



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

JACYARA CASTELO BRANCO SOARES

**OTIMIZAÇÃO DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO
FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristina Alves Lacerda

São Luís

2016

JACYARA CASTELO BRANCO SOARES

**OTIMIZAÇÃO DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO
FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA DETERMINAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS**

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Química Industrial da Universidade
Federal do Maranhão, como requisito para
obtenção do grau de Bacharel.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristina Alves Lacerda

São Luís

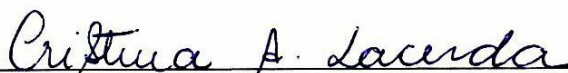
2016

JACYARA CASTELO BRANCO SOARES

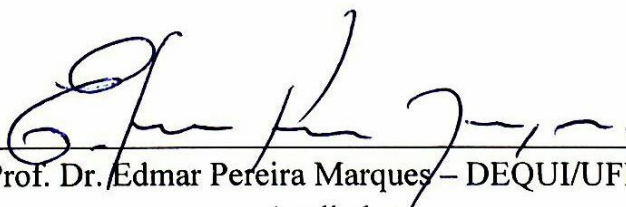
**OTIMIZAÇÃO DA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA UTILIZANDO
FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS PARA DETERMINAÇÃO
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUAS**

Monografia submetida à Coordenação do
Curso de Química Industrial da Universidade
Federal do Maranhão, como requisito para
obtenção do grau de Bacharel.

Aprovada em: 02/09/2016



Prof.^a. Dr.^a. Cristina Alves Lacerda – DEQUI/UFMA
Orientadora



Prof. Dr. Edmar Pereira Marques – DEQUI/UFMA
Avaliador



Msc. Leila Maria Santos da Silva – UFMA
Avaliadora

São Luís

2016

SOARES, Jacyara Castelo Branco.

Otimização da Microextração em Fase Sólida Utilizando Ferramentas Quimiométricas para Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Águas / Jacyara Castelo Branco Soares. - 2016.

65 p.

Orientador(a): Cristina Alves Lacerda.

Monografia (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

1. HPAs. 2. Planejamento fatorial. 3. SPME. I. Lacerda, Cristina Alves. II. Título.

*Aos meus pais, por acreditarem na educação
como chave para as portas do futuro.*

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus em primeiro lugar, pois sem a sua ajuda, a sua direção e o seu agir eu não teria capacidade para estar aqui, por se fazer presente em todos os momentos, por me ter dotado de saúde, sabedoria e disposição para alcançar mais uma vitória em minha vida.

Aos meus pais: Francisco Soares Mota e Maria de Jesus Castelo Branco (meu braço direito e esquerdo) – aos quais amo e agradeço a Deus todos os dias por ter o privilégio de ser filha deles - por terem me dado tudo: a vida, muito amor, educação, apoio moral, psicológico e, especialmente, financeiro.

À minha irmã, que sempre acreditou em mim, me apoiou e me incentivou: Taynara Castelo Branco Soares.

Aos meus professores do Curso de Química Industrial, com destaque à Prof^a Dr^a. Aldaléa Lopes Brandes Marques, Prof. Dr. Edmar Pereira Marques por terem concedido a mim a oportunidade de integrar o grupo do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica – LPQA e a minha orientadora, que pode ser considerada por mim como uma mãe, Prof^a. Dr^a Cristina Alves Lacerda, que além de também ter me dado oportunidade de ser integrante do LPQA, agradeço especialmente pela prontidão nos momentos de tirar dúvidas e por ter contribuído de forma relevante para minha formação profissional.

À todos os meus amigos pelo carinho que sempre demonstraram ter comigo, pelas palavras de incentivo e todas os momentos de descontração que me ajudaram a seguir em frente mesmo nos dias mais difíceis. Com destaque a Carlos Anderson Frazão por ter me indicado e apresentado à Prof^a. Cristina, me ajudado e apoiado em todos os relatórios e trabalhos, inclusive neste, por toda a sua disposição, prontidão e boa vontade, seja qualquer que fosse o horário, estava sempre pronto para ajudar.

Às minhas lindas e queridas amigas, Mikaelly, Letícia, Natália, Káren, Dáffyne, Helene, principalmente às três últimas, que tanto me fizeram sorrir, que tanto me escutaram nos momentos em que eu estava passando por problemas, sejam estes de qualquer natureza, pessoais ou profissionais, pelas noites mal dormidas estudando para provas.

Aos amigos do LPQA, à Danniele, Aldilene, Mayara, Cristina, Bárbara, Beatriz, Raelson, Cindy, Helmara, Sakae, Paulina, Thúlio, Romário, Nills, Ediane, Ana Cristina e Wdson sem os quais os dias seriam mais difíceis, ao Aleff, especialmente por todas as suas deliciosas receitas, à Jeiza e Isabelle pela disponibilidade em transmitir um pouco dos seus conhecimentos em quimiometria. Por ultimo e não menos importante, agradeço a Prof^ª. Msc. Leila Maria Santos Silva por ser tão prestativa, por todos os momentos de descontração, todas as conversas, todos os presentes, enfim, por ser uma mãezona.

“Campeões não são feitos em academias. Campeões são feitos de algo que eles têm profundamente dentro de si: um desejo, um sonho, uma visão”.

(Muhammad Ali)

RESUMO

Entre as diversas problemáticas ambientais, atentamos principalmente para os impactos relacionados a ambientes aquáticos, o qual necessariamente toda forma de vida depende para sobrevivência. Das diversas categorias de contaminantes químicos, destacamos os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), que têm sido continuamente objeto de muito interesse, em virtude dos seus potenciais efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Devido a estes compostos serem encontrados na natureza em concentrações muito baixas, a amostra necessita ser submetida a uma etapa de pré-concentração, para isso, realizou-se a Microextração em Fase Sólida (SPME), porém alguns fatores podem influenciar na sua eficiência. Portanto, tem-se como objetivo deste trabalho utilizar ferramentas quimiométricas para inferir quais fatores apresentam importância significativa na determinação das melhores condições para análise de HPAs em ambientes aquáticos utilizando SPME. Para tal, foi realizado um planejamento experimental fatorial completo da ordem de 2^3 , 3 fatores e 2 níveis, variando a temperatura em 25 e 45°C, a agitação em 600 e 1100 rpm e o tempo de extração em 10 e 30 min. Com isso, foi possível verificar que, dentro do limite dos níveis e fatores testados, a maior eficiência se dá quando a extração é realizada em temperatura de 25°C, agitação de 1100 rpm e tempo de 30min. Posteriormente, as condições otimizadas foram aplicadas na análise de amostras de água da Comunidade do Cajueiro, situada na zona rural II de São Luís. Utilizando cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas, foi possível detectar a presença de HPAs. Constatou-se então, que a utilização da quimiometria para otimização da SPME mostrou-se eficiente. A partir dos resultados obtidos pode-se padronizar este procedimento, evitando desta forma, análises que promovam resultados insatisfatórios, resultando também em economia de tempo e material de consumo.

Palavras-chave: HPAs; SPME; Planejamento Fatorial.

