

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM ÁGUA PRODUZIDA POR EXTRAÇÃO EM
FASE SÓLIDA E CROMATOGRÁFIA GASOSA COM
DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA**

JOSÉ RICARDO LIMA BISPO

Dissertação apresentada ao Núcleo
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe
como um dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química

Orientador: Prof. Dr. Haroldo Silveira Dórea

**SÃO CRISTÓVÃO
2005**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Agradeço à minha esposa Elis, minha
companheira eterna, pelo amor e
dedicação demonstrados em todos os
momentos e por ser uma mulher tão
valorosa e virtuosa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo ao Pai Celestial, que por meio de Sua infinita bondade tem derramado grandes bênçãos em minha vida, e uma dessas bênçãos foi a oportunidade de cursar o mestrado em química, e a grande satisfação de conhecer pessoas que me fizeram ser melhor em todos os aspectos.

Aos meus pais que me proporcionaram uma boa educação, o meu muito obrigado. Um agradecimento especial ao professor Haroldo Silveira Dórea, que acreditou em meu potencial, e com profissionalismo e dedicação altruísta me deu a oportunidade de aprender com humildade e diligência.

Aos professores Sandro Navickiene, Carlos Alexandre, e Paulo, que sempre estiveram dispostos a ajudar, com seus conhecimentos e experiências, ao Jairo Maynard e Marcos Antônio da PETROBRAS em Carmópolis pela grande ajuda na coleta da água produzida e a FAPESE pelo apoio financeiro. Quero agradecer a professora Ledjane Silva Barreto, chefe do Departamento de Química, pelo apoio demonstrado e pela flexibilidade do horário de trabalho, aos colegas de trabalho, Elisa, Ednalva, Onorina, Jane, Ismael, Rivair, Antônio e Benito por serem sempre prestativos. Aos colegas do curso de mestrado, Adalberto, Elisângela, Robson, Silvanito e Jeremias, agradeço pela união e companherismo demonstrados. Quero agradecer também ao pessoal do LCP, Waneide, Bruno, Larissa, Elissandro, Anselmo, Alain, Alberto e Claydson pelo ambiente agradável de trabalho no laboratório.

CURRICULUM VITAE

Nome: José Ricardo Lima Bispo

Filiação: Pedro Bispo e Normélia Lima Bispo

FORMAÇÃO

Pós-Graduação: Universidade Federal de Sergipe

Curso: Especialização em Qualidade e Produtividade

Ano de conclusão: 2000

Graduação: Universidade Federal de Sergipe

Curso: Química Industrial

Ano de conclusão: 1991

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Universidade Federal de Sergipe

Cargo: Técnico de laboratório

Local: Departamento de Química/ Laboratório de Físico-Química

Período: 1996 a 1999

Local: Departamento de Química/ Laboratório de Química Orgânica

Período: 2000 até os dias atuais

Local: Departamento de Química/ Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes (LCP)

Período: 2000 até os dias atuais

ATIVIDADE DESENVOLVIDA NO MESTRADO

Artigo publicado na revista “O Mundo da Saúde” com o título: Utilização do camarão sete – barbas (*Xiphopenaeus Kroyeri*) na determinação da toxicidade da água de produção de petróleo caracterizada no Estado de Sergipe.

Trabalhos apresentados no XXVI congresso latinoamericano de Química, 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, em Salvador-BA, de 30 de maio a 2 de junho de 2004, com os temas: 1. Avaliação da contaminação da água do Rio do Sal na bacia do Rio Sergipe e 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água produzida – Sergipe.

Trabalhos apresentados no 13^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)/1^o Congresso Ibero-americano de Química analítica em setembro de 2005, com os temas: 1. Determinação de HPA em água produzida por SPE e análise por GC/FID e 2. Composição da água produzida no estado de Sergipe.

Submissão do artigo “ Analysis of BTEX, PAH and metals in oilfield produced water from Sergipe state, Brazil” a revista Microchemical Journal, em setembro de 2005.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
3 JUSTIFICATIVA.....	5
4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
4.1 ÁGUA E A SUA IMPORTÂNCIA PARA A VIDA.....	7
4.2 ÁGUA PRODUZIDA.....	11
4.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs).....	16
4.4 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	22
4.5 EXTRAÇÃO EM FASE SOLIDA (SPE).....	24
4.6 CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA (“Flame Ionization Detector”, FID).....	28
4.7 DETECTOR DE FOTOIONIZAÇÃO (“Photoionization Detector”, PID).....	32
5 REVISÃO DA LITERATURA.....	34
6 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44

6.1 MATERIAIS.....	44
6.2 REAGENTES E ADSORVENTES.....	44
6.3 PADRÕES E SOLUÇÕES.....	45
6.4 LIMPEZA DOS MATERIAIS.....	45
6.5 AMOSTRAGEM.....	46
6.6 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR SPE.....	46
6.7- PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR LLE.....	48
6.8 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	49
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
7.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	50
7.2 SENSIBILIDADE DOS DETECTORES FID e PID.....	50
7.3 TESTE DE FILTRAÇÃO DA AMOSTRA (ÁGUA PRODUZIDA).....	56
7.4 ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO DE HPA COM A MATRIZ DE ÁGUA PRODUZIDA.....	59
7.5 TESTE DA SOLUBILIZAÇÃO DOS HPA EM ÁGUA PRODUZIDA.....	68
7.6 - TESTES DE SECAGEM DO CARTUCHO DE C-18 UTILIZANDO SISTEMA À VÁCUO.....	70
7.7 TESTES DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO EM MATRIZ DE ÁGUA DESTILADA.....	71
7.8 CURVA ANALÍTICA.....	73
7.9 SILANIZAÇÃO.....	75
7.10 TESTES DE ACIDEZ COM A MATRIZ DE ÁGUA DO MAR.....	76
7.11 RESULTADOS DE RECUPERAÇÃO E PRECISÃO.....	77
7.12 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	85

7.13 LINEARIDADE.....	87
7.14 APLICAÇÃO EM AMOSTRA REAL: ANÁLISE DE ÁGUA PRODUZIDA E ÁGUA DO MAR.....	91
8 CONCLUSÃO.....	95
9 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	96
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
11 ANEXOS.....	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Estruturas dos 16 HPAs prioritários para o meio ambiente, listados pelo EPA.....	22
FIGURA 2: Gráfico de retenção versus força de eluição para o sorvente da extração em fase sólida adaptado de GROB, 2004.....	27
FIGURA 3: Detector de ionização por chama.....	32
FIGURA 4: Procedimento para a extração de HPA por extração em fase sólida em água salina.....	47
FIGURA 5: Procedimento para a extração de HPA em água salina por extração líquido-líquido.....	48
FIGURA 6: Cromatograma (GC-FID) acoplado ao PID do padrão de HPAs 5,0 µg/mL em diclorometano, curva de calibração (1,0; 2,0; 5,0; e 10,0 µg/mL) condições do instrumento na tabela II.....	52
FIGURA 7: Cromatograma (GC-PID) do padrão de HPAs 5,0 µg/mL em diclorometano, curva de calibração (1,0; 2,0; 5,0; e 10,0 µg/mL) condições do instrumento na tabela II.....	53
FIGURA 8: Cromatograma (GC-FID) do padrão de HPAs 5,0 µg/mL em diclorometano, curva de calibração (1,0; 2,0; 5,0; e 10,0 µg/mL) condições do instrumento na tabela II.....	55

FIGURA 9: Cromatograma da amostra 1 da tabela VIII (GC-FID) do extrato de água produzida, avolumado com diclorometano, condições do equipamento na tabela II, curva de calibração de 1,0 a 10,0 µg/mL calibração de 0,5 a 5,0 µg/mL.....	59
FIGURA 10: Cromatograma (GC-FID) de água produzida com adição do padrão de 1,0 mL HPAs 20,0 µg/mL em diclorometano, com etapa de lavagem utilizando MeOH/H ₂ O 50:50 V/V. condições do instrumento na tabela II.....	63
FIGURA 11: Cromatograma (GC-FID) de água produzida com adição do padrão de 1,0 mL HPAs 20,0 µg/mL em diclorometano, sem a etapa de lavagem. Condições do instrumento na tabela II.....	65
FIGURA 12: Testes para escolha do solvente da eluição em água destilada.....	73
FIGURA 13: Cromatograma (GC-FID) da amostra de água destilada, extraídos por SPE, sem fortificação (branco), avolumado com diclorometano, condições do equipamento na tabela II, curva de calibração de 0,5 a 5,0 µg/mL.....	75
FIGURA 14: Recuperação dos 16 HPA, fortificadas com 1,0 mL do padrão de 1,0 µg/mL, de acordo com a acidez do meio e vidraria silanizada.....	77
FIGURA 15: Cromatograma (GC-FID) da amostra de água do mar, extraídos por SPE, sem fortificação (branco), avolumado com diclorometano, condições do equipamento na tabela II, curva de calibração de 0,5 a 5,0 µg/mL.....	83

FIGURA 16: Cromatograma (GC-FID) da amostra de água do mar, fortificada com 1,0 mL do padrão de 1,0 µg/mL dos 16 HPA estudados, extraídos por SPE, avolumado com diclorometano, condições do equipamento na tabela II, curva de calibração de 0,5 a 5,0 µg/mL.....	84
FIGURA 17: Faixa linear de trabalho do naftaleno obtido por GC-FID.....	88
FIGURA 18: Faixa linear de trabalho do criseno obtido por GC-FID.....	89
FIGURA 19: Faixa linear de trabalho do benzo[ghi]perileno obtido por GC-FID.....	89
FIGURA 20: Cromatograma (GC-FID) do padrão de HPAs 1,0 µg/mL em diclorometano, curva de calibração (0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 µg/mL) condições do instrumento na tabela II.....	90

LISTA DE TABELAS

TABELA I: Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs, considerados neste estudo.....	21
TABELA II: Condições cromatográficas do GC/FID para análise dos HPAs.....	49
TABELA III: Área dos HPAs, utilizando GC/PID, na faixa de 0,4 – 10,0 µg/mL.....	52
TABELA IV: Área dos HPAs, utilizando GC/FID, na faixa de 1,0 a 10,0 µg/mL.....	54
TABELA V: Concentração dos HPAs nos extratos de água produzida, amostra real, extraídas por extração líquido-líquido, utilizando GC/FID.....	56
TABELA VI: Concentração em µg/mL dos HPAs nos extratos de água produzida, amostras reais, extraídas por SPE, com filtração da amostra....	57
TABELA VII: Concentração em µg/mL dos HPAs nos extratos de água produzida, amostras reais, extraídas por SPE, sem filtração da amostra....	58
TABELA VIII: Recuperação dos HPAs nas amostras de água produzida, extraídos por SPE em 200 mL da amostra.(Adição de 20 µg/mL de cada HPA).....	61
TABELA IX: Concentração e recuperação dos HPAs nos extratos de água produzida, extraídos por SPE, em 100mL da amostra, com etapa de lavagem. (Adição de 20 µg/mL de cada HPA).....	62

TABELA X: Recuperação e concentração dos HPAs nos extratos de água produzida, extraídos por SPE, em 100,0 mL da amostra.....	64
TABELA XI: Concentração dos HPAs no filtrado e material particulado da água produzida, extraídos por SPE, em 200 mL da amostra com etapa de filtração da amostra.....	66
TABELA XII: Recuperação dos HPAs nas amostras de água produzida, extraídos por SPE. Estudo do efeito da matriz (adição de 1,0 mL do padrão de 20 µg/mL).....	67
TABELA XIII: Recuperação dos HPAs nos extratos de água produzida, extraídos por SPE em 100,0 mL da amostra, eluidas com 30,0 mL de hexano(adição de 1,0 mL do padrão de 10,0 µg/mL).....	69
TABELA XIV: Recuperação dos HPAs nos extratos de água destilada, extraídos por SPE em 100,0 mL da amostra, eluidas com 2,0 mL de diclorometano.....	71
TABELA XV: Testes para escolha do solvente da eluição em água destilada.....	72
TABELA XVI: Parâmetros referentes à curva analítica dos HPA estudados.....	74
TABELA XVII: Resultados de recuperação e precisão do método por SPE	81
TABELA XVIII: Resultados de recuperação de diversos trabalhos em diversas matrizes de água.....	82
TABELA XIX: Determinação dos Limites de detecção e quantificação.....	86
TABELA XX: Limites de detecção e quantificação de outros trabalhos.....	87

TABELA XXI: Resultados nas amostras reais de água do mar, coletadas na praia de Aruana próximo ao terminal da Petrobrás em Aracaju (n = 2)...	93
TABELA XXII: Resultados nas amostras reais de água produzida do campo de Carmópolis (n = 2).....	93

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

C-18 – Octadecilsilano

CLEAN-UP – Etapa de limpeza do extrato na preparação da amostra

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV – Coeficiente de variação

DB-5 e HP-5 - coluna cromatográfica contendo uma fase estacionária líquida de 5% fenil e 95% de dimetilpolisiloxano

DCM – Diclorometano

EI – Impacto de elétrons (*Electrons Impact*)

FID – Detector de ionização por chama (*Flame Ionization Detector*)

GC – Cromatografia gasosa (*Gas Chromatography*)

GC/FID - Cromatografia em fase gasosa - detector de ionização de chama (*Gas Chromatography - Flame Ionization Detector*)

GC-MS – Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*)

AEPT – Altura equivalente a um prato teórico

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPLC –Cromatografia líquida de alta eficiência (*High-performance liquid chromatography*)

IC – Índice de confiança

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LDM – Limite de detecção do método

LLE – Extração Líquido – Líquido (*Liquid – Liquid Extraction*)

LOD – Limite de detecção (*Limit of Detection*)

LOQ – Limite de quantificação (*Limit of Quantitation*)

MeOH – Metanol

MS – Espectrometria de massas (*Mass Spectrometric*)

NHPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (“*National Institute of Standards and Technology*”, NIST)

PFTBA – Perfluorotributilamina

PA - Poliacrilato

PID – Detector de fotoionização (*Photoionization Detector*)

PS-DVB – Poliestireno-divinilbenzeno (*Polystyrene divinylbenzene*)

PTFE – Politetrafluoroetileno

rpm – Rotações por minuto

RSD – Desvio padrão relativo (*Relative Standard Deviation*)

SIM – Monitoramento de íon selecionado (“*selected ion monitoring*”, SIM)

SPE – Extração em Fase Sólida (*Solid Phase Extraction*)

THF – Tetrahidrofurano

t_R – Tempo de Retenção

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*United States Environmental Protection Agency*)

USGS – Pesquisa Geológica dos Estados Unidos (*United State Geological Survey, USGS*)

RESUMO

A presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em água produzida é um motivo de preocupação ambiental. Dentre estes, 16 HPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[b,c]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno) se encontram na lista de contaminantes prioritários devido as suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Um pré-tratamento dessa amostra complexa é requerido com o objetivo de promover um enriquecimento da fração dos analitos de interesse e livrar de outros componentes da matriz. O objetivo do trabalho é validar uma metodologia analítica para determinar os 16 HPA prioritários em água produzida usando extração em fase sólida e análise por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama. Foram feitos testes de filtração da amostra, solvente de eluição, de solubilização dos HPA, acidez da amostra, secagem do sorvente e silanização da vidraria, para se otimizar o método analítico. Estudos de recuperação foram feitos em água do mar e água produzida, com fortificação com padrão de HPA nos níveis 10 e 100 µg/L (n=5). Os melhores resultados de recuperação foram aqueles que no procedimento não houve etapa de filtração, que foram eluidos com hexano e vidraria foi silanizada. A regressão linear compreendeu um intervalo de 0,5 a 5,0 µg/mL, os valores de recuperação variaram de 54,97±10,26% para o naftaleno a 93,13 ±10,48% para o antraceno. Os limites de detecção variaram de 0,02 a 0,04 µg/L e os de quantificação de 0,05 a 0,16 µg/L. As concentrações de HPA nas amostras de água produzidas variaram de 3,53 µg/L para o fenantreno a 44,30 µg/L para o naftaleno, com um total de 177,71 µg/L, com fator de pré-concentração de 1000. As concentrações de HPA nas amostras de água do mar variaram de 1,97 µg/L para o benzo[k]fluoranteno a 12,95 µg/L para o benzo[a]antraceno, com um total de 60,27 µg/L.

Palavras-chave: Água Produzida, HPA, SPE, cromatografia

ABSTRACT

The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water produced is a reason of environmental preoccupation. Among these, 16 PAH (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, dibenzo[b,c]fluoranthene, dibenzo[a,h]anthracene and benzo[ghi]perylene) are in the priority contaminating list due to their properties carcinogenic and mutagenic. A pre-treatment of this complex sample is required with the goal of promoting an enrichment of the fraction of analytes of interest and to liberate of other components of the matrix. The goal of work is to validate an analytical methodology to determine the 16 PAH priority in water produced using solid phase extraction (SPE) and analysis with gas chromatography with flame ionization detector. Experiments with the following parameters were carried out to optimize the analytic method: filtration sample, elution solvent, PAH's Solubility, acidity sample, drying sorbent and silanization of the glassware. Recovery studies were done in sea water and produced water with fortification at the levels 10 and 100 $\mu\text{g/L}$ ($n=5$). The best recovery data were obtained without filtration sample stage, elution with hexane and silanized glassware. The lineal interval was from 0.5 to 5.0 $\mu\text{g/mL}$. The recovery values varied of $54.97 \pm 10.26\%$ to naphthalene to $93.13 \pm 10.48\%$ to anthracene. The detection and quantification limits varied from 0.02 to 0.04 $\mu\text{g/L}$ and from 0.05 to 0.16 $\mu\text{g/L}$, respectively. Considering real produced water samples and 1000 factor preconcentration, the PAH concentrations varied of 3.53 $\mu\text{g/L}$ for phenanthrene to 44.30 $\mu\text{g/L}$ for naphthalene, with a total of 177.71 $\mu\text{g/L}$, whereas the sea water samples varied of 1.97 $\mu\text{g/L}$ for benzo[k]fluoranthene to 12.95 $\mu\text{g/L}$ for benzo[a]anthracene, with a total of 60.27 $\mu\text{g/L}$.

Key-words: Produced Water, PAH, SPE, chromatography

1- INTRODUÇÃO

O primeiro indício de carcinogenicidade química de produtos de combustão orgânica foi publicado em 1775, quando foi observada uma maior incidência de cânceres em limpadores de chaminés. Muitos anos depois desta publicação, esta atividade carcinogênica foi atribuída à presença de benzo[a]pireno (BaP) nas amostras. Posteriormente, foi comprovado experimentalmente que a presença do BaP, por si só, não justificava toda a atividade carcinogênica observada nestas amostras, sendo este “excesso de carcinogenicidade”, atribuído à presença conjunta de outros membros da família dos (HPA) e de alguns de seus derivados, principalmente nitroderivados [NETTO et al, 2000].

Os HPA são poluentes ambientais de origem natural e antropogênica. Eles são formados devido a combustão incompleta de vários materiais, particularmente os combustíveis fósseis [KNOPP et al, 2000]. Os HPA têm dois ou mais anéis benzênicos fundidos e nenhum outro elemento além do carbono e hidrogênio [MARCÉ e BORRULL, 2000]. Mais de 100 HPA têm sido encontrados na natureza; entretanto, somente 16 têm sido listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), devido a ocorrência e carcinogenicidade [BARRANCO et al, 2002].

A exposição humana aos HPA se dá principalmente através da contaminação ambiental. Estudos realizados na Inglaterra estimam que um total de cerca de 54.000 toneladas destas substâncias contaminam atualmente o ambiente no território do Reino Unido. Processos de combustão de matéria orgânica seriam responsáveis pela introdução de cerca de 1000 toneladas/ano, dos quais os veículos motorizados responderiam por cerca de 80 toneladas/ano. Esta contribuição é mais significativa (> 35%) nas grandes cidades, mas outros processos, como incêndios em florestas, também podem emitir quantidades significativas de HPA para a atmosfera [NETTO et al, 2000].

Os hidrocarbonetos estão presentes no meio ambiente em todo o mundo, devido principalmente ao uso de petróleo como uma das mais importantes fontes de energia no planeta. Entretanto, existem muitos mecanismos diferentes pelos quais os hidrocarbonetos podem ser introduzidos no ambiente. Fontes naturais incluem algas, surgimento natural de petróleo, entre outros e fontes antropogênicas de hidrocarbonetos incluem esgotos doméstico e industrial, combustão incompleta de madeira entre outros. A caracterização dos hidrocarbonetos é extremamente importante em amostras ambientais, correlacionadas com suas fontes conhecidas [MENICONI et al, 2002].

O estado de Sergipe, localizado na região nordeste do Brasil, abriga o maior campo petrolífero terrestre do país: o campo de Carmópolis. Abrangendo os municípios de Rosário do Catete, General Maynard, Maruim, Santo Amaro das Brotas e Japarutuba, possuindo mais de 1200 poços de petróleo dentro de uma área de 150 km² [FONSECA, 1999].

Um dos principais sub-produtos da exploração do petróleo é a água de produção. Uma água que possui salinidade elevada e diversos outros compostos, dentre estes, os HPA. Essa água passa por um tratamento e parte dela é reinjetada no poço e outra parte é descartada como efluente. Em Sergipe essa água produzida é lançada no oceano com volume estimado em 28000 m³ por dia. Essa matriz é muito importante ambientalmente devido ao grande volume que é descartado e também pelas poucas informações que se tem sobre essa água, pois ela contém muitos contaminantes, incluindo hidrocarbonetos, metais pesados e aditivos químicos. A composição da água produzida pode ser altamente variável entre as formações, mas em todos os casos parece ser muito complexa, consistindo de compostos orgânicos polares e não polares, bem como cátions e ânions inorgânicos, e combinações destas diversas espécies químicas [HIGASHI et al, 1992].

O descarte da água no oceano, o HPA é prontamente diluído, e as concentrações dos HPA alcançam níveis próximos aos níveis comuns no

oceano a uma curta distância do ponto de descarte. Em adição, processos como evaporação, sedimentação, adsorção, oxidação química, foto-oxidação e biodegradação, contribuem para baixar as concentrações de HPA na água do mar [JOHNSEN et al, 1998].

O padrão de qualidade da água salina, definida como água com salinidade igual ou superior a 30 ‰, pelo CONAMA, tem os seus parâmetros orgânicos definidos pelo CONAMA e os seguintes HPA fazem parte deste parâmetro: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e o indeno[1,2,3-cd]pireno com valor máximo para cada um deles de 0,018 µg/L [CONAMA, 2005].

Para avaliar esses compostos com níveis de concentração tão baixos, necessitamos de métodos analíticos com elevada sensibilidade e seletividade. A variabilidade da composição das misturas, a complexidade das amostras e as baixas concentrações que, em geral, são observadas, exigem a utilização de métodos analíticos altamente seletivos e de elevada sensibilidade [NETTO et al, 2000].

O presente trabalho propõe a utilização da extração em fase sólida (SPE) para separação e pré-concentração de HPA. A extração em fase sólida, ao contrário da extração líquido-líquido (ELL), não requer grandes volumes de solventes orgânicos e o tempo de análise pode ser reduzido significativamente. Uma outra vantagem é a grande variedade de condições de extração que pode ser usada para alcançar a separação e a pré-concentração desejada. O SPE tem sido usado sozinho ou em combinação com outras técnicas, por exemplo, extração soxhlet e extração por ultrassom em amostras sólidas e para amostras líquidas SPE seguido por extração por fluido supercrítico. O aumento de tipos de solventes comercialmente disponíveis tem contribuído para o aumento de seu uso [MARCÉ, 2000].

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral:

- ✓ Validar uma metodologia analítica para determinar os 16 HPA prioritários em água produzida usando extração em fase sólida e análise por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama.

2.2 - Objetivos Específicos:

- ✓ Validar uma metodologia analítica para determinar HPA em água produzida por extração em fase sólida;
- ✓ Comparar a metodologia analítica desenvolvida por SPE com a extração líquido - líquido;
- ✓ Analisar amostras de água produzida coletadas na bacia Sergipe-Alagoas.

3 - JUSTIFICATIVA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são poluentes ambientais bem conhecidos, devido as suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Eles são gerados pela combustão incompleta de materiais orgânicos, em parte de combustão natural como as queimadas de florestas e erupções vulcânicas, além de fontes antropogênicas como a produção industrial, transporte e incineração de resíduos, que geram níveis significantes de HPA. A produção de petróleo e a importação e exportação de produtos de petróleo também contribuem muito para a extensa contaminação de HPA especialmente no ambiente marinho [ANYACORA et al, 2005].

Além dessas fontes citadas acima, temos também a combustão incompleta de combustíveis fósseis utilizadas pelos veículos automotores (gasolina, gás natural) que tem crescido a cada ano e o descarte de água de produção de petróleo nos oceanos.

Por causa dos baixos níveis de concentração a serem quantificados em amostras de água, uma etapa de enriquecimento é necessária antes da análise cromatográfica.

A extração em fase sólida tem substituído LLE em muitos laboratórios pelas seguintes razões [GROB e BARRY, 2004]:

1. SPE tem eliminado a necessidade de se trabalhar com grandes volumes de solventes orgânicos;
2. SPE dá ao analista a habilidade de realizar uma análise no campo. Desde que grandes volumes de amostras aquosas podem ser passados através do cartucho de SPE, a pré-concentração do analito pode ser feita no campo, eliminando a necessidade de transportar litros de líquidos em frascos de vidro antes dos testes de laboratório. O analista somente necessita transportar os pequenos cartuchos de SPE;

3. O SPE é de uso simples e pode ser executado usando um simples cartucho de SPE;
4. A formação de emulsão, que é um dos grandes obstáculos da LLE, é raramente um problema;
5. Pela redução de quantidade de solvente orgânico necessário para completar a extração, o risco de exposição a solventes perigosos é minimizado;
6. Os cartuchos de SPE são relativamente baratos, cerca de poucos dólares por cartucho, e isto combinado com a redução de solvente, o custo para o SPE é 5-10 vezes mais barato que a LLE. Além disso os cartuchos de SPE, que são considerados descartáveis, podem ser regenerados e reutilizados se as amostras não forem muito contaminadas;
7. A flexibilidade do SPE excede a do LLE. Os solventes disponíveis para uso em SPE são variados, enquanto a LLE é limitado para solventes extremamente hidrofóbicos. Em adição, a ampla seleção de sorventes SPE, fornece a habilidade para maximizar a seletividade;
8. O método SPE desenvolvido é direto. Frequentemente o analista pode encontrar o método de extração em notas de esclarecimento fornecidas pelos vendedores de SPE ou tendo conhecimento prévio do método desenvolvido para análises de compostos.

Como o estado de Sergipe possui o maior campo terrestre de produção de petróleo no Brasil, com uma produção estimada de 3600 m³ de óleo cru por dia e 28000 m³ de água produzida por dia, e a grande presença de plataformas marítimas de produção de petróleo, tornam-se necessários estudos mais detalhados em água produzida, com uma técnica simples, que forneça resultados confiáveis para análise de HPA, para que haja um melhor controle da qualidade de efluentes.

4 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 - ÁGUA E A SUA IMPORTÂNCIA PARA A VIDA

Visto pelo lado de fora, o planeta deveria se chamar água. Com algumas “ilhas” de terra firme, cerca de 2/3 de sua superfície são dominados pelos vastos oceanos. A pequena quantidade de água restante divide-se entre a atmosfera, o subsolo, os rios e os lagos. Estimam-se em cerca de 1,35 milhões de quilômetros cúbicos o volume total de água na terra [PESSINI et al, 2004].

A água é um dos recursos naturais mais intensamente utilizados. É fundamental para a existência e manutenção da vida e, para isso, deve estar presente no ambiente com quantidade e qualidade apropriadas [ROCHA et al, 2004].

Os mares costeiros servem como receptores de material orgânico natural e antropogênico levados da terra pelos transportes fluvial e atmosférico [MEDEIROS e BÍCEGO, 2004].

Não há dúvida de que a água constitui elemento indissociável do meio ambiente – tanto do chamado “ambiente natural” quanto dos “ambientes antrópicos”, como a cidade, a lavoura e outros ambientes ocupados e modificados pelo homem. A presença de água em maior ou menor quantidade – ou a distribuição das chuvas durante o ano – constitui um dos principais fatores para a caracterização dos diversos ambientes. Oceanos, rios, desertos ou florestas pluviais constituem algumas denominações que prontamente identificam o ambiente ou a paisagem, exclusivamente em relação à presença relativa de água.

