análise.

TÉCNICAS QUANTITATIVAS DE CROMATOGRAFIA PARA TPHS

A cromatografia funciona explorando as diferenças nas propriedades físicas e químicas das substâncias em uma mistura. Ela as separa com base em tamanho de moléculas, polaridade e afinidades dessas pela fase estacionária e móvel do processo de separação (coluna cromatográfica e eluente). Moléculas maiores se movem mais lentamente através da fase estacionária, enquanto moléculas menores se movem mais rapidamente. Além disso, moléculas polares interagem mais com a fase estacionária polar, enquanto moléculas apolares interagem menos.

A cromatografia é uma técnica poderosa para a análise de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH). As duas principais técnicas de detecção de cromatografia gasosa para TPH são a Detecção por Ionização em Chama (FID) e a detecção por espectrometria de massas (MS):

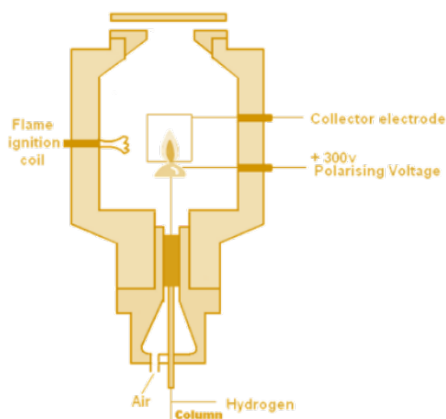


Imagem 5: . Início da análise de cromatografia gasosa (Injeção - FID)

Detecção por FID

Essa detecção tem com princípio medir a quantidade de carbono ligados a hidrogênio presentes nos compostos de TPH, queimando-os e detectando os íons emitidos nessa combustão. Isso nos fornece um sinal cromatográfico que tem como vantagem a robustez e, praticidade, porém não fornece informações sobre a identidade dos compostos de TPH.

Detecção por Espectrometria de Massas (MS)

A detecção por massas é uma técnica mais complexa e seu princípio é ionizar os compostos, e separá-los de acordo com os íons formados relacionados a suas razões de massa/carga. Fornecem informações sobre a identidade e estrutura dos compostos. Essa técnica possui alta especificidade e identifica/quantifica compostos de TPHs. Porém possui maior custo e maior complexidade técnica. TPHs. Porém possui maior custo e maior complexidade técnica.

FALSOS POSITIVOS DE TPH

O Detector FID é um detector não-seletivo. Existe um potencial para identificação de muitos analitos que não são de interesse nas amostras que interferem nessas análises.

De acordo com as normas EN ISO 16703, EN ISO 9377-2 e EN 14039, todos os



hidrocarbonetos com faixa de temperatura de destilação dos compostos C10-C40, com ponto de ebulição entre 175°C e 525°C (n-alcenos de C10H22 a C40H82, isoalcenos, cicloalcenos, alquilbenzenos, alquilnaftalenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), são determinados como hidrocarbonetos na faixa C10-C40, desde que não sejam adsorvidos pelo clean-up durante a purificação. No entanto, vários outros compostos extraíveis também podem ser detectados por CG-FID, sendo classificados como de origem não petrolífera. Em particular, compostos polares do grupo dos ácidos graxos, álcoois, esteróis ou outras substâncias esteroideais podem interferir na determinação de hidrocarbonetos de petróleo C10-C40 em materiais naturais ou solos orgânicos.

urfagem, mais precisamente compostos húmicos, formados pelo acúmulo de vegetação parcialmente decomposta ou matéria orgânica são presentes em muitos ecossistemas. Amostras coletadas nessas áreas podem facilmente exceder os padrões regulatórios locais mais rigorosos para

C10-C40, devido à interferência de compostos biogênicos característicos em seus perfis cromatográficos. Resíduos de madeira, compostos de subprodutos de decomposição, solos fertilizados ou agulhas e lascas de madeira também podem ter um impacto significativo nos resultados de falsos positivos de hidrocarbonetos de petróleo C10 -C40.

TIPOS DE TPH

O TPH analisado por cromatografia gasosa sempre será determinado por uma faixa de carbonos. Isso significa que a área considerada para quantificação foi integrada pelos tempos de retenção dos alcenos assignados.