ABSTRACT

Among the many environmental issues, we primarily looked at the impacts related to aquatic environments, which all life necessarily depends on for survival. From the several categories of chemical contaminants, we highlight the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), which have been continuously subject of much interest because of their potential carcinogenic and mutagenic effects. Due to the fact that these compounds can be found in nature in very low concentrations, the sample needs to be subjected to a pre-concentration step, for this, it is was held the Solid Phase Microextraction (SPME); however, some factors can influence its efficiency. Therefore, our objective in this work is the use of chemometric tools to infer which factors can have significant importance in determining the best conditions for PAH analysis in aquatic environments using SPME. To this end, we conducted a full factorial design of order 2^3 , 3 factors and 2 levels, with the temperature at 25 °C and 45 °C, the stirring at 600 and 1100rpm and the extraction time at 10 and 30 min. Thus, it was possible to see that, within the limits of levels and factors tested, the highest efficiency occurs when the extraction is performed at 25 °C, the stirring at 1100 rpm and time of 30 min. Subsequently, the optimized conditions were applied in the analysis water samples from the Cajueiro Community, located in the countryside of São Luís. Through the gas chromatography coupled with mass spectrometry it was possible to detect the presence of HPAs. It was found that the use of chemometrics for optimization of SPME was efficient. From the results obtained, it was possible to standardize this procedure, thus avoiding analysis that promote unsatisfactory results, also resulting in savings of time and material consumption.

Keywords: PAHs; SPME; Factorial planning.

LISTA DE FIGURAS E ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura dos 16 HPAs classificados pela USEPA como prioritários para monitoramento.....	22
Figura 2. Região de “baía” do benzo(a)pireno como exemplo da região côncava dos HPAs.....	27
Figura 3. Esquema de microextração em fase sólida e dessorção térmica no cromatógrafo à Gás.....	30
Figura 4. Termoelétrica (A1), Porto do Itaqui (A2), Terminal portuário da ALUMAR (A3) e local onde está inserida a Comunidade do Cajueiro (A4), localização aproximada.	37
Figura 5. Representação das etapas de extração e dessorção para análise SPME/GC-MS.	40
Figura 6. Gráfico de Pareto para o modelo linear	46
Figura 7. Gráfico de Pareto para o modelo quadrático.....	47
Figura 8. Gráfico de Pareto para o modelo cúbico	49
Figura 9. Influência de cada fator - a) Influência da agitação na área do pico - b) Influência do tempo na área do pico - c) Influência da temperatura na área do pico.....	49
Figura 10. Superfície de resposta para a área do pico com utilização do modelo cúbico	51
Figura 11. Cromatograma referente a mistura padrão de 16HPAs	52
Figura 12. Cromatograma referente a análise da amostra coletada do ponto 1.....	53
Figura 13. Cromatograma referente à análise da amostra coletada do ponto 2.....	54
Figura 14. Cromatograma referente à análise da amostra coletada do ponto 3.....	54
Figura 15. Cromatograma referente à análise da amostra coletada do ponto 4.....	55
Figura 16. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 1	61
Figura 17. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 1	61
Figura 18. Espectro referente ao antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2	61
Figura 19. Espectro referente ao criseno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2	62
Figura 20. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2	62
Figura 21. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2	62
Figura 22. Espectro referente ao antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3	63
Figura 23. Espectro referente ao benzo(a)antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3.....	63
Figura 24. Espectro referente ao criseno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3	63

Figura 25. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3	64
Figura 26. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3	64
Figura 27. Espectro referente ao benzo(a)antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4.....	64
Figura 28. Espectro referente ao criseno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4.....	65
Figura 29. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4.....	65
Figura 30. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs definidos como prioritários para monitoramento.....	24
Tabela 2. Classificação quanto à carcinogenicidade, dose de referência e efeitos críticos aos humanos dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.	26
Tabela 3. Planejamentos Experimentais em Técnicas de Extração de Analitos	33
Tabela 4. Descrição dos Níveis e Fatores selecionados para o Planejamento experimental	41
Tabela 5. Descrição do método cromatográfico.....	41
Tabela 6. Descrição do método cromatográfico.....	43
Tabela 7. Planejamento para otimização das condições de extração	44
Tabela 8. ANOVA gerada para o modelo linear	45
Tabela 9. ANOVA gerada para o modelo quadrático	46
Tabela 10. ANOVA gerada para o modelo cúbico.....	48
Tabela 11. Coeficiente de Regressão para o modelo dos efeitos cúbicos	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALUMAR – Consórcio de Alumínio do Maranhão S.A

ANOVA – Análise de Variância

ATSDR – Agência para o Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas

C-18 – Octadecilsilano

C-8 – Octilsilano

CAR-DVB – Carboxeno-Divinilbenzeno

CAR-PDMS – Carboxeno-Polidimetilsiloxano

CERCLA – Lei Abrangente de Reação Ambiental, Compensação e Responsabilidade Civil

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cwx – Carbowax

DVB – Divinilbenzeno

FS – Sílica Fundida

GC – Cromatografia em Fase Gasosa

GC/MS – Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Espectrometria de Massas

GC/FID – Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

IR – Espectroscopia na Região do Infravermelho

IRIS – Sistema de Informação Integrada de Riscos

Kow – Coeficiente de Partição octanol/água

LLE – Extração Líquido-líquido

MA – Maranhão

MS – Espectroscopia de Massas

NMR – Ressonância Magnética Nuclear

PA – Poliacrilato

PDMS – Polidimetilsiloxano

PDMS-DVB – Polidimetilsiloxano-Divinilbenzeno

PVC – Policloreto de Vinila

SBSE – Extração Sortiva em Barra de Agitação

SBSE-LD – Extração Sortiva em Barra de Agitação por Dessorção Líquida

SPM – Extração em Fase Sólida

SPME – Microextração em Fase Sólida

UFMA – Universidade Federal do Maranhão

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV-VIS – Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	21
2.2 Microextração em Fase Sólida (SPME)	29
2.3 Cromatografia.....	31
2.4 Planejamento Experimental.....	31
3. JUSTIFICATIVA.....	35
4. OBJETIVOS.....	39
4.1 Geral	39
4.2 Específicos.....	39
5. MATERIAL E MÉTODOS	40
5.1 Microextração em Fase Sólida	40
5.2 Planejamento experimental.....	40
5.3 Coleta.....	42
5.4 Análise das Amostras	43
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 Planejamento Experimental (otimização).....	44
6.2 Análise dos resultados das amostras de água	51
7. CONCLUSÕES.....	56
8. RECOMENDAÇÕES	57
REFERÊNCIAS	58
APÊNDICE I.....	61

1. INTRODUÇÃO

Nas atuais circunstâncias ambientais, os impactos da degradação vêm refletindo cada vez mais na sociedade. Tornou-se crescente nas últimas décadas a conscientização ambiental, onde o meio natural começou a ter novos olhares, não sendo mais visto somente como fonte de matéria prima para a produção de bens, mas como um ambiente complexo carregado de vida e interações diretas com o próprio homem, dotado de valor, não só econômico, mas cultural e ecológico.

Neste contexto, a preocupação ambiental nas últimas décadas vem crescendo de forma gradativa, isto devido aos impactos ambientais refletidos cada vez mais na qualidade de vida do homem, impactos estes, consequentes de um uso desordenado e não sustentável dos recursos naturais ao longo de várias gerações.

