

DETERMINAÇÃO DE PCBs EM ÓLEOS DE TRANSFORMADORES UTILIZANDO MODELAGEM INDEPENDENTE BASEADA EM DADOS POR ANALOGIA DE CLASSE

Palavras-Chave: PCB, HS-SPME, GC-ECD, DD-SIMCA

Autores(as):

FABRÍCIO GOMES DO PRADO, IQ – UNICAMP

AMILTON M. OLIVEIRA, IQ – UNICAMP

CARLOS A. TEIXEIRA, IQ – UNICAMP

NAIARA M. F. M SAMPAIO, IQ – UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). LEANDRO W. HANTAO IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

As Bifenilas Policloradas (PCBs) são poluentes orgânicos persistentes conhecidos por sua toxicidade, representando riscos significativos tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana. Atualmente, as PCBs são monitoradas como contaminantes em várias matrizes, incluindo óleo de transformador. A legislação estipula que amostras contendo menos de 50 mg/L de PCBs são aceitáveis, enquanto aquelas que excedem esse limite devem ser devidamente descartadas. As análises tradicionais envolvem preparo de amostras utilizando extração em fase sólida (SPE), que gera quantidades substanciais de resíduos, incluindo vários solventes orgânicos e fases de extração. Consequentemente, há uma demanda por métodos alternativos com um perfil mais verde.

METODOLOGIA:

Este estudo teve como objetivo otimizar um método para quantificação de PCBs em óleo de transformador, empregando microextração em fase sólida por headspace (HS-SPME) e cromatografia gasosa com

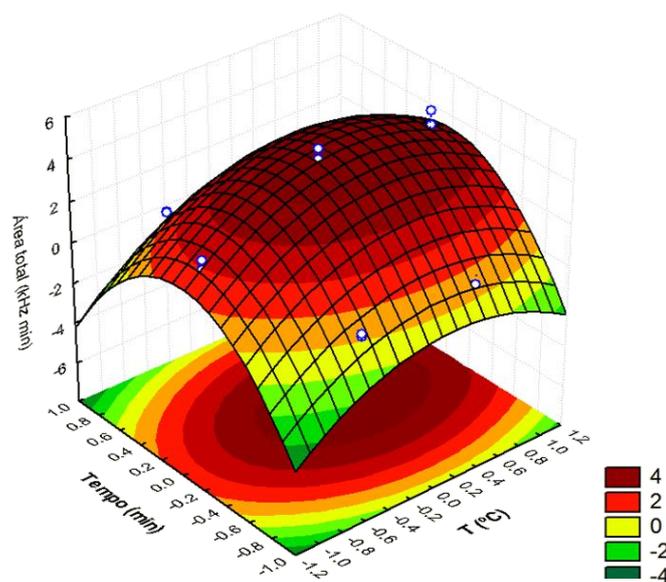


Figura 1: Superfície de resposta da otimização de tempo e temperatura de extração.

detecção por captura de elétrons (GC-ECD). Foi utilizado um cromatógrafo a gás TRACE 1310 equipado com um amostrador automático Triplus RSH, injetor split/splitless, detector por captura de elétrons e uma coluna apolar SLB-5 (30 m × 0,25 mm d.i., 0,25 µm de espessura de filme). O módulo ECD foi escolhido por sua detecção seletiva de analitos em meio à complexa matriz de hidrocarbonetos. Para extração, foi utilizada uma fibra SPME revestida com 100 µm de poli(dimetilsiloxano). Os parâmetros de extração foram otimizados usando o planejamento experimental Doehlert de 2 fatores (DOE), sendo estes, tempo e na temperatura de extração. As condições otimizadas de extração foram definidas como 95°C por 30 minutos usando 10 µL de amostra, adicionados a 5 mL de solução saturada de NaCl para promover o efeito salting-out.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Padrões de PCB em óleo isento foram utilizados para construir uma curva analítica na faixa de concentração de 1 mg/L a 50 mg/L de PCBs totais. A quantificação foi baseada na área total do cromatograma, que resultou em uma boa correlação, expressa pelo coeficiente de determinação ($R^2=0,99$).

