



Identificação da fonte de hidrocarbonetos em áreas contaminadas pela análise de TPH fingerprint

Mauro Machado

Novembro.2015

1. TPH: definições e métodos de análise.
2. Discussão individual sobre cada TPH.
3. UCM (MCNR), HRP, Pristano e Fitano e as suas relações com o tempo de contaminação.
4. Interpretação do cromatograma: como saber qual é a contaminação (gasolina, diesel, etc) avaliando o cromatograma?
5. Cálculo semi empírico para determinação do tempo de contaminação do óleo (idade do óleo).
6. Clean-up com sílica gel
7. Estudos de casos

TPH – *Total Petroleum Hydrocarbons*

Quantidade de hidrocarbonetos de petróleo em matrizes ambientais dentro de uma faixa pré-determinada

Como determinar o TPH? Petróleo é formado por milhares de compostos.

A análise elementar média do petróleo indica os seguintes componentes:

C (80-87 %)

H (10-15 %)

S (0-10 %)

O (0-5 %)

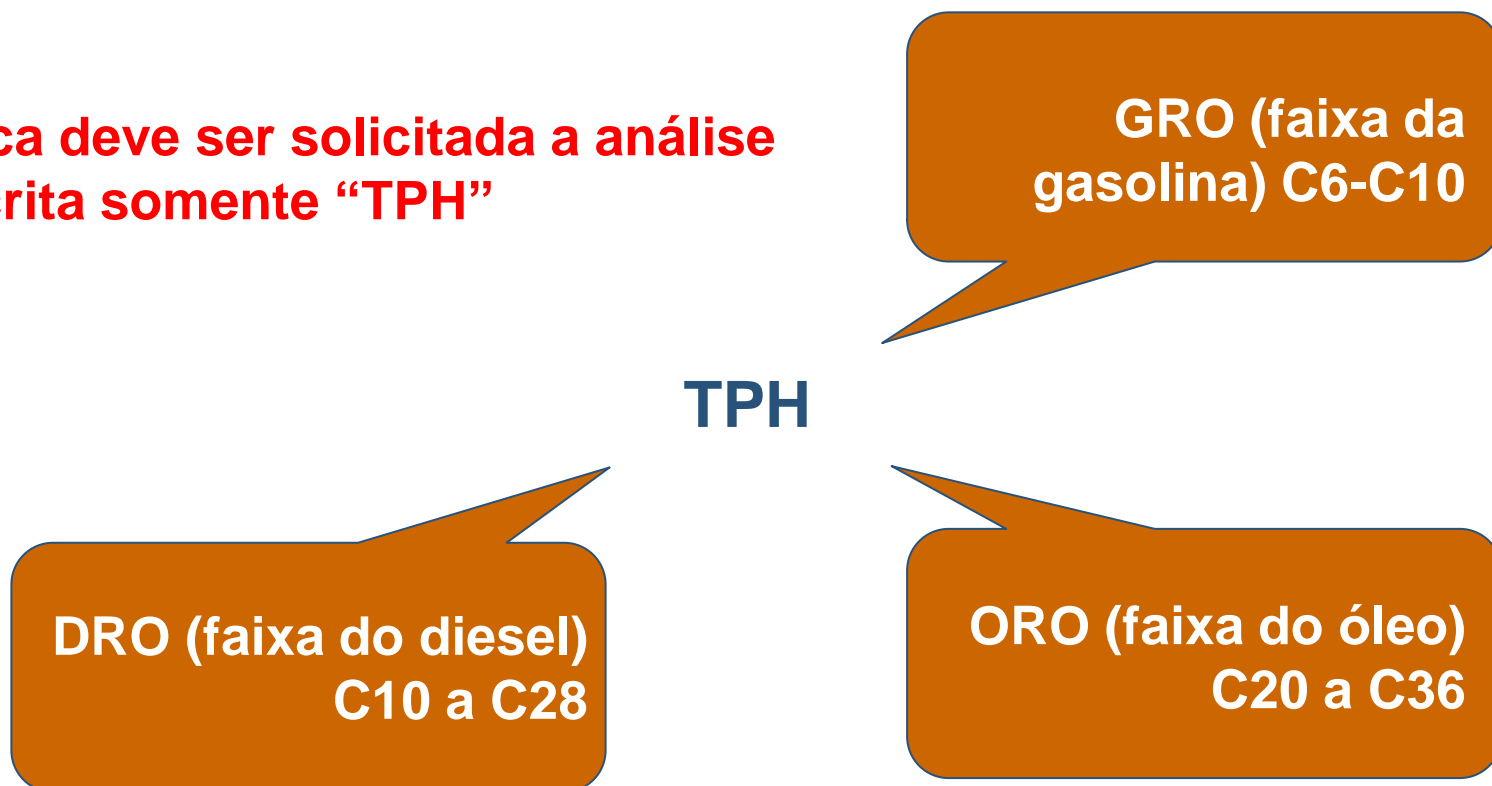
N (0-1 %)

Metais (Traços)

Podemos determinar o TPH com base em um produto específico ou com base no objetivo da análise que nós desejamos.

As classificações podem ser dadas em função do número de átomos de carbono de uma determinada faixa, normalmente relacionada a produtos derivados petróleo.

Nunca deve ser solicitada a análise descrita somente “TPH”



Uma outra forma de classificação é dada pelo **OBJETIVO** da análises, onde temos dois casos mais conhecidos



Fingerprint

Usado para avaliar a fonte de contaminação do derivado de petróleo, a partir da avaliação do perfil de n-alcenos e da **UCM**

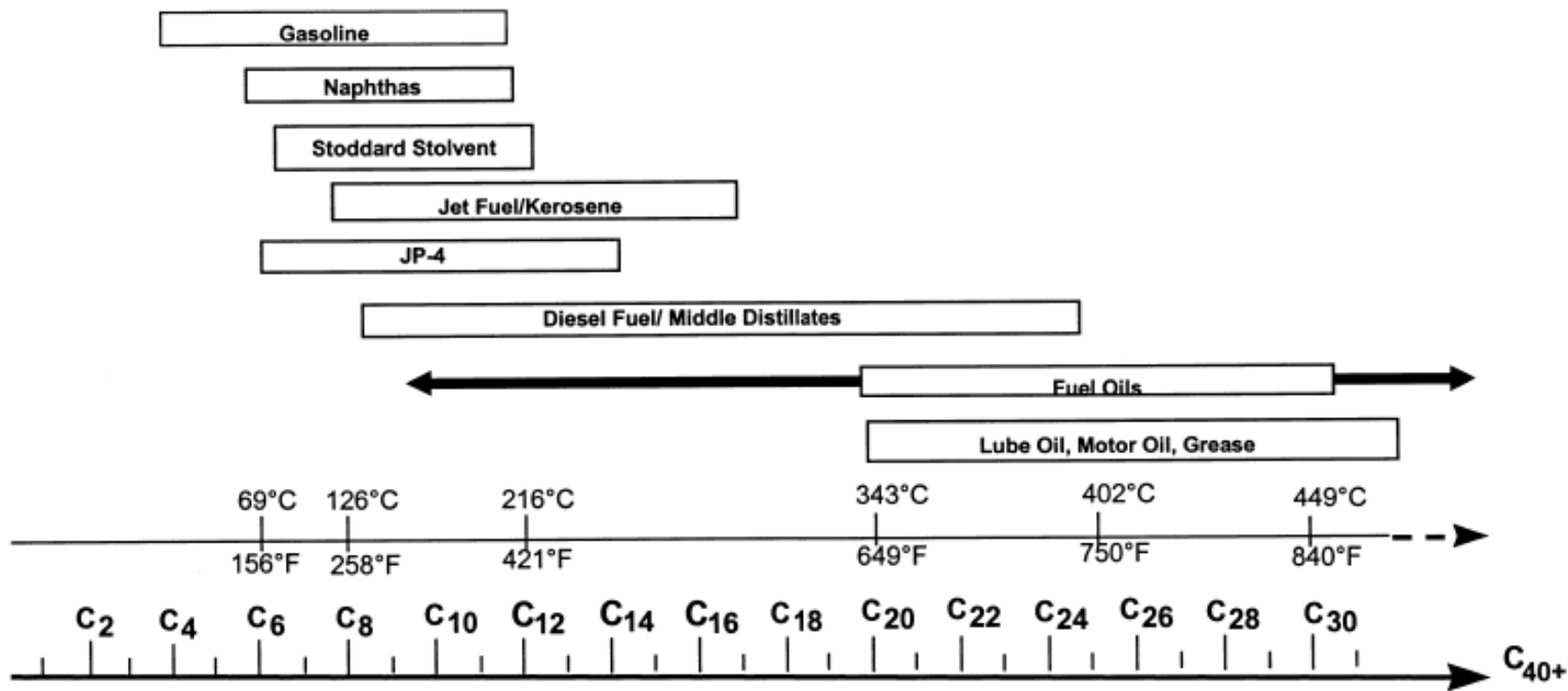


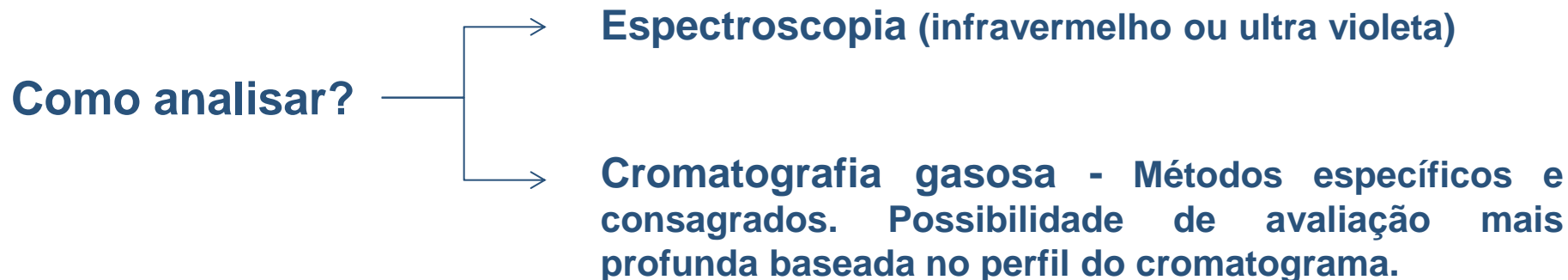
Fracionado

Usado para gerar a concentração de faixas de hidrocarbonetos com toxicidade conhecida e simulação de risco por modelos matemáticos

TPH

Correlacionando o produto com as faixas de carbono





Para a cromatografia, podemos separar os TPH em dois grandes grupos:

HIDROCARBONETOS VOLÁTEIS

GRO – HC na faixa da gasolina (C6 a C10).

