



Boletim Técnico 001/2023
Metodologias analíticas para determinação de TPH em
matrizes ambientais

São Paulo – Setembro/2023

OBJETIVOS

- Subsidiar consultores ambientais no entendimento das metodologias analíticas para TPH e orientar quanto às informações que devem ser compartilhadas com o laboratório responsável pelas análises para obter a orientação devida visando dados primários que atendam aos objetivos do seu projeto.

Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) em matrizes ambientais: breve introdução

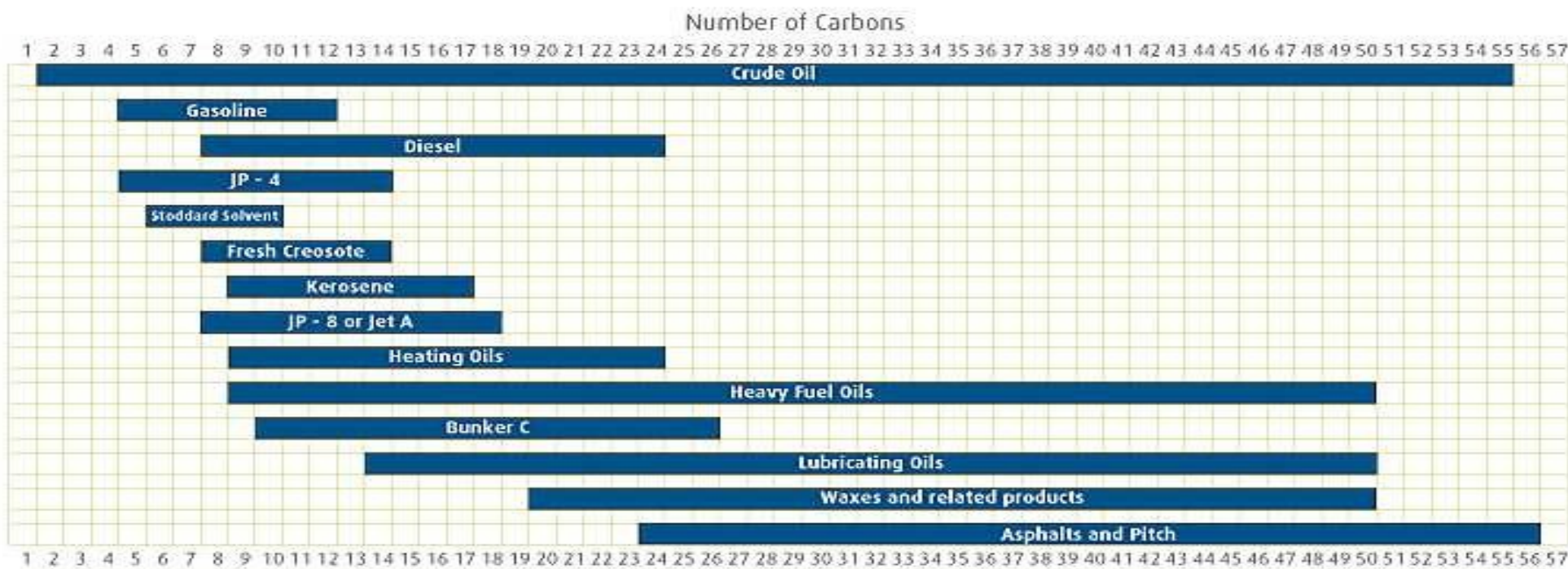
- TPH abrange compostos voláteis (VPH) como não voláteis (EPH), sendo que cada um dos grupos pode se dividir em alifáticos e aromáticos, e dentro destes, por faixa de carbonos;
- A seleção do método varia conforme o objetivo do projeto: TPH fingerprint, TPH por faixas (gasolina, nafta, diesel), TPH-GRO, TPH-DRO, TPH-ORO, TPH n-alcanos e TPH fracionado. No caso de amostras de ar (ambiente e do solo), as análises são conhecidas por APH;
- O método mais comumente utilizado para determinação de TPH em matrizes ambientais é por GC-FID (Cromatografia Gasosa – Detector de Ionização de chama), embora a técnica de GC-MS (Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massas Acoplada) e/ou combinação com outros detectores, como CG-FID/PID (Cromatografia gasosa com detectores de Ionização de chama e fotoionização) também sejam utilizadas;
- A preparação para análise dos compostos não voláteis envolve a extração de todos os compostos orgânicos presentes na amostra, tanto os compostos de interesse (compostos-alvo) e os que não são de interesse como os de origem biogênica (compostos-não alvo) com um solvente para posterior análise cromatográfica;