O principal papel que a disponibilidade de água desempenha em relação às estruturas e funções dos ambientes – notadamente os ambientes terrestres – diz respeito ao fornecimento da substância em estado líquido para a sobrevivência de plantas e animais [BRANCO, 1999].

A água é a seiva do nosso planeta. Ela é a condição essencial de vida e de todo ser vegetal, animal ou humano. Sem ela não poderíamos conceber como é hoje a atmosfera, o clima, a vegetação, a cultura ou a agricultura. O direito à água é um dos direitos fundamentais do ser humano: o direito à vida, tal qual é estipulado no Art.30 de Declaração Universal dos Direitos Humanos [PESSINI et al, 2004].

Considera-se que a quantidade de água na Terra, de 1.386 milhões de km³, tem permanecido de modo aproximadamente constante durante os últimos 500 milhões de anos. 97,5% do volume total de água da terra formam os oceanos e mares e somente 2,5% são de água doce. Ressalte-se que a maior parcela desta água doce (68,9%) forma as calotas polares, as geleiras e neves que cobrem os cumes das montanhas mais altas da terra. Os 29,9% restantes constituem as águas subterrâneas doces. A umidade dos solos (inclusive daqueles gelado) as águas dos pântanos representam cerca de 0,9% do total e a água doce dos rios e lagos cerca de 0,3% [REBOUÇAS, 1999].

No mundo, o consumo de água triplicou entre 1950 e 1990, alargando a discrepância entre ricos e pobres. Em 80 países (40% da população mundial) existem graves dificuldades de acesso a água, especialmente à doce ou potável. Em menos de um século, a população mundial multiplicou-se por três e o consumo de água por seis. A partir de 2030 a demanda arrisca ultrapassar a oferta. A escola primária nos ensinou as maiores bacias hidrográficas: Amazonas (6.150 milhares de quilômetros quadrados), Congo (3.700), Mississipi (3.268), Nilo (2.960), Paraná (2.835) [LEPARGNEUR, 2004].

E o Brasil neste cenário? Temos cerca de 8% da água doce disponível no mundo. Só que 80% dela está na região amazônica, onde vivem apenas 5% da população brasileira. O Brasil detém 77% das águas de superfície da América do Sul e é um dos que mais sofre com o desperdício, a poluição

ambiental e violação dos mananciais dos cursos de água [PESSINI et al, 2004].

Jogamos fora muita água potável. Um desperdício altíssimo calculado em 40%. Ou seja, de 100 litros usados, por exemplo, 40 poderiam ter sido poupados. Apenas 16% dos esgotos sanitários são tratados no País, enquanto que o restante é jogado *in natura* nos rios. Pouca gente sabe que a Disneylândia toma, feliz, água reciclada e que no Estado do Arizona 80% da água reciclada volta às torneiras! [PESSINI et al, 2004].

Dos 180 milhões de brasileiros, 45% ainda não têm acesso aos serviços de água tratada e 96 milhões vivem sem esgoto sanitário. No Nordeste brasileiro, em torno de 12 milhões de pessoas são atingidas pela seca anualmente. Ao relacionarmos água com saúde temos alguns dados inquietantes. Cerca de 343 mil crianças com menos de cinco anos morreram no Brasil entre 1979 e 1995, em consequência do consumo de água contaminada, sendo que 40% destas mortes ocorreram na região Nordeste. Cerca de 72% das internações hospitalares, são de pacientes vítimas de doenças transmitidas pela água, como disenteria, hepatite, cólera e esquistossomos [PESSINI et al, 2004].

O intenso uso da água e a poluição gerada contribuem para agravar sua escassez e resulta na necessidade crescente do acompanhamento das alterações da qualidade da água. Faz parte do gerenciamento dos recursos hídricos o controle ambiental, de forma a impedir que problemas decorrentes da poluição da água venham a comprometer seu aproveitamento múltiplo e integrado, e de forma a colaborar para a minimização dos impactos negativos ao meio ambiente. Ultimamente, novos problemas ambientais têm sido detectados numa velocidade muito maior do que a nossa capacidade de resolver os velhos problemas já conhecidos. É necessário entender os processos ambientais, para que se possa atuar corretamente sobre as causas das alterações encontradas. Isso somente é possível quando se

dispõe de um conjunto de informações confiáveis obtidas a partir de observações do que está ocorrendo no meio. É assim que os sistemas de monitoramento de qualidade da água devem ser entendidos e planejados [BRAGA et al, 1999].

Foi promulgada em 8 de janeiro de 1997 a Lei Federal 9.433, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Recursos Hídricos, regulamentando o inciso XIX do artigo 21 da Constituição Federal.

A política federal estabeleceu os seguintes princípios:

1. A água é um bem de domínio público, limitado e dotado de valor econômico;
2. A prioridade de seu uso é o abastecimento público e oferta a animais;
3. A gestão dos recursos hídricos deve prever seu uso múltiplo;
4. A bacia hidrográfica é a unidade de planejamento e implementação das ações;
5. Sua gestão deve ser descentralizada e contar com a participação do poder público, em suas diferentes esferas, e da sociedade civil [TOFFOLI, 2004].

4.2- ÁGUA PRODUZIDA

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) [THOMAS et al 2001].

O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos. No Novo Mundo, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes de cerâmica. Os incas, os maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizadas com o petróleo, dele se aproveitando para diversos fins [THOMAS et al 2001].

A história do petróleo no Brasil começa em 1858, quando o Marquês de Olinda assina o Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Marau, na então província da Bahia [THOMAS et al 2001].

A exploração de petróleo no estado de Sergipe iniciou em 1961 na cidade de Riachuelo, cujas atividades petrolíferas estenderam-se rapidamente para outras regiões. O estado de Sergipe é o terceiro maior produtor de petróleo na região nordeste do Brasil [FONSECA, 1999]. A exploração e produção de petróleo na região Sergipe/Alagoas produz aproximadamente 8500 m³ de óleo cru por dia, 5000 m³ de gás natural por dia e 33000 m³ de água por dia. A bacia Sergipe/Alagoas é uma das bacias marginais brasileiras mais estudadas. A bacia está situada na costa nordeste

brasileira e avaliação por mapeamento geológico e geofísico mostra que a mesma ocupa uma área de aproximadamente 35.000 km² incluindo 12.000 km² em terra [ALVES, 1997].

O Estado de Sergipe é o terceiro maior produtor de petróleo em terra do Brasil com uma produção estimada de 3600 m³ de óleo cru por dia e 28000 m³ de água por dia [DÓREA et al 2005].

Além dos hidrocarbonetos, é bastante comum a produção de água. A quantidade de água produzida vai depender das condições em que ela se apresenta no meio poroso.

Apesar da água estar sempre presente nos reservatórios, nem sempre a sua quantidade, expressa pela sua saturação, é suficiente para que ela se desloque. Existe uma saturação mínima de água a partir da qual ela se torna móvel. Essa saturação depende da rocha e dos fluidos nela contidos. Se a saturação de água for igual a esse valor mínimo, não haverá fluxo, e conseqüentemente não haverá produção de água dessa rocha [THOMAS et al, 2001].

Aproximadamente 65% desta água produzida é reaproveitada re-injetando nos reservatórios para manter a pressão, 30% desta água produzida é injetada em aquíferos salinos para distribuição e a sobra de água produzida é descartada na água de superfície [SIRIVEDHIN e DALLBAUMAN, 2004].

A água produzida contém compostos solúvel e insolúvel das frações de petróleo e com concentrações variáveis. Esta fração de petróleo consiste de uma mistura complexa de compostos orgânicos similar aqueles encontrados no óleo cru e gás natural. Os constituintes individuais cobrem uma grande faixa de pontos de ebulição, números de carbonos, família química e isômeros estruturais. Os maiores grupos de hidrocarbonetos presentes na água produzida incluem: alcanos, alcenos, alcinos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos de hidrocarbonetos complexos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. O grupo mais abundante

detectado (aprox. 90%) na água produzida são os alcanos de cadeia reta C_{10} a C_{30} . Os n-alcanos (C_nH_{2n+2}) que estão presentes em altas concentrações são do C_{14} ao C_{18} com concentrações gradualmente decrescendo com o aumento do comprimento da cadeia para C_{34} . Somente 25% dos n-alcanos encontrados na água produzida são de alta massa molecular do C_{21} ao C_{34} [TELLEZ et al, 2002].

A água produzida consiste de água de formação, isto é, água natural presente na reserva e/ou, no caso de produção de gás, água condensada. Além disso, o fluxo do efluente de produção de óleo pode também conter: (a) água do mar que foi injetada para manter a pressão no reservatório e (b) ocasionalmente, alguns pequenos fluxos de óleo do local de processo de separação e drenagem da água. As propriedades da água produzida variam de campo para campo. Em geral, a água de produção de óleo é saturada com gases dissolvidos, incluindo CO_2 e H_2S , bem como hidrocarbonetos [JACOBS et al 1992].

A água produzida contém uma variedade de produtos químicos que tem sido dissolvidos da formação geológica em que a água produzida residiu por milhões de anos. Estes incluem sais inorgânicos (essencialmente os mesmos sais que são encontrados na água do mar), vários metais, e uma grande variedade de compostos orgânicos. Os compostos orgânicos mais abundantes são os hidrocarbonetos de petróleo e os ácidos graxos de baixo peso molecular. Os elementos radioativos naturais, rádio-226 e rádio-228 também podem ocorrer em concentrações traço na água produzida [NEFF et al, 1992].

Produtos químicos podem ser adicionados ao óleo fóssil misturado com água em diferentes etapas para aumentar a eficiência e a separação óleo – água. Alguns destes produtos químicos permanecem na água produzida e são descartados no oceano. A separação óleo – água não é 100% eficiente. Algum óleo e outros ingredientes da mistura original

permanecem na água produzida e são descartados com ela [NEFF et al, 1992].

Em adição aos produtos químicos que ocorrem naturalmente na água produzida, pode ocorrer a presença de produtos químicos adicionados ao processo de produção pelo operador do campo. Estes produtos são adicionados para tratar e prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção individual é único. Isto indica que cada água produzida é diferente. Os produtos químicos da produção incluem: inibidores de corrosão; biocidas; quebradores de emulsão; coagulantes; floculantes; anti-espumantes e outros [STEPHENSON et al 1992].

A proporção de produção de água para óleo durante o tempo de vida do reservatório não é constante. Nos primeiros estágios da produção do reservatório, a água removida é baixa (zero a pouca porcentagem) com um constante aumento até a produção está próximo ao economicamente considerável (80% ou mais) [TIBBETTS et al, 1992].

A geologia das estruturas diferentes impõe uma composição individual para cada água produzida. Além disso, a química da água varia durante a vida de um campo. Assim sendo, a composição da água produzida pode variar de um poço a outro. Até em um mesmo poço, pode haver produção de água de diferentes reservatórios e, portanto, apresentando características diferentes [E&P FORUM, 1999].

A água produzida geralmente apresenta uma concentração muito grande de sais, temperatura alta, não apresenta oxigênio dissolvido, apresenta traços de metais pesados e contém óleo dissolvido e óleo disperso. O fato das águas produzidas conterem óleo, aumenta consideravelmente o número de seus constituintes potenciais. Mais de 10.000 componentes têm sido detectados em alguns petróleos [GIORGI, 1985].

De todo o processo de exploração e produção de óleo, água produzida representa o maior volume a ser descartado. Durante a vida econômica de

um campo em produção, o volume de água pode ser maior que 10 vezes o volume de hidrocarbonetos produzidos. Apesar de o descarte de grandes volumes de água produzida já existir há muito tempo, apenas recentemente foram intensificados os estudos para avaliação dos riscos que poderiam estar sendo gerados para as comunidades aquáticas presentes no corpo receptor [GABARDO et al., 1996].

A água está intimamente vinculada ao petróleo, sendo responsável pela acumulação, preservação e até a destruição de jazidas. Uma vez separada do óleo e do gás, essa água – a água produzida – deve ser tratada e descartada, respeitando a legislação existente [NEIVA, 1986].

Durante os últimos estágios da produção não é incomum encontrar que a água produzida pode totalizar mais que 98% dos fluidos extraídos [STEPHENSON et al 1992].

Nos últimos 10-15 anos existem estudos da possibilidade do tratamento e recuperação da água produzida para uso industrial, na agricultura e potável. A possibilidade da recuperação da água produzida depende primariamente da composição química. Em geral como dificuldade, além da econômica, é remover sólidos dissolvidos, metais traços e compostos orgânicos na água.

O registro de constituintes inorgânicos em água produzida é muito mais extenso e prevalece aos constituintes orgânicos. Por exemplo, o USGS (Pesquisa Geológica dos Estados Unidos, *United State Geological Survey*) tem colocado em sua base de dados de água produzida, aproximadamente 58000 registros que descreve o maior constituintes inorgânicos de água que foi produzida com óleo e gás natural de campos nos Estados Unidos da América.

Quando disponível, as caracterizações dos constituintes orgânicos da água produzida focaliza nos componentes individuais como os ácidos orgânicos, fenóis, orgânicos semi-voláteis e BTEX. O conteúdo orgânico na amostra de água, entretanto, pode consistir de ambos compostos orgânicos

discretos (ácidos, voláteis e semi-voláteis) e não voláteis, compostos orgânicos macromolecular (isto é, matéria orgânica natural) [SIRIVEDHIN e DALLBAUMAN, 2004].

4.3 - HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais [NETTO et al, 2000].

Os efeitos na saúde de um simples HPA podem ser aparentes em circunstâncias de alta exposição. Entretanto, a grande maioria das pessoas durante seu tempo de vida é exposta a misturas complexas de compostos orgânicos a baixas concentrações [BINKOVÁ e ŠRÁM, 2004].

A seriedade dos efeitos que a exposição aos HPA pode ter sobre o organismo humano fez com que atenção especial fosse dedicada ao desenvolvimento de metodologias analíticas hábeis para a identificação e determinação de bioindicadores da concentração absorvida (dose interna), da concentração presente nos sítios de ação biológica críticos (dose biológica efetiva) assim como de quaisquer efeitos precoces. Em todos os casos, a variabilidade da composição das misturas, a complexidade das amostras e as baixas concentrações que, em geral, são observadas, exigem a utilização de métodos analíticos altamente seletivos e de elevada sensibilidade [NETTO et al, 2000].

Os HPA são um dos típicos compostos orgânicos persistentes caracterizado em ciclos regional e global. Os HPA são emitidos

principalmente na atmosfera e tem sido detectados a longa distância de sua fonte. Por causa de sua baixa pressão de vapor, compostos com cinco ou mais anéis aromáticos existem principalmente adsorvidos no material particulado transportado pelo ar. Aqueles com quatro ou menos anéis ocorrem tanto na fase vapor como adsorvidos a partículas. Os HPA são adsorvidos fortemente a fração orgânica de sedimentos e solos [CHEN et al, 2004].

Song et al (2002) cita que os HPA existem largamente em nosso ambiente. A concentração relativa dos HPA no ecossistema aquático é geralmente alto nos sedimentos, intermediário na biota aquática e baixa na coluna d'água [RAND, 2000].

Dentre suas inúmeras fontes, podem ser citados os processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou gasolina), a queima de carvão, as fotocopiadoras, a exaustão de plantas de incineração de rejeitos, a fumaça de cigarro além de vários processos industriais como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque [NETTO et al, 2000].

A principal fonte de HPA é devido a combustão incompleta de carvão, óleo, petróleo e madeira ou pelos processos envolvendo as indústrias petroquímicas. Os perigos associados com estes compostos são próprios de sua persistência, seu caráter hidrofóbico, sua bioacumulação e suas propriedades carcinogênicas de vários poliaerenos individuais [GFRERER et al, 2002].

Os HPA também aportam no ambiente aquático em consequência de derramamentos de óleo de navio-tanque, refinarias e locais de perfuração de petróleo situados a pouca distância de praias [BAIRD, 2002]. Processos como evaporação, sedimentação, adsorção, oxidação química, foto-oxidação e biodegradação, contribuem para baixar as concentrações de HPA na água do mar [JOHNSEN et al, 1998]. Na água potável, o nível típico de HPA é de alguns nanogramas por litro, e em geral não é uma fonte importante desses

compostos para os seres humanos. Observou-se que os HPA de maior tamanho acumulam-se no tecido adiposo de alguns animais marinhos; eles têm sido relacionados à produção de tumores e lesões hepáticas em alguns peixes [BAIRD, 2002].

A composição e a complexidade das misturas de HPA dependem das fontes emissoras. Em geral essas misturas são bastante complexas, contém uma grande variedade de HPA em diferentes níveis de concentração. Os HPA, por suas ubiqüidades, constituem uma ameaça potencial para a saúde de toda a população. No entanto, alguns grupos populacionais, como por exemplo aqueles constituídos por pessoas que residem ou trabalham em ambientes diretamente influenciados por estas fontes, estão submetidos a um risco maior [NETTO et al, 2000].

Doong et al, (2000) comentam que nas bases das propriedades e massa molecular dos HPA, duas classes de HPA podem ser distinguidas, de dois e três anéis e de quatro a seis anéis. Os HPA de dois e três anéis de baixa massa molecular têm uma significativa toxicidade aguda, enquanto que alguns dos HPA de alta massa molecular mostram alto potencial carcinogênico e mutagênico.

Os HPA são compostos tipicamente não polares e têm excelente retenção num adsorvente de fase reversa como o C18. Entretanto, isto não significa que o enriquecimento do traço de HPA com SPE seja uma tarefa fácil. De fato, os HPA estão entre os compostos que são mais difíceis de ser aplicado a SPE. Isto pode ser devido a vários fatores físicos e químicos. Uma das razões bem conhecidas em que os analitos não podem ser detectados totalmente é devido a adsorção nas paredes da vidraria utilizada na análise [LI e LEE, 2001]. Para evitar isto, um solvente orgânico como a acetonitrila ou 2-propanol ou um surfactante deve ser adicionado a amostra [GIMENO et al, 2002].

Os trabalhos contendo HPA em água do mar são escassos, devido a concentração muito baixa nesta matriz, em comparação com as

concentrações em lixo, esgoto, solos contaminados ou sedimentos marinhos. Por exemplo, a concentração de HPA no mar Báltico é da ordem de 0,1 – 1 ng/L, e em sedimentos 1 – 100 ng/g [FILIPKOWSKA et al, 2005].

Um outro problema é que não há consenso quanto ao número de HPA a ser monitorado. A diretriz orientadora para a União Européia – EUWFD (European Union Water Framework Directive) propõe cinco HPA {benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd pireno]}. No programa de intercalibração para laboratórios da União Européia foram propostos 10 HPA a serem monitorados. Alguns artigos que tratam dos procedimentos analíticos para preparação de amostra em ambiente natural propõem o monitoramento de 16 HPA. Estes também foram selecionados como marcadores do lixo industrial e municipal pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos. Muitos artigos concernentes a análise de HPA no ambiente marinho monitoram 12 HPA, indo do fenantreno ao benzo[ghi]perileno.

As propriedades carcinogênicas dos HPA variam de um composto a outro. Por exemplo, o benzo[a]pireno é considerado um potente carcinogênico, o criseno é considerado menos carcinogênico e o naftaleno não é carcinogênico. São considerados carcinogênicos: benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e o indeno-pireno. São considerados não carcinogênicos: acenafteno, antraceno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno e pireno [MOROLES et al, 2001].

A Tabela I apresenta algumas propriedades físico-químicas como, solubilidade, coeficiente de partição octanol-água, constante da lei de Henry e pressão de vapor dos HPA.

O coeficiente de partição octanol-água é usualmente registrado como logaritmo, $\log K_{OW}$ ou $\log P_{OW}$, é definido como a razão da concentração de equilíbrio de um sistema de duas fases, consistindo de água e n-octanol. Este parâmetro é característico da molécula lipófila e dá uma indicação da

tendência do composto para acumular em membranas biológicas e organismos vivos. É geralmente considerado que a substância que apresenta valores de $\log K_{OW}$ maiores que 3 pode apresentar acumulação [BARCELÓ e HENNION, 1997]. Como percebe-se na Tabela abaixo (Tabela I), todos os HPA apresentam $\log K_{OW}$ maiores que 3.

A constante da lei de Henry, denotado H ou K_H é o coeficiente definido como a razão da concentração química no ar e a concentração na água em equilíbrio. Os valores de K_H são indicadores mais apropriados de sua volatilização que um simples valor de pressão de vapor porque eles representam coeficientes de partição. É geralmente considerado que compostos com valores de $K_H < 9,9 \times 10^{-10} \text{ atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ tem pouca tendência para volatilizar [BARCELÓ e HENNION, 1997]. Portanto, o naftaleno, acenafteno, fenantreno e fluoreno têm maior tendência a estarem na água. Assim como são aqueles que têm maiores solubilidades.

A Tabela I mostra também as abreviaturas dos 16 HPA, que são controlados pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos. O composto 14, o dibenzo[b,c]fluoranteno, também é conhecido pelo nome de indeno[1,2,3-cd]pireno.

TABELA I: Propriedades físico-químicas dos 16 HPA, considerados neste estudo

composto	Abreviatura	MM	FM	Solubilidade em água (mmol/L)	log K _{ow}	Pressão de vapor 25°C (Pa)	K _H (atmm ³ / mol)
1Naftaleno	Naf	128	C ₁₀ H ₈	2,4x10 ⁻¹	3,37	10,9	4,5x10 ⁻³
2Acenaftileno	Acti	152	C ₁₂ H ₈	ne	3,98	ne	ne
3Acenafteno	Acte	154	C ₁₂ H ₁₀	2,9x10 ⁻²	4,07	6,0x10 ⁻¹	2,4x10 ⁻⁴
4Fluoreno	Flu	166	C ₁₃ H ₁₀	1,2x10 ⁻²	4,18	8,8x10 ⁻²	7,4x10 ⁻⁵
5Fenantreno	Fen	178	C ₁₄ H ₁₀	7,2x10 ⁻³	4,45	1,8x10 ⁻²	2,7x10 ⁻⁴
6Antraceno	Ant	178	C ₁₄ H ₁₀	3,7x10 ⁻⁴	4,45	7,5x10 ⁻⁴	1,8x10 ⁻⁶
7Fluoranteno	Flut	202	C ₁₆ H ₁₀	1,3x10 ⁻³	4,90	2,5x10 ⁻¹	2,0x10 ⁻³
8Pireno	Pir	202	C ₁₆ H ₁₀	7,2x10 ⁻⁴	4,88	8,9x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻⁵
9Benzo[a]antraceno	BaA	228	C ₁₈ H ₁₂	ne	5,61	8,6x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻⁶
10Criseno	Cri	228	C ₁₈ H ₁₂	5,7x10 ⁻⁷	5,16	1,3x10 ⁻⁵	ne
11Benzo[b]fluoranteno	BbFlu	252	C ₂₀ H ₁₂	ne	6,04	1,2x10 ⁻⁷	ne
12Benzo[k]fluoranteno	BkFlu	252	C ₂₀ H ₁₂	ne	6,06	5,5x10 ⁻⁸	2,7x10 ⁻⁷
13Benzo[a]pireno	BaP	252	C ₂₀ H ₁₂	8,4x10 ⁻⁷	6,06	1,5x10 ⁻⁵	7,4x10 ⁻⁵
14Dibenzo[b,c]fluoranteno	DbcF	276	C ₂₂ H ₁₂	ne	6,58	ne	ne
15Dibenzo[a,h]antraceno	DahA	278	C ₂₂ H ₁₂	5,5x10 ⁻¹⁰	6,50	0,8x10 ⁻⁶	2,0x10 ⁻⁹
16Benzo[ghi]perileno	BgP	276	C ₂₂ H ₁₂	6,0x10 ⁻⁸	6,84	2,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁷

MM = Massa molecular, FM = Fórmula molecular, ne = não encontrado

A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural dos 16 HPA, começando com o naftaleno com 2 anéis na molécula e finalizando com o benzo[ghi]perileno com 6 anéis. A numeração dos HPA, segue a numeração mostrada na Tabela I.

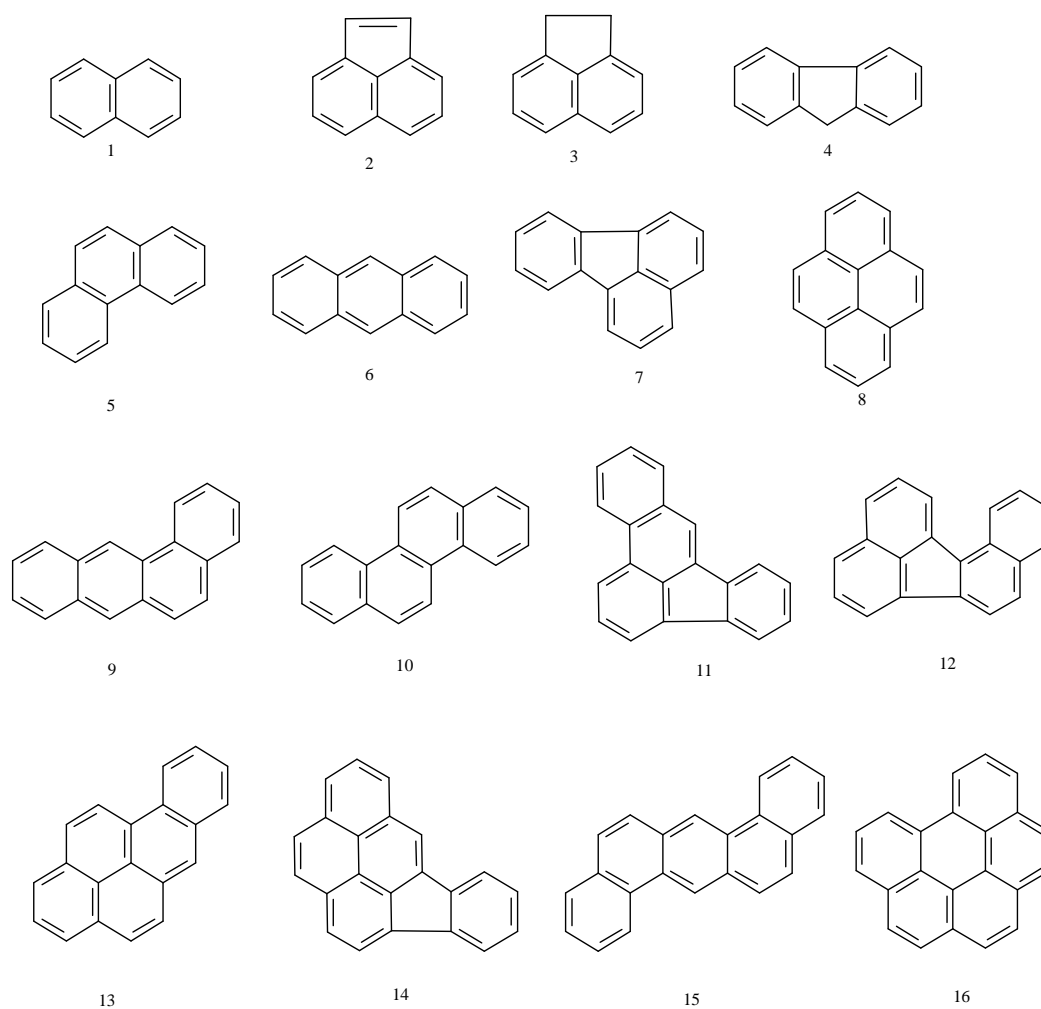


FIGURA 1: Estruturas dos 16 HPA prioritários para o meio ambiente, listados pelo EPA. A numeração dos HPA segue a numeração da Tabela I.

4.4 – EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração líquido-líquido é talvez a mais clássica de todas as técnicas de preparação de amostra. Os fundamentos da técnica de extração líquido-líquido fornecem uma base para todas as outras técnicas de extração descritas na literatura. Na extração líquido-líquido os componentes

dissolvidos são transferidos de uma fase líquida para outra. O principal requisito é que as duas fases líquidas sejam imiscíveis. Considerando o sistema contendo mais que uma fase, a regra das fases, que deriva da segunda lei da termodinâmica, é apresentada na equação 1 na sua forma mais conhecida.