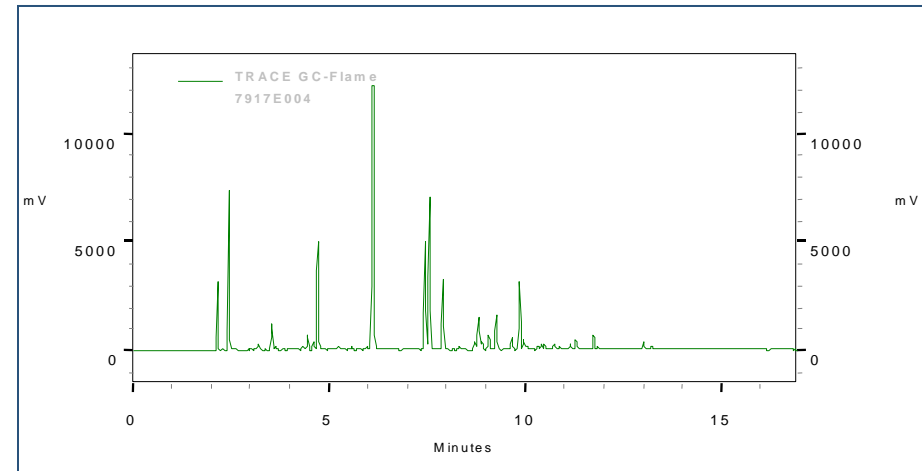
HIDROCARBONETOS EXTRAÍVEIS

DRO – HC na faixa do diesel (C10 a C28).

ORO – HC na faixa do óleo (C20 a C36).

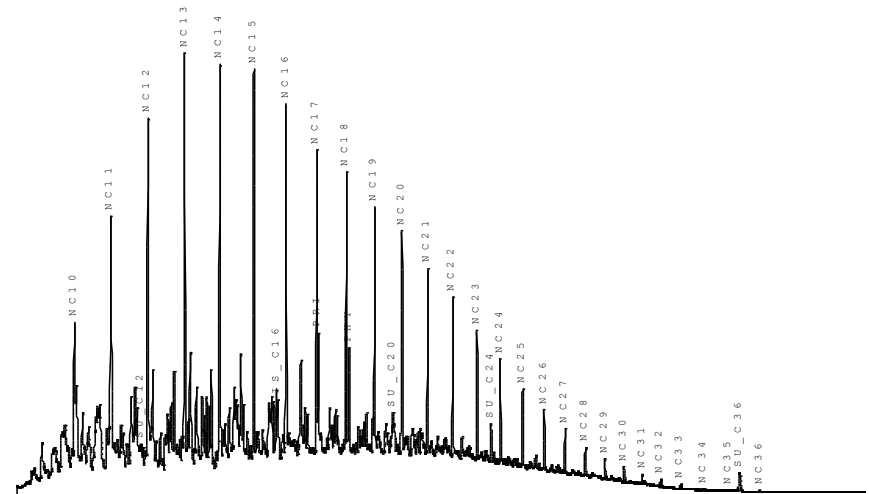
TPH GRO

- Análise por *Headspace* ou *Purge and Trap* e injeção no GC/FID.
- A calibração normalmente é realizada com o produto comercial.
- Em função da nossa gasolina, é sugerido que ETANOL também seja analisado.
- Compostos são quantificados em grupo (faixa da gasolina).
- A faixa é de C6 a C10



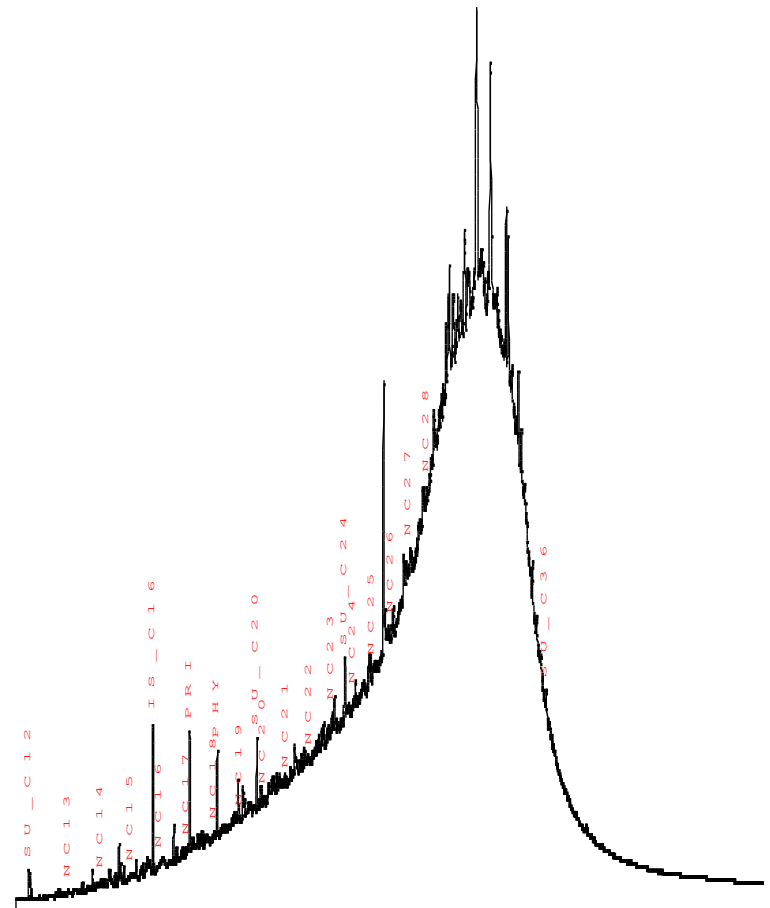
TPH DRO

- **Análise por extração, seguida de injeção no GC/FID**
- **A calibração normalmente é realizada com o produto comercial.**
- **Bastante utilizado em sites reconhecidamente contaminados com diesel.**
- **Compostos são quantificados em grupo (faixa do diesel).**
- **A faixa normal é de C10 a C28.**



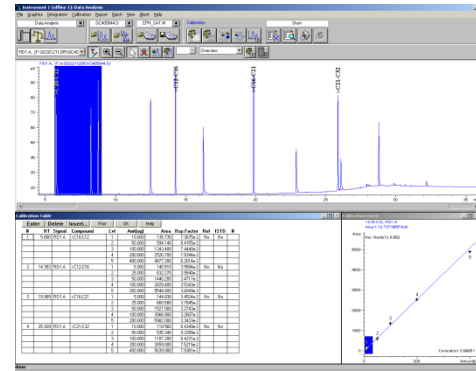
TPH ORO

- Análise por extração, seguida de injeção no GC/FID
- A calibração normalmente é realizada com o produto comercial.
- Bastante utilizado em sites reconhecidamente contaminados com óleo.
- Como existem vários tipos de óleo, é primordial definirmos o óleo correto para quantificação.
- A faixa normalmente é de C20 a C36.

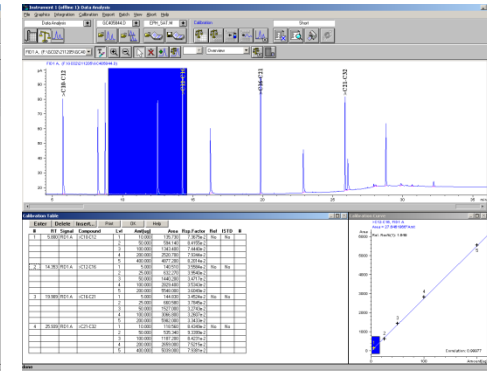


TPH Fracionado

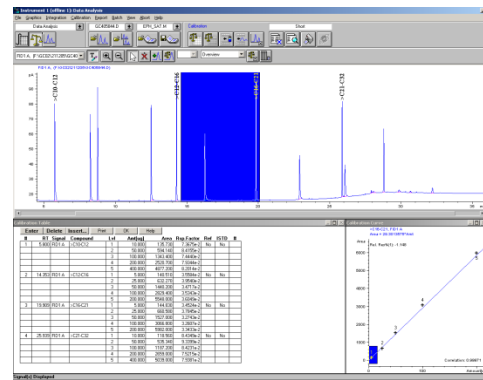
- Análise mais completa, que envolve a análise dos HC voláteis e extraíveis.
- Todos os tipos de TPH podem ser quantificados nessa análise (GRO, DRO e ORO).
- Usado para simulação de risco de áreas contaminadas com hidrocarbonetos.
- São analisados HC de C6 a C32.