Determinação de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) em matrizes ambientais: breve introdução

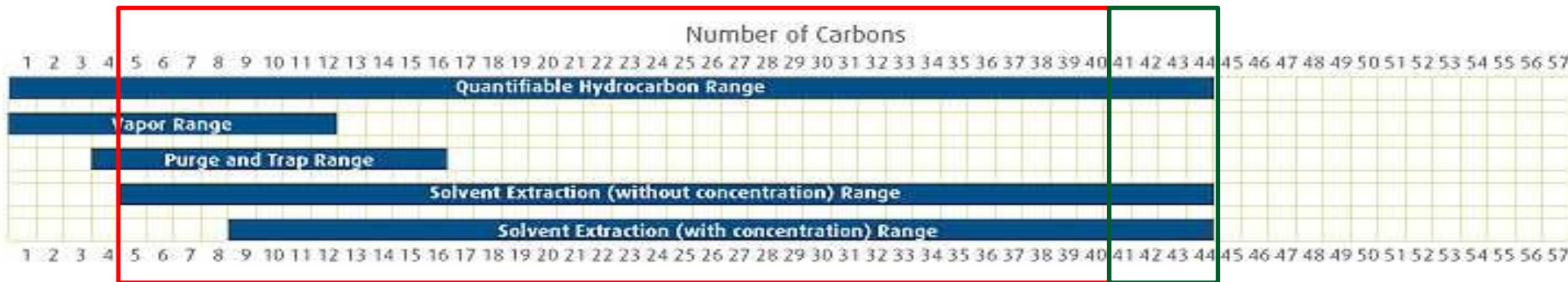
- Embora o método por GC-FID seja o mais largamente empregado para determinação de TPH, a própria USEPA descreve, dentro do método (8015) que o detector de ionização por chama (FID) é um detector não seletivo. Ou seja, trata-se de um método não seletivo, com potencial para quantificação de compostos não-alvo (não TPH) presentes na amostra, os quais interferirem nesta análise. Desta forma, a discussão prévia ao campo com o laboratório para obtenção de resultados mais assertivos é de grande relevância.
- No caso da análise da fração mais volátil, esta é preparada usando *purge&trap* ou *headspace* e analisada em um cromatógrafo gasoso com detector de PID/FID em série ou GC/MS. Embora a seletividade de resposta do PID seja usada neste método para diferenciar hidrocarbonetos aromáticos de alifáticos, FID/PID também está sujeito a um viés “falso-positivo” nos compostos de hidrocarbonetos de interesse, que coeluem dentro do tempo de retenção especificado.

Métodos de preparação para TPH conforme frações do petróleo

Petroleum Fractions by Carbon Range



Chemical Analysis Overview



Determinados por análise cromatográfica

Análise de OG/fração mineral
de forma complementar é
recomendável



Definições

TPH-GRO (TPH faixa gasolina):

Faixa de compostos voláteis, abrangendo de C6-C10.

Pode ser determinada de duas formas: GC/MS e por GC/PID/FID;

TPH-DRO (TPH faixa diesel):

Corresponde à faixa: > C10-C28

Porém, alguns laboratórios podem reportar uma faixa mais ampla.

Caso necessite dos resultados específicos desta faixa, solicitar ao laboratório.

TPH-ORO (TPH faixa óleo lubrificante):

Não há faixa definida pelo SW846, referência analítica dos laboratórios.