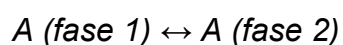
$$F = C - P + 2 \quad (\text{equação 1})$$

onde F é o número de graus de liberdade (o número de fatores variáveis que devem ser fixados para definir completamente o sistema em equilíbrio) que deve ser considerado, C é o número de componentes presentes, e P é o número de fases presentes. No caso da extração líquido – líquido, em que um analito deve ser transferido entre dois líquidos imiscíveis, existem três componentes (o analito mais os dois líquidos) e duas fases, e três graus de liberdade: temperatura, pressão, e concentração [GROB e BARRY, 2004].

A distribuição do soluto entre dois líquidos imiscíveis, que ultimamente governa a habilidade do sistema extrair o soluto de um líquido para o outro, é dado pela lei de distribuição, originalmente apresentado por Berthelot e depois por Nernst (equação 2).

$$K = C_2/C_1 \quad (\text{equação 2})$$

onde K é a razão de concentração do soluto na fase 2 para a concentração do soluto na fase 1. A dada temperatura, K será constante. Se o sistema é então permitido entrar em equilíbrio, a equação química do equilíbrio pode ser descrito como



Onde A refere-se ao analito. A expressão de equilíbrio, definida pela constante de distribuição de equilíbrio é dada pela equação 3.

$$K_e = [A_2]/[A_1] \quad (\text{equação 3})$$

K_e = constante de distribuição de equilíbrio [GROB e BARRY, 2004].

4.5 – EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

A extração em fase sólida para amostras líquidas tornou-se uma técnica de laboratório largamente usada após a sua introdução em 1970 com cartuchos contendo sorventes descartáveis com partículas porosas de tamanho a permitir o processamento da amostra pela sucção suave. Um típico cartucho de extração em fase sólida consiste de uma pequena coluna (geralmente uma seringa aberta) contendo um sorvente com um tamanho de partícula de 50-60 micrometro [POOLE et al, 2000].

O mecanismo de retenção é escolhido (fase normal, fase reversa e troca iônica são mais comuns), os analitos são adsorvidos em condições inferiores de baixa força do solvente e alta retenção e então eluidos em condições inferiores de alta força do solvente e baixa retenção. O mecanismo para SPE é similar a extração líquido-líquido (LLE). Para ambos SPE e LLE a constante de distribuição (K) do analito entre o sorvente sólido (fase orgânica) e a matriz aquosa determina a quantidade de analito extraída. Para compostos fortemente hidrofóbicos onde a razão de partição é $> 10^3$, próximo a 100% do analito será adsorvido em um sorvente. Para compostos semi-polares, os analitos terão grande afinidade a matriz aquosa, que resulta em menor razão de partição favorável e menor recuperação [GROB e BARRY, 2004].

O ponto chave para a concepção da cromatografia e técnicas afins é o estabelecimento da distribuição de moléculas de interesse entre duas fases, uma móvel e outra estacionária. A fase estacionária deve ser sólida, ou estar atrelada a um sólido, de modo a não ser mobilizada pela passagem da fase móvel. Já a fase fluida pode ser um líquido ou um fluido supercrítico. A seleção criteriosa do par fase móvel/fase estacionária é determinante para eficiência do processo de separação, seja ela uma simples extração de um grupo de substâncias ou a separação de analitos presentes num determinado material [AQUINO NETO e NUNES, 2003].

Quando o objetivo principal é a concentração de analitos e grandes volumes de amostras são passados através do leito de fase sólida, é preciso cuidar para que não haja perda de analitos por eluição ou saturação do leito. Esse problema pode ocorrer quando o analito elui, mesmo que de modo ineficiente, pela passagem da própria amostra, sendo o volume dessa muito elevado. Outra situação usual é a introdução de excesso de analito promovendo a saturação da capacidade de sorção da fase sólida, o que acarreta na perda de analitos pela passagem da amostra. Esse caso é chamado de perda por saturação (em inglês, *breakthrough*) [AQUINO NETO e NUNES, 2003].

A adsorção dos analitos de uma matriz aquosa requer várias etapas, incluindo ativação do sorvente ou condicionamento, adição da amostra, lavagem, secagem, e eluição. O condicionamento do sorvente garante máxima interação do sorvente sílica com os analitos presentes na matriz líquida. Tipicamente 5-10 volumes do leito de um solvente forte ou o solvente da eluição são passados através do leito do sorvente por sucção; assim, para o octadecilsilano (C-18) como sorvente, hexano será um solvente apropriado. Em adição na ativação do sorvente, o solvente poderá remover algum contaminante residual que possa estar presente no sorvente. Tipicamente o solvente da ativação é também o solvente da eluição. O solvente da ativação é então removido e substituído por um solvente intermediário. Finalmente, o

leito é lavado com água, antes da adição da amostra [GROB e BARRY, 2004].

Pichon (2000) descreve que para superar as limitações do sistema de detecção associado com a cromatografia gás ou líquida, um pré-tratamento da amostra é requerido com o objetivo de prover um enriquecimento da fração com todos os analitos de interesse e livrar-se de outros componentes da matriz. E que não existem dúvidas que a extração em fase sólida (“Solid Phase Extraction”, SPE) tem se tornado o método de escolha para promover simultaneamente a extração e concentração de muitos componentes de amostra aquosa. Muitas aplicações da SPE para análises de multirresíduo são revisadas com ênfase na escolha do sorvente e volume da amostra. SPE é particularmente bem adaptada a análises de multirresíduo, incluindo compostos de uma larga faixa de polaridade ou caracterizada por várias propriedades físico-químicas. Entretanto SPE não está completamente livre de problemas práticos inerente a natureza dos compostos ou do sistema cromatográfico.

Os problemas associados com a extração de compostos com uma grande faixa de propriedades físico-químicas são numerosos e podem aparecer em diferentes etapas do SPE. Como exemplo, compostos polares são facilmente perdidos durante a percolação devido a sua baixa afinidade pelo sorvente, enfatizando a necessidade de uma seleção cuidadosa do sorvente. Compostos não polares são eficientemente capturados pelo sorvente comum C-18, mas eles têm a tendência de adsorver nas paredes dos frascos e tubos. Problemas também podem resultar de perdas de compostos voláteis durante a etapa de evaporação.

Para compostos hidrofóbicos o C-18 é usualmente preferido ao sorvente PS-DVB (Poliestireno-divinilbenzeno, *Polystyrene divinylbenzene*), desde que, são boas as recuperações para um volume de amostra de 500 mL após a adição de metanol antes da extração. A vantagem de usar o C-18 ao invés do PS-DVB é uma fácil dessorção. Além disso, a adição de metanol

a amostra previne a extração de outros compostos polares interferentes que usualmente produz um pico largo no início do cromatograma [PICHON, 2000].

A extração em fase sólida aplica os princípios de cromatografia líquida para capturar um analito em um sorvente sólido de uma matriz líquida para concentração, cleanup, ou uma prévia mudança de fase para análise. Os analitos solvatados em um solvente fraco como a água, são capturados num sorvente sólido e então eluidos com um pequeno volume de um solvente forte. A Figura 2 ilustra este princípio.

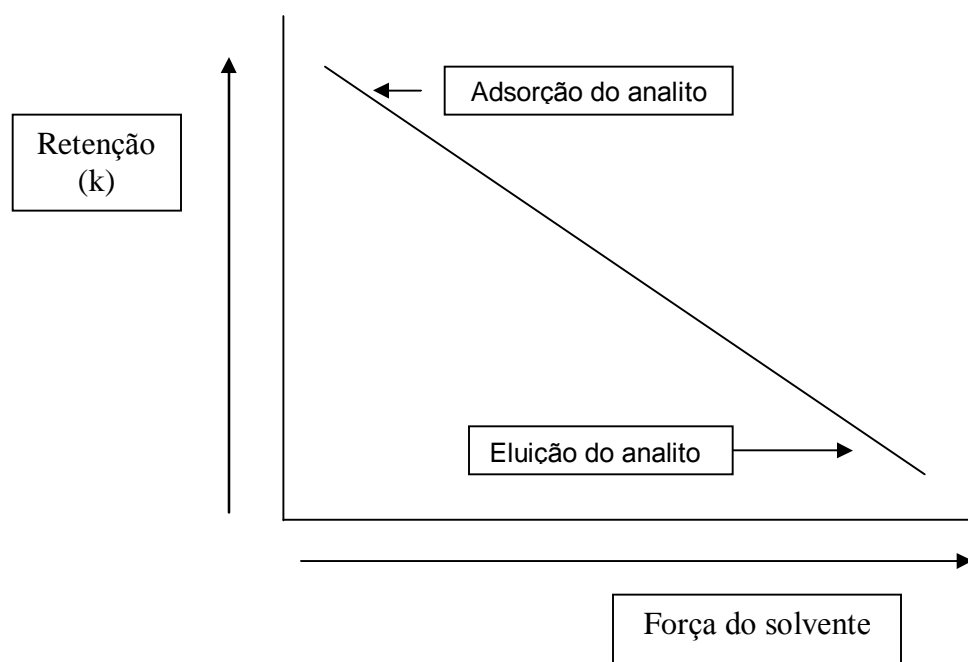
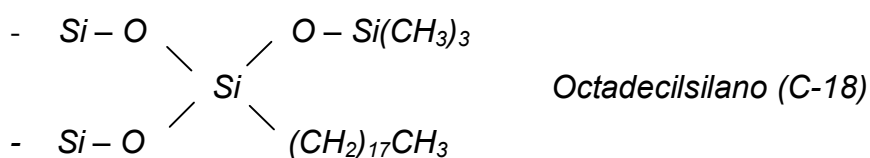


FIGURA 2: Gráfico de retenção versus força de eluição para o sorvente da extração em fase sólida. Adaptado de GROB, 2004.

A extração em fase sólida (SPE) é usualmente empregada com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise por intermédio do uso de um método instrumental [LANÇAS, 2004].

Geralmente, o analito vem acompanhado de compostos que não queremos extrair, por ser sua detecção não necessária ou darem problemas analíticos de separação ou detecção e que são chamados de interferências [CIOLA, 1998].

As características de todos os métodos que utilizam pré-concentração, é que durante o processo de concentração, compostos voláteis e semi-voláteis tendem a co-evaporar com o solvente, levando a perdas do soluto [JAKOBSEN et al, 2003].



4.6 – CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA (“*Flame Ionization Detector*”, *FID*)

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, constituído de duas fases em contato íntimo: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra move-se através dela. Quando a fase móvel é um gás, o método é denominado Cromatografia em Fase Gasosa, sendo que, neste caso, a fase estacionária poderá ser tanto um sólido quanto um líquido disperso sobre um suporte inerte [LANÇAS, 1983]. A amostra é inicialmente vaporizada em uma câmara de vaporização e injetada na coluna [SKOOG, 2002].

A cromatografia sendo um método de separação deve produzir separações eficientes dos conjuntos de moléculas diferentes. Assim sendo, só o tempo de retenção ajustado, é insuficiente para definir se duas distribuições de moléculas estão separadas. É necessário introduzir um segundo efeito – o alargamento do pico ao longo da coluna. A largura do pico guarda uma relação direta com a eficiência de separação ou eficiência da

coluna; tal relação resulta das características intrínsecas do processo cromatográfico. Esse alargamento é resultante do espalhamento das moléculas por difusão no meio fluido, seja ele a fase móvel ou a fase estacionária, quando líquida. Os processos de transferência de massa entre as fases também contribuem para o espalhamento [AQUINO NETO e NUNES, 2003].

A amostra (soluto) é carregada pelo gás de arraste ao longo da coluna. O soluto (idealmente) deve ter sido instantaneamente vaporizado no injetor. À medida que se desloca através da coluna, ele entra em sucessivos equilíbrios de distribuição entre as duas fases (semelhantes a pratos de uma torre de destilação) representados pelo coeficiente de partição entre as duas fases (K_D) [AQUINO NETO e NUNES, 2003]. A velocidade de migração na qual as moléculas atravessam a coluna depende da passagem das substâncias entre a fase móvel (M) e a fase estacionária (S) sendo função do equilíbrio de partição, podendo-se obter o coeficiente de partição ou de distribuição, (K_D), para este equilíbrio, usando a concentração para a fase estacionária (C_S) e para a fase móvel, (C_M) (equação 4).

$$K_D = C_S / C_M \quad (4)$$

Valores para K_D muito pequenos sugerem uma eluição rápida devido à concentração de soluto na fase móvel ser elevada. É, portanto, independente da concentração do próprio soluto na amostra injetada.

A teoria clássica pode ser entendida como uma transposição lógica de etapas de uma partição discreta em colunas de destilação fracionada para as colunas de cromatografia. Para tal propósito, Martin e Synge introduziram o conceito de altura do prato teórico, isto é, a altura equivalente ao prato teórico e o número de pratos teóricos. Se as substâncias se movem ao longo da coluna, isto significa uma passagem gradual de um estágio de separação ou de uma fase móvel equilibrada para a seguinte. O número de pratos teóricos n pode ser obtido da altura equivalente a um prato teórico, h , e do comprimento da coluna, L , como:

$$n = L/h \quad (5)$$

A altura equivalente a um prato teórico (AEPT), pode ser entendida como o comprimento ou a porção da altura da coluna necessária para que haja equilíbrio na distribuição do soluto entre as fases, representando, pois, o tamanho da unidade teórica de separação de uma coluna cromatográfica. Na cromatografia a migração da substância ocorre com o simultâneo espalhamento de suas moléculas por difusão. Esse espalhamento segue uma distribuição de Gauss e pode ser caracterizada pela variância (σ^2) da curva de Gauss. Esta variância, portanto, aumentará com o aumento do tempo de retenção (σ_t^2) ou com o comprimento da coluna (σ_L^2), como descrito pelas fórmulas abaixo:

$$h = \sigma_L^2/L \quad (6)$$

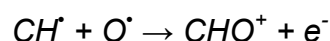
$$h = \sigma_t^2 L/t_R^2 \quad (7)$$

O número de pratos teóricos é, então, determinado experimentalmente, pela medida da largura na linha base (largura da base do pico), w_b , que pode ser determinada pela interseção das tangentes nos pontos de inflexão, com a linha base da curva Gaussiana, ou pela largura do pico a meia altura (w_h). O número de pratos teóricos pode ser representado em função das larguras do pico e do tempo de retenção total das equações 8 e 9 [AQUINO NETO e NUNES, 2003].

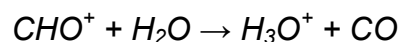
$$n = 16 (t_R/w_b)^2 \quad (8)$$

$$n = 5,54 (t_R/w_h)^2 \quad (9)$$

O detector FID consiste de uma pequena difusão hidrogênio-ar formando a chama no final do queimador. Quando os compostos orgânicos são introduzidos na chama do efluente da coluna, espécies carregadas eletricamente são formadas. Estas são coletadas num eletrodo e produz um aumento na corrente proporcional a quantidade de carbono na chama. O resultado da corrente é amplificado por um eletrômetro. Os processos envolvidos no mecanismo de ionização no FID iniciam na ponta do queimador e em regiões discretas da chama. O material orgânico eluido da coluna sofre reações de degradação nesta região rica em hidrogênio, formando um grupo de espécies de carbono simples. Como os dois fluxos de gases se misturam na zona de reação, com oxigênio disponível, a seguinte reação ocorre:



As espécies de CHO^+ reagem rapidamente com a água produzida na chama para gerar íons hidrônios:



Estes íons de cargas positivas e suas formas “polimerizadas” $(H_2O)_nH^+$ são as cargas positivas primárias de espécies carregadas. A resposta do FID é proporcional ao número de átomos de carbono, ao invés do peso ou moles do composto [GROB e BARRY, 2004].

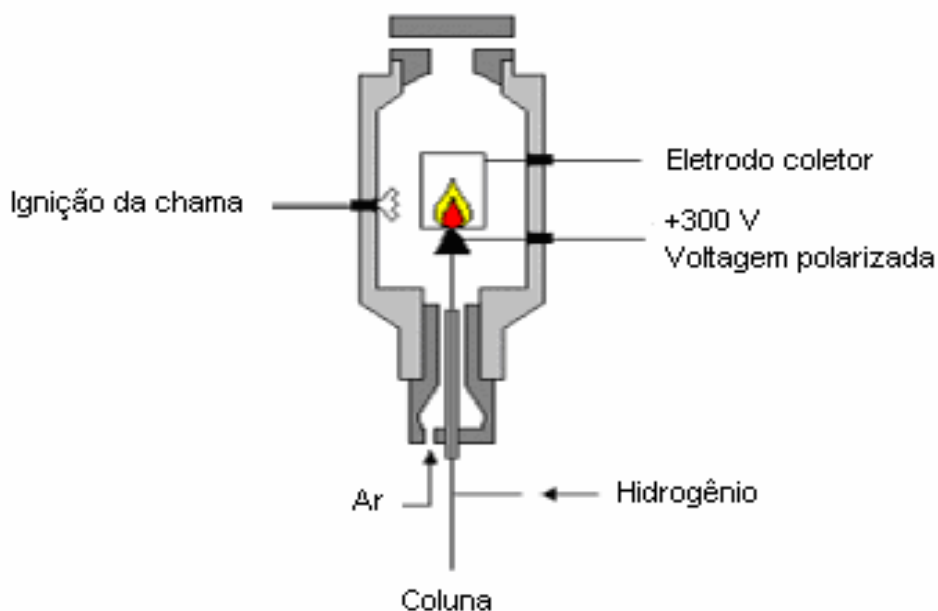


FIGURA 3: Detector de ionização por chama

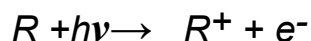
Fonte: www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/chrom/gás/chrm.htm

4.7 – DETECTOR DE FOTOIONIZAÇÃO (“*Photoionization Detector*”, *PID*)

Na determinação de classes de espécies de hidrocarbonetos, o arranjo estrutural desempenha um papel importante na reatividade em reações fotoquímicas. Hidrocarbonetos de baixa massa molecular (ex. metano e etano) não são fotoquimicamente reativos. Alcanos ramificados, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos, entretanto, tendem a ser muito reativo em atmosfera de reações fotoquímicas. O PID é equipado com uma lâmpada, onde a corrente de fluxo da amostra atravessa a câmara de ionização do PID, onde é continuamente irradiada com uma alta energia de luz ultravioleta, quando os compostos entram na câmara, aqueles que têm

um potencial de ionização menor que o da energia de irradiação são ionizados [O.I. ANALYTICAL, 2000].

O processo de fotoionização pode ser representado como:



Onde R = Molécula

$h\nu$ = Energia de ionização

Os íons produzidos no processo podem ser coletados em um eletrodo onde a corrente gerada é proporcional as espécies ionizadas. Moléculas com potencial de ionização abaixo da energia da fonte de ultra violeta podem ser ionizadas. A energia do fóton é também dependente da fonte de gás usado como fonte de emissão ultra violeta. Lâmpadas de baixa energia usando criptônio ou xenônio são mais seletivos desde que eles podem excitar uma quantidade limitada de compostos. Lâmpadas de alta energia, usando argônio ou hidrogênio, podem prover a excitação de um grande número de compostos. A lâmpada de ultra violeta mais popular disponível varia de 8,3 a 11,7 eV [GROB e BARRY, 2004].

5 – REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão da literatura são apresentados os trabalhos com relação às técnicas de extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE), e também as técnicas de análise por, cromatografia gasosa e líquida (GC e HPLC) e principalmente os detectores de ionização de chama (FID) e espectrometria de massas e os dados de recuperação e análises dos 16 HPA nas amostras reais em diversas matrizes como, água do mar, água produzida, água Milli-Q e água do lençol freático.

Barbieri et al (2004) utilizaram amostras de água produzida coletadas no Campo de Terra de Carmópolis, em Sergipe, após passarem por um processo de retirada do alto conteúdo de óleo. Os HPA foram extraídos de amostras de 1 litro por extração líquido-líquido com hexano. Amostras de água produzida de Carmópolis apresentaram os seguintes resultados para HPA : naftaleno(26,68 µg/L), acenaftileno (0,44 µg/L), acenafteno (0,34 µg/L), fluoreno (0,01 µg/L), fenantreno (0,02 µg/L), antraceno (0,03 µg/L) e fluoranteno (0,01 µg/L) os demais HPA não foram detectados. Os limites de detecção variaram de $1,57 \times 10^{-4}$ µg/L para o fenantreno a 0,037 µg/L para o dibenzo[a,h]antraceno, e os limites de quantificação variaram de $5,25 \times 10^{-4}$ µg/L para o fenantreno a 0,122 µg/L para o criseno.

Martinez et al (2004) descreveram em um artigo um protocolo analítico simples e robusto para determinar os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) prioritários em água subterrânea, sedimento e mexilhões. Para amostras de água, oito diferentes sorventes de extração em fase sólida foram comparados. Entre eles, O C-18 proporcionou uma recuperação de 35% para o naftaleno a 113% para o fluoranteno e limite de detecção de 0,3 - 15 ng/L e o RSD variou de 0,5% para o dibenzo[a,h]antraceno a 13% para o fluoranteno. Para evitar a adsorção dos HPA nas paredes do vidro, 10% (v/v) de metanol foi adicionado a 200 mL de água e a solução foi misturada. A

esta solução foi adicionada os analitos de interesse na concentração de 2 µg/L. Em todos casos a água foi filtrada através de um filtro de 0,45 µm. Para etapa pré-concentração um sistema de vácuo foi usado. Os cartuchos de SPE foram condicionados com acetato de etila, metanol e água destilada contendo 2% (v/v) de metanol, com uma taxa de fluxo de 5 mL/min. Os 200 mL da amostra foram percolados através do cartucho a uma taxa de fluxo de 10 mL/min. O cartucho foi lavado com 5 mL de água. O cartucho foi seco a vácuo e a eluição com acetato de etila. O extrato foi evaporado a baixa temperatura com nitrogênio e reconstituído a 250 µL em hexano. Naftaleno com 35% e acenaftileno com 46% foram os compostos de menor recuperação devido ao fato de que eles são os mais voláteis, considerando que alguns mais apolares (benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno) tiveram perdas de 42%.

Ross et al (2004) demonstraram que a composição dos HPA na superfície da água no estuário São Francisco em Oakland, Califórnia, Estado Unidos, foi examinada sobre uma escala espacial e temporal para determinar a distribuição, tendência, e possíveis fontes. Os HPA foram extraídos em resina de XAD-2, seguido por extração líquido-líquido e os extratos orgânicos foram analisados por GC-MS e as concentrações de 25 individuais HPA de interesse foram somadas para se obter a concentração total de HPA em cada amostra de água. Recuperações do *surrogate* (padrão de características similares que tem a função de medir a eficiência, em percentagem de recuperação, da etapa de preparação da amostra. É adicionado à amostra antes do procedimento) entre 50% e 120% foram aceitos. Antes da análise no GC-MS, foi adicionado aos extratos o padrão interno hexametilbenzeno para quantificação dos HPA. O menor ponto de calibração na curva de calibração foi usado para calcular o limite de detecção do instrumento (LOD). O LOD foi então usado para gerar o limite de detecção do método (LDM). A distribuição de uma média total de concentração de HPA em água pelos segmentos do estuário foi no extremo sul da Baía (120

ng/L) > sul da Baía (49 ng/L) > estuário norte (29 ng/L) > Baía central (12 ng/L) > delta (7 ng/L).

Marcé e Borrul (2000) utilizaram extração em fase sólida para dois grupos de compostos poliaromáticos – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e naftalenosulfônatos – com problemas completamente diferentes no processo de extração. Os sorventes usados em cada caso e etapas diferentes de SPE foram estudados. Problemas de adsorção de HPA que requer um solvente orgânico ou um surfactante a ser adicionado a amostra foram explicados. A extração em fase sólida dos HPA é um processo simples porque eles são muito hidrofóbicos e nenhum problema de *breakthrough* são esperados quando um típico sorvente de fase reversa é usado. Entretanto a baixa solubilidade dos HPA, que decresce quando a massa molecular aumenta, apresenta um problema porque pode levar a adsorção durante a amostragem e estocagem. Para aumentar a solubilidade, um solvente orgânico, como metanol, acetonitrila ou 2-propanol, ou um surfactante é usualmente adicionado a amostra. Vários tipos de sorventes em cartuchos ou discos podem ser usados por SPE, entretanto, os cartuchos são mais comumente usados porque somente poucos sorventes são comercialmente disponíveis em discos. Vários sorventes têm sido usados em SPE para HPA e o sorvente que mais tem sido usado é o C-18. Quando comparados três diferentes tipos de sorventes, de sílica ligada C-18, ciano e fenil, o C-18 apresentou os melhores resultados. Uma vez que os analitos são retidos no cartucho ou discos, eles são eluidos por um solvente orgânico como acetonitrila, tetrahidrofurano, metanol, 2-propanol, acetona, n-hexano, diclorometano, acetato de etila e éter etílico ou misturas deles. A recuperação dos HPA de baixa massa molecular é alta com solventes não-voláteis, mas a recuperação para a maioria dos HPA com 4-6 anéis aromáticos é alta quando um solvente não-polar é usado. A melhor recuperação observada foi quando 15% de 2-propanol foram usados para aumentar a solubilidade e o C-18 foi usado como sorvente para os 16 HPA. A

recuperação variou de $70\pm 7\%$ para o naftaleno a $99\pm 3\%$ para o criseno e benzo[b]fluoranteno. O SPE pode ser acoplado a várias técnicas cromatográficas para determinar os HPA. As principais vantagens dos sistemas on-line são que eles são automáticos, o que significa que a amostra é menos manipulada, reduzem o tempo de análise, consomem menos solventes orgânicos e necessitam de menos volume da amostra.

Garcia-Falcón et al (2004) compararam estratégias de extração para analisar HPA de alta massa molecular. Para extração em fase sólida as amostras de água Milli-Q (250 mL) foram fortificadas com HPA, fluoreno, benzo[a]antraceno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno (2 – 30 ng/L), e foram preservadas por 12 h a 4 °C em frascos de vidro âmbar protegidos da luz. A porcentagem de acetonitrila adicionado a água foi otimizado para prevenir a adsorção dos HPA a superfície do vidro. 0%, 5%, 20%, 30% e 40% de acetonitrila adicionados em água Milli-Q foram testados. Após o cartucho ter secado completamente, o próximo passo foi selecionar o solvente para a eluição efetiva dos HPA. Acetonitrila, diclorometano, e hexano foram testados a diferentes volumes. O procedimento de extração é rápido (25 mL/min), entretanto outros procedimentos publicados são 4 – 6 vezes mais lentos porque os volumes das amostras usadas são em média de 1 – 1,5 L. A melhor recuperação foi obtida com 30% de acetonitrila adicionado a água e o solvente da eluição que mostrou a melhor recuperação foi o hexano (95 – 104%), e os demais foram: acetonitrila (40 – 100%) e diclorometano (93 – 98%). Para a microextração em fase sólida, as amostras de água Milli-Q (40 mL), foram fortificadas com HPA, fluoreno, benzo[a]antraceno, benzo[e]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno (15 a 250 ng/L) e foram preservadas por 12 h a 4 °C em frascos de vidro âmbar protegidos da luz. Estas amostras foram empregadas para o cálculo de

recuperação. A recuperação variou de 5 a 8%. O fator de pré-concentração para o procedimento SPE foi 500 (250 mL de água para 0,5 mL em acetonitrila), enquanto o fator de pré-concentração para o SPME foi de 333 (40 mL de água para 0,12 mL de acetonitrila).