Podemos citar vários passivos ambientais decorrentes diretos de ações antrópicas como, em relação aos recursos hídricos, a diminuição dos níveis de potabilidade, assoreamento, eutrofização e alterações nos ciclos hidrológicos; no que tange ao desmatamento descontrolado, levando a extinção de espécies e perda em massa de biodiversidade; diminuição da qualidade do solo, com contaminação por agentes químicos sintéticos persistentes, compactação e consequente alteração nas recargas subterrâneas de água (aquíferos e lençóis freáticos) e mortandade da meiofauna com drásticas alterações nos ciclos biológicos; emissão de gases tóxicos e nocivos na atmosfera que ocasionam uma das mais preocupantes modificações ambientais do século, as alterações climáticas, tais emissões, contribuem para agravar o efeito estufa e acelerar o aquecimento global, além da degradação da camada de ozônio, que se amplia drasticamente a cada ano e acarreta inúmeros desastres ambientais (CONCEIÇÃO, 2014).

Entre as diversas problemáticas ambientais já citadas, atentamos principalmente para os impactos relacionados a ambientes aquáticos, aos quais necessariamente toda forma de vida depende para sobrevivência, sejam ambientes de água doce, salgada ou áreas de transição. A importância da manutenção da salubridade desses ambientes é crucial para o desenvolvimento ecológico, uma vez que pequenas alterações, sejam químicas ou biológicas podem afetar desde a base da cadeia alimentar, até atingir de forma direta (contato ou ingestão) organismos mais complexos o que

inclui o topo da cadeia (homem). Dessa forma, tende-se a ter um olhar mais apurado à água no que se refere ao controle ambiental.

A água é reconhecida como um dos bens naturais mais importantes do planeta. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um amplo espectro das atividades humanas e naturais. Devido à crescente degradação dos corpos d'água, as preocupações com o uso e destino têm mobilizado pessoas de todas as áreas quanto a sua preservação. (LIMA, 2008)

Os fatores responsáveis pelas alterações na qualidade da água podem ser decorrentes de contaminações de substâncias químicas orgânicas e inorgânicas provenientes de várias fontes artificiais ou antrópicas, que podem ser de origem pontual, como lançamentos de esgotos urbanos e industriais, ou difusa, como deposição de resíduos sólidos, queima de combustíveis fósseis, dentre outros (SOUSA, 2009).

A maior parte dos resíduos antropogênicos termina nos oceanos. Em geral, os tratamentos desses resíduos exigidos por lei são mínimos, mantendo-se a ideia de que diluição e dispersão protegem adequadamente as zonas costeiras (ZAGATTO, 2008).

Os estuários e as regiões costeiras são muito utilizados para a disposição de efluentes urbanos e industriais, acarretando a contaminação das águas e da vida marinha por diversos poluentes. Pode-se verificar, mundialmente, aumento nos níveis desses contaminantes, e essa constatação tem levado à formulação de estratégias para diminuir o impacto causado nesses ecossistemas que sustentam a maior parte da biodiversidade marinha, os principais recursos pesqueiros e as reservas mundiais. Do ponto de vista da saúde, o grau de contaminação desses ecossistemas pode colocar em risco a saúde das populações ribeirinhas que utilizam essas águas, tanto para a pesca quanto para o lazer (MAIA, 2006). As regiões costeiras são consideradas como áreas de transição entre os continentes e os oceanos, onde ocorrem as maiores variações físico-químicas e a maior taxa de retenção de sedimentos, poluentes, matéria orgânica e nutrientes oriundos do continente (SOUSA, 2009).

A preocupação com as áreas costeiras é principalmente devido à fragilidade ecológica e às potenciais fontes poluidoras que geralmente estão associadas a portos, devido ao grande fluxo de navios e outras embarcações, podemos destacar a água de lastro (fonte de contaminação química e biológica); proximidades com terminais

industriais, potencialmente poluidores, tanto por fontes pontuais, como por lançamento de efluentes ou mesmo por emissão de gases ou fuligem que possam transportar agentes químicos. Por tais motivos verifica-se a importância do monitoramento dessas regiões costeiras, principalmente se associadas a estes locais (possíveis fontes de contaminação).

As legislações ambientais vão se adequando cada vez mais às novas necessidades sociais, visando um desenvolvimento sustentável, de forma a conciliar o crescimento econômico à saúde ambiental. Para alcançar tal objetivo, diversas legislações surgem, se adequando a padrões internacionais. As novas normas regidas, quase sempre, por bases legais ou mesmo as que foram sendo adequadas com as atuais necessidades, objetivam controlar impactos significativos ao meio natural, de forma que tem como principal foco a saúde humana e manutenção de um ambiente saudável para todas as formas de vida. Sendo assim, o monitoramento ambiental é totalmente indispensável em um controle de níveis de contaminantes que possam ocasionar um desequilíbrio ecológico e ou afetar a saúde humana.

Com a evolução e as adequações nas normas e legislações ambientais, são estabelecidos os limites toleráveis de contaminação de fonte antropogênica. Os agentes químicos de origem industrial tomam destaque pela frequente relação com impactos ambientais que afetam os ecossistemas e a saúde humana, por isso cada vez mais o controle nessas regiões de influência de áreas industriais torna-se indispensável. As atuais normas e legislações vigentes discorrem sobre uma variedade de contaminantes, bem como suas consequências.

O interesse da comunidade acadêmica e a criação de órgãos de proteção ambiental, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) e o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) promoveram um crescimento de pesquisas envolvendo monitoramento de microcontaminantes orgânicos em diversos setores ambientais. Houve um avanço com a preocupação e a conservação da qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Com isso, o interesse dos setores público e privado por assuntos ambientais resultou em várias organizações governamentais e não-governamentais que hoje debatem, estabelecem normas e discutem práticas de

minimização e remediação de substâncias químicas potencialmente poluentes (LIMA, 2008).

Das diversas categorias de agentes químicos, destacamos os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Que são um grupo de compostos que têm sido continuamente objeto de muito interesse, devido aos seus potenciais mutagênicos e carcinogênicos (CAMARGO E TOLEDO, 2002). Neste contexto, o objetivo principal desse trabalho foi a otimização de um método para determinação de HPAs em águas utilizando microextração em fase sólida e ferramentas quimiométricas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