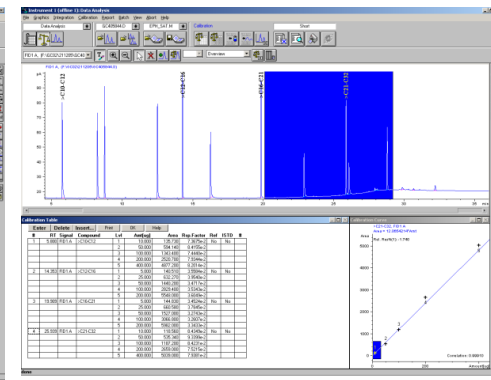
C10-C12



C12-C16



C16-C21

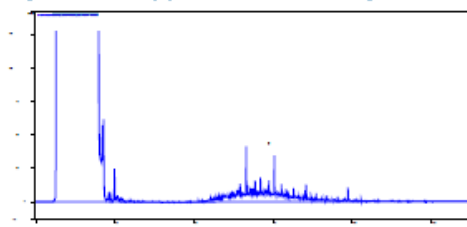


C21-C32

TPH Fingerprint

- Análise usada para avaliar o tipo de contaminação.
- Fornece mais informações, como n-alcenos individuais, pristano, fitano, UCM e HRP.
- Em alguns casos até a informação sobre a possível fonte de contaminação e tempo de contaminação
- São analisados hidrocarbonetos de C10 a C40.

Parâmetro	Resultado	D	L.Q.	L.D.	Unidade	Método
C 10	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 11	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 12	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 13	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 14	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 15	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 16	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 17	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
Pristano	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 18	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
Fitano	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 19	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 20	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 21	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 22	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 23	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 24	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 25	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 26	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 27	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 28	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 29	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 30	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 31	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 32	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 33	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 34	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 35	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 36	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 37	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 38	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 39	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
C 40	nd	1	2,000	1,000	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
HRP	nd	1	100	30	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
MCNR	139	1	100	30	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003
TPH Total	139	1	100	30	µg/L	ISO 9377-2:2000 (E); US EPA 8015 D:2003

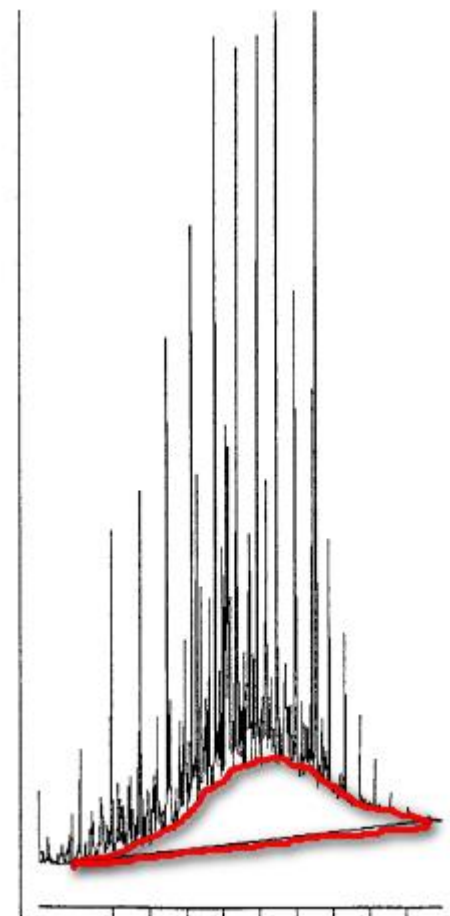


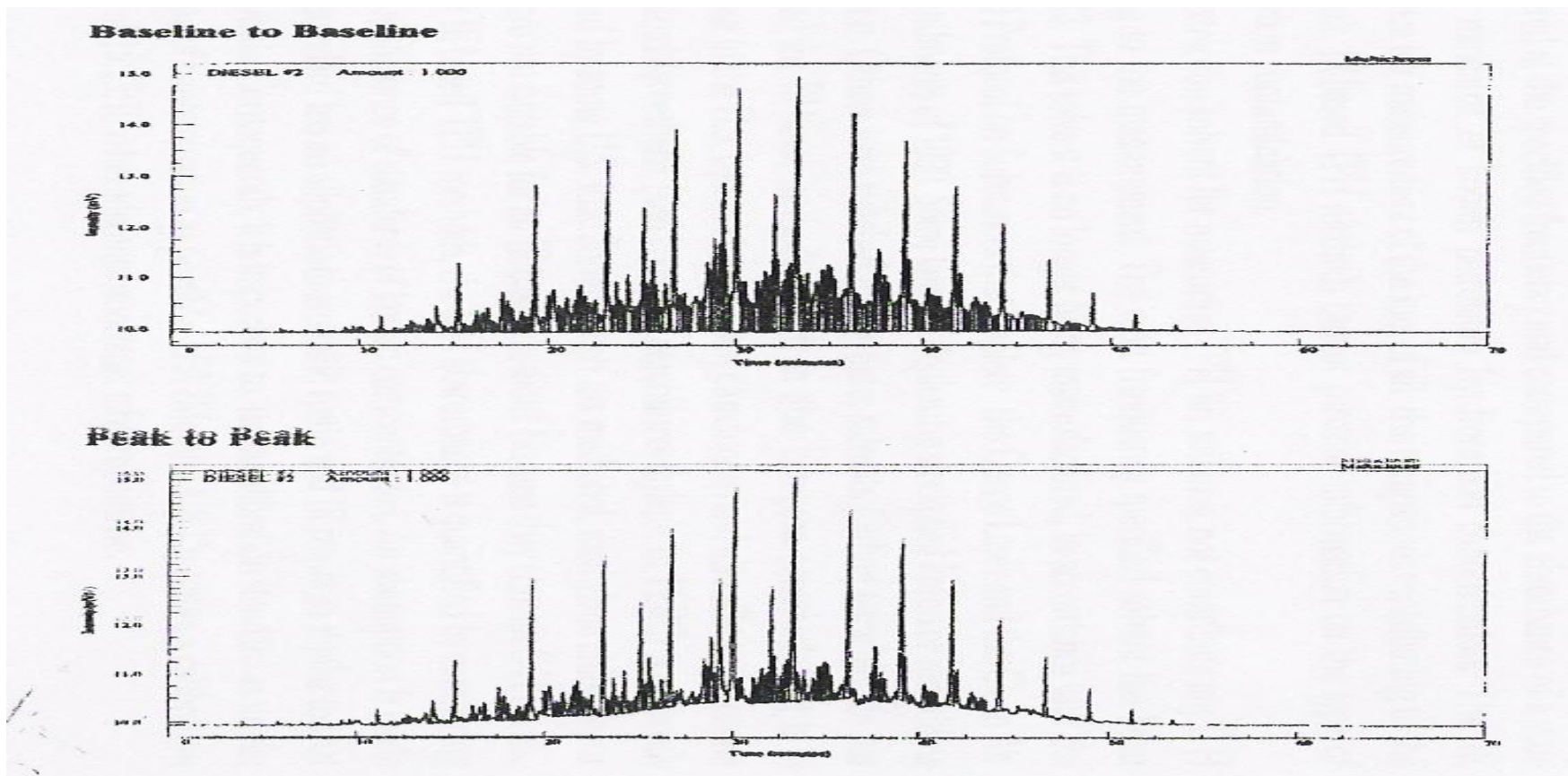
UCM (Unresolved Complex Mixture) ou MCNR (Mistura Complexa Não Resolvida)

Hidrocarbonetos que **não são resolvidos** do ponto de vista da cromatografia, causando o aumento da linha de base, conforme figura ao lado. A quantificação da UCM é dada pela área da região contornada em **vermelho**.

HRP (Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo)

Parte dos hidrocarbonetos que **são resolvidos** pela cromatografia. São representados por todos os picos representados no cromatograma. A quantificação do HRP é dada pela área de todos os picos identificados no cromatograma.





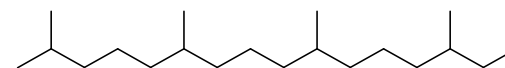
$$\text{MCNR} = (\text{Integração BB}) - (\text{Integração PP})$$

Pristano e Fitano

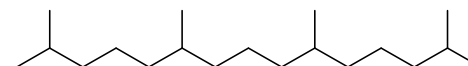
Hidrocarbonetos isoprenóides (derivado do isopreno) presentes em derivados de petróleo.

Existem diversos usos para essas moléculas mas, para o nosso interesse, usaremos como **indicador de degradação do derivado de petróleo.**

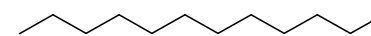
Os isoprenóides são extremamente resistente a degradação devido a presença dos **carbonos terciários** em sua estrutura, que conferem a molécula uma grande estabilidade a ação de bactérias aeróbicas.