Como a faixa é variável segundo a referência adotada no projeto (exemplos abaixo), recomenda-se que o consultor entre em contato com o laboratório para alinhar as expectativas do projeto

- ✓ Segundo DCRBCA : >C24 (fonte: DC Risk Based Corrective Action - Departament of Energy & Environment)
- ✓ Segundo Grate lakes MUD: C20-C35 (fonte: [https://www.greatlakesmud.org/tph.html#:~:text=ORO%20\(oil%20range%20organics\)%20typically,of%2020%2D35%20carbon%20atoms](https://www.greatlakesmud.org/tph.html#:~:text=ORO%20(oil%20range%20organics)%20typically,of%2020%2D35%20carbon%20atoms))
- ✓ Segundo Enviro Wiki: C28-C36



Definições

TPH-total: C8-C40 (considera todas as faixas acima, exceto os compostos voláteis)

Embora sejam quantificados compostos a partir de C8, o método não envolve um procedimento especial para os compostos voláteis, quantifica aqueles que podem ser extraídos com solventes. Portanto, os resultados da faixa entre C8 e C10 podem ser subestimados;

Atentar que alguns óleos pesados, asfalto e piche podem conter compostos > C40 e serem subquantificados – trata-se de uma limitação para qualquer método de TPH. Recomenda-se, nestes casos, a complementação dos resultados com a fração de óleos minerais do ensaio de óleos e graxas.

Óleos e graxas: material extraível com n-hexano, que inclui hidrocarbonetos não voláteis, óleos vegetais, gorduras animais, ceras, graxas, entre outros. A fração de óleo mineral total pode ser separada analiticamente das frações vegetal e animal.

Definições

TPH n-alcanos:

- Trata-se dos compostos hidrocarbonetos de cadeia linear (n-alcanos);
- Determinados na faixa de C8-C40 (consultar previamente o laboratório para confirmar a faixa de trabalho);
- Estes tipos de compostos são predominantes em produtos novos e são os primeiros a serem degradados. Portanto, este tipo de análise pode auxiliar na avaliação da estimativa do grau de degradação do produto;
- TPH resolvido, incluído nesta análise, é constituído, além dos n-alcanos, por alcanos de cadeia ramificada, cíclicas, alcenos, alcinos e aromáticos. Também é um indicador de produto pouco degradado.
- MCNR, incluída nesta análise, se refere a um “morro cromatográfico” formado por coeluição de muitos compostos. Atentar que a MCNR não está diretamente relacionada com o grau de degradação do produto de TPH. Quanto maior o número de carbonos, maior o número de isômeros e maior a probabilidade de coeluição e formação de MCNR. Portanto, a interpretação do estágio de degradação depende do conhecimento do produto manipulado no site e informações complementares, como fitano e pristano, e se possível, a comparação do produto encontrado e o produto novo (provável de ser fonte).

Definições

TPH-fingerprint:

- O objetivo desta análise é caracterizar a sua potencial fonte de contaminação;
- “Fingerprint” corresponde ao cromatograma unívoco correspondente a um determinado produto de petróleo;
- É importante observar que o laboratório armazena perfis cromatográficos de produtos novos de petróleo, o que pode não coincidir com produtos presentes na amostra, que podem ser os mesmos que o laboratório dispõe em biblioteca, mas em maior estágio de degradação. Também pode ocorrer do laboratório não dispor do perfil cromatográfico de um produto de interesse; neste caso, é recomendado verificar com o laboratório no momento da elaboração da proposta.
- Laboratório geralmente não apresenta o cromatograma, mas sim a comparação cromatográfica, ou seja: sempre informa a faixa principal em que os compostos presentes na amostra eluíram (gasolina, querosene, diesel e óleo lubrificante);
- Atentar que cromatograma deve ser solicitado na elaboração da proposta.