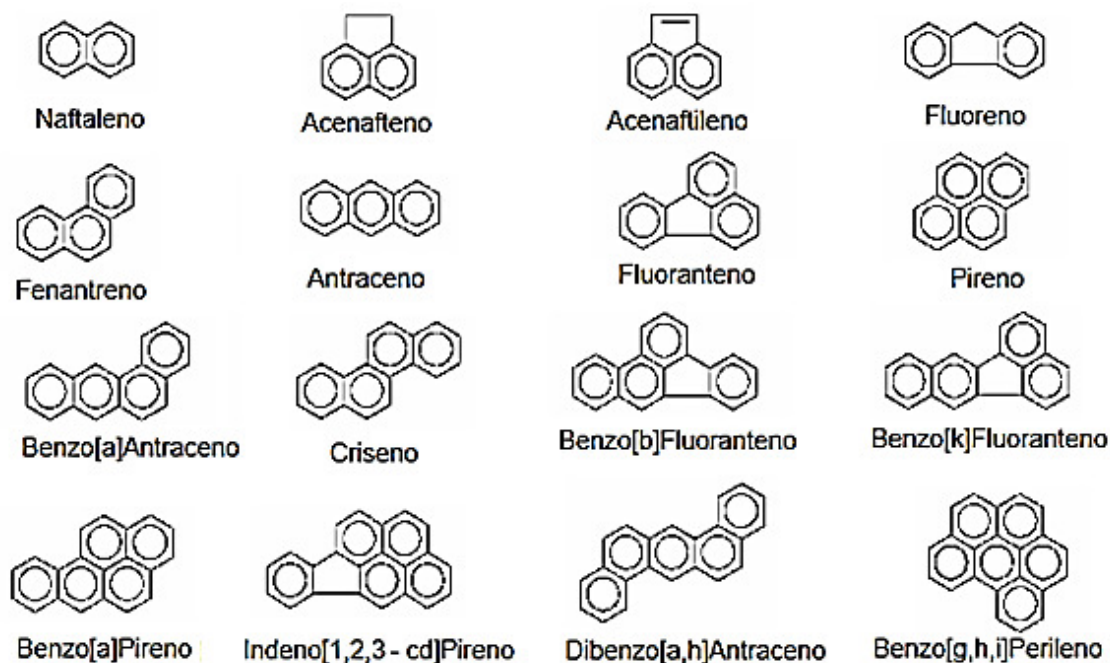
Os hidrocarbonetos são compostos químicos apolares (hidrófobos), o que limita sua solubilidade na água do mar, favorecendo a tendência de associação a partículas sólidas. Os hidrocarbonetos poliaromáticos são produtos primários de processos de combustão incompleta a diferentes temperaturas e compreendem moléculas com 2 a 6 anéis aromáticos. Com base na massa molecular, os HPAs podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixas massas moleculares que possuem dois ou três anéis aromáticos, e os de altas massas moleculares, compostos por quatro a seis ou sete anéis aromáticos (CELINO et al., 2006).

Os HPAs constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois 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. De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem (NETTO, 2000).

Os HPAs têm sido estudados devido ao fato de serem tóxicos, em alguns casos, carcinogênicos e de fácil transporte, podendo ser encontrados em regiões remotas. Estes são um grupo de mais de cem substâncias orgânicas, porém, dentre estas, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – United States Environmental Protection Agency) classificou dezesseis como prioritários para monitoramento e destes, sete são classificados pela IARC (International Agency for Researchon Cancer) como cancerígenos para animais e potencialmente cancerígenos para seres humanos (LIMA, 2008).

Os compostos de baixa massa molar são naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno e antraceno. Os de alta massa molar são fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, pireno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-cd)pireno. As estruturas destes compostos estão representadas na Figura 1.

Figura 1. Estrutura dos 16 HPAs classificados pela USEPA como prioritários para monitoramento.



Fonte: LIMA (2008)

Os HPAs que apresentam entre 4 e 6 anéis aromáticos são altamente mutagênicos e carcinogênicos, enquanto os de 2 a 3 anéis aromáticos, apesar de menos mutagênicos, são altamente tóxicos (CELINO et al, 2006).

Os HPAs são sólidos a temperatura ambiente, com coloração amarela, possuem elevados pontos de fusão e ebulição, são solúveis em solventes orgânicos e pouco solúveis em água. Apresentam também altos coeficientes de partição octanol/água (Kow). As pressões de vapor dos HPAs diminuem de acordo com o peso molecular, e consequentemente a volatilidade também diminui, fato que explica, em parte, a ampla distribuição destas substâncias em diversos ambientes, inclusive em áreas remotas do planeta, já que a pressão de vapor é variável (ROCHA e NISHIO, 2016).

A pressão de vapor é a principal propriedade físico-química responsável pela distribuição dos HPAs no ambiente devido a sua ampla faixa de variação, pois indica que alguns HPAs são sólidos de baixa volatilidade (benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,h)antraceno); enquanto outros têm maior volatilidade (antraceno, naftaleno). Em virtude das propriedades físico-químicas dos HPAs sua distribuição no meio ambiente é facilitada pelo transporte destes poluentes ao longo de milhares de quilômetros, sendo encontrados em regiões remotas do planeta (BAIRD, 2002).

Algumas das propriedades físico-químicas dos 16 HPAs definidos como prioritários para monitoramento pela USEPA estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs definidos como prioritários para monitoramento

HPA	Fórmula Química	Nº de Anéis	Pressão de Vapor (mmHg) (20°C)	Solubilidade em Água (mg/L)	Coefficiente de Partição octanol/água (Log K _{ow})	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	3	10 ⁻³ a 10 ⁻²	3,4	21,1 x 10 ⁴	95	278
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	3	10 ⁻³ a 10 ⁻²	3,93	1,2 x 10 ⁴	92	265
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	3	2,00 x 10 ⁻⁴	0,05 – 0,07	2,8 x 10 ⁴	216,4	342
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	4	5,0 x 10 ⁻⁹	0,01	4 x 10 ⁵	157	435
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	5	5,0 x 10 ⁻⁹	0,0028	10 ⁶	178,1	496
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶	-	4 x 10 ⁶	167	481
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	6	~10 ⁻¹⁰	0,0026	10 ⁷	278,3	545
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	5	9,60 x 10 ⁻⁷	-	7x 10 ⁶	215,7	480
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	4	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶	0,002	4 x 10 ⁵	253,8	441
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	5	~10 ⁻¹⁰	0,0005	10 ⁶	266,6	524
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	3	6,8 x 10 ⁻⁴	1,0 – 1,3	2,9 x 10 ⁴	100,5	340
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	4	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴	0,26	3,4 x 10 ⁵	108,8	375
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	3	10 ⁻³ a 10 ⁻²	1,9	1,5 x 10 ⁴	115	295
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	6	~10 ⁻¹⁰	-	5 x 10 ⁷	163,6	539
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	2	0,0492	32	2,3 x 10 ³	81	217,9
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	4	6,9 x 10 ⁻⁹	0,14	2 x 10 ⁵	150,4	393

Fonte: ATSDR, 1995; YAN et al., 2004; LIMA, 2008

Os HPAs de baixo peso molecular têm uma significativa toxicidade aguda. Em função dessa toxicidade, o conhecimento sobre suas fontes, comportamento e distribuição, no meio ambiente, é um requisito essencial para um melhor controle das atividades humanas responsáveis pela contaminação e poluição ambiental, podendo influenciar a tomada de decisão quanto à limpeza e remediação dos locais considerados contaminados (CELINO, 2006).

Em 1997, a ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), juntamente com a USEPA, formulou uma lista conhecida como CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) Priority List, de substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos. A elaboração dessa lista foi baseada em três fatores: frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. Para cada fator foi estipulada uma pontuação que no final foram somadas. O resultado final foi, então, utilizado na classificação das substâncias, de tal forma que as que obtiveram maior pontuação ocuparam os primeiros lugares (ATSDR, 2008).