Fitano
C₂₀H₄₂

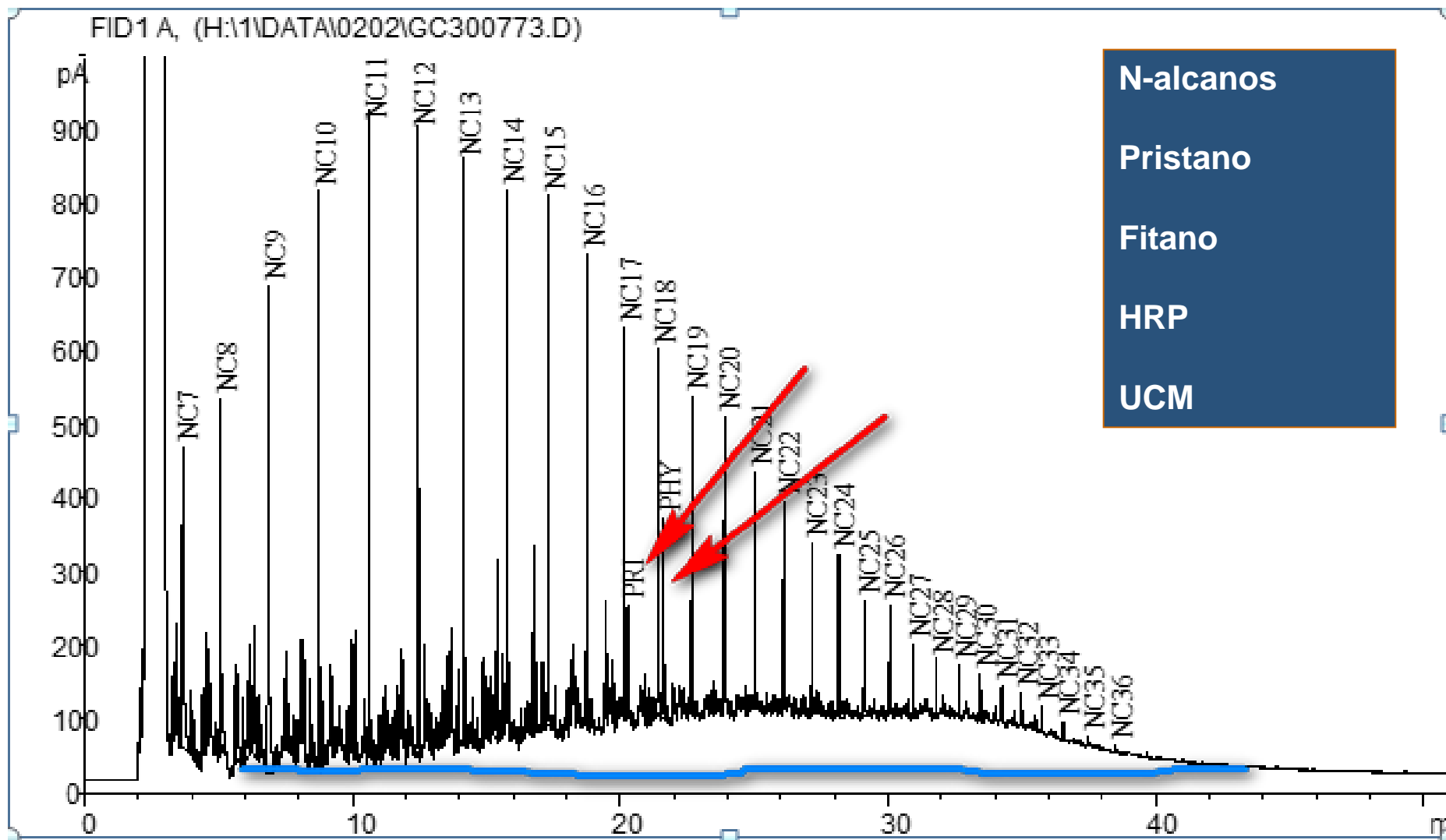


Pristano
C₂₀H₄₂



Dodecano
C₁₂H₂₆

UCM (MCNR), HRP, Pristano e Fitano



Além do TPH *fingerprint*, outras ferramentas podem ser usadas para caracterizar a contaminação de *sites* com hidrocarbonetos

Como identificar os hidrocarbonetos e o tempo de exposição baseados nas análises de TPH, PAH e BTEX?

Análise do cromatograma dos TPH

Análise do cromatograma de BTEX

Análise do cromatograma dos HPA

Relação entre HRP/UCM

Relação entre os isoprenóides (Pri/Phy) e os n-alcenos

Análise do cromatograma para o TPH

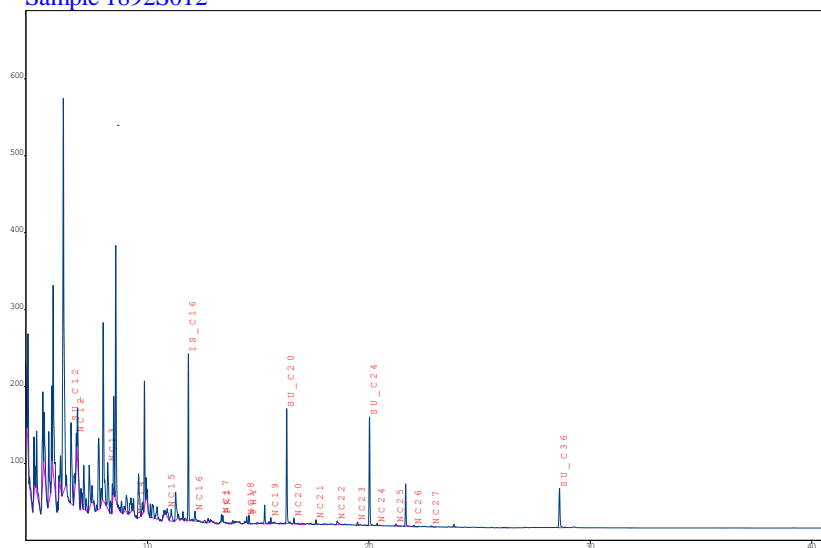
Características

- Presença de série homóloga de HC, mesmo que em baixas concentrações.
- HC predominantes na faixa <C13.
- Presença de UCM nesta faixa.

Conclusões

- HC provenientes de petróleo.
- Derivado leve, tipo gasolina e querosene.

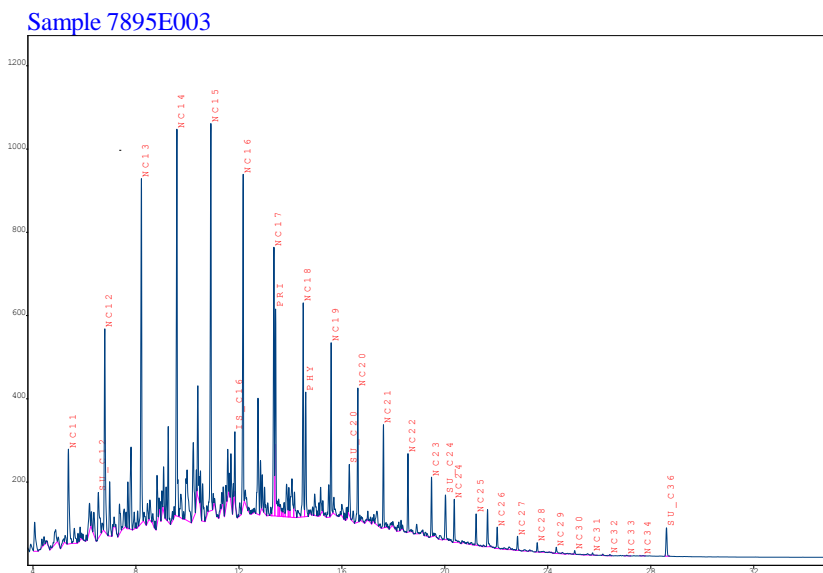
Sample 1892S012



Análise do cromatograma para o TPH

Características

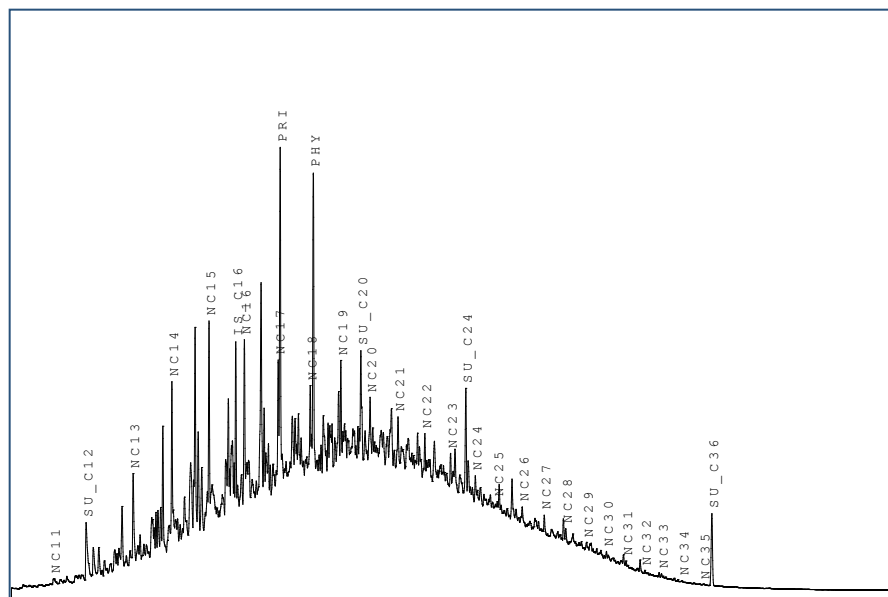
- Presença de série homóloga de HC.
- HC predominantes na faixa de C11 a C28.
- Relação nC17/Pri e nC18/Phy maior que 1.



Conclusões

- HC provenientes de petróleo.
- Derivado mais pesado, tipo diesel
- Indicação de contaminação recente.