Oleszezuk e Baran (2004) explicaram que o *clean-up* dos extratos é um passo muito importante na determinação dos HPA em amostras de lama de esgoto. Uma das técnicas que é largamente aplicada para a purificação de alguns interferentes é a extração em fase sólida (SPE). Na escolha do cartucho de SPE, a coluna C18 (que permitiu uma alta recuperação dos HPA), foi escolhida para promover os estudos de otimização do processo de SPE. Na escolha do eluente, foram escolhidos acetonitrila e tetrahidrofurano (THF), mas devido as características tóxicas do THF, fez-se a opção pela acetonitrila. No efeito da secagem do cartucho, Kiss et al (1996) dirigiu sua atenção para um outro problema da influência da secagem da coluna após a aplicação da amostra. Baker (2004) também advertiu para secar o sorvente depois de ter sido passado pelo cartucho de SPE e lavado. É interessante notar que a secagem completa da coluna, aumentou a recuperação em 8 a 10 %, no caso do benzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno respectivamente. A secagem do cartucho de SPE após eluição (metanol:água) é um importante aspecto quando um solvente apolar é usado para eluição. A água deve ser removida do cartucho antes da eluição porque se o cartucho estiver seco, o solvente orgânico atravessa o cartucho, permitindo completa eluição dos HPA de todos os poros da fase estacionária. Entretanto se a secagem é negligenciada, os poros ficam com água e o solvente da eluição pode somente devagar, penetrar nos poros por causa da miscibilidade e/ou razão de viscosidade. Efeito de lavagem da coluna de SPE, o *clean-up* da coluna com um apropriada mistura (ex. metanol:água) é para lavar os contaminantes interferentes que podem causar um distúrbio no curso da avaliação quantitativa e qualitativa. Foram feitos testes com metanol:água em três razões (v/v), Isto é 50:50, 60:40, e 65:35. Os resultados obtidos mostraram

que a concentração ótima (metanol:água) foi de (50:50, v/v). Um aumento na concentração de metanol juntamente com a força eluotrópica, resultou em perdas no nível de recuperação de alguns HPA. Para o sorvente C-18 o coeficiente de variação variou de 3% para o indeno[1,2,3-cd]pireno a 13% para o naftaleno e a recuperação variou de 64% para o acenafteno a 106% para o benzo[a]antraceno.

Utvik et al (1999) propuseram medir a concentração de HPA originários da água produzida no Mar do Norte e comparar diferentes técnicas de amostragem para uso em programa de monitoramento. Três métodos foram usados para amostragem da água: (1) resinas XAD para análise de hidrocarbonetos dissolvidos no material particulado, (2) extração em fase sólida (SPE) usando disco de poliestireno-divinilbenzeno (PS-DVB) e (3) corpo total de amostragem de água. As amostras foram processadas e analisadas por GC-MS para determinação de concentrações de HPA. As medidas de concentrações foram geralmente baixas, e em muitos casos abaixo do limite de detecção. Atualmente a água produzida tem recebido muita atenção devido ao seu potencial para causar a longo prazo, efeitos adversos ao ambiente marinho. A descarga anual de HPA de água produzida no setor Norueguês do mar do norte foi aproximadamente 25 toneladas em 1996. As descargas de HPA são prontamente diluídas quando recebidos na água, e as concentrações de HPA no oceano alcançam tipicamente níveis próximos aos já existentes a curta distância do ponto de descarga. As amostras de água foram coletadas de uma profundidade de 10 m e colocado em frascos de vidro âmbar (2 litros). A extração em fase sólida da água foi efetuada, usando um recipiente de 90 mm de disco de poliestireno-divinilbenzeno ("polystyrene divinylbenzene", PS-DVB). Os resultados para áreas influenciadas pela descarga de água produzida, variaram de 0,38 ng/L para o acenaftileno a 15,4 ng/L para o naftaleno, o benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno não foram

analisados. Os resultados para áreas não influenciadas pela descarga de água produzida, variaram de 0,25 ng/L para o acenaftileno a 22,8 ng/L para o fenantreno, o benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno não foram analisados, o naftaleno não foi determinado.

Fillo et al (1992) trabalhou com água produzida. Os constituintes predominantes na água produzida foram sais dissolvidos. A concentração total de sólidos dissolvidos variaram de menos de 100 $\mu\text{g/L}$ a acima de 300.000 $\mu\text{g/L}$. A grande maioria destes sais consiste de cloreto de sódio. Os orgânicos semivoláteis detectados que mais prevaleceram nas amostras de água produzida foram os alcanos de cadeia reta de C_{10} a C_{30} . Os níveis de orgânicos semivoláteis geralmente decrescem com o aumento da massa molecular do composto. Outros semivolatéis que foram detectados mais freqüentemente incluem fenóis, ácidos carboxílicos e naftalenos. HPA de alto peso molecular são raramente detectados em níveis menores que o naftaleno.

Filipkowska et al (2005) determinaram HPA em amostras marinhas de vários tipos, como água do mar, sedimento e mexilhão. 500 mL de amostra de água do mar filtradas através do filtro de fibra de vidro (tamanho do poro 0,7 μm) e água não filtrada foram fortificadas com padrão de HPA. Foi usado disco de C-18 antes da extração a amostra foi acidificada para $\text{pH}=2$. O disco foi condicionado com 5 mL de metanol e foi ainda umedecido quando a amostra de água foi adicionada. A recuperação dos HPA em água do mar foi muito menor para LLE com hexano do que para extração SPE. As recuperações dos HPA em particular de água do mar, amostras não filtradas, por LLE com hexano variou de 3% para o antraceno a 16% para o dibenzo[a,h]antraceno, com desvio padrão variando de (0 a 3)%. Para água do mar, amostras não filtradas por SPE, variaram de 10% para o antraceno e benzo[a]pireno a 52% para o fenantreno, com desvio padrão variando de (3 a

29)%. As recuperações foram muito baixas não superior a 52%. Eles explicam que a baixa recuperação pode ter sido causada pela sorção dos HPA no material particulado e/ou pela salinidade e a interação dos ácidos húmicos e fúlvicos com o disco de SPE.

Nemr e Abd-Allah (2003) estudaram os resíduos de sete hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) poluentes na sub-superfície da água do mar. As amostras foram coletadas da costa da Alexandria no Egito e analisadas por cromatografia gasosa – espectrometria de massa no modo SIM (GC-MS). Os poluentes estudados foram, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno e benzo[a]pireno. O nível total de HPA variou de 13 a 120 ng/L. Os padrões de calibração dos HPA foram 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 µg/mL. O limite de detecção variou de 0,1 µg/L para o criseno a 2,6 µg/L para o fenantreno. Foram coletadas 5 L de amostra de água. Os contaminantes orgânicos foram extraídos das amostras de água pela adição de 300 mL de DCM diretamente ao frasco coletor, agitados por 4 horas em moinho. A água foi separada do DCM em um funil de separação, os extratos foram reduzidos por evaporação e fluxo de nitrogênio para 10 mL. Os extratos foram analisados por GC/FID, injetor split/splitless e coluna capilar HP – 1 (30 m; 0,32 mm; 0,17 µm) 100% dimetilpolisiloxano. A determinação de HPA foi realizada usando material de referência padrão em hexano/tolueno (MRP 1491). A recuperação variou de 95% a 112% com coeficiente de variação de 10 – 18% para todos os HPA estudados.

Anyacora et al (2005) determinaram HPA em amostras de água marinha por extração líquido-líquido como fixado pelo método EPA 3510. Antes das análises, 0,5 µg de cada um dos quatro padrões internos, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂, foram adicionados em todas as amostras e o volume reduzido para 1 mL. Cinco soluções padrão cada uma contendo os 16 compostos de interesse, foram preparadas pela diluição da mistura padrão (1647 da NIST) para as concentrações desejadas com diclorometano. A estes foram adicionados 0,5 µg dos quatro

padrões internos citados anteriormente. Os extratos foram analisados por GC-MS, usando coluna capilar DB-5 (30 m; 0,25 mm) e hélio como gás de arraste. Todas as 16 curvas de calibração foram linear com coeficientes de correlação de 0,9994 a 1,000. O desvio padrão relativo ($n = 3$) foi para a maioria abaixo de 10%. O menor limite de detecção (LOD) foi 0,02 $\mu\text{g/mL}$ para os compostos de menor massa molecular e o maior foi 1,70 $\mu\text{g/mL}$ para o indeno[1,2,3 -cd]pireno. Os limites de quantificação variaram de 0,20 $\mu\text{g/mL}$ para o naftaleno a 5,00 $\mu\text{g/mL}$ para o indeno[1,2,3 -cd]pireno. A recuperação variou de 64,78% a 91,94%.

Doong et al (2000) desenvolveram um procedimento de microextração em fase sólida (SPME) para a determinação dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) promulgadas pelo USEPA, em amostras de água do subsolo. Cinco tipos de fibras de SPME foram usadas e comparadas neste estudo. A amostra extraída foi analisada por cromatografia com detector de ionização de chama ou espectrometria de massa. Parâmetros afetando a sorção do analito nas fibras, incluindo tempo de amostragem, espessura da cobertura da fibra, e o efeito da temperatura, tem sido examinado. Entretanto, a viabilidade da SPME na fase vapor com diferentes variações de temperatura foi avaliada. Os 85 μm de poliacrilato (PA) e 100 μm de fibra de polidimetilsiloxano (PDMS) mostraram ter alta afinidade para os HPA selecionados. A fibra de PA foi mais apropriada que a fibra de PDMS para a determinação de HPA de menor quantidade de anéis, enquanto a alta sensibilidade para os HPA de maior quantidade de anéis foi observada quando a fibra de 100 μm de PDMS foi usada. O método mostrou boa linearidade entre 0,1 a 100 ng/mL com coeficientes de regressão variando de 0,94 a 0,99. A reprodutibilidade das medidas entre as fibras foi muito boa. A precisão das fibras de PA e PDMS foi de 3 a 24% e de 3 a 14%, respectivamente. O SPME na fase vapor é uma alternativa válida para a determinação de HPA de dois a cinco anéis. Trabalhando na temperatura de 60°C proveu-se uma significativa mudança na sensibilidade dos HPA de dois

a cinco anéis, tendo baixa pressão de vapor. Os limites de detecção do método variaram de 0,08 a 0,53 ng/mL (PDMS) e de 0,03 a 0,59 ng/mL (PA). As recuperações para amostras de rio obtidas por GC-MS variaram entre 69 a 105%.

Chen et al (2004) determinaram dez hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em 17 amostras de água de superfície e 11 de sedimentos de quatro corpos d'água, e três solos em Hangzhou, na China. Foi observado que o somatório das concentrações de HPA variou de 0,989 a 9,663 µg/L na superfície da água. Os HPA na superfície da água foram extraídos por ultrassom por 30 min com 250 mL de diclorometano adicionados a 250 mL de amostra de água em frasco erlenmeyer com tampa de vidro de 500 mL, e analisados por HPLC com detector de ultravioleta. A recuperação dos HPA variou de 90% a 98% para amostras de água.

Moroles et al (2001) desenvolveram um método analítico para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em água potável, utilizando como técnica analítica cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas. Para extração dos HPA, foi utilizada a técnica de extração em fase sólida com C-18. Os intervalos de trabalho se estabeleceram de maneira individual para os 16 analitos e os valores obtidos para o naftaleno, por exemplo, foram de 5,21 a 26,06 mg/L. Em geral se pôde verificar que os intervalos de trabalho para os 16 analitos oscilaram entre 5 e 25 mg/L. A linearidade é aceitável quando o desvio padrão relativo do conjunto de valores dos fatores de calibração no intervalo de trabalho é menor que 20% segundo os critérios estabelecidos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA). Seguindo esse critério, todos os casos se cumprem a condição de linearidade. O mínimo valor obtido foi de 1,91 para o benzo[k]fluoranteno e o máximo valor obtido foi de 8,54 para o benzo[ghi]perileno. A precisão expressa como porcentagem do coeficiente de variação deve ser menor que 15% (USEPA). De acordo com este critério de aceitação, todos os analitos cumprem esta condição, já que

obtiveram valores de 1,10% CV para o naftaleno e acenafteno, que foram os mais baixos, e o mais alto foi para o indeno[1,2,3-cd]pireno com 11,18% CV. O limite de quantificação deve ser menor que o nível 1 da curva de calibração (USEPA). Em todos os casos (16 HPA) isto se cumpriu. As faixas de trabalho que se utilizam para as curvas de calibração dos 16 analitos se estabelecem em mg/L. No procedimento de tratamento da amostra, onde um litro se concentra a um mililitro, foi possível quantificar amostras com níveis de concentração em geral de 5 a 25 µg/L.

6 - MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 - MATERIAIS

Frasco de vidro com septo de TFE/Silicone, micropipeta (Nichiryo model 800 de 25; 50 e 100 µL), rota evaporador (Fisatom 802D), balança analítica (Sartorius BL 2105), coletor à vácuo para SPE da Varian, compressor aspirador da FANEM (modelo 089 – CRL), estufa Tecnal-TE 393/1 e cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo 17A.

6.2 - REAGENTES E ADSORVENTES

Metanol p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha), acetato de etila p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha), diclorometano p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha), acetona p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha), hexano p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha), tolueno p.a. (Quimex, Brasil), diclorodimetilsilano – 99% (ACROS Organics, New Jersey, USA) sulfato de sódio anidro (Merck, Darmstadt, Alemanha). Todos reagentes foram grau analítico. Cartuchos de C-18 /500 mg/6 mL da Fisher Scientific PrepSep (USA) e da Strata (USA).

6.3 - PADRÕES E SOLUÇÕES

Os padrões certificados dos HPA utilizados foram: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[b,c]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[ghi]perileno. Todos da Ultra Scientific, na concentração de 2000 $\mu\text{g/mL}$.

A solução padrão estoque foi preparada na concentração de 200 $\mu\text{g/mL}$ em diclorometano e foi armazenada em freezer. A partir desta foram preparadas soluções de trabalho em diclorometano nas concentrações de 50 e 30 $\mu\text{g/mL}$. As soluções de trabalho também foram armazenadas em freezer e utilizadas no máximo por quatro semanas, em função da sua degradação e volatilização.

6.4 - LIMPEZA DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados durante o procedimento da análise da água produzida e preparo dos padrões de HPA, foram lavados, seguindo-se o procedimento abaixo:

- A – Enxágüe com água corrente – três vezes;
- B – Lavagem com solução de Extran a 2%;
- C – Enxágüe com água corrente – três vezes;
- D – Enxágüe com água destilada – três vezes;
- E – Enxágüe com acetona comercial;
- F – Secagem;
- G – Guardados em caixa fechada e revestidos com papel alumínio.

6.5 – AMOSTRAGEM

As amostras de água produzida foram coletadas, na parte inferior do tanque primário da estação Bonsucesso no Campo de Terra de Carmópolis, em Sergipe, após passarem por um processo de retirada do alto conteúdo de óleo. A água produzida ao sair do tanque primário, ainda será filtrada e irá passar por um tratamento químico, para que possa ser considerada apta para descarte no meio ambiente (na costa de Sergipe) ou para serem reaproveitadas no processo de extração do petróleo. As amostras de água do mar, onde foram feitos os testes iniciais e os testes de recuperação, foram coletadas em alto mar, em diversos pontos da costa de Sergipe, próximos as plataformas marítimas, As amostras de água do mar, onde foram feitas as análises de amostra real, foram coletadas próximas ao terminal marítimo de petróleo em Aracaju, à uma distância de uns 30 m da praia, e numa profundidade aproximada de 50 cm. As amostras de água produzida e água do mar, foram coletadas em frascos de vidro âmbar com tampas revestidas de papel alumínio, preservadas e mantidas a 4 °C até o momento da extração.

6.6 - PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR SPE

O método de extração validado neste trabalho foi baseado no método 3535 da Agência de Proteção Ambiental dos EUA. As adaptações foram devidamente testadas e os resultados estão discutidos no capítulo de Resultados e Discussão.

A seguir são apresentadas as Figuras 4 e 5, que mostram os procedimentos da extração de HPA para amostra de água produzida usando a técnica de extração por SPE e por extração líquido-líquido, respectivamente.

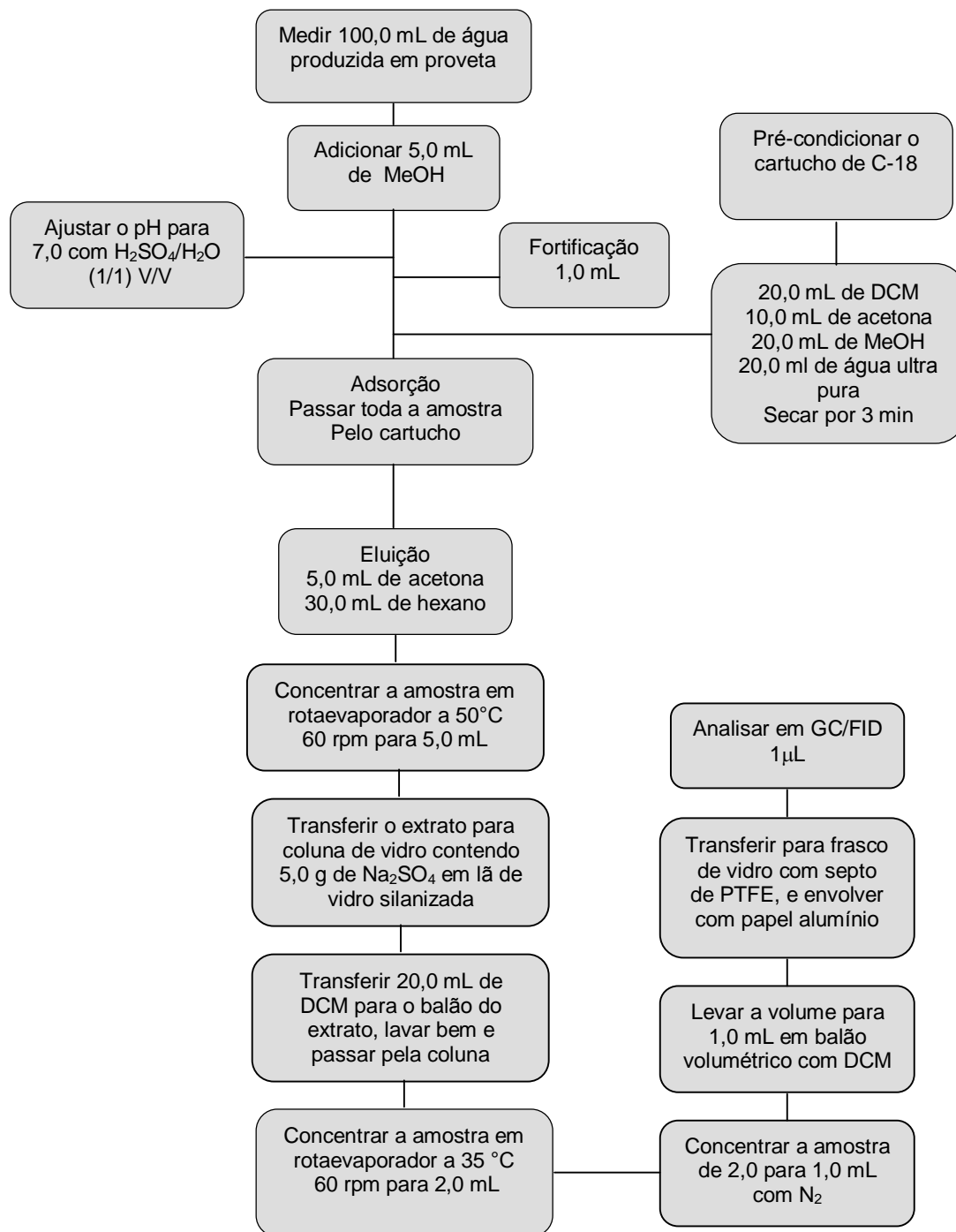


FIGURA 4: Procedimento para a extração de HPA em água produzida por extração em fase sólida

6.7 - PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR LLE

O procedimento da extração líquido-líquido descrito foi desenvolvido com base nos métodos do EPA 3510 e 8270C para análise de HPA

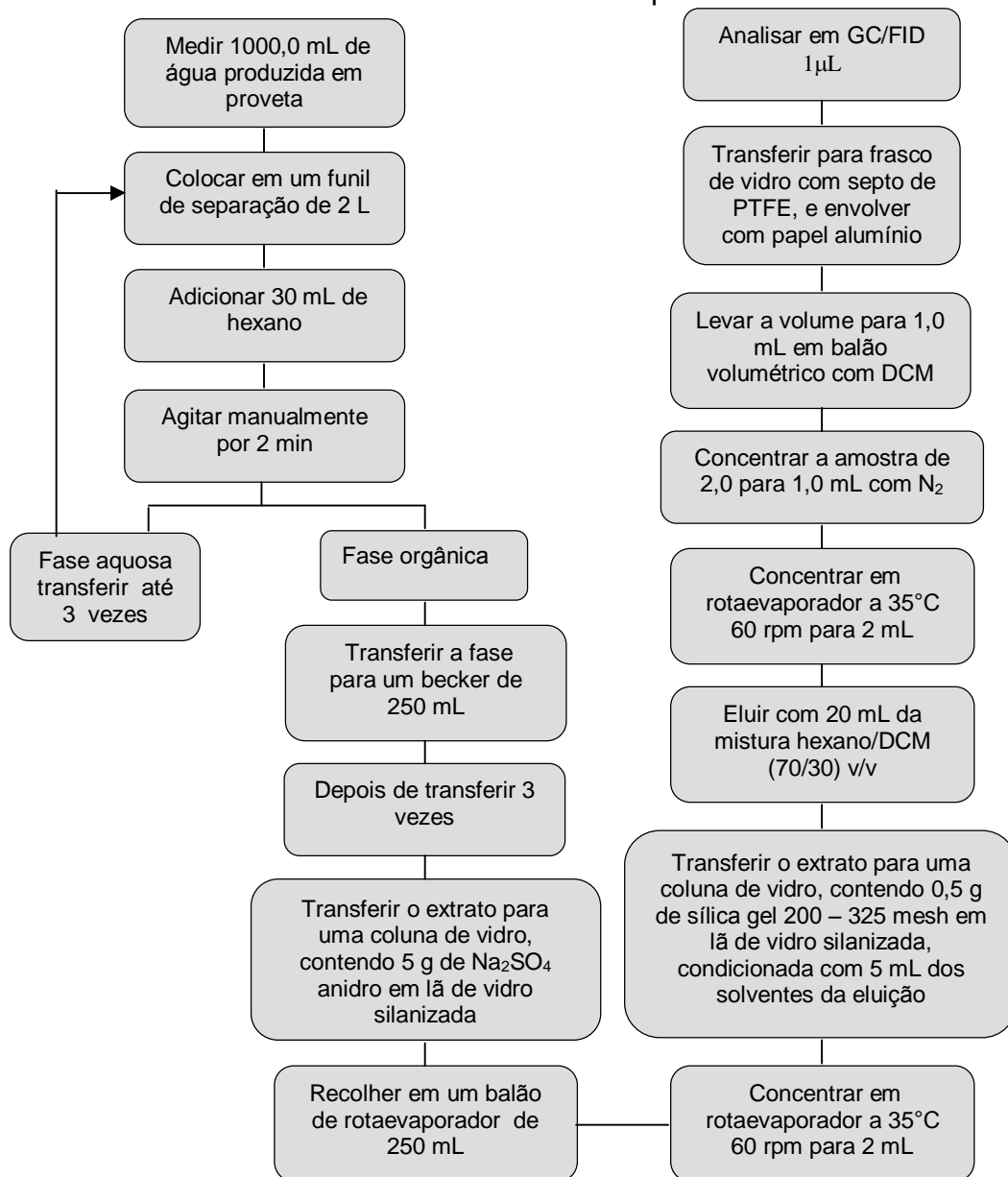


FIGURA 5: Procedimento para a extração de HPA em água produzida por extração líquido-líquido

6.8 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A Tabela II apresenta as condições do cromatógrafo a gás modelo 17A da Shimadzu que foram estabelecidas e otimizadas para que se pudesse ter um cromatograma ao final da análise com boa resolução, empregando uma coluna capilar. O tempo total da corrida ficou em 38,80 min.

TABELA II: Condições cromatográficas do GC/FID para análise dos HPA

Temperatura do injetor(split/splitless)	250 °C
Tempo de amostragem	1,0 min
Volume de injeção	1 µL
Fluxo na coluna	1,32 mL/min
Fluxo total do gás - Hélio	50 mL/min
Pressão do gás de arraste - Hélio	99 KPa
Coluna HP-5, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de filme (5% de fenil e 95% de dimetilpolisiloxano) da Hewlett Packard	
Programação de temperatura no forno: 40 °C por 1 min, taxa de aquecimento de 25 °C/min até 160 °C, outra taxa de aquecimento de 5 °C/min até 270 °C por 11 min.	
Temperatura do detector	300 °C
Fluxo do make up do FID (N ₂)	10 mL/min
Pressão do make up do FID (N ₂)	30 KPa
Fluxo do ar sintético (oxidante)	400 mL/min
Pressão do ar sintético (oxidante)	40 KPa
Fluxo do hidrogênio (reduzidor)	40 mL/min
Pressão do hidrogênio (reduzidor)	55 KPa

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o desenvolvimento da metodologia analítica, foram otimizadas as condições cromatográficas para uma boa separação dos analitos, e a escolha entre os detectores PID e FID para uma boa detecção dos HPA estudados, seguido de experimentos em amostras reais de água produzida de extração líquido-líquido, utilizando como base o método 3510 do EPA, e

análise por GC/FID. Em seguida foram feitos testes de filtração em amostras reais de água produzida, extração por SPE, e análise por GC/FID. Depois foram feitos vários estudos de recuperação dos HPA, com a matriz de água produzida e testes de solubilização dos HPA na mesma matriz. Os testes para escolha do solvente da eluição foram realizados em matriz de água destilada, bem como testes com vidraria silanizada. Os testes de acidez foram com a matriz salina de água do mar, além dos testes de recuperação e precisão dos HPA. Com base nos melhores valores de recuperação que foram obtidos, foi realizada uma discussão sobre a repetitividade do método, limite de detecção, limite de quantificação e linearidade. Finalizando, foram realizadas análises de amostras reais.

7.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A partir de trabalhos realizados no laboratório LCP-UFS para os 16 HPA analisados por GC-MS e de dados bibliográficos obtidos em artigos científicos, como já descritos na revisão bibliográfica, foi feito um primeiro teste das condições cromatográficas para o GC-PID/FID. Testes posteriores foram realizados a fim de se obter uma resolução cromatográfica satisfatória para a separação dos 16 HPA selecionados, até se obter as condições cromatográficas mostradas na Tabela II.

7.2 SENSIBILIDADE DOS DETECTORES FID e PID

O objetivo inicial do trabalho era utilizar os dois detectores em série, o PID sendo o primeiro detector e o FID o segundo, só que os primeiros testes não foram satisfatórios para os detectores PID e FID quando utilizados nessa

configuração, a partir desse momento houve a necessidade de se fazer outros testes com os detectores.

A Tabela III mostra as áreas dos HPA prioritários que foram usados nesse estudo em 4 níveis de concentração (0,4; 1,0; 2,0 e 5,0 $\mu\text{g/mL}$) levados a volumes em diclorometano e utilizando o detector de fotoionização.

Na concentração de 0,4 $\mu\text{g/mL}$, O PID detectou os 7 primeiros compostos até o fluoranteno e na concentração de 1,0 $\mu\text{g/mL}$ até o décimo primeiro composto, o benzo[b]fluoranteno, e nas demais concentrações, todos os HPA foram detectados.

Nesse estudo os detectores PID e FID foram utilizados em série, o PID sendo o primeiro detector, já que o FID é um detector destrutivo. O FID não respondeu para nenhum dos HPA, quando foi utilizado desta forma (Figura 6). Os picos que aparecem no cromatograma da Figura 6 não correspondem aos HPA. O manual de operação dos detectores da empresa fabricante, O.I. Analytical, explica que existe uma linha de transferência entre o PID e o FID, que passa pelo forno do cromatógrafo, com possibilidade de surgir volume morto e pontos frios que prejudicam a análise dos HPA. Isto deve ser o motivo principal, pelo qual o FID não respondeu nesta análise, nenhum HPA foi identificado. Em contrapartida, apesar do PID ter respondido, a resposta não foi boa para todos os pontos, pois não apresentou boa proporcionalidade nas áreas a medida que a concentração aumentou (Tabela III). O coeficiente de determinação (r^2) para os sete primeiros HPA, variou de 0,9114 para o naftaleno a 0,9422 para o fluoranteno. A detecção do PID foi melhor para compostos de menor massa molecular, mostrando que estes são mais facilmente ionizados.