A Tabela 2 descreve a classificação da IARC e da USEPA quanto à carcinogenicidade dos 16 HPAs prioritários, além do valor da dose de referência e da relação dos efeitos críticos oriundos da ingestão de cada HPA, segundo o *Integrated Risk Information System* (IRIS), da USEPA, um dos mais completos bancos de dados de informações toxicológicas. Muitos HPAs não possuem valores de dose de referência e de efeitos críticos, devido à ausência de estudos com animais e dados epidemiológicos (ROCHA e NISHIO, 2016).

Tabela 2. Classificação quanto à carcinogenicidade, dose de referência e efeitos críticos aos humanos dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.

HPAs	Classificação IARC*	Dose de Referência** (mg/Kg/dia)	Efeitos Críticos**
Acenafteno	3	6×10^{-2}	Hepatotoxicidade
Acenaftileno	Sem classificação	Não avaliado	Não avaliado
Antraceno	3	3×10^{-1}	Sem efeitos observados
Benzo(a)antraceno	2A	Não avaliado	Sem efeitos observados
Benzo(a)pireno	2A	Não avaliado	Não avaliado
Benzo(b)fluoranteno	2B	Não avaliado	Não avaliado
Benzo(g,h,i)perileno	3	Não avaliado	Não avaliado
Benzo(k)fluoranteno	2B	Não avaliado	Não avaliado
Criseno	2B	Não avaliado	Não avaliado
Dibenzo(a,h)antraceno	2A	Não avaliado	Não avaliado
Fenantreno	3	Não avaliado	Não avaliado
Fluoranteno	3	4×10^{-2}	Nefropatia, aumento do peso do fígado, alterações hematológicas.
Fluoreno	3	4×10^{-2}	Diminuição do volume globular: hematócrito e hemoglobina
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2B	Não avaliado	Não avaliado
Naftaleno	2B	2×10^{-2}	Efeitos nasais: hiperplasia e metaplasia no epitélio respiratório e olfativo.
Pireno	3	3×10^{-2}	Efeitos renais: patologia tubular renal.

*IARC, 2010

2 A= provavelmente cancerígeno para humanos

2 B= possivelmente cancerígeno para humanos

3 = não classificado como cancerígeno para humanos

**USEPA – *Integrated Risk Information System (IRIS)*, 2014

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são substâncias que pertencem à classe dos pró-carcinogênicos, isto é, necessitam sofrer ativação metabólica preliminar para formar o carcinógeno ativo e tornarem-se capazes de reagir com o DNA e outras moléculas (GALINARO, 2009).

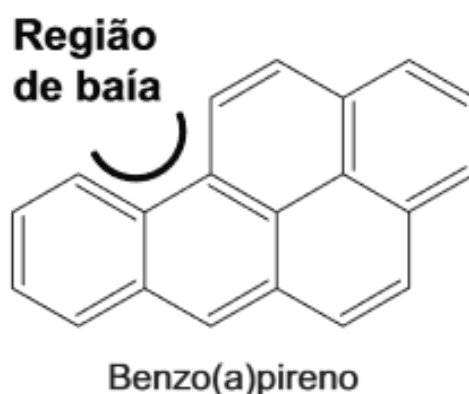
Devido ao seu caráter lipofílico, os HPAs e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo por lipoproteínas das membranas celulares. De maneira geral, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de

cânceres no homem e a efeitos sistêmicos, e a taxa de absorção depende da via de entrada no organismo (ROCHA e NISHIO, 2016).

A exposição dérmica por HPAs pode representar um risco adicional para desenvolvimento de lesões. Yan et al. (2004), num estudo experimental com *Salmonella Typhimurium*, demonstra o potencial mutagênico de benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, acenafitileno e fluoreno, ativado pela exposição à luz, evidenciando o potencial risco do contato dérmico com HPAs. Efeitos adversos em humanos são observados em indivíduos expostos a benzo(a)pireno, via contato dérmico, especialmente na presença de lesões dérmicas pré-existentes como verrugas, úlceras e despigmentação.

Na Figura 2 é apontada a região de “baía” do benzo(a)pireno como exemplo da região côncava dos HPAs. Esta região viabiliza reações enzimáticas importantes de processos de biotransformação dos HPAs, conferindo uma forte capacidade de ligação destes compostos com o DNA.

Figura 2. Região de “baía” do benzo(a)pireno como exemplo da região côncava dos HPAs.



Fonte: MENICONI (2007)

A estrutura dos HPAs determina sua atividade biológica. A região de baía é definida como uma área de canto aberto na molécula, região em que ocorrem processos relacionados com a toxicidade (ATSDR, 1995; RAMESH et al., 2004). A molécula diolepóxido é um metabólito intermediário dos HPAs formada na região de baía, altamente reativa, no processo de metabolismo destas substâncias. Esta molécula compete covalentemente com o DNA formando adutos. A indução da carcinogênese ocorre quando há a formação de adutos de DNA num local crítico para a regulação,

diferenciação ou crescimento celular. Os adutos de DNA representam uma das etapas críticas no modelo de carcinogênese e podem ser considerados biomarcadores de risco para o desenvolvimento de câncer, além de estarem relacionados com o déficit no desenvolvimento de câncer, além de estarem relacionados com o déficit no desenvolvimento neurológico de crianças (LOCATELLI, 2006).

As maiores rotas de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático são as fezes e a urina. O 1-hidroxi pireno urinário e adutos de DNA são considerados biomarcadores de exposição ambiental a HPAs, contudo a presença de metabolitos na urina não fornece informações sobre efeitos carcinogênicos dos HPAs em indivíduos expostos (ROCHA e NISHIO, 2016).

Quatro fontes são consideradas como as principais responsáveis pela presença de HPAs em alimentos e bebidas: fontes naturais (queimadas em florestas, processos geoquímicos); poluição ambiental (tráfego, sistemas de aquecimento, atividades industriais, vazamentos de óleo); alguns tipos de processamentos (defumação, secagem direta com madeira, torrefação) e materiais de embalagem (CAMARGO e TOLEDO, 2002).

Ainda podemos citar como origem dos HPAs as fontes domésticas, móveis, industriais, agrícolas e naturais e são formados a partir da combustão incompleta e pirólise da matéria orgânica, sendo a queima de combustíveis fósseis uma das principais fontes antropogênicas de HPAs na atmosfera. HPAs de baixo peso molecular, com dois ou três anéis aromáticos, são emitidos na fase gasosa, enquanto que, os de peso molecular elevado, com cinco ou mais anéis, são emitidos na fase particulada, associados às partículas em suspensão (AZEVEDO et al, 2013).

Ainda, uma importante fonte de HPAs são os acidentes ambientais envolvendo derivados de petróleo, principalmente os relacionados aos vazamentos de tanques nos postos de revenda de combustíveis e de navios de transporte de petróleo (ROCHA e NISHIO, 2016). Também podemos citar entre suas inúmeras fontes, os processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a 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, etc (NETTO, 2000).