Análise do cromatograma para o TPH



Características

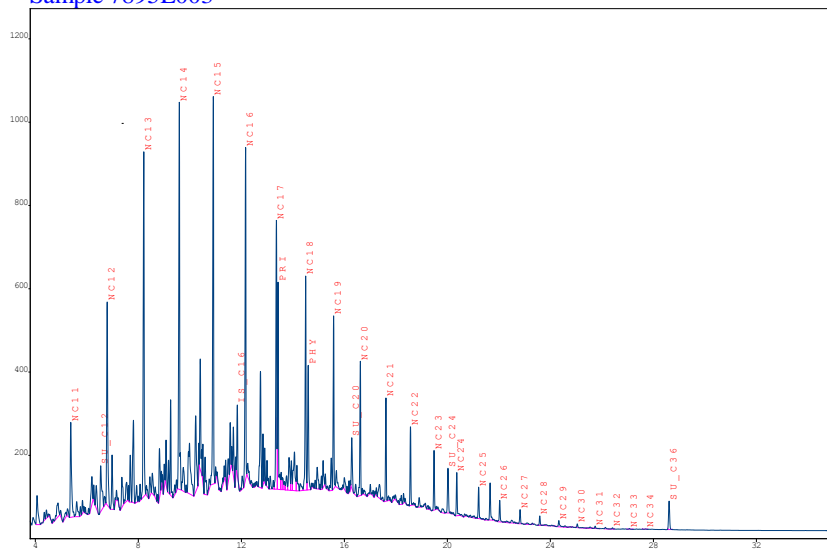
- Presença de série homóloga de HC.
- HC predominantes na faixa de C11 a C28.
- Relação nC17/Pri e nC18/Phy menor que 1.

Conclusões

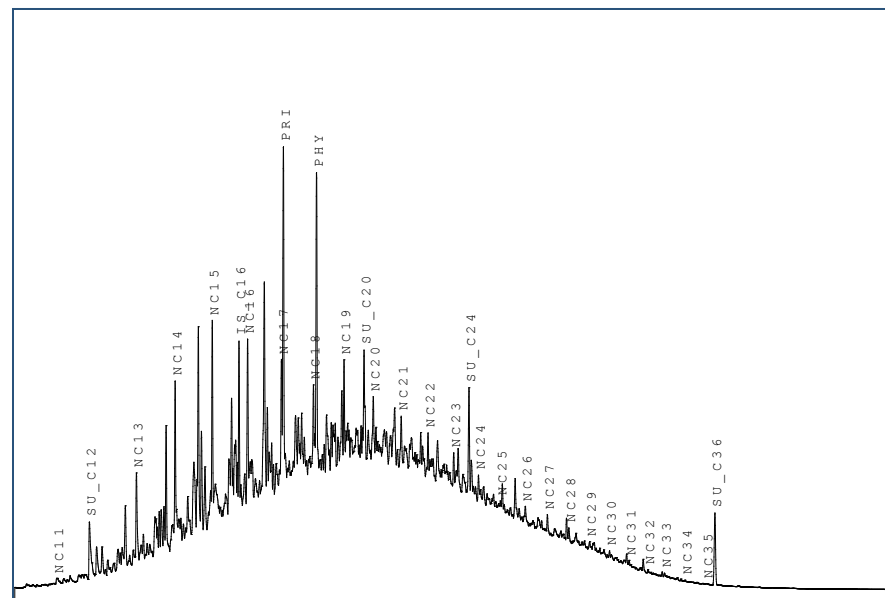
- HC provenientes de petróleo.
- Derivado mais pesado, tipo diesel
- Indicação de contaminação não recente, pois a amostra apresenta biodegradação.

Comparação entre contaminações

Sample 7895E003

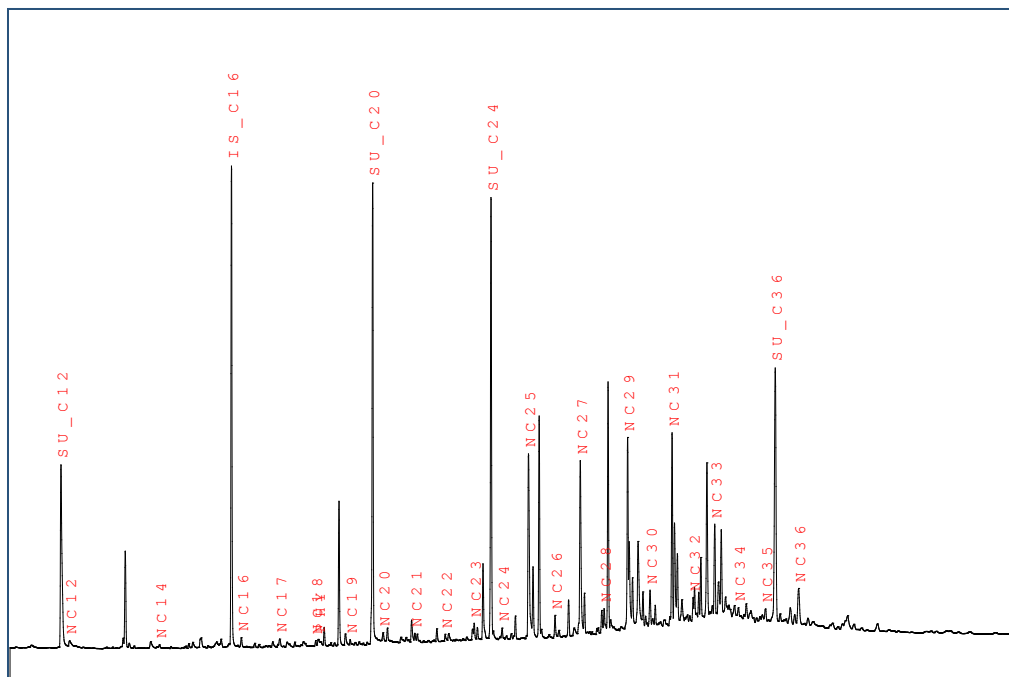


Amostra recente



Amostra degradada

Análise do cromatograma para o TPH



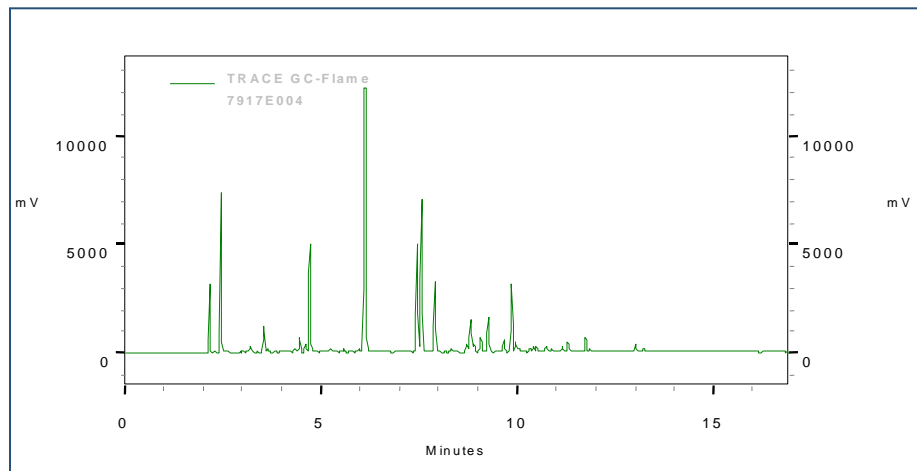
Características

- Presença de série homóloga de HC.
- HC predominantes na faixa de C25 a C35.
- Presença dominante de n-alcenos ímpares

Conclusões

- Indicação de HC provenientes de plantas terrestres. Deposição de material de origem recente.