TABELA III: Área dos HPA, utilizando GC/PID, na faixa de 0,4 – 5,0 µg/mL

HPA	t _R .(min)	Análise com PID (Área)*			
		0,4µg/mL	1,0µg/mL	2,0µg/mL	5,0µg/mL
1.Naf	5,5	1526	7262	64005	106181
2.Acti	7,6	1170	5580	42972	71614
3.Acte	7,9	1453	7034	55467	96192
4.Flu	9,0	1157	5874	46142	82283
5.Fen	11,6	1481	6910	53776	98177
6.Ant	11,8	1160	5365	41426	71278
7.Flut	16,0	1437	5338	37556	68497
8.Pir	16,8	nd	4791	37586	67521
9.BaA	22,3	nd	2266	23249	48819
10.Cri	22,4	nd	4141	44628	89090
11.BbFlu	27,1	nd	2320	8892	22220
12.BkFlu	27,2	nd	nd	36283	83255
13.BaP	28,3	nd	nd	14879	37038
14.DbcF	34,4	nd	nd	2840	10288
15.DahA	34,7	nd	nd	4388	25524
16.BgP	36,0	nd	nd	5479	18320

* análise em duplicata, nd= não detectado

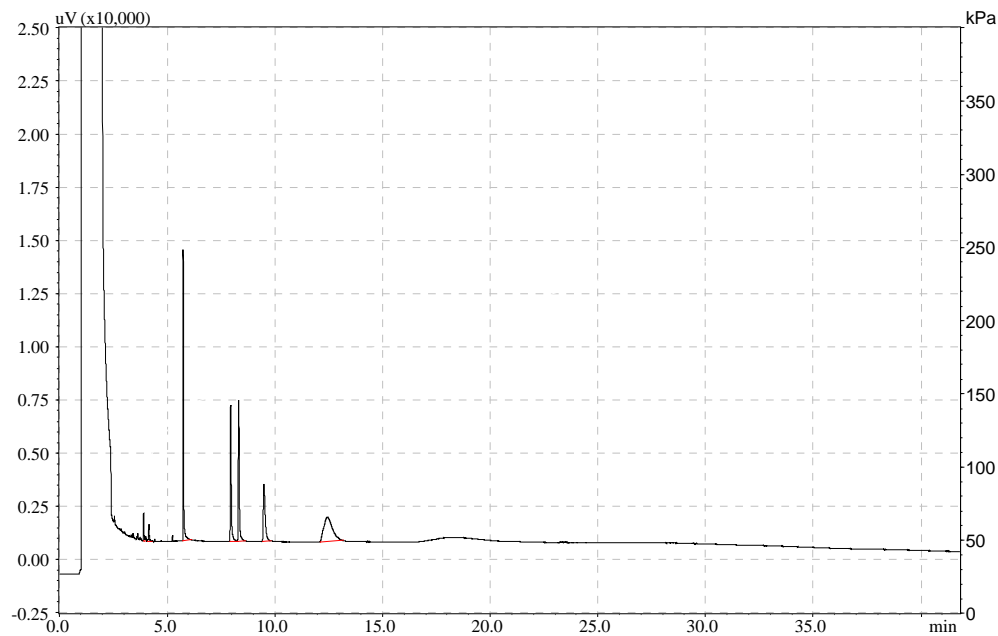


FIGURA 6: Cromatograma GC/FID com a coluna acoplada ao PID. Padrão de HPA 5,0 µg/mL em diclorometano. Condições do instrumento na Tabela II.

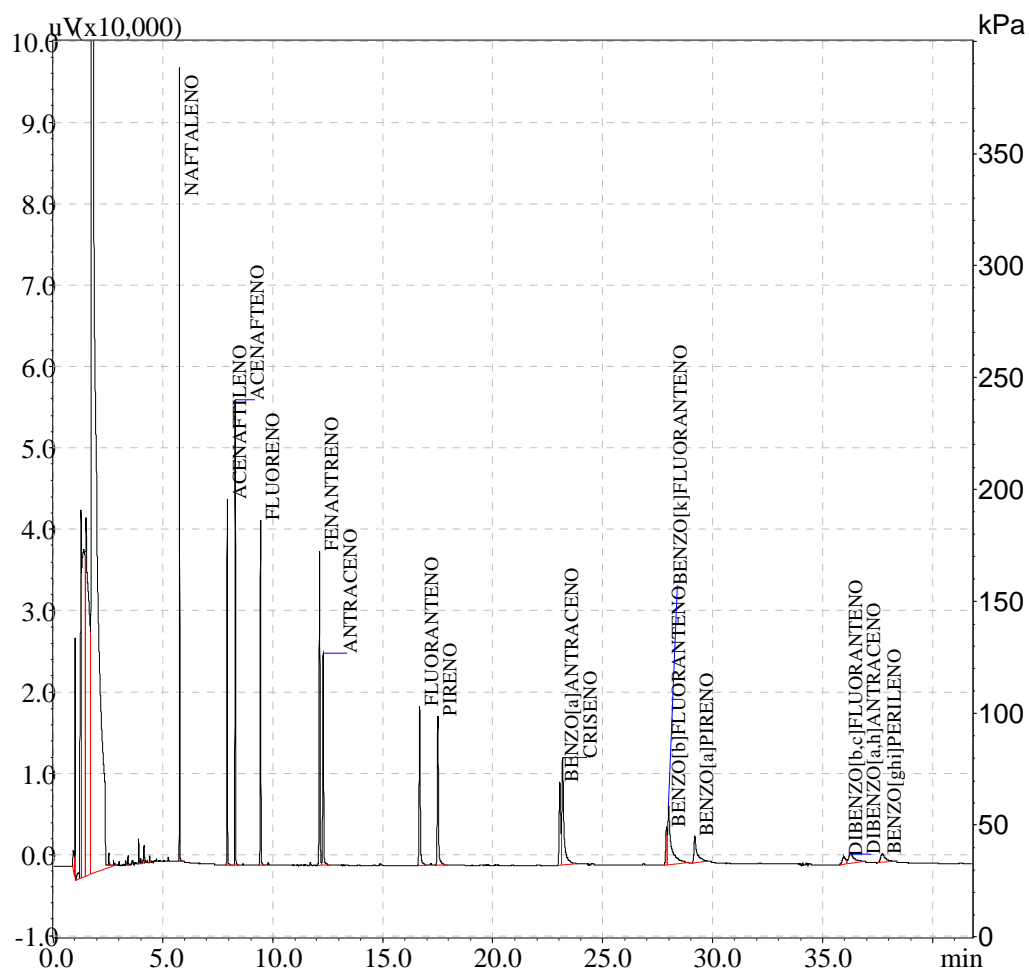


FIGURA 7: Cromatograma GC/PID com a coluna acoplada ao PID. Padrão de HPA 5,0 $\mu\text{g/mL}$ em diclorometano. Condições do instrumento na Tabela II.

A Tabela IV mostra os valores das áreas dos HPA com detecção por FID com a coluna conectada diretamente no FID, sem passar pelo PID, em 4 níveis de concentração (1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 $\mu\text{g/mL}$) levados a volumes em diclorometano. O FID respondeu para todos os HPA estudados nas concentrações especificadas, mostrando uma boa proporcionalidade das áreas em relação às concentrações. Todos os coeficientes de determinação da curva apresentaram valores acima de 0,9987.

Pela análise dos resultados de ambos os detectores, foi escolhido somente o FID para as análises dos HPA. O FID apresentou uma melhor linearidade para faixa de trabalho, mesmo apresentando uma menor sensibilidade para alguns compostos quando comparado ao PID, e por apresentar também os valores das áreas dos HPA diretamente proporcionais as concentrações, com os valores aceitáveis dos coeficientes de determinação.

TABELA IV: Área dos HPA, utilizando o GC/FID, na faixa de 1,0 a 10,0 µg/mL

HPA	t _R (min)	Análise com FID (Área)				r ²
		1,0 µg/mL	2,0 µg/mL	5,0 µg/mL	10,0 µg/mL	
1.Naf	5,5	2172	3915	11220	20913	0,9987
2.Acti	7,6	2279	3956	11270	21385	0,9991
3.Acte	7,9	2339	4056	11434	21770	0,9992
4.Flu	9,0	2170	3845	10930	21261	0,9995
5.Fen	11,6	2158	3718	10419	21047	0,9996
6.Ant	11,8	2091	3602	10180	20546	0,9996
7.Flut	16,0	2082	3589	9986	21074	0,9993
8.Pir	16,8	2077	3577	9960	21008	0,9993
9.BaA	22,3	1823	3301	9512	20217	0,9994
10.Cri	22,4	1653	3000	8548	18346	0,9993
11.BbFlu	27,1	1745	3174	9245	19673	0,9994
12.BkFlu	27,2	1715	3105	9184	19398	0,9994
13.BaP	28,3	1557	2904	8641	18237	0,9995
14.DbcF	34,4	1296	2538	7884	16360	0,9996
15.DahA	37,7	1039	1853	5960	12394	0,9993
16.BgP	36,0	1295	2675	8044	16704	0,9998

A Figura 8 mostra o cromatograma do padrão dos 16 HPA por GC/FID na concentração de 5,0 µg/mL em diclorometano. Pelo cromatograma foram identificados os 16 HPA presentes no padrão.

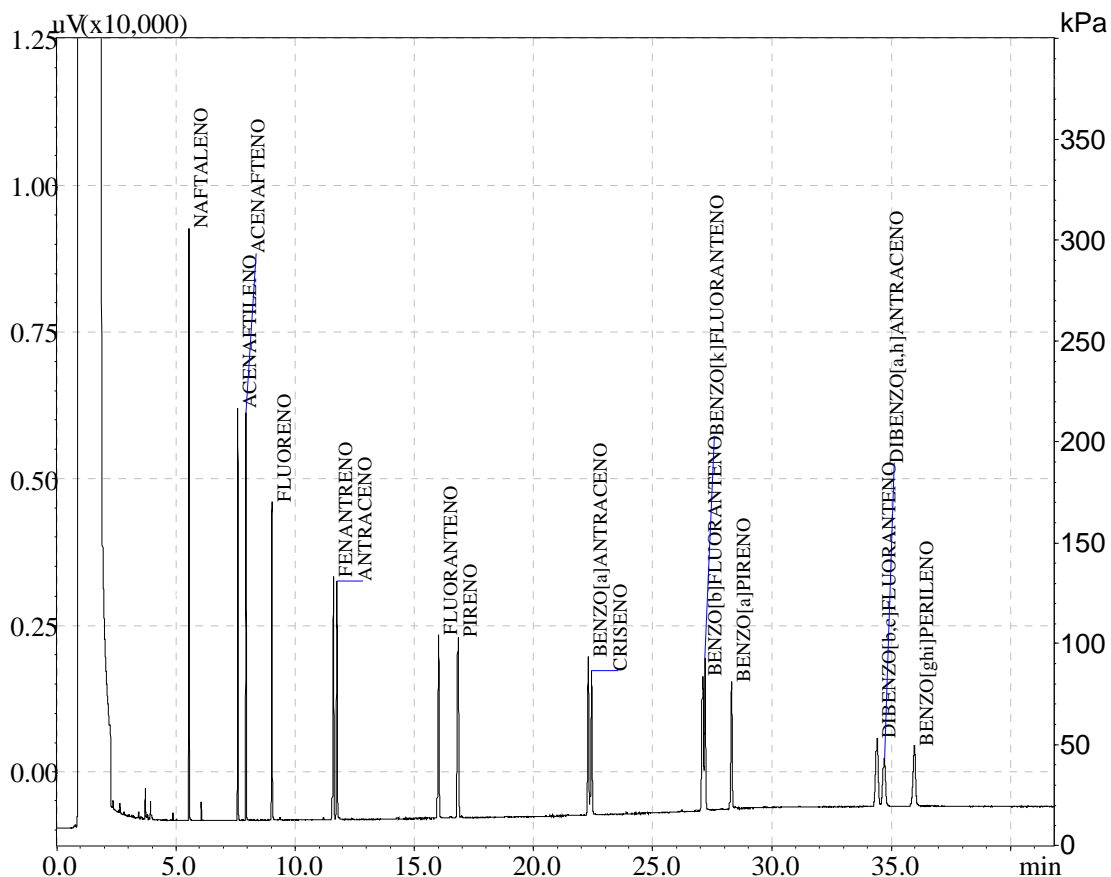


FIGURA 8: Cromatograma (GC/FID) do padrão de HPA (5,0 $\mu\text{g/mL}$ em diclorometano, condições do instrumento na Tabela II).

Pelo método clássico LLE, vários HPA foram determinados em amostras de água produzida após passarem pelo tratamento químico e pelo filtro de nozes. Percebe-se pela Tabela V que o HPA que apresentou a maior concentração na amostra real foi o naftaleno, com 10,30 $\mu\text{g/L}$ e o que apresentou a menor concentração foi o pireno, com 0,95 $\mu\text{g/L}$. O dibenzo[*b,c*]fluoranteno e o benzo[*ghi*]perileno não foram detectados. O somatório de HPA foi em média 47,57 $\mu\text{g/L}$, o desvio padrão (*s*) variou de 0,09 para o pireno a 3,92 para o fluoranteno, o coeficiente de variação (CV)

variou de 0,03% para o dibenzo[b,c]fluoranteno a 1,13% para o fluoranteno. Não foram realizados testes de recuperação. Pelos valores de *s* e CV percebe-se que as amostras são bem homogêneas, apresentando baixos valores de dispersão.

TABELA V: Concentração dos HPA nas amostras de água produzida, extraídas por extração líquido-líquido, utilizando GC/FID.

HPA	t _R (min)	concentração(µg/L)			s	CV (%)
		Amostra-1	Amostra-2	Média		
1.Naf	5,5	10,69	9,91	10,30	0,55	0,05
2.Acti	7,6	5,05	1,65	3,35	2,41	0,72
3.Acte	7,9	2,36	1,62	1,99	0,52	0,26
4.Flu	8,9	2,22	1,11	1,67	0,78	0,47
5.Fen	11,6	2,23	2,38	2,31	0,10	0,04
6.Ant	11,7	1,69	0,85	1,27	0,60	0,47
7.Flut	16,0	0,70	6,24	3,47	3,92	1,13
8.Pir	16,7	1,01	0,88	0,95	0,09	0,10
9.BaA	22,3	0,91	n.d.	-	-	-
10.Cri	22,4	5,93	5,12	5,53	0,58	0,10
11.BbFlu	27,1	1,91	3,88	2,90	1,39	0,48
12.BkFlu	27,2	4,61	4,16	4,39	0,32	0,07
13.BaP	28,1	4,15	3,81	3,98	0,24	0,06
14.DbcF	34,4	2,55	2,45	2,50	0,07	0,03
15.DahA	34,7	3,08	2,84	2,96	0,17	0,06
16.BgP	35,6	n.d.	n.d.	-	-	-
Σ		49,09	46,9	47,57		

nd = não detectado, s=desvio padrão CV = Coeficiente de variação

7.3 TESTE DE FILTRAÇÃO DA AMOSTRA (ÁGUA PRODUZIDA)

Para o teste de filtração, foram utilizadas amostras de água produzida, em que três amostras foram filtradas em acetato de celulose 0,45 µm sob vácuo (Tabela VI) e mais três amostras sem filtração (Tabela VII). Fica claro que a etapa de filtração da amostra evidencia que muitos HPA ficam retidos no material particulado, e como consequência apresenta baixos valores de concentração e sete dos 16 HPA não foram detectados, a saber, fluoreno, fenantreno, criseno, benzo[k]fluoranteno, dibenzo[b,c]fluoranteno,

dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno. O acenafteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno tiveram em média suas concentrações para amostras filtradas pouco maiores do que para amostras não filtradas. Dos HPA com 2 e 3 anéis, os 7 primeiros HPA, apenas 2 não foram detectados após filtração da amostra, e dos HPA de 4 a 6 anéis, os 9 restantes, 5 não foram detectados, mostrando assim a preferência na adsorção por compostos de maior massa molecular.

TABELA VI: Concentração dos HPA nos extratos de água produzida, extraídas por SPE com filtração da amostra.

HPA	t.R. (min)	Concentração($\mu\text{g/mL}$)			Concentração(%)		
		Am-1	Am-2	Am-3	Média	s	CV
1.Naf	5,5	2,27	1,97	2,14	2,13	0,15	0,07
2.Acti	7,6	0,51	0,46	0,61	0,53	0,08	0,15
3.Acte	8,1	1,69	1,79	2,43	1,97	0,40	0,20
4.Flu		nd	nd	nd	-	-	-
5.Fen		nd	nd	nd	-	-	-
6.Ant	11,7	1,31	1,51	1,91	1,58	0,31	0,19
7.Flut	16,1	0,80	0,92	1,20	0,98	0,21	0,21
8.Pir	16,8	1,17	0,84	0,70	0,90	0,24	0,27
9.BaA	21,7	1,01	1,21	3,77	2,00	1,54	0,77
10.Cri		nd	nd	nd	-	-	-
11.BbFlu	25,8	1,14	1,13	1,28	1,18	0,08	0,07
12.BkFlu		nd	nd	nd	-	-	-
13.BaP	28,3	1,00	nd	2,83	1,92	1,30	0,68
14.DbcF		nd	nd	nd	-	-	-
15.DahA		nd	nd	nd	-	-	-
16.BgP		nd	nd	nd	-	-	-
Σ		10,9	9,83	16,87	13,19		

nd = não determinado s=desvio padrão CV = Coeficiente de variação

TABELA VII: Concentração dos HPA nos extratos de água produzida, extraídas por SPE sem filtração da amostra.

HPA	t _R (min)	Concentração (µg/mL)					(%)	
		Am-1	Am-2	Am-3	Méd	s	CV	
1.Naf	5,5	3,38	3,10	5,27	3,92	1,18	30,22	
2.Acti	7,6	4,71	3,39	4,43	4,18	0,70	16,66	
3.Acte	7,9	1,77	1,20	1,95	1,64	0,39	23,68	
4.Flu	9,0	2,79	1,91	3,38	2,70	0,74	27,43	
5.Fen	11,6	2,91	1,71	2,68	2,43	0,64	26,27	
6.Ant	11,8	2,09	1,24	1,88	1,74	0,44	25,37	
7.Flut	16,0	8,05	6,58	6,31	6,98	0,94	13,44	
8.Pir	16,8	0,87	0,77	0,74	0,79	0,07	8,89	
9.BaA	22,3	0,85	0,87	nd	0,86	0,01	1,60	
10.Cri	22,5	6,57	5,67	4,99	5,74	0,79	13,78	
11.BbFlu	27,1	1,05	1,23	1,04	1,11	0,11	10,00	
12.BkFlu	27,2	4,63	4,28	3,60	4,17	0,52	12,58	
13.BaP	28,3	4,46	4,01	3,64	4,03	0,41	10,17	
14.DbcF	34,4	nd	nd	nd	-	-	-	
15.DahA	35,3	3,52	3,24	2,91	3,22	0,31	9,51	
16.BgP	36,0	nd	nd	nd	-	-	-	
Σ		47,64	39,21	42,83	43,51			

nd = não detectado s-desvio padrão CV = Coeficiente de variação

A Figura 9 apresenta o cromatograma da amostra de água produzida, extraída por SPE sem filtração da amostra. O cromatograma mostrou boa resolução, onde 14 dos 16 HPA foram identificados e quantificados, com exceção do dibenzo[b,c]fluoranteno e do benzo[ghi]perileno, e verifica-se também a presença de uma maior quantidade de compostos polares no início do cromatograma.

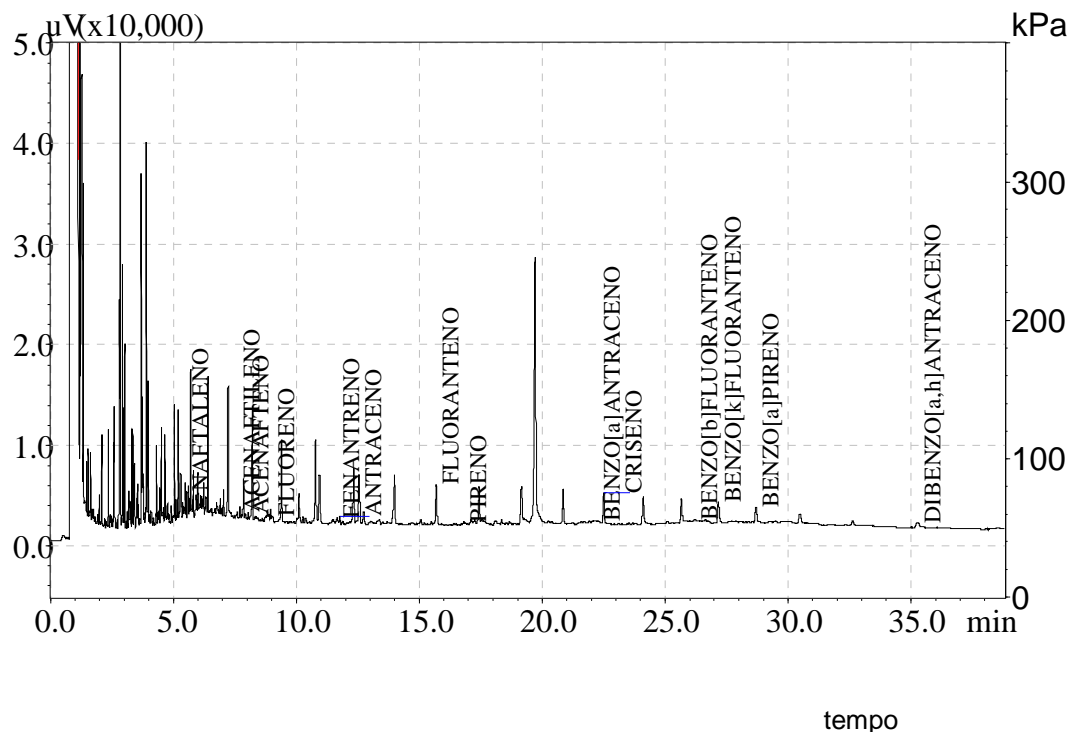


FIGURA 9: Cromatograma da amostra 1 da Tabela VII (GC/FID) do extrato de água produzida, levado a volume com diclorometano, condições instrumentais na Tabela II.

7.4 - ESTUDOS DE RECUPERAÇÃO DE HPA COM A MATRIZ DE ÁGUA PRODUZIDA

Nesses testes foram adicionados 1 mL dos padrões de 10,0 e 20,0 $\mu\text{g/mL}$ dos 16 HPA, concentrações menores dos padrões não foram utilizadas nesses testes com água produzida, porque os padrões adicionados poderiam ser confundidos com os HPA de origem na amostra e não seria possível calcular a recuperação.

Na Tabela VIII, os extratos de água produzida foram analisados à partir de 200,0 mL de amostra sem filtração. Foram utilizadas amostras em

duplicatas sem adição do analito e mais duas com fortificação de 1,0 mL do padrão de 20,0 µg/mL dos 16 HPA, o tempo de adsorção no cartucho de SPE (passagem de toda a amostra pelo cartucho) foi cerca de 50 min, e a eluição foi feita com diclorometano.

Pela análise das amostras sem adição do analito nota-se que a maioria dos HPA foram detectados, com exceção do dibenzo[a,h]antraceno. Analisando a recuperação dos HPA, nota-se uma grande variação na recuperação, e os que apresentaram uma melhor recuperação foram acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno e dibenzo[a,h]antraceno, que tiveram baixas concentrações nas análises dos brancos, menor que 5,0 µg/mL, ou não foi detectado, como é o caso do dibenzo[a,h]antraceno, sinalizando assim que, pelo fato da matriz conter os HPA de interesse nesse estudo, há uma dificuldade em se obter recuperações satisfatórias, sobretudo para aqueles compostos de maior concentração.

TABELA VIII: Recuperação dos HPA nas amostras de água produzida, extraídos por SPE em 200 mL da amostra.(Adição padrão de 20 µg/mL de cada HPA)

HPA	t _R (min)	Sem adição * (µg/mL)	Recup * (µg/mL)	Rec. (%)	s	CV (%)
1.Naf	5,5	7,81	nr	nr	nd	-
2.Acti	7,6	4,14	16,95	84,75	2,74	16,17
3.Acte	7,9	8,68	nr	nr	nd	-
4.Flu	9,0	4,01	16,17	80,86	3,99	24,68
5.Fen	11,5	1,39	16,42	82,08	4,36	26,57
6.Ant	11,7	2,82	12,77	63,84	4,10	32,08
7.Flut	16,0	11,42	3,72	18,58	3,84	103,44
8.Pir	16,8	2,73	13,47	67,35	3,32	24,66
9.BaA	22,3	5,91	1,29	6,43	1,41	109,75
10.Cri	22,4	10,80	9,68	48,42	5,17	53,38
11.BbFlu	27,1	7,49	1,14	5,72	0,96	83,55
12.BkFlu	27,2	11,96	5,20	25,98	2,55	49,14
13.BaP	28,3	7,38	10,41	52,05	2,18	20,91
14.DbcF	34,3	13,26	nr	nr	-	-
15.DahA	34,6	nd	19,89	99,45	2,72	13,65
16.BgP	35,9	13,14	7,76	38,79	3,12	40,27

*n = 2 s= desvio padrão CV = coeficiente de variação
nr = não recuperado nd = não detectado

Na Tabela IX, os extratos de água produzida foram analisados à partir de 100,0 mL de amostra sem filtração, foram utilizadas amostras em duplicatas sem adição do analito e mais duas amostras com fortificação de 1,0 mL do padrão de 20,0 µg/mL dos 16 HPA. Foi acrescentada a etapa de lavagem utilizando metanol/água 50:50 v/v, 5,0 mL, após a adsorção e antes da eluição.

Como o dibenzo[a,h]antraceno não estava presente na amostra, os melhores resultados de recuperação foram obtidos com esse analito. As vantagens deste teste em relação ao anterior (Tabela VIII) foram o tempo reduzido de adsorção, cerca de 15 min, devido o volume da amostra estar

mais reduzido, e concentrar uma menor quantidade de material particulado, evitando assim o entupimento do cartucho. O cromatograma apresentou boa resolução (Figura 10). Esta diminuição no volume da amostra em 50% não acarretou perda de pré-concentração, já que a água produzida possui valores elevados de concentração para HPA. Comparando ainda com a tabela VIII, houve uma diminuição na recuperação para a maioria dos HPA, isso pode ser devido ao menor tempo de contato da amostra com o sorvente, já que no estudo da tabela VIII, o tempo de adsorção foi de cerca de 50 min e no estudo da tabela IX, o tempo de adsorção foi cerca de 15 min.