Pavei (2007) cita as fontes de origem antropogênicas, estas podem ser identificadas como:

- ✓ Queima de carvão, gás natural, derivados de petróleo e madeira para a geração de energia e aquecimento;
- ✓ Combustão de derivados de petróleo para a movimentação de embarcações, veículos terrestres e aeronaves;
- ✓ Atividades industriais que utilizam derivados de combustíveis fósseis como matéria-prima, especialmente os processos pirolíticos;
- ✓ Queimadas intencionais em áreas de cobertura vegetal;
- ✓ Efluentes industriais e esgotos urbanos;
- ✓ Drenagem fluvial;
- ✓ Produção, transporte, estocagem e refino de petróleo;
- ✓ Derrames acidentais de óleo envolvendo operações de abastecimento e lavagem de tanques de navios petroleiros em zonas portuárias.

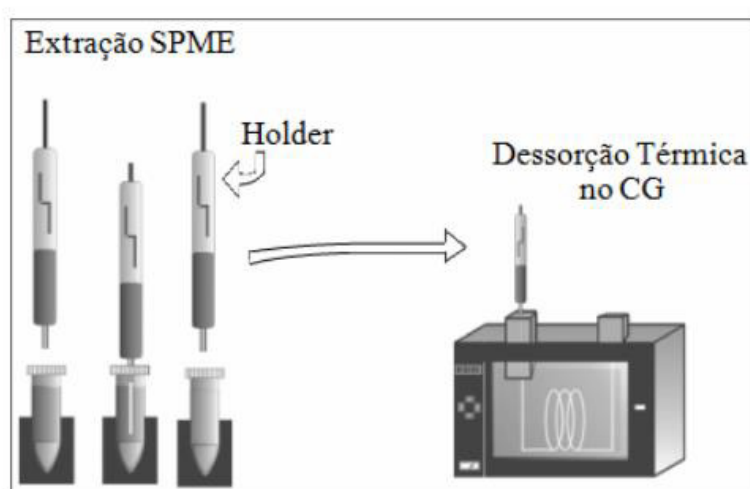
2.2 Microextração em Fase Sólida (SPME)

Alguns poluentes, como HPAs, são encontrados em amostras ambientais, principalmente em águas superficiais, em concentrações muito baixas, da ordem de ng/L, cujas determinações somente são possíveis através de etapas de pré-concentração, pois na maioria das vezes ultrapassam os limites de detecção e quantificação dos detectores utilizados em cromatografia. Existem basicamente três métodos de pré-concentração de amostras de águas superficiais: extração líquido-líquido (LLE), microextração em fase sólida (SPME) e extração em fase sólida (SPM) (LIMA 2008).

Uma das técnicas de extração de compostos voláteis (ou gasosos) muito usadas na amostragem e análise qualitativa e quantitativa é a microextração em fase sólida (SPME – do inglês (Solid Phase Microextraction)). SPME é uma técnica de extração e pré-concentração especialmente adequada para metodologias de análise química onde Cromatografia Gasosa (GC) ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) serão empregadas para a posterior separação, detecção, identificação e quantificação dos analitos presentes na amostra. Ela foi proposta no início dos anos 90 pelo pesquisador polonês naturalizado canadense Janusz Pawliszyn, professor da Universidade de Waterloo (PAWLISZYN, 1997).

SPME é uma microtécnica, em que os processos de extração e pré-concentração de analitos ocorrem numa escala dimensional que não é das mais usuais. O dispositivo básico de SPME consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS) de 100 mm de diâmetro, com 10 mm de uma extremidade recoberto com um filme fino de um polímero (e.g., polidimetilsiloxano = PDMS, poliacrilato = PA ou Carbowax = Cwx) ou de um sólido adsorvente (e.g., carvão ativo microparticulado = Carboxen). O detalhe da Figura 3 representa uma fibra comercial em que o recobrimento, ou filme extrator, tem espessura de 100 μm (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

Figura 3. Esquema de microextração em fase sólida e dessorção térmica no cromatógrafo à Gás.



Fonte: VALENTE E AUGUSTO (2000)

Numa extração por SPME as moléculas do analito têm de se deslocar da matriz e penetrar no recobrimento e, para isto, resistências a transferências de massa devem ser vencidas, até que se estabeleça um equilíbrio de partição (ou de adsorção, para o caso de recobrimentos sólidos) do analito, entre a fibra e o meio que a envolve. Portanto, a teoria de SPME baseia-se na cinética de transferência de massa entre fases e na termodinâmica que descreve o equilíbrio de partição do analito entre elas (VALENTE e AUGUSTO, 2000).

O método consiste na captura dos analitos em uma fibra capilar de sílica fundida quimicamente modificada, recoberta com uma película de material apropriado, com posterior dessorção térmica no injetor de um cromatógrafo. Uma vez introduzida no septo do recipiente contendo a amostra, a fibra de sílica é exposta ao meio onde ocorrerá a extração dos analitos. A fase extrativa pode ser posicionada diretamente na fase líquida ou, no caso de amostras gasosas, em contato com o gás, ou ainda, em

contato com o vapor em equilíbrio com a amostra líquida ou sólida. Após um certo período de tempo, necessário para que se estabeleça o equilíbrio entre as fases envolvidas, a fibra é reposicionada no interior da agulha. Em seguida, a seringa é levada a um cromatógrafo a gás, onde a fibra é introduzida no seu injetor, ficando exposta a ação do calor - os analitos são desorvidos e o processo de separação / quantificação então tem início (DÓREA et al., 2008).

2.3 Cromatografia

Os métodos cromatográficos e os espectroscópicos são hoje em dia os principais instrumentos para a separação, caracterização e identificação de moléculas orgânicas. Os principais métodos utilizados são: cromatografia gasosa, cromatografia líquida, espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) e no infravermelho (IR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) e espectrometria de massas (MS) (ALMEIDA, 2010).

A cromatografia é utilizada para análise dos HPAs desde o final dos anos 60. Trabalhos encontrados na literatura usam muitas vezes a cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (GC-FID) ou detecção por espectrometria de massas (GC-MS) (LIMA, 2008).

Na cromatografia gasosa os componentes da amostra são distribuídos entre duas fases, uma das quais permanece estacionária, enquanto a outra elui entre os interstícios ou sobre a superfície da fase estacionária (líquida ou sólida). Após a amostra ser injetada, a mesma é aquecida e vaporizada e de acordo com suas propriedades e interações da fase estacionária, ocorre a retenção seletiva de seus constituintes, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Os componentes da amostra, já separados na coluna, entram no detector para serem individualmente detectados. O tipo de fonte mais comum em espectrometria de massas é a de impacto por elétrons, a qual emprega um filamento aquecido para gerar elétrons com energia suficiente para provocar ionização dos analitos de interesse mediante impacto destes elétrons ionizados, os íons formados são direcionados para o analisador, cuja função é separá-los de acordo com sua relação massa/carga (ALMEIDA, 2010).

2.4 Planejamento Experimental

De modo a verificar as interações existentes entre cada etapa do processo busca-se o auxílio da quimiometria, ferramenta útil no planejamento e análise experimental, e que permite a análise multivariada, ou seja, a análise simultânea dos vários fatores, fornecendo dentre outros resultados, os efeitos de interação entre os mesmos. As técnicas de análise estatística multivariada tiveram sua aplicação em química iniciada no Brasil no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas na década de 1980. A grande expansão destas ferramentas foi acompanhada da expansão de suas aplicações na análise química. Dentre algumas de suas aplicações estão inseridas a otimização de processos analíticos na determinação de compostos orgânicos como as técnicas cromatográficas, de análise térmica e de extração e pré - tratamento de amostras, envolvendo nesta última a concentração e isolamento dos compostos de interesse (GIROTTI, 2007).