Análise do cromatograma para BTEX

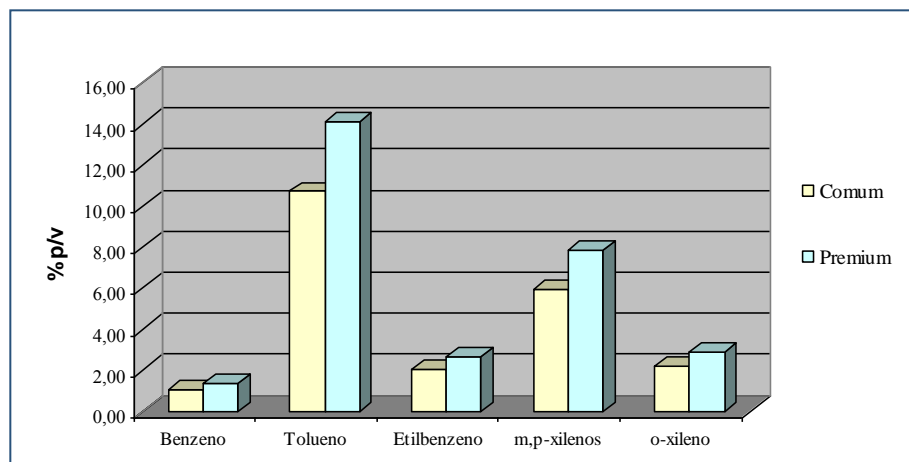


Características

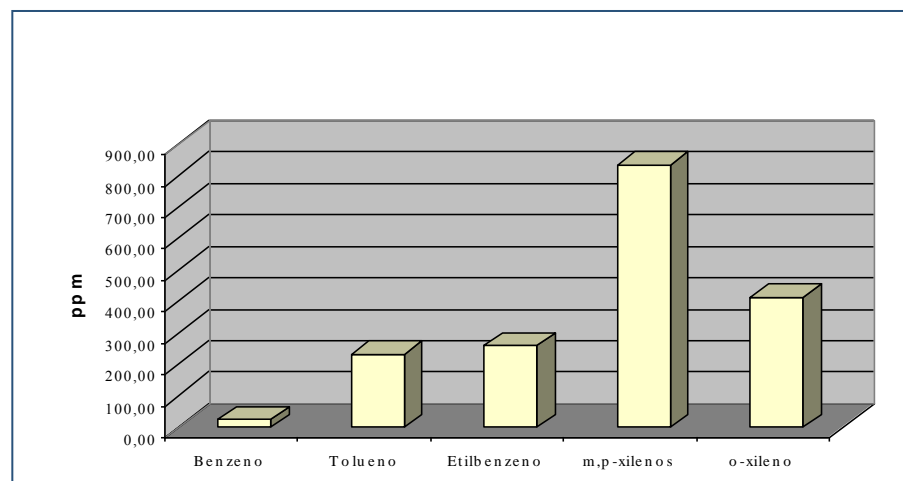
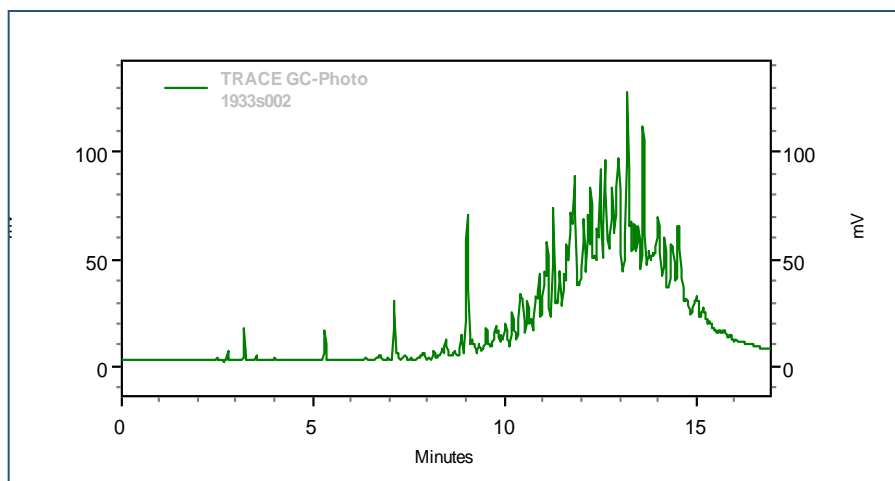
- Presença de BTEX.
- Tolueno predominante em relação aos demais aromáticos.
- Presença de outros alquil aromáticos.

Conclusões

- A fonte de contaminação na amostra acima é gasolina, sendo a contaminação recente.
- Altas concentrações de benzeno e tolueno.



Análise do cromatograma para BTEX



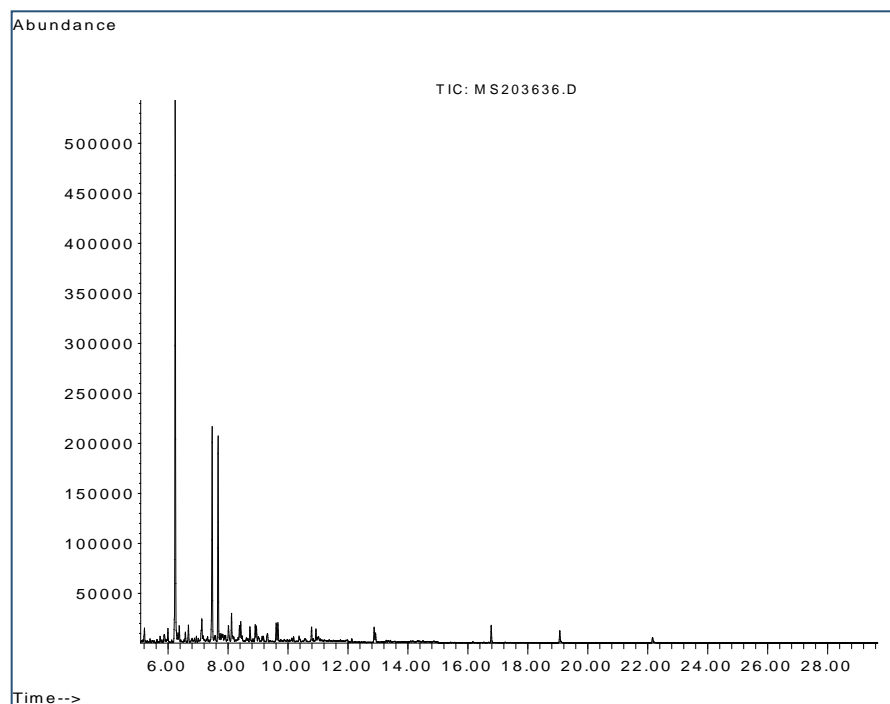
Características

- Presença de BTEX em baixas concentrações.
- Xilenos predominantes em relação aos demais aromáticos.
- Presença de UCM na faixa acima de nC10.

Conclusões

- A fonte de contaminação na amostra acima é diesel.

Análise do cromatograma para PAH



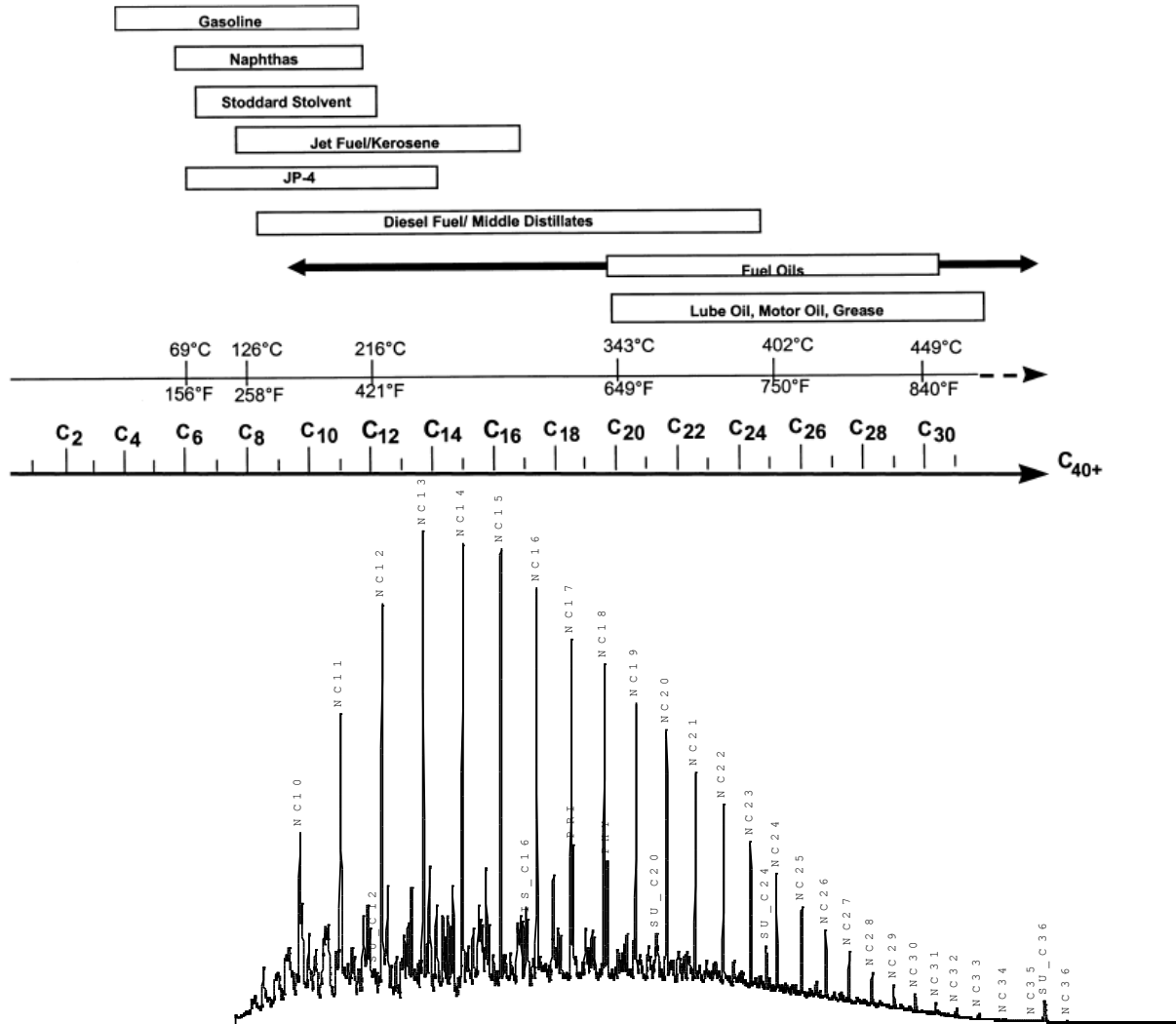
Características

- Predominância de naftaleno, 2-metilnaftaleno e 1-metilnaftaleno.
- Presença de outros compostos leves.
- Ausência ou baixas concentrações dos PAH mais pesados (> fenantreno).