TABELA IX: Concentração e recuperação dos HPA nos extratos de água produzida, extraídos por SPE, em 100mL da amostra, com etapa de lavagem. (adição padrão de 20 µg/mL de cada HPA)

HPA	Sem adição* (µg/mL)	Recup.* (µg/mL)	Recup.* (%)	s	CV (%)
1.Naf	3,24	4,41	22,04	0,82	18,65
2.Acti	7,72	2,97	14,86	1,33	44,75
3.Acte	7,31	nr	nr	-	-
4.Flu	3,96	7,12	35,58	1,31	18,43
5.Fen	5,72	5,23	26,13	0,96	18,34
6.Ant	0,81	9,84	49,21	0,72	7,31
7.Flut	5,61	6,20	31,02	0,13	2,14
8.Pir	2,79	9,29	46,43	0,24	2,54
9.BaA	7,58	13,20	66,00	2,67	20,24
10.Cri	8,61	8,99	44,96	1,86	20,72
11.BbFlu	7,62	2,49	12,46	0,33	13,37
12.BkFlu	7,95	6,65	33,24	1,08	16,31
13.BaP	8,29	8,37	41,83	1,25	14,94
14.DbcF	9,26	10,07	50,36	1,42	14,15
15.DahA	nd	18,15	90,73	0,86	4,72
16.BgP	9,86	8,64	43,18	1,41	16,32

*n = 2 s = desvio padrão CV = coeficiente de variação

nr – não recuperado nd – não detectado

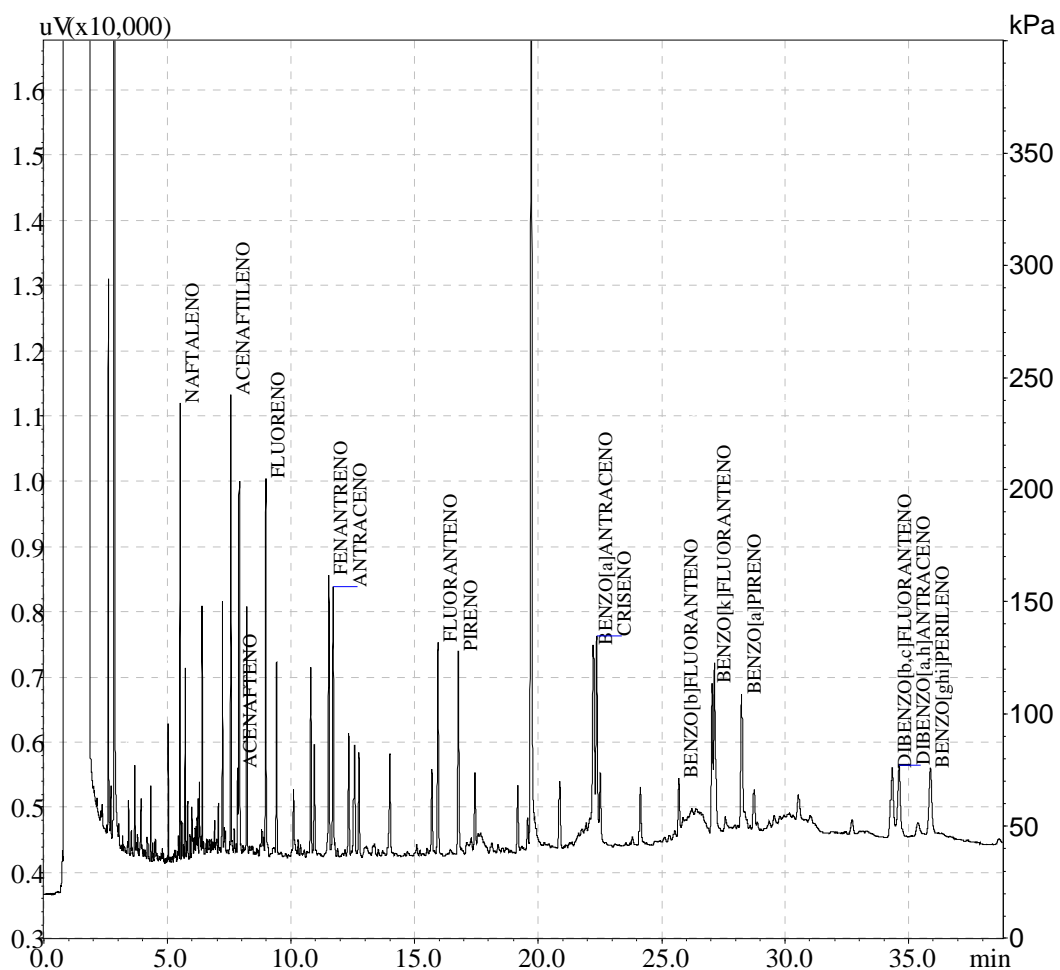


FIGURA 10: Cromatograma (GC/FID) de água produzida com adição do padrão de 1,0 mL HPA 20,0 $\mu\text{g/mL}$ em diclorometano, com etapa de lavagem utilizando MeOH/H₂O 50:50 V/V. Condições do instrumento na Tabela II

Na Tabela X, os extratos de água produzida foram analisados à partir de 100,0 mL de amostra sem filtração e sem a etapa de lavagem, amostras sem adição do analito foram utilizadas em duplicatas e mais duas amostras foram fortificadas com 1,0 mL do padrão de 20,0 $\mu\text{g/mL}$ dos 16 HPA em diclorometano.

Mais uma vez o dibenzo[a,h]antraceno não foi detectado na amostra sem adição do analito e teve a melhor recuperação, 95,32%, demonstrando que o teste de recuperação em uma matriz com alto teor dos analitos que estão sendo estudados não é satisfatório. O benzo[a]antraceno também mostrou uma boa recuperação 79,79%. Pode-se concluir também que em comparação com a Tabela IX, não houve perdas dos HPA por arraste mecânico no momento da lavagem com metanol:água, já que os resultados de recuperação apresentados nesta Tabela (Tabela X), tiveram seus valores um pouco maiores. Este teste, sem a etapa de lavagem, apresenta duas vantagens em relação a anterior, que são: uma etapa a menos no procedimento, que reduz o tempo de trabalho e incorre em menos erros sistemáticos e menor volume de solventes gastos. A Figura 11 apresenta o Cromatograma (GC/FID) de água produzida com adição do padrão de 1,0 mL HPA 20,0 µg/mL em DCM, sem lavagem.

TABELA X: Recuperação e concentração dos HPA nos extratos de água produzida, extraídos por SPE, em 100,0 mL da amostra.

HPA	Sem adição do analito* (µg/mL)	Recup* (µg/mL)	Recup (%)	s	CV (%)
1.Naf	2,87	6,85	34,23	1,76	25,74
2.Acti	2,20	9,71	48,57	1,99	20,51
3.Acte	3,45	nr	nr	-	-
4.Flu	3,80	8,78	43,91	1,65	18,79
5.Fen	4,69	8,12	40,59	1,42	17,49
6.Ant	1,45	11,72	58,60	1,22	10,39
7.Flut	4,82	9,06	45,31	0,88	9,67
8.Pir	2,32	11,83	59,14	0,81	6,82
9.BaA	5,99	15,96	79,79	3,49	21,90
10.Cri	7,68	11,08	55,41	2,02	18,21
11.BbFlu	10,87	nr	nr	-	-
12.BkFlu	7,38	8,20	41,01	0,08	0,97
13.BaP	8,87	9,64	48,18	0,38	3,93
14.DbcF	8,91	11,46	57,28	0,44	3,82
15.DahA	nd	19,07	95,33	0,43	2,26
16.BgP	9,67	9,60	48,02	0,56	5,84

*n = 2 s = desvio padrão CV = coeficiente de variação
nr = não recuperado nd = não detectado

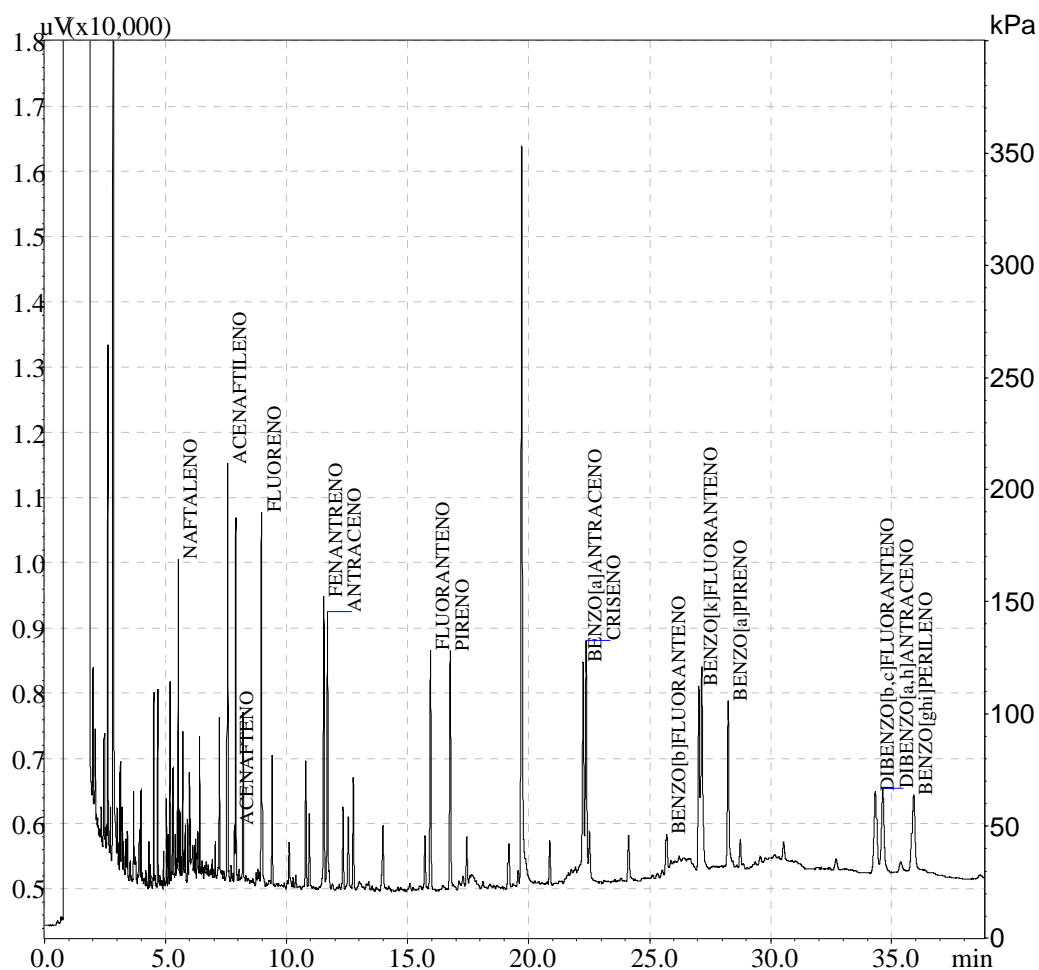


FIGURA 11: Cromatograma (GC/FID) de água produzida com adição do padrão de 1,0 mL HPA 20,0 µg/mL em diclorometano, sem a etapa de lavagem. Condições do instrumento na Tabela II

Na Tabela XI, os extratos de água produzida foram analisados à partir de 200,0 mL de amostra com filtração em acetato de celulose 0,45 µm, sob vácuo. No filtrado foi feita a extração dos HPA por SPE, amostras sem adição do analito. O material particulado foi lavado à vácuo com 20 mL de diclorometano e recebido em tubo de ensaio, transferido para um balão de fundo redondo de 250 mL, levado ao rotaevaporador a 60 rpm e concentrado

a 35 °C, para 5,0 mL, e seguiu-se os passos do método até o final. Pela análise da água, verifica-se que poucos HPA foram detectados, apenas 7 dos 16 HPA estudados, mostrando que muitos HPA ficaram retidos no material particulado, e a análise comprova que a maioria dos HPA foram detectados no material particulado, com exceção mais uma vez do dibenzo[a,h]antraceno. E percebe-se que os HPA que apresentam maiores concentrações são a maioria, os de 4-6 anéis aromáticos.

TABELA XI: Concentração dos HPA no filtrado e material particulado da água produzida, extraídos por SPE em 200 mL da amostra com etapa de filtração da amostra.

	HPA	Filtrado* (µg/mL)	Material particulado* (µg/mL)
1	Naftaleno	4,4	3,91
2	Acenaftileno	nd	2,60
3	Acenafteno	4,0	3,32
4	Fluoreno	nd	1,95
5	Fenantreno	nd	7,25
6	Antraceno	2,7	1,37
7	Fluoranteno	nd	7,96
8	Pireno	2,4	1,10
9	Benzo[a]Antraceno	8,0	2,89
10	Criseno	2,8	7,18
11	Benzo[b]Fluoranteno	7,7	9,42
12	Benzo[k]Fluoranteno	nd	9,90
13	Benzo[a]Pireno	nd	10,85
14	Dibenzo[b,c]Fluoranteno	nd	10,57
15	Dibenzo[a,h]Antraceno	nd	nd
16	Benzo[g,h,i]Perileno	nd	10,68

*n = 2 , nd = não detectado

Foi feita uma nova coleta de água produzida e uma nova curva analítica foi preparada com os seguintes pontos 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 µg/mL, contendo o extrato da matriz. Seguindo-se os passos da metodologia 100,0 mL da amostra, sem filtração foram passados pelo cartucho de SPE e após a

eluição dos HPA, este eluato foi utilizado para levar a volume os padrões da curva analítica. Os resultados estão apresentados na Tabela XII.

A amostra cujos resultados estão na Tabela X (sem a etapa de filtração e 100,0 mL da amostra) foi novamente analisada com a nova curva analítica 5,0 – 20,0 µg/mL, e mostrou melhores resultados de recuperação, principalmente para os HPA de 4-6 anéis aromáticos. Mostrando que o efeito da matriz foi minimizado. A partir do benzo[a]antraceno, as recuperações foram acima de 60,0 % e para os demais compostos, as recuperações variaram entre 5,97% para o naftaleno a 59,99 % para o pireno.

TABELA XII: Recuperação dos HPA nas amostras de água produzida, extraídos por SPE. Estudo do efeito da matriz (adição de 1,0 mL do padrão de 20 µg/mL).

HPA	Branco* (µg/mL)	Padrão HPA* (µg/mL)	Recuperação (%)
1.Naf	2,3563	3,5498	5,97
2.Acti	1,2859	7,0376	28,76
3.Acte	2,3375	4,5840	11,23
4.Flu	0,5404	8,3829	39,21
5.Fen	3,8501	10,1823	31,66
6.Ant	nd	10,4231	52,11
7.Flut	3,5349	9,2603	28,63
8.Pir	1,6097	13,6081	59,99
9.BaA	4,6517	16,7257	60,37
10.Cri	3,0541	16,2738	66,10
11.BbFlu	2,6207	18,9588	81,69
12.BkFlu	2,6061	19,4084	84,01
13.BaP	3,4197	19,2009	78,91
14.DbcF	1,6663	22,6297	104,82
15.DahA	nd	22,4361	112,18
16.BgP	1,6465	23,3954	108,74

* n =2, nd = não detectado

7.5 TESTE DA SOLUBILIZAÇÃO DOS HPA EM ÁGUA PRODUZIDA

O teste de solubilização foi realizado com o objetivo de melhorar a solubilidade dos HPA na água adicionando um solvente orgânico na amostra e assim favorecer uma melhor recuperação.

Nas amostras sem adição do analito1 e Recup1 (Tabela XIII) foram adicionadas no início 5 mL de metanol, para ajudar a solubilizar os HPA, e nas amostras sem adição do analito2 e spike2, foram adicionadas 5 mL de acetonitrila, e todas as amostras foram eluídas com hexano. Garcia-Falcón et al (2004) fizeram testes com adição de acetonitrila a água Milli-Q para prevenir a adsorção dos HPA na superfície do vidro, e hexano como solvente de eluição e Gimeno et al (2002) também fizeram testes com adição de acetonitrila a água do mar para prevenir a adsorção dos HPA na superfície do vidro.

Analisando as recuperações dos HPA nesta análise, verifica-se que dos 8 primeiros compostos, os HPA de baixa massa molecular, 5 tiveram uma melhor recuperação quando se utilizou metanol para solubilizar os HPA e dos 8 restantes, 6 mostraram uma melhor recuperação, quando foi utilizado acetonitrila. Portanto, o metanol e a acetonitrila não mostraram diferenças significativas. Os resultados de recuperação para os 16 HPA estudados ficaram dentro da faixa do aceitável, para a maioria dos analitos. Com o metanol, os HPA de baixa massa molecular que tiveram as mais baixas recuperações, variando de 45,9% para o naftaleno a 73,5 % para o fenantreno. Para os HPA de alta massa molecular os valores de recuperação variaram entre 70,71% para o fluoranteno a 93,88 %, para o criseno, e com a acetonitrila, os HPA de baixa massa molecular que tiveram as mais baixas recuperações, variaram de 29,88% para o naftaleno a 76,85 % para o fenantreno e para os HPA de alta massa molecular os valores de recuperação variaram entre 62,76% para o benzo[a]antraceno a 90,22 %, para o dibenzo[b,c]fluoranteno.

TABELA XIII: Recuperação dos HPA nos extratos de água produzida, extraídos por SPE em 100,0 mL da amostra, eluidas com 30,0 mL de hexano(adição de 1,0 mL do padrão de 10,0 µg/mL).

HPA	Sem adição do analito1 (MeOH) (µg/mL)	Recup1 (MeOH) (µg/mL)	Recup1 (MeOH) %	Sem adição do analito 2 (acetone.) (µg/mL)	Recup2 (acetone.) (µg/mL)	Recup2 (acetone.) (%)
1.Naf	4,57	4,59	45,94	4,85	2,99	29,88
2.Acti	1,06	6,81	68,05	1,89	5,80	58,00
3.Acte	1,83	4,71	47,14	1,70	4,76	47,58
4.Flu	1,15	6,12	61,23	1,20	6,08	60,76
5.Fen	nd	7,35	73,50	nd	7,69	76,85
6.Ant	nd	7,27	72,70	nd	7,46	74,61
7.Flut	nd	7,07	70,71	nd	7,45	74,53
8.Pir	nd	7,35	73,49	1,38	6,40	64,03
9.BaA	4,09	7,27	72,65	4,56	6,28	62,76
10.Cri	1,41	9,39	93,88	1,52	8,41	84,07
11.BbFlu	2,14	6,05	60,49	1,92	6,96	69,58
12.BkFlu	1,75	6,27	62,75	1,89	6,78	67,76
13.BaP	2,03	6,12	61,24	1,99	6,98	69,77
14.DbcF	nd	8,37	83,67	nd	9,02	90,22
15.DahA	nd	7,85	78,50	nd	8,30	83,04
16.BgP	nd	8,27	82,68	nd	8,64	86,37

nd = não detectado

Depois de tantos testes para os resultados de recuperação usando a matriz de água produzida, observou-se a dificuldade em se obter respostas com o grau de exatidão e precisão necessário para a validação do método. Por isso, optou-se primeiramente em fazer os testes de recuperação em uma amostra sem conteúdo de sal e em um segundo momento utilizar uma amostra contendo sal, mas sem a presença de HPA. Para esse segundo caso, foram usadas amostras de água do mar.

7.6 - TESTES DE SECAGEM DO CARTUCHO DE C-18 UTILIZANDO SISTEMA À VÁCUO.

Com o objetivo de melhorar a recuperação, houve a suspeita de perda de HPA na etapa de aquecimento do rotaevaporador. Para isso foi utilizado somente o nitrogênio para concentrar as amostras, tendo que reduzir o volume do eluente de 30 mL para 2 mL.

Na Tabela XIV, os extratos de água destilada foram analisados à partir de 100,0 mL de amostra sem filtração. As duas amostras foram fortificadas com 1,0 mL do padrão de 5,0 µg/mL dos 16 HPA levados a volumes com diclorometano. Uma nova curva analítica foi utilizada com os seguintes pontos 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 15,0 µg/mL. As duas amostras antes da eluição foram secas sob vácuo durante 5 min e foram eluídas com 1,0 mL de acetona e 2,0 mL de diclorometano e em seguida foi utilizado fluxo de nitrogênio para concentrar a amostra de 2,0 para 1,0 mL. A primeira amostra quando foi eluída, passou por uma camada de Na₂SO₄ anidro calcinado, dentro do próprio equipamento de SPE sob vácuo e a segunda amostra passou por uma camada de Na₂SO₄ anidro calcinado fora do equipamento de SPE. Com este teste foi observado que a segunda amostra quando foi eluída ficou turva, mostrando que na eluição a água residual foi arrastada, mesmo ficando 5 min sob vácuo para secagem e comprova-se a grande importância de se utilizar o Na₂SO₄ anidro, observando-se que o responsável pelo arraste da água foi a acetona, demonstrando assim, a sua real necessidade no método. A recuperação foi baixa e alguns compostos como: fenantreno, benzo[a]antraceno, dibenzo[b,c]fluoranteno, não foram detectados, e esse fato pode ser atribuído ao pouco volume do eluente (2,0 mL). Não foram feitos testes com volumes maiores porque ficaria difícil a próxima etapa, que era a etapa de concentração utilizando somente nitrogênio.

TABELA XIV: Recuperação dos HPA nos extratos de água destilada, extraídos por SPE em 100,0 mL da amostra, eluidas com 2,0 mL de diclorometano.

HPA	Amostra1 ($\mu\text{g/mL}$)	Amostra2 ($\mu\text{g/mL}$)	Recup1 (%)	Recup2 (%)
1.Naf	1,46	2,08	29,18	41,64
2.Acti	1,84	2,39	36,76	47,78
3.Acte	1,63	2,14	32,52	42,77
4.Flu	1,55	2,13	30,98	42,59
5.Fen	nd	nd	nr	nr
6.Ant	1,36	2,01	27,28	40,14
7.Flut	1,37	1,76	27,38	35,20
8.Pir	1,46	1,77	29,21	35,47
9.BaA	nd	nd	nr	nr
10.Cri	1,45	1,62	29,06	32,39
11.BbFlu	nd	nd	nr	nr
12.BkFlu	1,62	1,68	32,48	33,54
13.BaP	1,89	2,25	37,77	45,10
14.DbcF	nd	nd	0,00	0,00
15.DahA	2,29	2,28	45,77	45,56
16.BgP	2,19	2,15	43,77	42,95

nd = não detectado, nr = não recuperado

7.7 TESTES DO SOLVENTE DE ELUIÇÃO EM MATRIZ DE ÁGUA DESTILADA

A Tabela XV e a Figura 12 apresentam a recuperação dos HPA nos extratos de água destilada, extraídos por SPE em 100,0 mL da amostra com diferentes eluentes.

Nos amostras 1, 2 e 3 foram adicionados 1,0 mL do padrão de 10,0 $\mu\text{g/mL}$ dos 16 HPA levados a volumes na matriz da amostra. A amostra1 foi eluida com diclorometano, A amostra2 com hexano e a amostra3 com hexano/diclorometano (70:30). O volume de cada eluente foi de 30,0 mL.

Dos solventes usados na eluição, o que mostrou uma melhor recuperação foi o hexano, variando numa faixa de 36,97% para o BaP a 72,22% para o acenaftileno, o segundo a mostrar uma boa recuperação foi a mistura hexano/diclorometano variando numa faixa de 18,36% para o BaP a 61,16% para o Flu, e por último o diclorometano, onde a maior recuperação foi 51,79% para o acenaftileno. Os HPA que aparecem no branco da Tabela XV foram, provavelmente, de uma contaminação da vidraria utilizada em laboratório.

TABELA XV: Testes para escolha do solvente de eluição em água destilada

HPA	Br	Am. 1 DCM (µg/mL)	Am. 2 HEX (µg/mL)	Am. 3 HEX/DCM (µg/mL)	Rec.1 DCM (%)	Rec.2 HEX (%)	Rec.3 HEX/DCM (%)
1.Naf	nd	3,46	5,22	5,80	34,64	52,22	58,03
2.Acti	nd	5,18	7,22	6,04	51,79	72,22	60,38
3.Acte	nd	4,52	6,48	5,78	45,25	64,84	57,79
4.Flu	nd	4,19	6,63	6,12	41,91	66,35	61,16
5.Fen	nd	3,50	6,14	5,47	35,00	61,39	54,73
6.Ant	nd	3,23	5,37	4,39	32,29	53,70	43,92
7.Flut	nd	3,03	5,32	4,00	30,25	53,16	40,03
8.Pir	1,11	1,92	4,43	3,47	19,20	44,30	34,71
9.BaA	4,59	1,50	6,13	4,87	14,95	61,26	48,71
10.Cri	2,76	2,44	6,64	3,81	24,45	66,42	38,06
11.BbFlu	5,82	nd	nd	nd	nr	nr	nr
12.BkFlu	1,72	1,66	3,94	2,77	16,57	39,42	27,75
13.BaP	2,09	1,32	3,70	1,84	13,21	36,97	18,36
14.DbcF	nd	3,49	5,91	4,20	34,88	59,10	42,02
15.DahA	nd	3,48	5,59	4,03	34,77	55,87	40,32
16.BgP	nd	3,46	5,22	5,80	34,64	52,22	58,03

nr = não recuperado, nd = não detectado

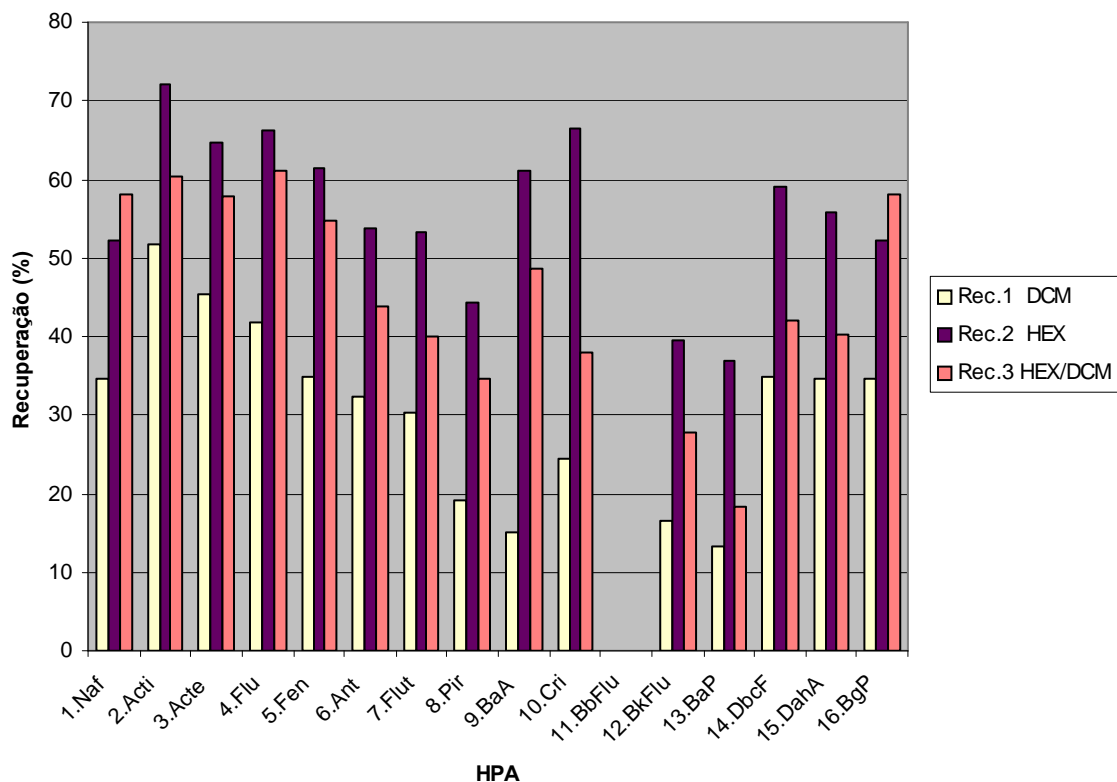


FIGURA12: Testes para escolha do solvente de eluição em água destilada

7.8 CURVA ANALÍTICA

A Tabela XVI apresenta a equação da reta de cada HPA estudado, com quatro níveis de concentrações 0,5; 1,0; 2,0; e 5,0 $\mu\text{g/mL}$, com coeficientes de determinação variando de 0,9980 para o criseno a 1,0000 para o dibenzo[b,c]fluoranteno. As curvas analíticas foram utilizadas nos testes subseqüentes.

TABELA XVI: Parâmetros referentes à curva analítica dos HPA estudados.

HPA	Equação da reta	Faixa ($\mu\text{g/mL}$)	Coef. de determ. (r^2)
1.Naf	$y = 2362,5x - 204,2$	0,5 – 5,0	0,9998
2.Acti	$y = 2315,3x - 216,9$	0,5 – 5,0	0,9996
3.Acte	$y = 2391,1x - 213,7$	0,5 – 5,0	0,9996
4.Flu	$y = 2288,0x - 269,1$	0,5 – 5,0	0,9995
5.Fen	$y = 2471,6x - 322,2$	0,5 – 5,0	0,9992
6.Ant	$y = 2327,7x - 341,3$	0,5 – 5,0	0,9987
7.Flut	$y = 2449,8x - 207,6$	0,5 – 5,0	0,9988
8.Pir	$y = 2379,2x - 331,0$	0,5 – 5,0	0,9986
9.BaA	$y = 2250,8x - 293,2$	0,5 – 5,0	0,9994
10.Cri	$y = 2468,1x - 356,9$	0,5 – 5,0	0,9980
11.BbFlu	$y = 2281,6x - 268,1$	0,5 – 5,0	0,9993
12.BkFlu	$y = 2312,9x - 228,2$	0,5 – 5,0	0,9987
13.BaP	$y = 2067,8x - 134,3$	0,5 – 5,0	0,9998
14.DbcF	$y = 1336,3x - 269,3$	0,5 – 5,0	1,0000
15.DahA	$y = 1591,5x - 321,5$	0,5 – 5,0	0,9999
16.BgP	$y = 1579,0x - 277,4$	0,5 – 5,0	0,9995

A Figura 13 apresenta o cromatograma do branco no GC/FID com a coluna diretamente no FID, em amostra de água destilada e extração por SPE.