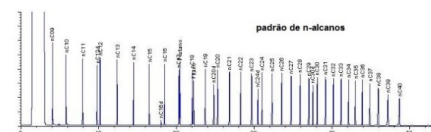


Imagem 6: Cromatograma n-alcenos.

Se o TPH é TPH C8-C40, significa que só foi considerado o resultado do cromatograma entre o C8 e o C40.

TPH – Total (C8-C40)

Hidrocarbonetos Totais de Petróleo determinados entre o alceno C8 e o alceno C40.

TPH Resolvido

Integração somente dos picos que apresentam resolução na cromatografia dos picos.

MCNR (Mistura Complexa não resolvida)

Área do cromatograma que não apresenta resolução na cromatografia dos picos.

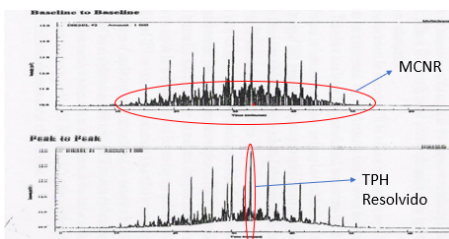


Imagem 7: MCNR e TPH Resolvido.

TPH Fingerprint

Traduzido do inglês, o termo Fingerprint significa “impressão digital”. Na análise de TPH, esse termo é utilizado para, além que mensurar a concentração do TPH, identificar qual o tipo de produto. Essa identificação é feita comparando o cromatograma com os principais produtos comerciais utilizados. Ex: Gasolina, Diesel, Querosene etc. Se o cromatograma não for semelhante a nenhum produto da biblioteca do laboratório, o resultado será reportado como: Não combina, pois não combina com nenhum dos produtos previamente definidos.

Na **imagem 8**, são apresentados cromatogramas de diferentes produtos de petróleo.

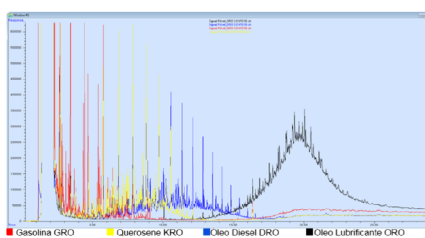


Imagem 8: Cromatogramas Gasolina, Querosene, Diesel e Óleo Lubrificante.

TPH – Faixas

O resultado de TPH pode ser apresentado, além de uma fração

abrangente (C8-C40), em faixas menores.

- C8 – C11; C12 – C 14; C15 – C20; C21 – C40;
- C10 – C 10; C13 – C16; C17 – C 21; C22 – C34;
- C10 – C28;
- C28 – C40;
- C10 – C36;

As faixas acima mencionadas são as faixas analisada pelo laboratório da ALS Ambiental Brasil. Outras faixas podem ser analisadas por diferentes laboratórios.

n-Alcanos + Pristano e Fitano

Os resultados de TPH também podem incluir os resultados dos n-Alcanos de C8 a C40. Os n-alcanos são hidrocarbonetos de cadeia aberta linear presentes em alguns produtos de petróleo. Pristano e Fitano são constituintes comuns no petróleo e são usados como indicadores para investigações no meio ambiente.

CROMATOGRAMA E AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO

Os laboratórios da ALS estão sempre prontos para assessorar e, possui uma análise para indicar a origem de uma possível contaminação por óleo. Conseguirmos direcionar de forma mais assertiva o resultado, a partir de um cromatograma e uma avaliação qualitativa mais detalhada da contaminação (TPH Fingerprint).

Essa análise faz a avaliação a partir da

comparação do perfil cromatográfico obtido com o perfil existente em biblioteca interna de produtos analisados pelo GC.

Independente da escolha da técnica, a análise de TPH é uma ferramenta poderosa para a análise de hidrocarbonetos em diversos tipos de amostras. A escolha da técnica de detecção (FID ou MS) depende dos objetivos da análise, do tipo de TPH, da matriz da amostra e do limite de detecção desejado. O essencial acima da técnica é que o embora o petróleo seja um recurso valioso, seu uso traz desafios como a emissão de gases de efeito estufa e a poluição ambiental. A busca por energias renováveis e tecnologias sustentáveis trazem esperança para um futuro mais harmônico.