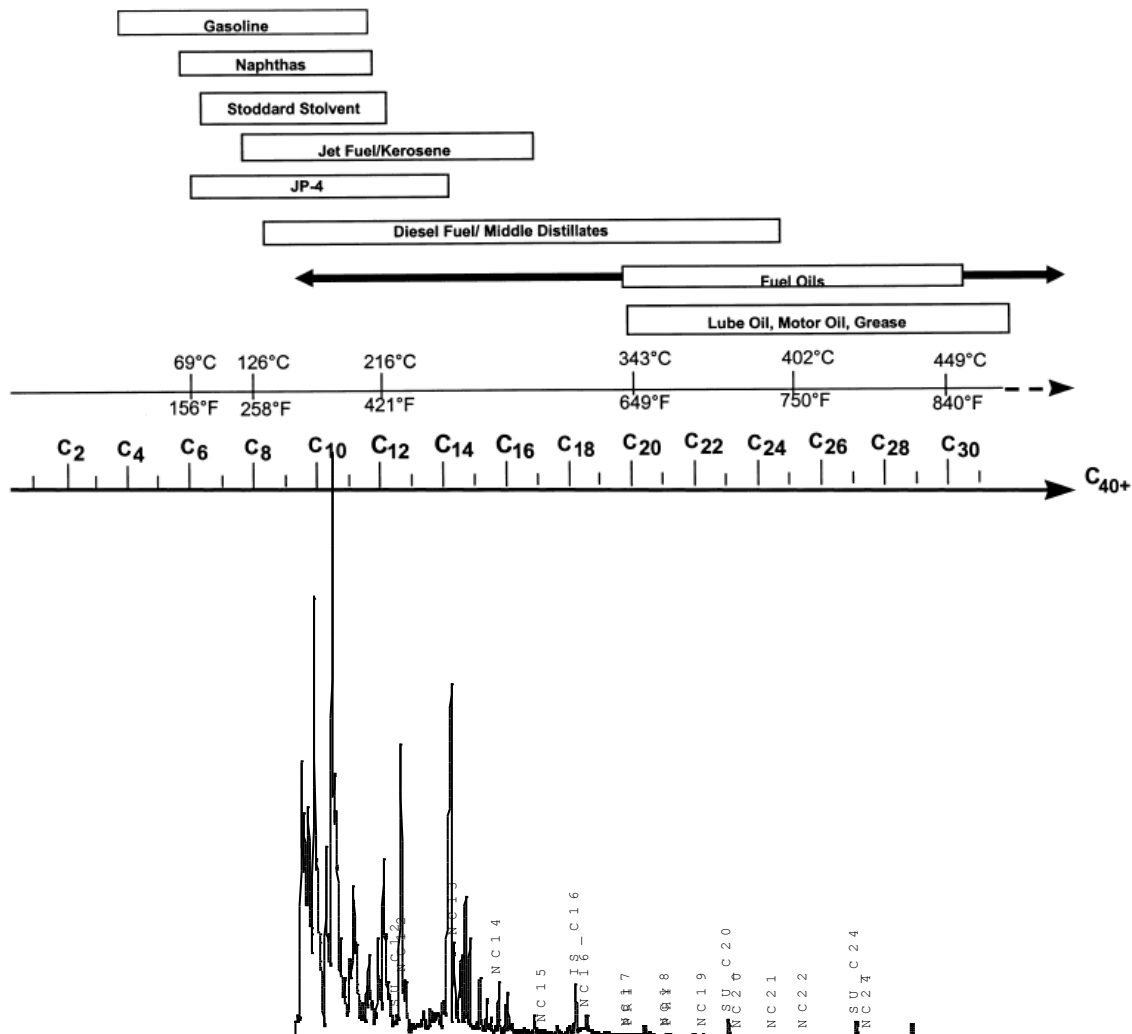
Conclusões

- A fonte de contaminação na amostra é gasolina.
- Aparentemente, é um derrame recente, de acordo com a relação entre o naftaleno e o 1 e 2-metilnaftalenos.

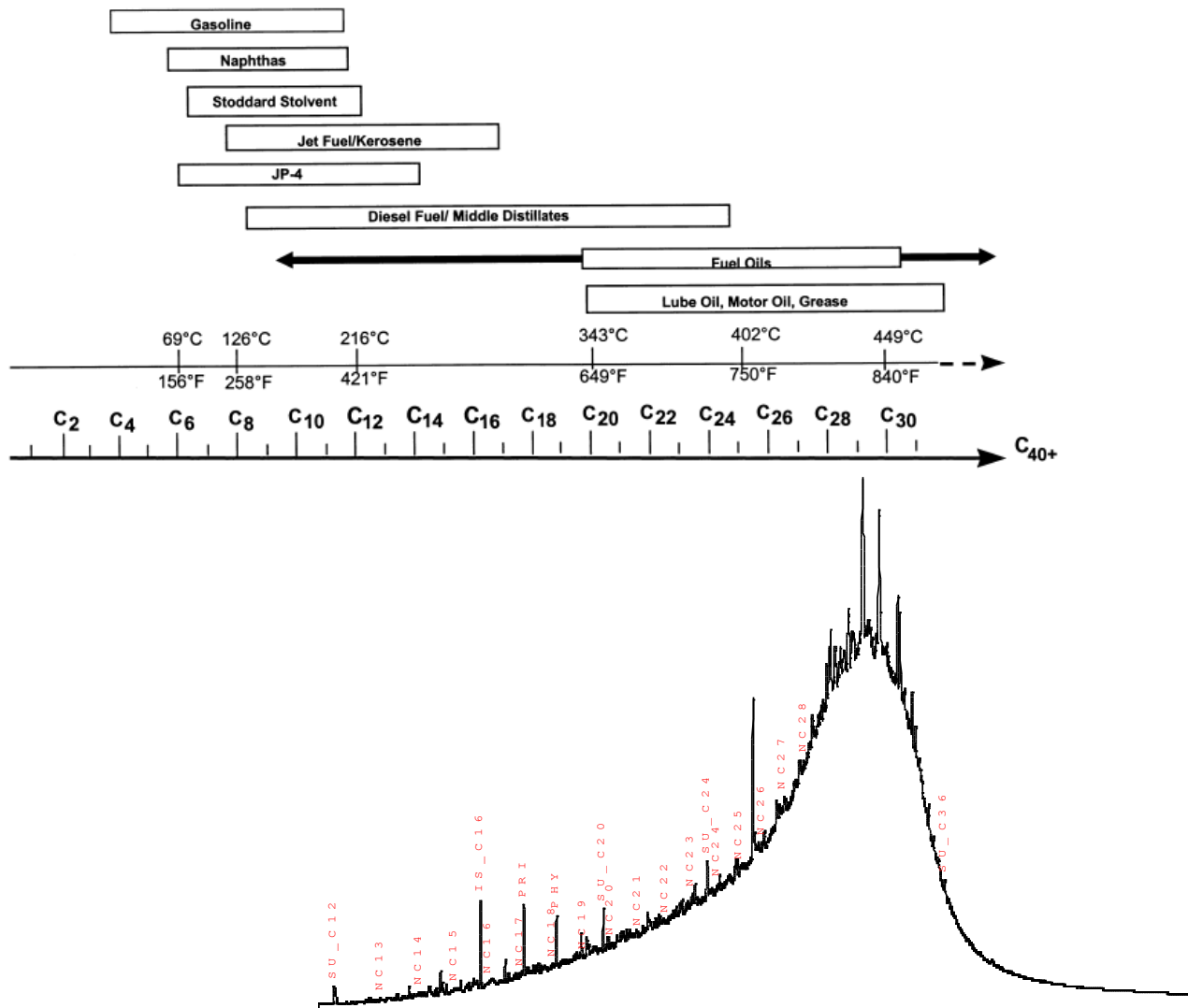
Interpretação do cromatograma



Interpretação do cromatograma



Interpretação do cromatograma



Modelo linear que relaciona o tempo de exposição do combustível no solo com a relação entre n-C17 e Pristano

$$T (\text{year}) = -8.4 \frac{n\text{-C}_{17}}{\text{Pr}} + 19.8$$

Limitações:

1. Modelo experimental usado apenas para diesel.
2. Amostras coletadas abaixo de revestimento impermeável, como asfalto ou concreto.
3. Amostras coletadas 1 m de profundidade e 1 m da lâmina de água.
4. Amostras com teores > 100 mg/kg.

Em geral, esse cálculo deve ser aplicado com muito cuidado e, preferencialmente, com conhecimento prévio da contaminação.

Clean-up com sílica gel

Existem diversas interferências na análise de TPH por GC/FID em função da falta de seletividade da extração e detecção.