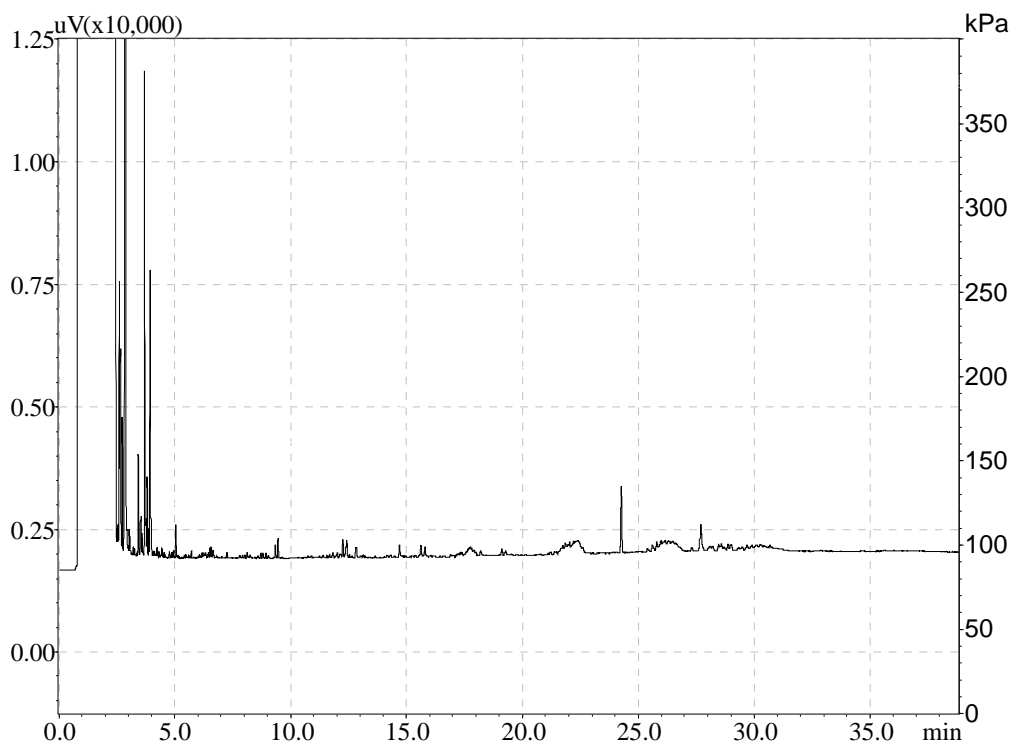


FIGURA 13: Cromatograma (GC/FID), do branco pelo método com SPE (condições do equipamento na Tabela II).

7.9 SILANIZAÇÃO

O objetivo da silanização é recobrir a superfície do vidro com grupos silanóis, desativando os sítios ativos do vidro, impedindo que haja retenção de HPA.

As vidrarias usadas nestes testes e testes posteriores, foram silanizadas, tendo como base o procedimento contido no artigo de Doong et al (2000), porque parte dos HPA estava ficando retidos nas paredes da vidraria, dando baixas recuperações. O procedimento consiste primeiramente em lavar toda a vidraria, seguindo-se o processo de limpeza dos materiais, descrito em materiais e métodos, posteriormente a vidraria foi silanizada (a

solução deve preencher todo o espaço interior da vidraria) com uma mistura a 10% (v/v) de diclorodimetilsilano em tolueno, por cerca de 8 horas. Finalmente, a vidraria foi lavada com tolueno e metanol e seca em estufa a 120°C. A Tabela X é um exemplo de recuperação utilizando vidraria não silanizada e a Tabela XVII é um exemplo de recuperação utilizando vidraria silanizada.

7.10 TESTES DE ACIDEZ COM A MATRIZ DE ÁGUA DO MAR

Deve-se ter o cuidado com o pH para que seja compatível com a estabilidade da fase estacionária. Valores abaixo de pH 2 ou acima de pH 10 destroem irreversivelmente a sílica ou suas fases derivadas [CIOLA, 1998].

Nesta análise foram selecionados os pH 2, 4 e 7, porque a acidez favorece a preservação da amostra.

Os extratos de água do mar foram analisados à partir de 100,0 mL de amostra sem filtração, com toda vidraria que tem contato com os HPA silanizada. Todas as amostras foram fortificadas com 1,0 mL do padrão de 1,0 µg/mL dos 16 HPA. Analisando o gráfico verifica-se que a amostra que apresentou as melhores recuperações foi a amostra 3, com o pH 7, as outras duas amostras tiveram recuperações menores, sendo que a amostra 2 com pH 4 teve melhores recuperações para a maioria dos HPA, com exceção BbFlu, BkFlu e BaP em relação a amostra 1 com pH 2.

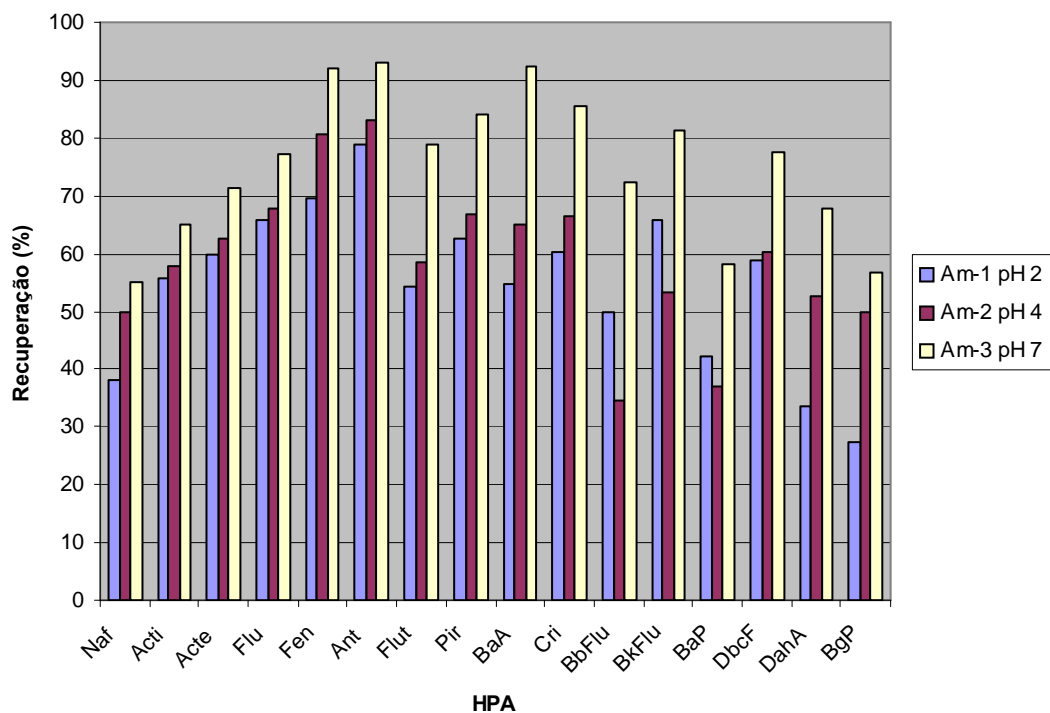


FIGURA 14: Recuperação dos 16 HPA, fortificadas com 1,0 mL do padrão de 1,0 µg/mL, de acordo com a acidez do meio e vidraria silanizada.

7.11 RESULTADOS DE RECUPERAÇÃO E PRECISÃO

a) Recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike) [INMETRO, 2003].

O método 3535 do EPA adota como aceitável a faixa de recuperação entre 70% a 130%.

A recuperação é calculada segundo:

$$\text{Recuperação (\%)} = [(C_1 - C_2) / C_3] \times 100$$

onde: C1 = concentração determinada na amostra adicionada,

C2 = concentração determinada na amostra não adicionada,

C3 = concentração adicionada [INMETRO, 2003].

b) Precisão

É um termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas. É normalmente determinada para circunstâncias específicas de medição e as duas formas mais comuns de expressá-la são por meio da repetitividade e a reprodutibilidade, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão. A precisão é geralmente expressa como desvio padrão ou desvio padrão relativo [INMETRO, 2003].

c) Intervalo de confiança (IC)

É o intervalo da média da população (IC), quando se conhece a média das populações [LEITE, 1998].

O Intervalo de confiança foi calculado através da relação abaixo:

$$IC = x \pm t.s/\sqrt{N}$$

Onde x é a média aritmética das medidas, s é o desvio padrão das medidas em replicata ($n = 5$), o valor de t (Student) é 2,776 para 95% de confiança, e N são os graus de liberdade ($N = n - 1$)

d) Coeficiente de variação (CV) ou desvio padrão relativo (RSD)

É também chamado de estimativa do desvio padrão relativo quando $n < 30$. Este indicador é muito utilizado para expressar a relação porcentual da estimativa do desvio padrão com a média dos valores obtidos [LEITE, 1998].

$$CV = (s/x) \times 100$$

Onde s é o desvio padrão das medidas em replicata, e x é a média aritmética das medidas.

A Tabela XVII, apresenta os resultados dos extratos de água do mar que foram analisados à partir de 100,0 mL de amostra, pH 7, e sem filtração, com toda vidraria que tem contato com os HPA silanizada. Foram feitas recuperações em dois níveis, no nível 1, todas as amostras foram fortificadas com 1,0 mL do padrão de 1,0 $\mu\text{g/mL}$ dos 16 HPA levados a volumes com diclorometano, e no nível 2, 50 μL do padrão de 200 $\mu\text{g/mL}$ dos 16 HPA levados a volumes com diclorometano, foi colocado diretamente em 100 mL da amostra. Uma nova curva analítica foi utilizada com os seguintes pontos 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 $\mu\text{g/mL}$. As amostras foram extraídas seguindo-se o procedimento descrito na Figura 4.

Analisando as recuperações dos HPA no nível 1, verifica-se que as recuperações foram boas, variando de 54,97% para o naftaleno a 93,13%

para o antraceno e no nível 2, a variação foi de 30,88% para o naftaleno a 119,14% para o criseno.

Os HPA que tiveram as mais baixas recuperações, abaixo de 70%, no nível 1, foram o naftaleno, acenaftileno, benzo[a,h]antraceno e o benzo[ghi]perileno, e no nível 2 foram o naftaleno e o dibenzo[a,h]antraceno. Os demais compostos tiveram recuperações maiores que 70%, nos dois níveis. Dos 16 HPA, excluindo o naftaleno, 15 tiveram recuperações melhores no nível 2, que no nível 1. De todos os HPA, naftaleno foi o que teve a recuperação mais baixa nos dois níveis, provavelmente devido, ao naftaleno possuir apenas dois anéis com maior pressão de vapor e maior solubilidade em água. O índice de confiança foi calculado para 95% de confiança, 4 graus de liberdade e o valor de t de Student igual a 2,776.

Em comparação com outros trabalhos, este trabalho em matriz de água do mar apresentou, para a maioria dos HPA, recuperações acima de 70%, 12 compostos no nível 1 e 14 compostos no nível 2. O trabalho de Martinez et al (2004), por exemplo, apresentou 8 compostos com recuperações abaixo de 70%, utilizando a técnica de extração SPE em matriz de água do subsolo e nível de concentração de 2 µg/L de analito. O trabalho de Garcia – Falcón et al (2004) apresentou boa recuperação, acima de 95%, utilizando SPE, mas o estudo foi feito apenas para 8 HPA em matriz de água Milli-Q. O trabalho de Filipkowska et al (2005) apresentou recuperação entre 3 a 16%, utilizando a técnica de extração LLE em matriz de água do mar. Os melhores trabalhos de recuperação descritos na revisão da literatura foram os de Nemr e Abd-Allah (2003) e Anyakora et al (2005), os dois em matriz de água do mar e utilizando LLE como técnica de extração, sendo que o primeiro variou de 95 a 112% apenas para 7 compostos e o segundo variou de 64,8 a 91,9% para os 16 compostos em estudo.

Pelos resultados de recuperação demonstrados, verifica-se que a metodologia proposta apresentou melhores resultados em relação a todos os testes feitos anteriormente, apresentando uma combinação de uma técnica

mais simples e barata, com uma maior quantidade de analitos a serem analisados.

TABELA XVII: Resultados de recuperação e precisão do método por SPE

HPA	t_R	Spike ($\mu\text{g/L}$)	RECUPERAÇÃO (%)						
			Am-1	Am-2	Am-3	Am-4	Am-5	Média \pm IC ¹	CV ²
1. Naf	5,6	10	47,62	46,51	53,83	64,29	62,62	54,97 \pm 10,26	15,01
		100	23,47	37,07	40,88	27,94	25,05	30,88 \pm 8,53	22,24
2. Acti	7,7	10	56,47	55,89	62,00	78,55	71,88	64,96 \pm 12,37	15,31
		100	79,30	74,10	92,39	90,67	80,19	83,33 \pm 9,76	9,43
3. Acte	8,0	10	63,22	59,47	67,61	88,31	77,71	71,26 \pm 14,57	16,44
		100	83,61	72,02	97,78	100,49	86,71	88,12 \pm 14,26	13,04
4. Flu	9,1	10	70,03	66,45	76,06	92,77	80,85	77,23 \pm 12,80	13,33
		100	97,44	89,08	114,20	117,12	102,79	104,12 \pm 14,47	11,19
5. Fen	11,6	10	87,42	74,13	92,22	106,99	99,56	92,06 \pm 15,51	13,55
		100	106,94	106,67	124,47	127,00	113,87	115,79 \pm 11,88	8,26
6. Ant	11,7	10	87,04	83,72	92,23	104,73	97,94	93,13 \pm 10,48	9,05
		100	98,07	97,36	117,07	118,69	106,44	107,53 \pm 12,57	9,41
7. Flut	16,2	10	66,67	62,66	76,82	94,22	93,52	78,78 \pm 18,29	18,68
		100	103,34	106,43	116,50	122,19	109,83	111,66 \pm 9,50	6,85
8. Pir	16,9	10	76,17	74,97	82,58	97,53	89,25	84,10 \pm 11,72	11,21
		100	99,80	103,00	111,75	114,73	106,68	107,19 \pm 7,60	5,71
9. BaA	22,3	10	78,76	89,75	98,26	96,92	97,74	92,29 \pm 10,33	9,01
		100	109,65	116,71	117,11	128,94	116,13	117,71 \pm 8,66	5,93
10. Cri	22,4	10	77,64	79,48	82,19	99,01	89,31	85,53 \pm 10,87	10,23
		100	113,26	118,92	119,90	125,79	117,81	119,14 \pm 5,59	3,78
11. BbFlu	27,1	10	74,72	61,76	69,38	84,88	70,82	72,31 \pm 10,51	11,69
		100	82,58	91,52	93,43	94,76	89,63	90,38 \pm 5,93	5,28
12. BkFlu	27,2	10	62,28	72,37	76,90	102,88	92,37	81,36 \pm 20,13	19,91
		100	88,13	96,50	96,09	99,15	95,36	95,04 \pm 5,12	4,34
13. BaP	28,5	10	72,92	51,36	43,62	63,94	58,76	58,12 \pm 14,01	19,41
		100	79,77	89,72	89,61	105,15	91,20	91,09 \pm 11,27	9,97
14. DbcF	34,5	10	67,06	62,17	104,71	80,45	72,70	77,42 \pm 20,77	21,58
		100	67,86	68,49	75,65	74,35	72,69	71,81 \pm 4,33	4,86
15. DahA	34,8	10	66,90	59,89	67,16	80,39	65,47	67,96 \pm 9,38	11,10
		100	67,66	66,84	74,69	68,60	70,89	69,74 \pm 3,92	4,52
16. BgP	36,1	10	55,67	50,77	56,93	72,71	48,27	56,87 \pm 11,85	16,76
		100	70,26	69,86	77,75	69,42	71,86	71,83 \pm 4,27	4,78

(1) IC – Índice de confiança, (2) CV – coeficiente de variação

A tabela XVIII apresenta resultados de recuperação de HPA de diversos trabalhos em diversas matrizes de água como: água do subsolo, água Milli-Q, água de esgoto e água do mar, utilizando as técnicas de extração SPE e LLE.

TABELA XVIII: Resultados de recuperação de diversos trabalhos em diversas matrizes de água

HPA	Recuperação (%)						
	(SPE) ¹ água subsolo	(SPE) ² Água Milli-Q	(SPE) ³ Esgoto	(LLE) ⁴ Água do mar	(SPE) ⁴ Água do mar	(LLE) ⁵ Água do mar	(LLE) ⁶ Água do mar
1.Naf	35		99	nd	nd		x
2.Acti	46		104	nd	nd		x
3.Acte	105		64	nd	nd		x
4.Flu	97	X	93	nd	nd	x	x
5.Fen	102		72	10	52	x	x
6.Ant	86		82	3	10	x	x
7.Flut	113		81	13	34	x	x
8.Pir	112		90	13	32	x	x
9.BaA	68	X	106	12	23		x
10.Cri	67		96	13	18	x	x
11.BbFlu	86	X	91	14	25		x
12.BkFlu	73	X	87	13	18		x
13.BaP	61	X	77	7	10	x	x
14.DbcF	63	x	81	13	22		x
15.DahA	58	X	72	16	20		x
16.BgP	67	X	69	13	16		x
variação	35 a 112	95 a 104	64 a 106	3 a 16	10 a 52	95 a 112	64,8 a 91,9

nd = não detectado, x = HPA estudados

- 1– Martinez et al (2004)
- 2 – Garcia-Falcón et (2004)
- 3 – Oleszezuk e Baran (2004)
- 4 – Filipkowska et al (2005)
- 5 – Nemr e Abd-Allah (2003)
- 6 – Anyakora et al (2005)

A Figura 15 apresenta o cromatograma GC/FID do branco de água do mar coluna diretamente no FID, extraídos por SPE. Nenhum HPA foi detectado.



FIGURA 15: Cromatograma (GC/FID) do branco de água do mar, extraídos por SPE (condições do equipamento na Tabela II).

A Figura 16 apresenta o cromatograma GC/FID, coluna diretamente no FID, da amostra de água do mar, fortificada com 1,0 mL do padrão de 1,0 µg/mL dos 16 HPA estudados, extraídos por SPE.

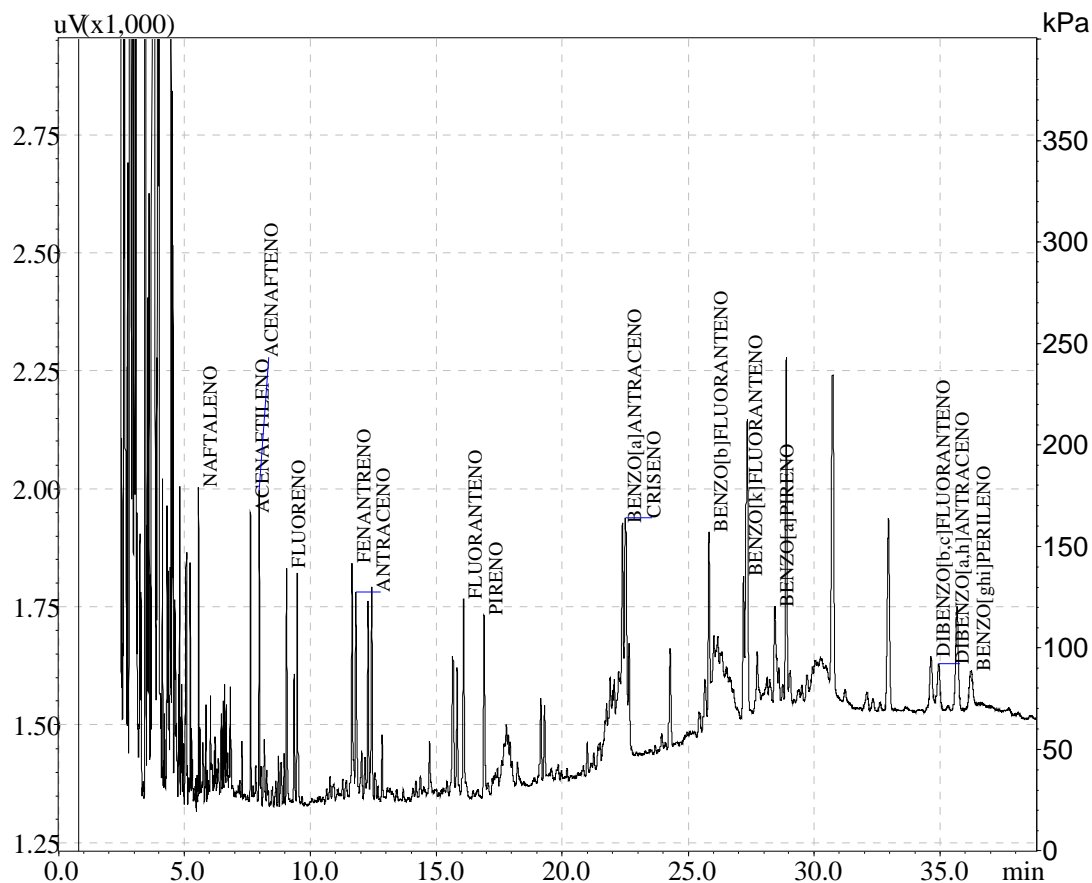


FIGURA 16: Cromatograma (GC/FID) da amostra de água do mar, fortificada com 1,0 mL do padrão de 1,0 µg/mL dos 16 HPA estudados, extraídos por SPE, levado a volume para 1 mL com diclorometano, condições do equipamento na Tabela II, curva analítica de 0,5 a 5,0 µg/mL.

7.12 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Limite de detecção (LOD)

É a menor concentração do analito que o detector produz uma resposta detectável acima do nível de fundo ou ruído [GROB, 2004].

Limite de detecção do método (LDM)

O limite de detecção do método (LDM) é definido como a substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero [INMETRO, 2003].

Limite de quantificação (LOQ)

É o menor nível do analito que pode ser exatamente e precisamente medido com o método [GROB, 2004].

É a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade [INMETRO, 2003].

Os limites de detecção e quantificação foram calculados através do desvio padrão ($n = 7$) das concentrações encontradas no menor nível de fortificação de cada analito ($0,2 \mu\text{g/mL}$) e do branco da amostra, subtraindo o branco de cada medida realizada com o analito. O limite de detecção para cada analito foi calculado através da relação abaixo:

$$\text{LOD} = t_{95\%} \cdot s$$

Onde o valor de t (Student) é 2,447 para 95% de confiança, e s o desvio padrão das medidas em replicatas ($n=7$). O limite de quantificação é

estabelecido como dez vezes a estimativa do desvio padrão. Os limites de quantificação de cada analito foram calculados através da relação:

$$\text{LOQ} = 10.s$$

A Tabela XIX, mostra um resultado estatístico de amostras analisadas em replicatas de 7, com limite de detecção variando de 0,01 a 0,04 µg/L e limite de quantificação variando de 0,05 a 0,16 µg/L. Os limites foram calculados com 95% de confiança, 6 graus de liberdade e o valor de t de Student foi de t=2,447.

TABELA XIX: Determinação dos limites de detecção e quantificação

HPA	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
1.Naf	0,02	0,08
2.Acti	0,02	0,07
3.Acte	0,01	0,05
4.Flu	0,03	0,11
5.Fen	0,02	0,08
6.Ant	0,03	0,11
7.Flut	0,03	0,12
8.Pir	0,03	0,13
9.BaA	0,02	0,08
10.Cri	0,03	0,13
11.BbFlu	0,02	0,08
12.BkFlu	0,03	0,13
13.BaP	0,03	0,12
14.IndP	0,04	0,16
15.DahA	0,04	0,15
16.BgP	0,03	0,11

LOD- Limite de detecção, LOQ- Limite de quantificação

TABELA XX: Limites de detecção e quantificação de outros trabalhos

HPA	Água potável –SPE ¹ GC-MS		Água subsolo – SPME ² GC		Água subsolo SPE ³ GC-MS
	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	LOD (µg/L) FID	LOD (µg/L) MS	LOD (ng/L)
1.Naf	0,36	1,07	0,15	0,18	6
2.Acti	0,31	0,91	0,21	0,27	6
3.Acte	0,85	2,55	0,1	0,1	12
4.Flu	0,68	2,03	0,08	0,07	15
5.Fen	0,64	1,93	0,12	0,08	0,6
6.Ant	0,84	2,53	0,18	0,1	3
7.Flut	1,08	3,25	0,25	0,1	0,1
8.Pir	1,29	3,86	0,26	0,11	2
9.BaA	1,46	4,37	0,29	0,15	0,3
10.Cri	1,82	5,47	0,24	0,03	2
11.BbFlu	1,66	4,97	0,52	0,15	0,3
12.BkFlu	0,26	0,78	0,4	0,12	0,3
13.BaP	3,46	10,39	0,44	0,24	12
14.IndP	1,80	5,39	0,53	0,09	0,9
15.DahA	0,88	2,64	0,14	0,12	3
16.BgP	1,09	3,27	0,29	-	0,3

1-Moroles et al (2001);

2-Doong et al (2000);

3- Martinez et al (2004)

Moroles et al (2001) e Doong et al (2000), não apresentaram os critérios, para os cálculos dos LOD e LOQ.

Martinez et al (2004), calcularam os LOD na razão sinal para ruído, igual a 3.

7.13 LINEARIDADE

Linearidade: É a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração [INMETRO, 2003].

Os intervalos das faixas lineares de trabalho dos 16 HPA variaram de 0,5 a 50 $\mu\text{g/mL}$. Para o estudo da linearidade, foram utilizadas soluções padrões de HPA em diclorometano em 5 níveis de concentração (0,5 ; 1,0; 2,0; 5,0 e 50,0 $\mu\text{g/mL}$), com todos os valores dos coeficientes de correlação (r^2) acima de 0,999. Foi escolhido um ponto de extrapolação alto (50,0 $\mu\text{g/mL}$) para que fosse possível ter uma faixa linear de trabalho bastante ampla e com poucos pontos. As faixas lineares de trabalho do naftaleno, criseno e benzo[ghi]perileno, são apresentados nas figuras 17, 18 e 19 respectivamente.

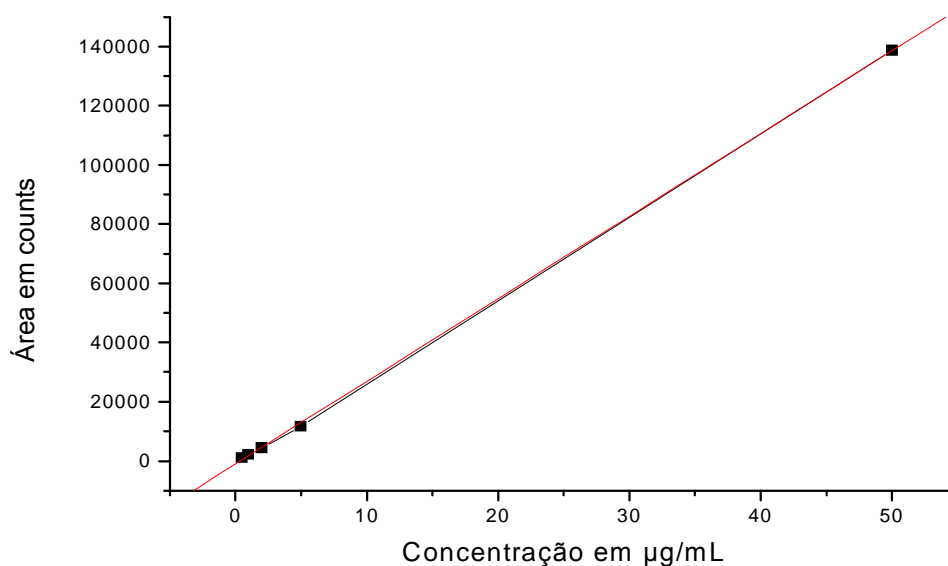


FIGURA 17: Faixa linear de trabalho do naftaleno obtido por GC/FID, com $r^2=0,9998$ nas concentrações de 0,5 ; 1,0; 2,0; 5,0 e 50,0 $\mu\text{g/mL}$.