Normalmente um planejamento de triagem é realizado para obtenção das variáveis que influenciam em determinados sistemas, essas variáveis então são selecionadas e posteriormente uma metodologia de superfície de resposta é utilizada para encontrar os valores dos fatores que produzirão melhores resultados no sistema de estudo. A superfície de resposta é fundamentada por princípios matemáticos onde equações lineares ou polinomiais descrevem de forma detalhadas a região estudada sendo possível a sua exploração e em seguida otimização. (TEÓFILO et al., 2006)

Tabela 3. Planejamentos Experimentais em Técnicas de Extração de Analitos

Tipo de Extração	Fase Sólida	Tipo(s) de planejamento(s)	Compostos analisados/matriz
SPME*	PDMS-DVB	Fatorial fracionado; Fatorial completo	Alaclor / Água
SPE**	Carbono Grafitado	Fatorial fracionado; Central composto	27 pesticidas
SPME	PDMS	Fatorial completo; Central composto	Alquilbenzenos / Detergentes
SPE	C-8; C-18; Sílica	Fatorial fracionado; Central composto	Drogas antidepressivas / Plasma sanguíneo
LLE/SPE	C-18	Plackett-Bruman	Ácidos orgânicos e compostos fenólicos
SPME	PDMS; PDMS-DVB; CAR-PDMS; CAR-DVB; PA	Fatorial com resolução tipo V	Ésteres ftalatos
SBSE-LD	PDMS	Fatorial com resolução tipo V	Ésteres difenlicos polibromados

Fonte: GIROTTO et al (2007)

Em um planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (i.e. concentrações de uma substância, valores de pH, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto, porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais. Para fatores qualitativos (i.e. tipos de ácidos, tipos de catalisadores, etc.), como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do experimentalista nomear os seus níveis (TEÓFILO, 2006).

Em muitos casos, a realização de repetições autênticas pode ser algo inconveniente por diversas razões. Para contornar este infortúnio e obter uma boa estimativa dos erros, um experimento é normalmente incluído no centro do planejamento, em que o valor médio dos níveis de todas as variáveis é empregado. São os conhecidos experimentos no ponto central (nível zero). Deste modo, é possível avaliar a significância dos efeitos ou coeficientes, tanto em planejamentos de triagem (completos ou fracionários) como em metodologias de superfície de resposta (discutidos mais adiante). Além desta vantagem, recomenda-se este tipo de experimento pelas

seguintes razões: o risco de perder a relação não linear entre os intervalos é minimizado e é possível estimar um modelo razoável e verificar se há falta de ajuste (TEÓFILO, 2006).

Segundo Button (2005), as vantagens para a utilização de um planejamento fatorial completo são:

- ✓ Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- ✓ Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- ✓ Determinação da confiabilidade dos resultados;
- ✓ Realização da pesquisa em etapas, num processo interativo de acréscimo de novos ensaios;
- ✓ Seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios

3. JUSTIFICATIVA

Verificando a fragilidade de ambientes costeiros e as potenciais fontes poluidoras geralmente associadas a estes locais, vemos a importância de estudos que possam diagnosticar possíveis contaminações os quais os limites possam afetar a saúde ambiental ou humana.

Uma das maiores necessidades mundiais é o controle do uso da água e manutenção dos corpos hídricos onde é captada a água para o abastecimento humano e ou de contato direto ou mesmo para manutenção de ciclos ecológicos. É preciso destacar que corpos hídricos sejam eles lânticos ou lóticos fazem parte do ciclo hidrológico estando por tanto sempre em contato humano, seja este contato de forma direta ou indireta.

A qualidade das águas depende, entre outros fatores, de um monitoramento contínuo dos corpos d'água receptores de efluentes. A necessidade deste monitoramento em águas de superfície está associada a alguns grupos importantes de poluentes orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, pesticidas, triálometano, etc (CONAMA, 2005).

A seriedade dos efeitos que a exposição aos HPAs pode ter sobre o organismo humano fez com que especial atenção fosse dedicada ao desenvolvimento de metodologias analíticas hábeis para 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, 2000).

Em São Luís – Ma, a zona industrial, bem como o principal terminal portuário, encontram-se instalados em proximidade ou em total contato com a zona rural, que é acometida diretamente por seus impactos ambientais. Neste sentido, a área (zona rural) é foco de estudo deste trabalho. Diversas comunidades estão situadas nessas regiões em limites com a área denominada de “rural II” de São Luís e a zona industrial. Podemos citar a Comunidade do Cajueiro como uma delas.

A comunidade do Cajueiro possui outros nomes como Vila Cajueiro e também Sítio Bom Jesus do Cajual, é formada por cinco pequenos núcleos assim denominados: Parnauçu, Andirobal, Guarimanduba, Morro do Egito e Cajueiro (GEDMMA, 2014). A seguir no texto, ao se referir a comunidade do cajueiro, considera-se esse conjunto de núcleos.

A comunidade possui no mínimo 200 anos de existência e origem social relacionada às comunidades negras das cidades de Alcântara, Bequimão, Anajatuba, e ao processo de escravidão no Maranhão (GEDMMA, 2014).

Em pesquisas recentes, pôde-se observar também uma possível ancestralidade ligada ao povoamento indígena nessa região que remete ao período colonial, já que nomes semelhantes aos de algumas comunidades, como Rio dos Cachorros, têm correspondentes históricos em localidades indígenas como Januarem (cachorro grande ou aldeia do cachorro, na toponímia tupinambá) que aparecem em mapas do século XVI em espaço territorial compatível ao da comunidade no presente (GEDMMA, 2014).

Nesta comunidade, residem cerca de 600 famílias, estas fazem uso da terra para viver, desenvolvem atividades extrativistas, pesca, criação de animais de pequeno porte e pequena agricultura de roças. Muitas atividades são realizadas em comum, como a pesca e os mutirões para os roçados (GEDMMA, 2014).

O referido local encontra-se em proximidade com a zona industrial, logo mantendo contato (direto) com a Usina Termelétrica Itaqui Geração de Energia S.A., Porto do Itaqui e terminal portuário da ALUMAR (Figura 4), estando, portanto, na zona de influência direta dessas áreas, logo então surge a necessidade de estudos de tal natureza.

Figura 4. Termoelétrica (A1), Porto do Itaqui (A2), Terminal portuário da ALUMAR (A3) e local onde está inserida a Comunidade do Cajueiro (A4), localização aproximada.



Fonte: GOOGLE MAPS (2016)

Para ser utilizada pela população, a água não pode conter substâncias dissolvidas em níveis tóxicos e nem transportar em suspensão microrganismos patogênicos que provocam doenças. Podemos destacar também que por se tratar de uma substância bioacumulativa (acumula-se ao longo da cadeia trófica), uma contaminação em um ambiente marinho, possivelmente afetará os organismos aquáticos que por sua vez podem chegar ao corpo humano por ingestão dos mesmos. A relevância do estudo e a escolha da localidade parte da premissa da comunidade sobreviver basicamente da pesca para subsistência. Dessa forma verifica-se importância de estudos que visem e promovam a manutenção e a prevenção da qualidade ambiental da comunidade tradicional do Cajueiro e de seus significativos recursos hídricos, ressaltando sua importância ambiental e sua influência direta na qualidade de vida da população da localidade.