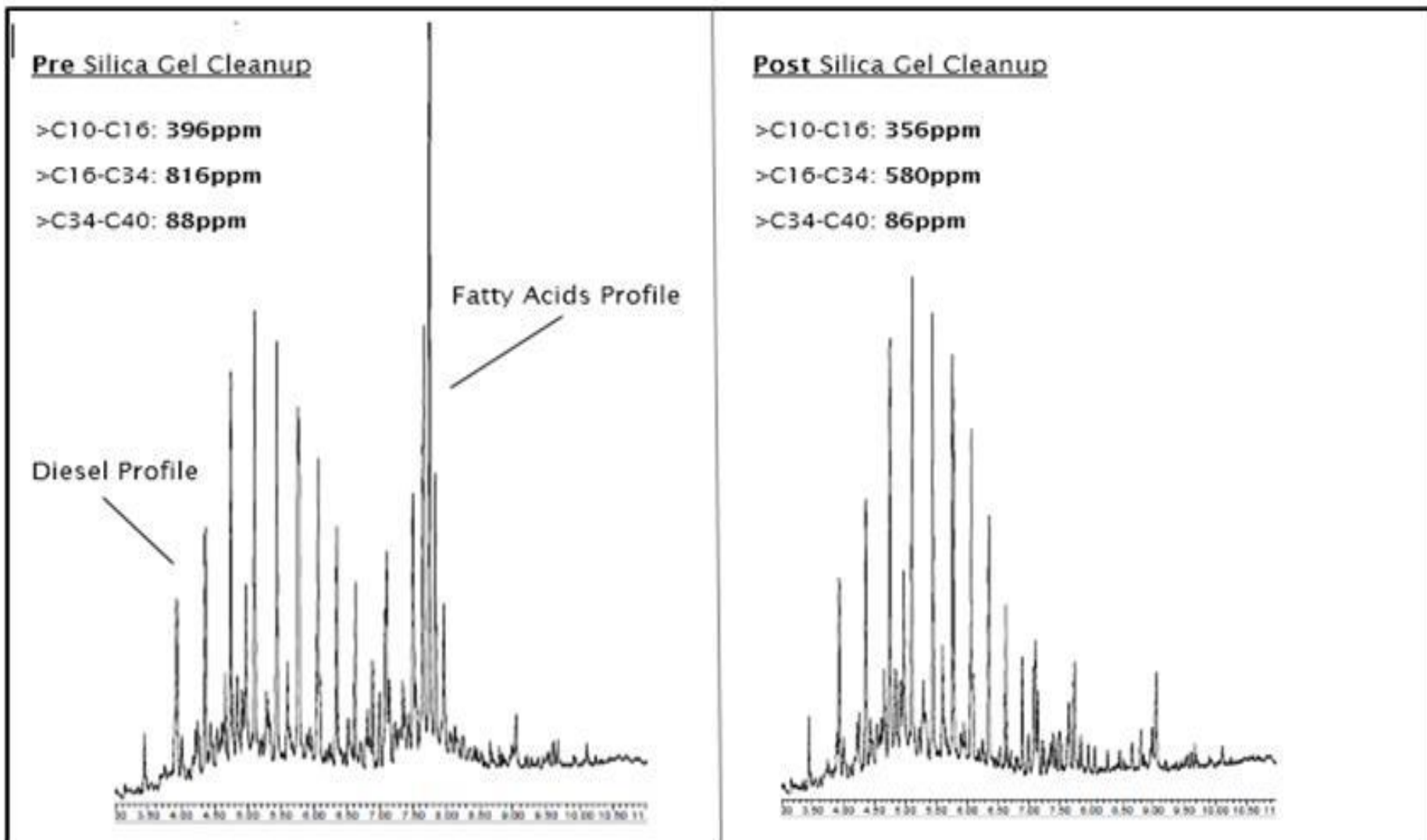
Matéria orgânica, ácidos húmicos, esteróis, ácidos graxos, surfactante, entre outros podem interferir na análise.

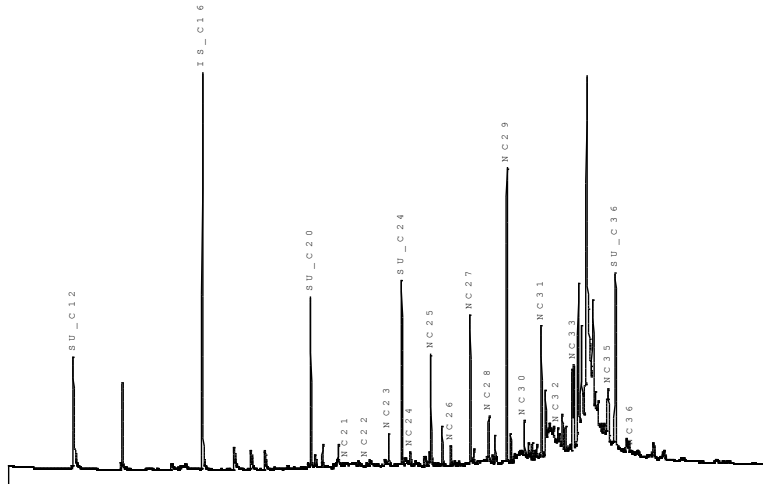
A melhor forma de minimizar esse efeito é com CLEAN UP (limpeza) do extrato com SÍLICA GEL ou ALUMINA.

Normalmente prepara-se uma coluna com 3 g de sílica para cada 100 mg de TPH

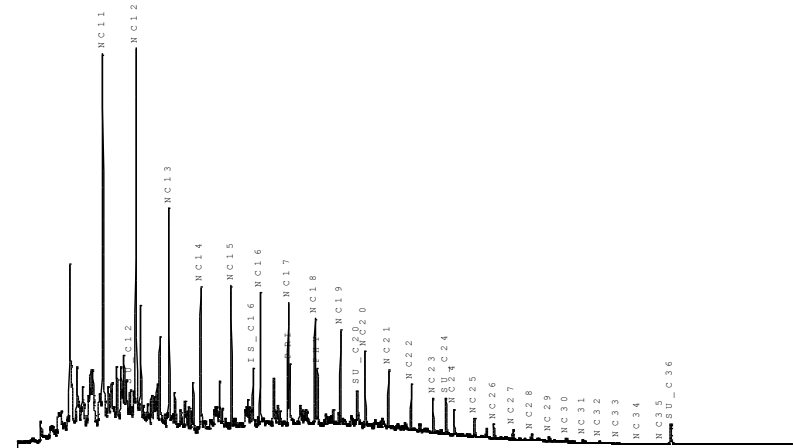


Clean-up com sílica gel

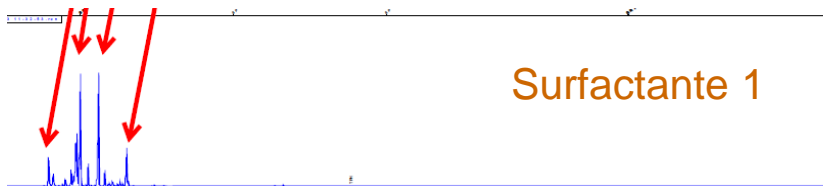




Contaminação com fontes biogênicas



Contaminação com 2 combustíveis

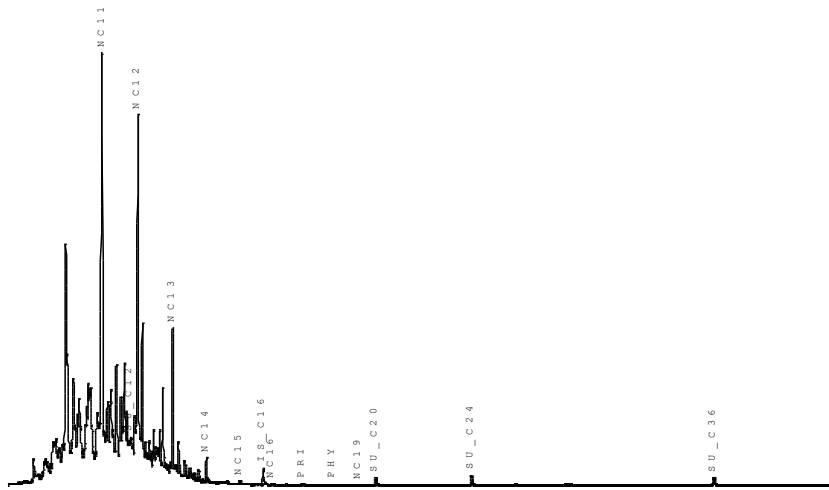


Surfactante 1

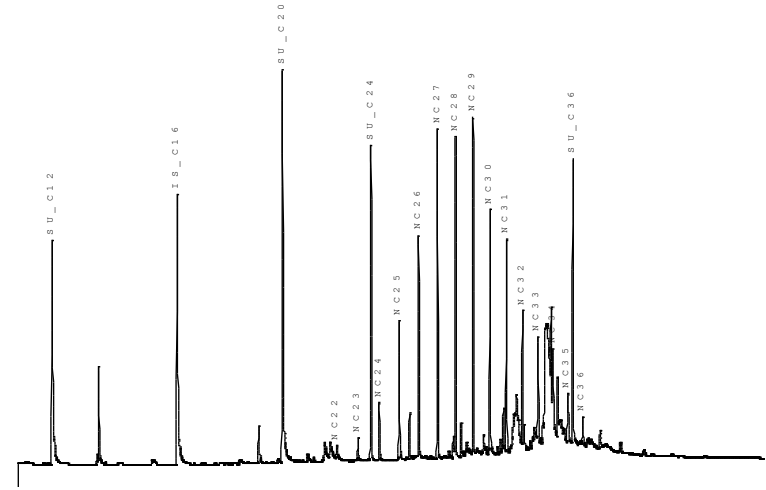


Surfactante 2

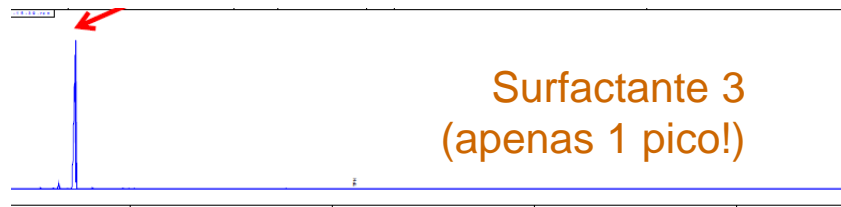
Perfis de alguns surfactantes usados em remediação de sites contaminados



Contaminação com querosene



Contaminação com graxa



Perfis de alguns surfactantes usados em remediação de sites contaminados

- TPH pode ser uma grande ferramenta, como também pode ser “perigosa”, se não bem usada.
- Todos os resultados devem – preferencialmente – ser avaliados em conjunto.
- As faixas de TPH devem ser sempre informadas, preferencialmente em acordo com a contaminação conhecida ou suspeita.
- Para o TPH fracionado, muitas vezes os valores de TPH total e o total calculado pela soma de todas as frações apresentam resultados discrepantes. São análises diferentes e com objetivos diferentes.

OBRIGADO PELA
ATENÇÃO!!!