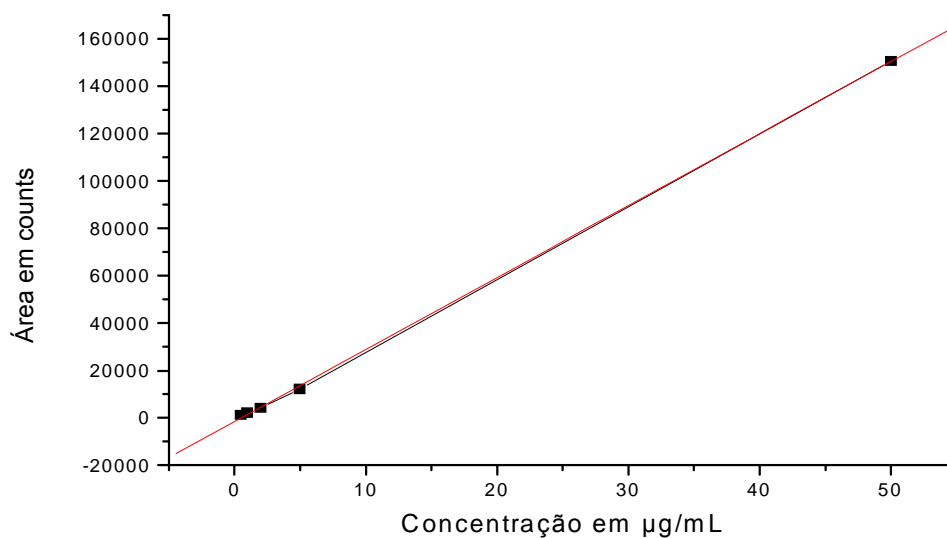


FIGURA 18: Faixa linear de trabalho do criseno obtido por GC/FID, com $r^2=0,9998$ nas concentrações de 0,5 ; 1,0; 2,0; 5,0 e 50,0 µg/mL.

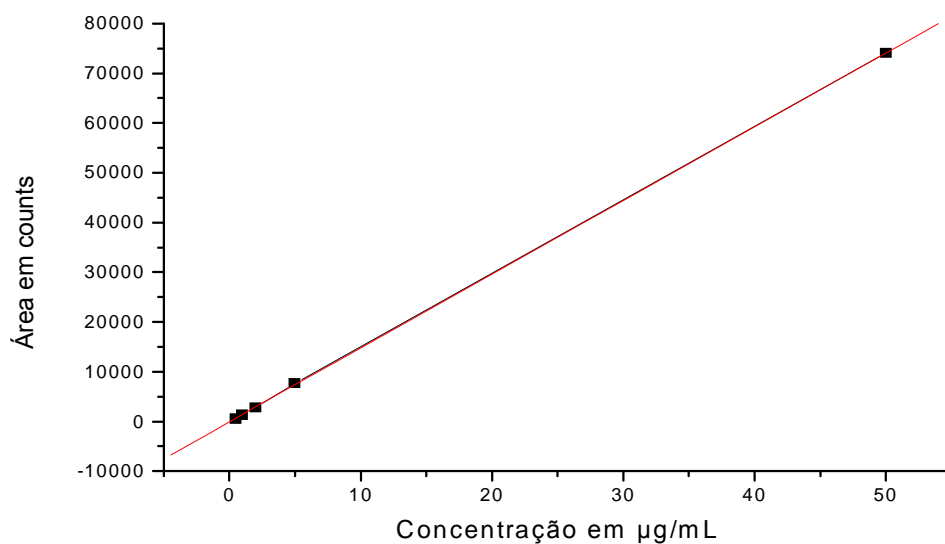


FIGURA 19: Faixa linear de trabalho do benzo[ghi]perileno obtido por GC/FID, com $r^2=0,9999$ nas concentrações de 0,5 ; 1,0; 2,0; 5,0 e 50,0 µg/mL.

A Figura 20 apresenta o cromatograma GC/FID, com a coluna diretamente no FID, do padrão dos 16 HPA na concentração de 1,0 µg/mL. O cromatograma apresentou-se limpo e com boa resolução.

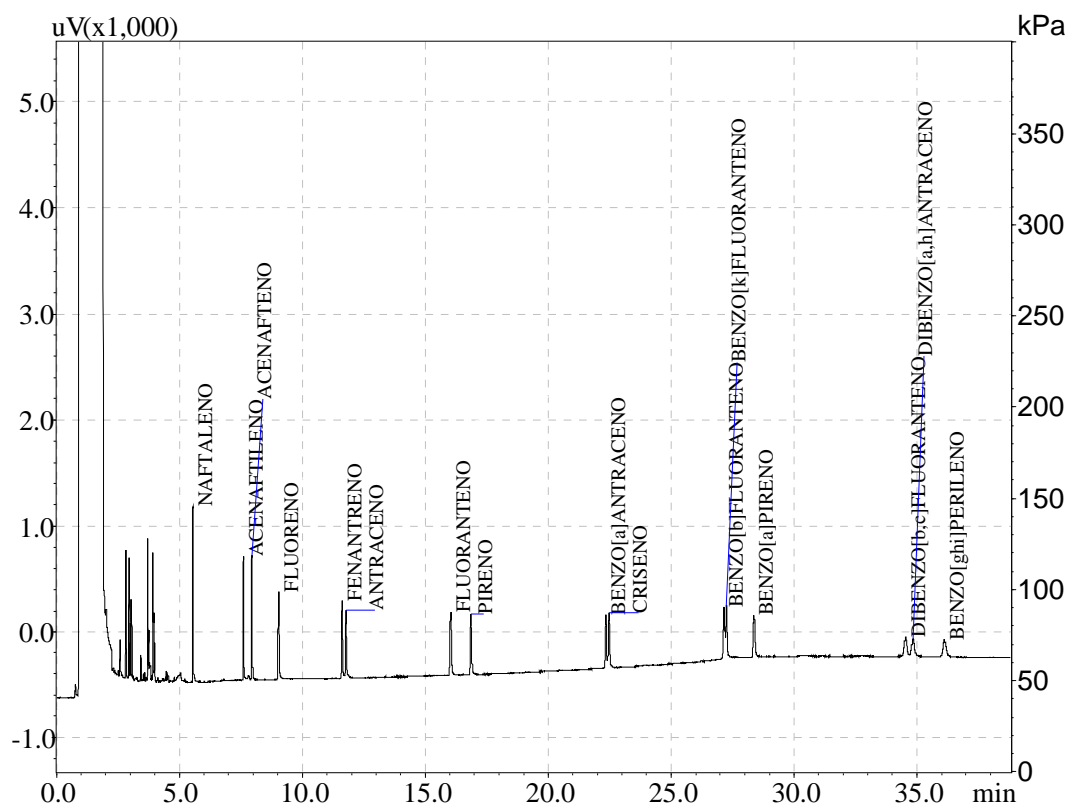


FIGURA 20: Cromatograma (GC/FID) do padrão de HPA 1,0 µg/mL em diclorometano, curva analítica (0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 µg/mL) condições do instrumento na Tabela II

7.14 APLICAÇÃO EM AMOSTRA REAL: ANÁLISE DE ÁGUA PRODUZIDA E ÁGUA DO MAR

A regulação CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005, especifica que benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e o indeno[1,2,3-cd]pireno não deve exceder a 0,018 µg/L em águas salinas, enquanto o Ministério da Saúde do Brasil portaria n° 518, de 25 de março de 2004 especifica para o padrão de potabilidade da água, o valor de 0,7 µg/L para o benzo[a]pireno. A concentração letal (LD₅₀) abaixo de 10 µg/L para o total de HPA tem sido registrado para vários organismos e é usado como um valor limite. A concentração máxima de HPA (total de 6 compostos; fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[ghi]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno) para água potável proposta é de 0,2 µg/L na regulação da comunidade europeia [AZEVEDO et al, 2004].

Para o cálculo dos resultados das amostras reais foi utilizada a seguinte fórmula:

$$\text{Resultado } (\mu\text{g/L}) = \frac{C_{\text{curva}} (\mu\text{g/mL}) \cdot V_{\text{final}} (\text{mL})}{V_{\text{amostra}} (\text{mL}) \cdot \text{Recuperação } (\%)} \times 10^5$$

onde,

C_{curva} – É a concentração obtida diretamente pelo método de regressão linear da curva analítica;

V_{final} – É o volume do extrato final;

V_{amostra} – É o volume de amostra utilizado para análise;

Recuperação (%) – É o valor médio de recuperação de cada analito.

Utilizando a fórmula acima e com a C_{curva} obtidos das médias dos extratos (Tabelas XXI e XXII), e valores de recuperação obtidos da Tabela XVII, volume da amostra igual 100 mL e volume final igual a 1 mL, foram calculados os valores das amostras reais de água do mar (Tabela XXI) e água produzida (Tabela XXII).

O método proposto foi aplicado para a determinação dos 16 HPA em estudo em amostras de água do mar e água produzida. A água do mar foi coletada na praia do Aruana, cerca de 30 m da praia e uns 50 cm de profundidade, próximo ao terminal da Petrobrás em Aracaju, e a água produzida foi coletada na parte inferior do tanque primário, antes de passar pelos filtros e de sofrer um tratamento químico, na estação Bonsucesso da Petrobrás na cidade de Carmópolis.

Na água do mar, os níveis de concentração variaram de 1,97 $\mu\text{g/L}$ para o benzo[k]fluoranteno a 12,95 $\mu\text{g/L}$ para o benzo[a]antraceno em média, com a soma total de HPA de 60,27 $\mu\text{g/L}$. Estes valores estão mais de 100 vezes acima do limite estabelecido pelo CONAMA 357 (2005).

Na água produzida, os níveis de concentração variaram de 3,53 $\mu\text{g/L}$ para o fenantreno a 44,30 $\mu\text{g/L}$ para o naftaleno em média, com a soma total de HPA de 177,71 $\mu\text{g/L}$.

TABELA XXI: Resultados nas amostras reais de água do mar, coletadas na praia de Aruana próximo ao terminal da Petrobrás em Aracaju (n = 2)

HPA	Média do extrato (µg/mL)	Resultado da água do mar (µg/L)	s	CV (%)
1.Naf	0,15	2,64	0,02	14,63
2.Acti	0,16	2,46	0,01	8,84
3.Acte	0,18	2,53	0,01	7,86
4.Flu	0,20	2,52	0,01	3,63
5.Fen	0,22	2,39	0,01	6,43
6.Ant	0,35	3,70	0,02	6,15
7.Flut	0,35	4,44	0,30	84,85
8.Pir	0,25	2,91	0,06	25,98
9.BaA	1,20	12,95	0,06	5,33
10.Cri	0,82	9,53	0,15	18,22
11.BbFlu	0,66	9,13	0,44	66,43
12.BkFlu	0,16	1,97	0,01	8,84
13.BaP	0,18	3,10	0,06	31,43
14.DbcF	nd	nd		
15.DahA	nd	nd		
16.BgP	nd	nd		
Σ	4,85	60,27		

nd = não detectado

TABELA XXII: Resultados nas amostras reais de água produzida do campo de Carmópolis (n = 2)

HPA	Média do extrato (µg/mL)	Resultado da água produzida (µg/L)	s	CV (%)
1.Naf	2,44	44,30	0,30	12,49
2.Acti	1,08	16,55	0,01	0,66
3.Acte	0,72	10,10	0,16	21,61
4.Flu	0,78	10,03	0,19	24,63
5.Fen	0,33	3,53	0,02	6,53
6.Ant	0,80	8,54	0,02	2,67
7.Flut	0,31	3,94	0,00	0,00
8.Pir	0,32	3,80	0,00	0,00
9.BaA	0,77	8,29	0,59	76,72
10.Cri	1,04	12,10	0,62	59,44
11.BbFlu	0,44	6,02	0,08	17,88
12.BkFlu	1,18	14,44	0,01	0,60
13.BaP	1,08	18,58	0,00	0,00
14.DbcF	0,61	7,81	0,02	3,51
15.DahA	nd	nd		
16.BgP	0,55	9,67	0,04	7,71
Σ	12,40	177,71		

nd = não detectado

A concentração total de HPA (ng/L) na água de vários locais marinhos no mundo foi: 0,300 – 0,594 ng/L no Mar Báltico, 4 – 36 ng/L no Rio Sena e estuário (França), 106 – 945 ng/L na Baía Xiamen (China), 4228 – 29325 ng/L na Baía Daya (China) [AZEVEDO et al, 2004].

Segundo Barbieri et al (2004), a concentração de HPA em água produzida, por extração líquido-líquido em Carmópolis variou de 0,01 µg/L para o fluoreno e fluoranteno a 26,68 µg/L para o naftaleno, semelhantes aos níveis de concentrações encontrados em nosso trabalho, e Utvik et al (1999) encontrou a concentração de HPA em água do mar, áreas influenciadas pela descarga de água produzida, variando de 0,38 ng/L para o acenaftileno a 15,4 ng/L para o naftaleno, estes níveis estão abaixo aos níveis de concentrações encontrados em nosso trabalho.

Estudos de HPA em água do mar de diferentes áreas costeiras no Brasil mostram resultados somente em fluorescência – UV. A faixa encontrada foi de 0,04 a 52,43 µg/L [MENICONI et al 2002], semelhantes aos resultados encontrados em nosso trabalho.

8 CONCLUSÃO

A técnica de extração em fase sólida, utilizada para extrair e pré-concentrar os HPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[b,c]fluoranteno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno) em água produzida, análise por cromatografia gasosa e detecção por ionização de chama, demonstrou ser viável, simples e satisfatória. As determinações de recuperação, precisão, linearidade, limite de detecção e limite de quantificação mostraram resultados que confirmaram a validação do método utilizado.

A linearidade do detector compreendeu o intervalo de 0,2 a 50,0 $\mu\text{g/mL}$, com coeficientes de determinação acima de 0,998, Os resultados de recuperação variaram de $54,97 \pm 10,26\%$ para o naftaleno a $93,13 \pm 10,48\%$ para o antraceno. O coeficiente de variação (CV) variou no nível 1 de recuperação (fortificação de 10 $\mu\text{g/L}$) de 8,26% para o fenantreno a 21,58% para o dibenzo[b,c]fluoranteno e no nível 2 de recuperação (fortificação de 100 $\mu\text{g/L}$) de 3,78% para o criseno a 22,24% para o naftaleno. Os limites de detecção variaram de 0,02 a 0,04 $\mu\text{g/L}$, enquanto que os de quantificação de 0,05 a 0,16 $\mu\text{g/L}$.

A técnica de extração em fase sólida utilizada neste trabalho tem as vantagens de se utilizar pequenas quantidades de solventes, reduzida quantidade de amostra e menor tempo de extração, em comparação com a técnica de extração líquido-líquido, reduzindo assim o custo da análise.

Fazendo uma análise comparativa entre a LLE e o método proposto por SPE, verifica-se que a LLE parte de 1000,0 mL da amostra, e 90,0 mL de hexano é usado como solvente da extração, e 20 mL da mistura hexano-diclorometano (70/30) como eluente, enquanto que a SPE parte de 100,0 mL da amostra, o octadecilsilano funciona como extrator aprisionando o analito,

e 30,0 mL de hexano é usado como eluente. O volume de solventes gastos na LLE para análise de uma amostra é de 90 mL de hexano na extração e mais 20 mL da mistura hexano:DCM (70:30, v/v) na eluição. Volume total de solventes gastos na LLE é de 110 mL. E o volume gasto de solventes na SPE para análise de uma amostra é de 20 mL de DCM mais 10 mL de acetona e mais 20 mL de MeOH, perfazendo um total de 50 mL, para condicionamento do cartucho, mais 30 mL de hexano para eluição, e mais 20 mL de DCM para *clean-up*. Volume total de solventes gastos na SPE é de 100 mL.

O método validado foi aplicado em amostras reais de águas salinas, a saber, água do mar coletadas na praia de Aruana próximo ao terminal da Petrobrás em Aracaju e água produzida do campo de Carmópolis. Os mesmos apresentaram a presença de HPA. Na água do mar, os níveis de concentração variaram de 1,97 µg/L para o benzo[k]fluoranteno a 12,95 µg/L para o benzo[a]antraceno em média, na água produzida, os níveis de concentração variaram de 3,53 µg/L para o fenantreno a 44,30 µg/L para o naftaleno, em média.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

Realizar novos estudos, variando a quantidade de amostra para pré-concentração, diminuir a quantidade de solventes para o condicionamento do sorvente C-18 e para a eluição, calcular a capacidade de sorção do sorvente e também estender a metodologia para outras matrizes de água.

Aplicar a metodologia desenvolvida em programa de monitoramento dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na costa marítima de Sergipe e em efluentes. Comparar com outras técnicas de extração, como extração por fluido supercrítico, barra magnética, ultra-som e SPME.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, Péricles Barreto. Detalhes sobre a história geológica da bacia Sergipe/Alagoas a partir de biomarcadores ácidos e síntese de biomarcadores. Campinas, 1997. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de Campinas, Universidade Estadual de Campinas.

ANYAKORA, C.; OGBECHE, A.; PALMER, P.; COKER, H. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in marine samples of Siokolo Fishing Settlement. **Journal of Chromatography A**, n.1073, p. 323 – 330, 2005.

AQUINO NETO, F. R.; NUNES, D. S. S. Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro, Interciência, 2003. 187p.

AZEVEDO, D. A.; GERCHON, E.; REIS, E. O. Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hidrocarbons in water from Paraíba do Sul river, Brazil. **Journal Brazilian Chemistry**, v15, n.2, p. 292 – 299, 2004.

BAIRD, C. Química Ambiental. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos marques Carrera. 2.ed.,Porto alegre, Bookman, 2002. 622p.

BAKER, J. T. Application note, Environment 105. 2004.

BARBIERI, E.; GARCIA, C.A.B.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; ALVES, J. P. H.; DÓREA, H. S. Utilização do camarão sete – barbas (*Xiphopenaeus Kroyeri*) na determinação da toxicidade da água de produção de petróleo caracterizada no Estado de Sergipe. **O Mundo da Saúde – Água e Saúde**, v.28, n.4, p.421 – 430, 2004.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Trace determination of pesticides and their degradation products in water. New York, **ELSEVIER**, 1997. 542p.

BARRANCO, A.; ALONSO-SALEES, R. M.; BAKKALI, A.; BERRUETA, L. A.; GALLO, B.; VIEENTE, F.; SAROBE, M. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils, **Journal of Chromatography A**, n.988, p.33 – 40, 2002.

BINKOVÁ, B.; ŠRÁM, R. J. The genotoxic effect of carcinogenic PAHs, their artificial and environmental mixtures (EOM) on human diploid lung fibroblasts. **Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis**, n.547, p.109 – 121, 2004.

BRAGA, B.; PORTO, M.; TUCCI, C. E. M. Monitoramento de Quantidade e Qualidade das Águas. **Águas Doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação**. p.637 – 649, 1999.

BRANCO, S. M. Água, Meio Ambiente e Saúde. **Águas Doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação**. p.227 – 247, 1999.

BRITO, N. M.; AMARANTE JÚNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. Pesticidas: R. **Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v.13, p.129 – 146, 2003.

CHEN, B.; XUAN, X.; ZHU, L.; WANG, J.; GAO, Y.; YANG, K.; SHEN, X.; LOU, B. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. **Water Research**. n.38, p3558 – 3568, 2004.

CIOLA, R., Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho. 1ª ed. local, Editora Edgard Blücher LTDA., 1998. p.128-130.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005.

DOONG, R; CHANG, S; SUN, Y. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Journal of Chromatography A**, n.879, p.177 – 188, 2000.

DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A . S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C.; GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAH and metals in oilfield produced water from Sergipe state, Brazil. **Submetido a Talanta**, 2005.

E&P FORUM. Monitoring Oil in Produced Water Discharged into the sea: A review of current & emerging practices. Report nº 2.78/285, 1999.

FERRER, R; BELTRÁN, J. L; GUITERAS, J. Mathematical procedure for the breakthrough volumes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Analytica Chimica Acta**, n.346, p.253 – 258, 1997.

FILIPKOWSKA, A.; LUBECKI, L.; KOWALEWSKA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. **Analytica Chimica Acta**, n.547, p.243-254, 2005.

FILLO, J.P.; KORAIKO, S.M.; EVANS, J.M. Sources, characteristics, and management of produced waters from natural gas production and storage operations. Em: Ray J. P., Engelhardt F. R. editores. **Produced water: Technological environmental issues and solutions**. New York: Plenum Press; 1992, p.151 – 161.

FONSECA, R. M. R. **A Importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo**. Aracaju,1999. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Sergipe.

GABARDO, I. T.; CARVALHO, F.; TRITÃO, M. L. et al. Caracterização de efluentes do segmento de exploração e produção da PETROBRAS. Rio de Janeiro. CT 169/96, CENPES/DIQUIM, Dez/1996.

GARCIA-FALCÓN, M.S; PÉREZ-LAMELA, M; SIMAL-GANDARA, J. Comparison of Strategies for Extraction of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Drinking Waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n52, p.6897 – 6903, 2004.

GFRERER, M.; SERSCHEN, M.; LANKMAYR, E. Optimized extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil samples. **Biochemical and Biophysical Methods**, n.53, p.203-216, 2002.

GIMENO, R.A.; ALTELAAR, A. F. M.; MARCÉ, R. M.; BORRUL, F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples. **Journal of Chromatography A**, n.958, p.141-148, 2002.

GIORGI, P. D. Água de Formação: origem e caracterização. PETROBRAS, 1985.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. Modern practice of gas chromatography. 4.ed. New Jersey, Wiley-interscience publication, 2004, 1045p.

HIGASHI, R.M.; CHERR, G.N.; BERGENS, C.A.; FAN, T.W-M. An approach to toxicant isolation from a produced water source in the Santa Barbara Channel. Em: Ray J. P., Engelhardt F. R. editores. **Produced water: Technological environmental issues and solutions**. New York: Plenum Press; 1992, p.223 – 256.

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, **DOG-CGCRE-008**, 2003.

JACOBS, R.P.W.M.; GRANT R.O.H.; KWANT J.; MARQUENIE, J.M.; MENTZER, E. The composition of produced water from SHELL operated oil and gas production in the North Sea. Em: Ray J. P., Engelhardt F. R. editores. **Produced water: Technological environmental issues and solutions**. New York: Plenum Press; 1992, p.13 – 21.

JAKOBSEN, H. B.; NORRELYKKE, M. R.; CHRISTENSEN, L. P.; EDELENBOS, M. Comparison of methods used for pre-concentrating small volumes of organic volatile solutions, **Journal of Chromatography A**, n.1003, p.1-10, 2003.

JOHNSEN, S.; DURELL, G.; ROE, T.I. Dilution and bioavailability of produced water compounds in the northern North Sea: a combined modeling and field study. In Proceedings of the 4th International Conference on Health, Safety and Environmental, Caracas, Venezuela, n.46269, 1998.

KISS, G.; VARGA-PUCHONY, Z.; HLAVAY, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid phase, **Journal of Chromatography A**, n.725, p.261 - 272, 1996.

KNOPP, D.; SEIFERT, M.; VÄÄNÄNEN, V.; NIESSNER, R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated water and soil samples by immunological and chromatographic methods, **Environmental Science Technological**, n.34, p. 2035 – 2041, 2000

LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos, RiMa, 2004. 96p.

LANÇAS, F. M., **Cromatografia em fase gasosa**, 2 ed. São Paulo, 1983v-2, p55-75.

LEITE, Flávio. **Validação em Análise Química**. 3.ed. São Paulo, Átomo, 1998. 224p.

LEPARGNEUR, H. A água: qualidade de vida. O desafio do século. **O Mundo da Saúde – Água e Saúde**, v.28, n.4, p.364 – 372, 2004.

LI, N; LEE, H.K. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water – Negative effect of humic acid, **Journal of Chromatography A**, n.921, p.255 – 263, 2001.

MARCÉ, R. M.; BORRULL, F., Solid-Phase extracion of polycyclic aromatic compounds. **Journal of Chromatography A**, 885, p.273 – 290, 2000.

MARTINEZ, E.; GROS, M.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. **Journal of Chromatography A**, 1047, p.181 – 188, 2004.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP – Brasil. **Marine Pollution Bulletin**, n.49, p.892 – 899, 2004.

MENICONI, M. F. G.; GABARDO, I. T.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, S. M.; SILVA, G. C.; MASSONE, C. G. Brazilian oil spills chemical characterization – Case studies. **Environmental Forensics**, n.3, p.303 – 321, 2002.

MOROLES, N. E. D.; BARBOSA, J. M. A.; ULLOA, H. G. Método analítico para detectar hidrocarburos aromáticos policíclicos en agua potable. **Ciencia Uanl**, v. IV, n.4, p.420 – 425, 2001.

NEFF, J.M.; SAUER Jr., T.C.; MACIOLEK, N. Composition, fate and effects of produced water discharges to nearshore marine waters. Em: Ray J. P., Engelhardt F. R. editores. **Produced water: Technological environmental issues and solutions**. New York: Plenum Press; 1992, p.371 – 385.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**. Rio de Janeiro: Ao livro Técnico. 5 ed., 306p.1986.

NEMR, A. E.; ABD-ALLAH, A. M. A. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt. **Chemosphere**, v52, p.1711 – 1716, 2003.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados (NHPA): Uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.6, p.765 – 773, 2000.

O.I. ANALYTICAL, Manual de operação do detector de fotoionização, modelo 4430, Texas, 26p, 2000.

OLESZEZUK, P; BARAN, S. application of solid-phase extraction to determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge extracts. **Journal Of Hazardous Materials**, xxx, p.1 – 9, 2004.

PESSINI, L., CAMPOS JÚNIOR, O., BARBIERI, E. Desafio Cidadão: Água e Meio Ambiente. **O Mundo da Saúde – Água e Saúde**, v.28, n.4, p.357 – 358, 2004.

PICHON, V. Solid phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. **Journal of Chromatography A**, n.885, p.195 – 215, 2000.

POOLE, C. F.; GUNATILLEKA, A. D.; SETHURAMAN, R. Review: Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, n.885, p.17-39, 2000.

RAND. G..M.; PETROCELLI, S. R. **Fundamentals of Aquatic toxicology**. New jersey, McGraw – Hill International Book, p416 – 454, 2000. 666p.

REBOUÇAS, A. C. Água doce no mundo e no Brasil. **Águas Doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação**. p.1 – 36, 1999.

ROCHA, M. M.; SARTI, H. L. C.; LIMA, L. F.; CAMPOS JÚNIOR, O. A urbanização e a poluição dos recursos hídricos. **O Mundo da Saúde – Água e Saúde**, v.28, n.4, p.388 – 394, 2004.

ROSS, J. R. M; OROS, D. R. Polycyclic aromatic in the San Francisco Estuary water column: sources, spatial distributions, and temporal trends (1993-2000). **Chemosphere**, n.57, p.909 – 920, 2004.

SAEED. T.; AI-MUTAIRI M., Comparative composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sea water-soluble fractions of different Kuwaiti crude oils. **Advances in Environmental Research**, 4, p.141 – 145, 2000.

SIRIVEDHIN, T.; DALLBAUMAN, L. Organic matrix in produced water from the Osage-Skiatook petroleum environmental research site, Osage country, Oklahoma, **Chemosphere**, n.57, p.463 – 469, 2004.

SKOOG, HOLLER & NIEMAN; Tradução CAACELLI, I. **Princípios de análise instrumental**. 5^a ed. Porto Alegre; Ed. Bookman, 2002.

SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, S.; WILKE, B. M. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. **Chemosphere**, n.48, p.993 – 1001, 2002.

STEPHENSON M. T. A Survey of produced water Studies. Em: Ray J. P., Engelhardt F. R. editores. **Produced water: Technological environmental issues and solutions**. New York: Plenum Press; 1992, p. 1-11.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, G.L. **Advances in Environmental Research**, n.6, p.455-470, 2002.

THOMAS, J. E. et al. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2001, página 183. 270p.

TIBBETTS, P.J.C.; BUCHANAN, I.T.; GAWEL, L.J.; LARGE, R. A comprehensive determination of produced water composition. Em: Ray J. P., Engelhardt F. R. editores. **Produced water: Technological environmental issues and solutions**. New York: Plenum Press; 1992, p.97 – 112.

TOFFOLI, F. F., A Gestão dos Recursos Hídricos: trajetórias e as novas perspectivas e caminhos. **O Mundo da Saúde – Água e Saúde**, v.28, n.4, p.382 – 387, 2004.

United States. Environmental Protection Agency. Test methods on-line – USEPA 8270C: semivolatile organics compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). Disponível em: <http://www.epa.gov> [cesso em 10/03/2004].

United States. Environmental Protection Agency. Test methods on-line – USEPA 3510: semivolatile and nonvolatile organics. Disponível em: <http://www.epa.gov> [cesso em 14/05/2004].

United States. Environmental Protection Agency. Test methods on-line – USEPA 3535: solid-phase extraction (SPE). Disponível em: <http://www.epa.gov> [acesso em 14/05/2004].

UTVIK, T. I. R.; DURELL, G. S.; JOHNSEN. S. Determining Produced Water Originating Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in North Sea Waters: Comparison of Sampling Techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v.38, n.11, p.977 – 989, 1999.

11 ANEXOS

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)