Definições

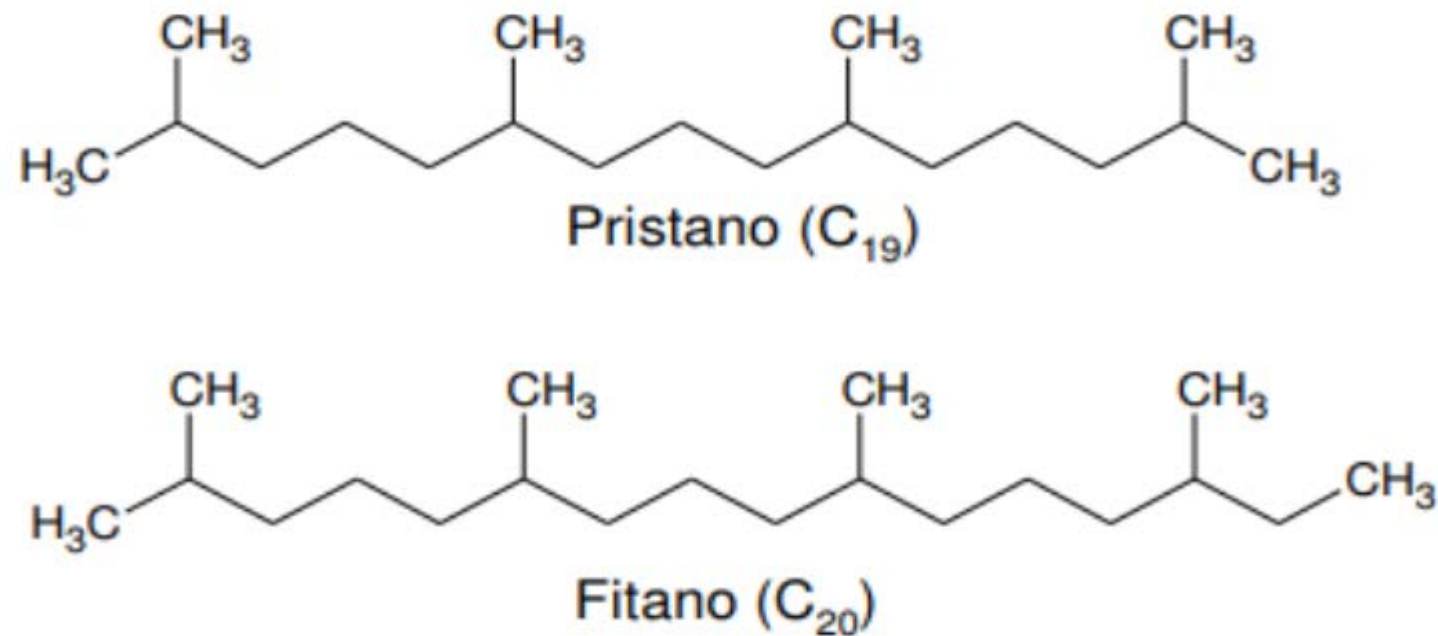
Cleanup:

- Procedimento opcionalmente adotado em amostras para determinação de compostos extratáveis (EPH – aplicável para TPH-DRO, TPH-ORO, TPH total, TPH fingerprint e TPH n alcanos), visando eliminação de interferências;
- Feito com sílica gel, é recomendado para eliminação de interferência de matéria orgânica/ácido húmico ou outro tipo de contaminação de origem não mineral (ácidos graxos, p.ex);
- Esse procedimento tem por objetivo reduzir as concentrações das porções biogênicas em relação as porções petrogênicas);
- No entanto, dado que podem ser formados metabólitos polares do produto de petróleo, estes também podem ser eliminados durante esta etapa;
- É importante que o consultor tenha informações sobre a área de estudo e converse com o laboratório da necessidade de cleanup no momento da elaboração da proposta pois o custo deste procedimento é diferenciado e precisa ser previamente negociado.

Definições

Pristano e Fitano

- Para avaliar a biodegradação do óleo no ambiente, utilizam-se as relações pristano/n-C17 e fitano/n-C18 (alcanos de cadeias normais são preferivelmente biodegradados por microorganismos);



Quanto maior a razão pristano/fitano, maior a contribuição biogênica:

- Entre 1,0 e 1,5: Petrogênica;
- Entre 3-5: Biogênica.

Quanto maior a razão pristano/n-C17 e fitano/n-C18, maior a biodegradação:

- Superior a 2: indica a presença de resíduo de óleo já biodegradado;
- Baixos valores: ocorrência de óleo recentemente introduzido no ambiente;

Cromatogramas, resultados de MCNR (mistura complexa não resolvida), Pristano/Fitano, Pristano/n-C17 e Fitano/n-C-18 podem ser reportados em qualquer análise de TPH (independentemente do método, exceto TPH-fracionado e TPH-GRO). Porém, a solicitação deve ser feita durante a elaboração da proposta técnico-comercial.