Caso necessite de auxílio para quantificação e detecção desses hidrocarbonetos, não deixe de procurar a ALS Ambiental, onde efetuamos os principais ensaios de TPHs no mercado ambiental nacional.

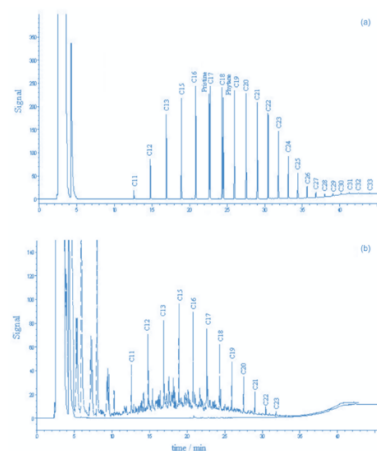


Imagem 9: Dados comparados e tratados para GC-FID em análises de TPHs faixa C10-C40



Referências e Imagens

1. 21.12.16_What-Are-Petroleum-Hydrocarbons.pdf (hawaii.gov)
2. Flame ionization detector (FID), most popular GC detector | Agilent
3. 21.12.16_What-Are-Petroleum-Hydrocarbons.pdf (hawaii.gov)
4. <https://www.orthodyne.be/es/gc-equipment/gas-chromatographs/fid-gas-chromatograph/>
5. <https://www.ms-technologies.com/ms-detection/>
6. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Cromatografia>
7. <https://investidor.estadao.com.br/webstories/por-que-aco-es-petrobras-petr3-petr4-cairam-reducao-preco-gasolina-refinarias/>
8. Remediação de Áreas Contaminadas por TPHs: <https://es.wiktionary.org/wiki>
9. <https://novaescola.org.br/planos-de-aula/fundamental/6ano/ciencias/combustiveis-fosseis/3154>
10. <https://www.preparaenem.com/quimica/refino-petroleo.htm>
11. https://www.researchgate.net/figure/Flame-Ionization-Detector-In-the-GC-analysis-there-comes-a-term-called-retention-time_fig29_307963476https://www.informmagazine-digital.org/informmagazine/september_2020/MobilePagedArticle.action?articleId=1613768
12. https://www.abes-rs.org.br/novo/_materiais/materiais_ycxlheqmb08f.pdf
13. <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/3dsJ9hXy3GXYDSLf4LwTtDJ/abstract/?lang=pt>
14. https://www.informmagazine-digital.org/informmagazine/september_2020/MobilePagedArticle.action?articleId=1613768
15. https://www.abes-rs.org.br/novo/_materiais/materiais_ycxlheqmb08f.pdf
16. <https://www.linkedin.com/pulse/hidrocarbonetos-totais-do-petr%C3%B3leo-tph-renata-andr%C3%A9/?originalSubdomain=pt>
17. <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/3dsJ9hXy3GXYDSLf4LwTtDJ/abstract/?lang=pt>

UNIDADES DE ANÁLISES AMBIENTAIS

São Paulo
Rua Galatéia, 1824
São Paulo
+55 11 4082-4300

Rio de Janeiro
Rua General Argolo, 45
Rio de Janeiro
+55 21 3845-0629

Minas Gerais
Rua Clemente Aníbal Branco, 185
Contagem
+55 31 3045-8400

Bahia
Av. Santos Dumont, 7595
Camaçari
+55 71 3418-2555

UNIDADES SATÉLITE

Maranhão
+55 31 3045 8400

Pará
+55 31 3045 8400

Para mais informações sobre estes e outros diversos parâmetros analisados em nossas unidades ambientais, entre em contato com **Fabiana Imagawa**, a Gerente Técnica da ALS Ambiental para a América Latina.

✉ fabiana.imagawa@alsglobal.com

A ALS fornece uma ampla gama de serviços de testes especializados que abrangem todas as etapas do ciclo de vida do seu projeto. Visite o site alsglobal.com para obter mais informações sobre nossos serviços e especialidades.

ALS right solutions. right partner. © Copyright 2023 ALS Limited. All rights reserved.

alsglobal.com