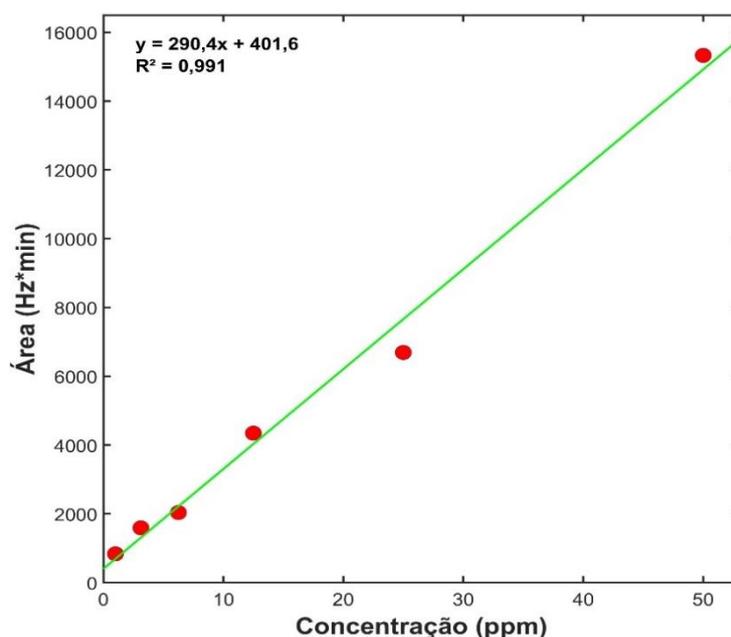


Figura 2: Curva de Calibração na faixa de 1 mg/L a 50 mg/L de PCBs totais

A quimiometria permite a extração de informações significativas a partir de conjuntos de dados complexos. A modelagem independente baseada em dados por analogia de classe (DD-SIMCA) permite a classificação de amostras com base em múltiplas variáveis simultaneamente. Isso é particularmente útil para distinguir entre níveis aceitáveis e não aceitáveis de PCBs, auxiliando assim na conformidade com os padrões regulatórios.

Nesse contexto, como uma alternativa ao método convencional de calibração univariada, o modelo multivariado DD-SIMCA foi utilizado para classificar as amostras de óleo de transformador usando uma

abordagem baseada em pixels para modelar os cromatogramas de primeira ordem. Inicialmente, o modelo foi calibrado com amostras de concentrações conhecidas dentro do limite aceitável (abaixo de 50 µg/L) e, em seguida, validado com amostras tanto dentro quanto fora desses limites, obtendo sensibilidade e especificidade de 95,2% e 100%, respectivamente.

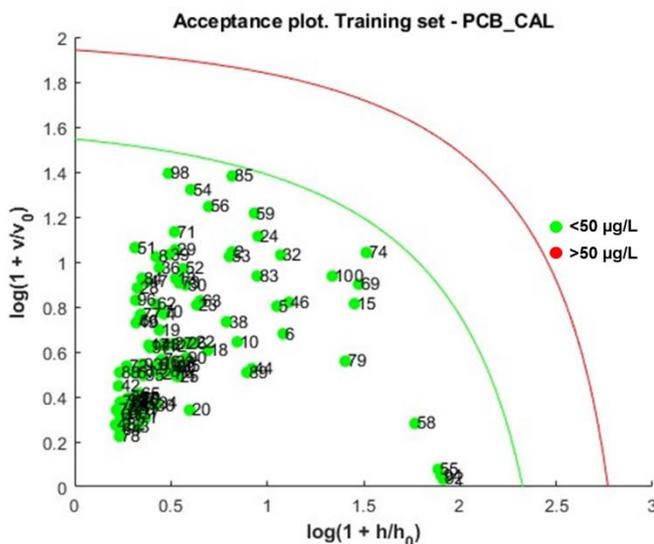


Figura 3: Gráfico de Aceitação Conjunto Calibração

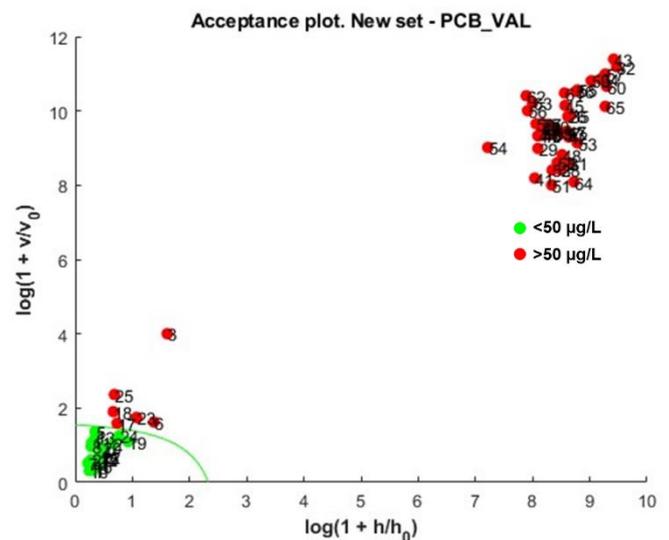


Figura 4: Gráfico de Aceitação Conjunto Validação

CONCLUSÕES:

Em conclusão, o método desenvolvido demonstrou desempenho analítico adequado medido por desvio padrão relativo, sensibilidade e especificidade. O método proposto também reduziu o impacto negativo causado pela geração de resíduos, oferecendo uma alternativa mais ecológica para a determinação de PCBs em óleo mineral.

BIBLIOGRAFIA:

Crucello, J, Simple and cost-effective determination of polychlorinated biphenyls in insulating oils using an ionic liquid-based stationary phase and flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography with electron capture detection, *Journal of Chromatography A*, 1610, 460530, 2020.

Hadef, Y, Multivariate optimization of a derivatisation procedure for the simultaneous determination of nine anabolic steroids by gas chromatography coupled with mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1190(1-2), pp. 278–285, 2008.