TPH fracionado

As frações de TPH apresentadas nos relatórios de ensaio são distribuídas conforme a seguir:

Frações de TPH	Faixa de carbonos	Equivalência analítica	Compostos representativos da faixa
Alifáticos de PM baixo	C5-C8	C5-C8	Média de ciclohexano, n-heptano e n-hexano
Alifáticos de PM médio	C9-C18	>C8-C18	N-nonano
Alifáticos de PM alto	C19-C32	>C18-C32	Óleo mineral branco
Aromáticos de PM médio	C9-C10	C9-C10	Média de 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB e 1,2,3-TMB
Aromáticos de PM alto	C10-C32	>C10-C32	Benzo(a)pireno

TPH Fractions	Number of Carbons	Equivalent Carbon Number Index	Representative Compound (RfD/RfC)	Representative Compound (Chemical Parameters)
Low aliphatic	C5-C8	EC5-EC8	cyclohexene/n-heptane and n-hexane	average of cyclohexene, n-heptane, and n-hexane
Medium aliphatic	C9-C18	EC>8-EC16	midrange aliphatic hydrocarbon streams	n-nonane*
High aliphatic	C19-C32	EC>16-EC35	white mineral oil	white mineral oil
Low aromatic	C6-C8	EC6-EC<9	benzene	benzene
Medium aromatic	C9-C10	EC9-EC<11	1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, and 1,2,3-trimethylbenzene	average of 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, and 1,2,3-trimethylbenzene
High aromatic	C10-C32	EC>11-EC35	benzo[a]pyrene	benzo[a]pyrene

*A medium aliphatic representative compound was not listed in the PPRTV paper so n-nonane was selected by the RSL work-group to represent the chemical-specific parameters.

Referência: US EPA

Validar antes com o laboratório:

- Faixas de reporte – caso o laboratório não seja acreditado para a faixa almejada, poderá ser reportada esta faixa em documento complementar.
- As análises de BTXE ou outros hidrocarbonetos (analisados por outros métodos) não estão inclusas no pacote de TPH e deverão ser solicitadas a parte.
- Limites de quantificação esperados. O RSL US EPA de água para TPH aromático de PM alto é muito baixo, requerendo um investimento maior do laboratório para o alcançar.
- Atentar que as amostras para as faixas voláteis (PM baixo) devem ser coletadas em frascos separados e destinados a este fim.
- Como as análises de TPH alifáticos e BTXE (se solicitado) são em corridas separadas, dois frascos hermeticamente fechados (caso este frasco seja o adotado) de 10g ou um frasco maior de 25g (caso seja o método adotado) serão requeridos.



APH

Refere-se às análises de hidrocarbonetos do petróleo nas matrizes ar (ambiente, solo) e efluentes gasosos

As frações quantificáveis por este método são conforme a seguir:

- Aromático leve: C6-C8;
- Alifático leve: C5-C8;
- Aromático de PM médio: C9-C10;
- Alifático de PM médio: C9-C12

Observações importantes:

- Há metodologias em que o laboratório faz a determinação por faixas (PM baixo e PM médio), sem discriminar entre alifáticos e aromáticos. Caso o consultor necessite da separação das cadeias aromáticas e alifáticas, deve discutir previamente com o laboratório.
- Atentar que a faixa dos TPHs alifáticos de PM médio vai até C12, ou seja, >C12 não tem potencial de intrusão de vapores, corroborado pela pressão de vapores destes compostos.

Anexo 1 – Pressão de vapor hidrocarbonetos leves e médios x temperatura

Compostos de TPH	Pressão de vapor															Informações adicionais
Temperatura	43.5°F	57°F	59°F	61,7°F	65,1°F	65,3°F	68°F	70°F	77°F	85,1°F	100,4°F	118°F	131,7°F	169,5°F	277,2°F	
Benzeno			60 mmHg				76 mmHg									
Tolueno	10 mmHg				20 mmHg		40 mmHg									
Xilenos																Data unavailable
Etilbenzeno		5 mmHg								10 mmHg					760 mmHg	
N-pentano						400 mmHg	426 mmHg									
N-hexano							120 mmHg		180 mmHg							
N-heptano								37.49 mmHg								
N-octano																10 mmHg
N-nonano							3.22 mmHg				10 mmHg					
N-decano				1 mmHg			2.7 mmHg						10 mmHg			
N-dodecano							0.3 mmHg					1 mmHg				
N-tridecano																<0,52 mmHg
N-tetradecano														1 mmHg		
N-pentadecano																Data unavailable
N-hexadecano																Data unavailable

FONTE: <https://cameochemicals.noaa.gov/search/simple>



Participantes