O estudo de investigação de HPAs na Comunidade do Cajueiro é de total relevância, pois tendo em vista a localização dentro da área de influencia direta do complexo industrial, que são apontados como uma das principais fontes de contaminação destes agentes químicos, tendo em vista às consequências a saúde humana decorrentes de sua presença no organismo.

Dados de emissão de HPAs são limitados e incertos, principalmente devido à falta de métodos analíticos mais específicos para sua detecção, bem como normatização de detecção nos municípios e valores orientadores (NARDOCCI, 2010).

Os avanços de técnicas analíticas instrumentais, unidas à simplicidade, precisão e rapidez da cromatografia gasosa, tornaram-na uma das técnicas mais

difundidas para a análise química, quer seja na indústria, quer em laboratórios de investigação científica. Vários autores destacam a cromatografia gasosa como uma ferramenta analítica de extrema utilidade na separação de misturas complexas presentes na biomassa (ALMEIDA, 2010).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) é uma ferramenta muito utilizada para identificar centenas de componentes em misturas orgânicas ou bioquímicas complexas (COLLINS et al, 2006)

A SPME é uma técnica que apresenta pontos positivos tais como simplicidade, baixo custo, versatilidade, precisão, seletividade e dispensa o uso de solvente. Além disto, a técnica permite a introdução do analito diretamente no injetor do cromatógrafo (ALMEIDA, 2010).

4. OBJETIVOS

4.1 Geral

Utilizar ferramentas quimiométricas para inferir quais fatores apresentam importância significativa na determinação das melhores condições para análise de HPAs em ambientes aquáticos utilizando SPME.

4.2 Específicos

- ✓ Selecionar a ferramenta quimiométrica adequada para otimização dos parâmetros da SPME;
- ✓ Utilizar planejamento fatorial completo 2^3 , unicamente com variáveis quantitativas para compreensão do comportamento do sistema;
- ✓ Otimizar os fatores que influenciam na extração por SPME utilizando a cromatografia à gás como técnica de análise;
- ✓ Coletar amostras de água da comunidade tradicional do Cajueiro, Zona Rural de São Luís – MA;
- ✓ Aplicar as condições de SPME otimizadas para a determinação de HPAs em ambientes aquáticos utilizando a técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.

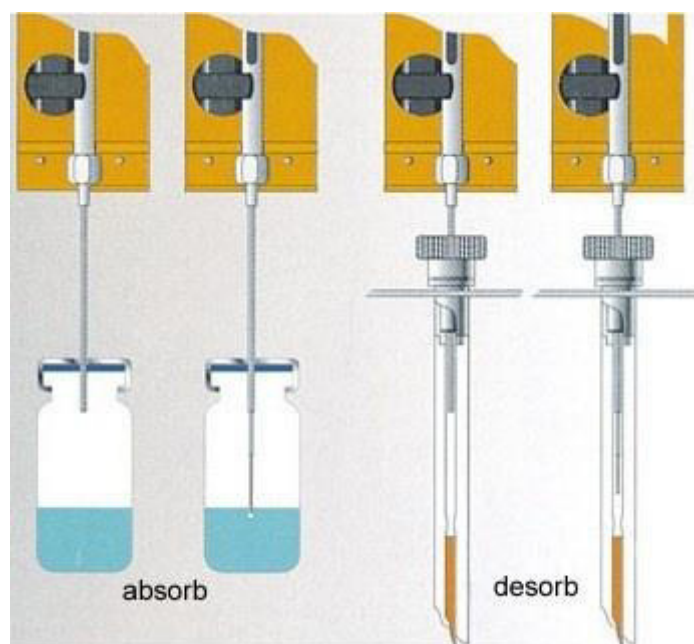
5. MATERIAL E MÉTODOS

Para a lavagem das vidrarias foi utilizada solução 10% de *Extran*, seguida de água deionizada em purificador *Nanopure Barnstead*.

5.1 Microextração em Fase Sólida

Para a extração, inicialmente a fibra (Polidimetilsiloxano 100 μ m – SUPELCO) foi colocada em contato com a amostra líquida (modo direto) onde ocorre a adsorção dos analitos no recobrimento polimérico da fibra. A seguir, a fibra foi inserida diretamente no injetor de um cromatógrafo a gás, onde ocorreu a dessorção térmica dos analitos retidos, demonstrado na Figura 5. Esse procedimento foi realizado em todas as etapas do estudo, tanto no planejamento experimental quanto na avaliação de amostras coletadas.

Figura 5. Representação das etapas de extração e dessorção para análise SPME/GC-MS.



Fonte: GONÇALVES (2016)

5.2 Planejamento experimental

Inicialmente foi feito um levantamento bibliográfico sobre o tema para obtenção dos fatores que influenciam na SPME para o desenvolvimento de uma metodologia que possibilitasse melhores condições para o emprego da técnica.

Utilizou-se o planejamento fatorial completo do tipo 2^3 , com ponto central, em duplicata para a otimização das condições analíticas do método de extração de HPAs da água pelo modo direto. Os fatores e níveis selecionados para o planejamento experimental estão representados na Tabela 4.

Tabela 4. Descrição dos Níveis e Fatores selecionados para o Planejamento experimental

Fatores	Níveis Selecionados	
	Nível Baixo (-)	Nível Alto (+)
Agitação (rpm)	600	1100
Tempo de Adsorção da Fibra (min)	10	30
Temperatura da Solução (°C)	25	45

As análises para obtenção da resposta referente a cada experimento gerado pelo planejamento foram realizadas, seguindo o seguinte procedimento: O padrão (PHA Calibration Mix – *Sigma-Aldrich*), contendo os 16 HPAs, cada um a uma concentração de 10 µg/ml em acetonitrila, foi diluído a uma concentração de 0,08 µg/ml. Em seguida realizou-se a etapa de microextração, seguindo as combinações de níveis e fatores geradas pelo planejamento experimental. Os testes foram realizados em um cromatógrafo à gás (GC – modelo VARIAN 450) seguindo as condições descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Descrição do método cromatográfico

Método1	
Tipo de coluna	DB-5HT (30 m X 0,25 mm ID X 0,10 µm).
Temperatura da coluna do forno	70 °C
Temperatura de injeção	250 °C
Modo de injeção	Split/Splitless
Fluxo da coluna	2,0 ml/min
Rampa de aquecimento da coluna	Iniciando a 70 °C, aumentando a uma taxa de 15 °C/min até 200 °C, aumentando a taxa de 20°C/min até 350°C, permanecendo por 1,83min.
Temperatura do detector	380°C
Tempo total de corrida cromatográfica	18 min

5.3 Coleta

As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar, devidamente higienizados, quatro pontos foram selecionados para as coletas, sendo eles:

- **Ponto 1. Água da praia**

A praia do Cajueiro, situada às coordenadas -2.615437, -44.359335 foi selecionada devido à proximidade com o terminal portuário do Itaqui (Aproximadamente 4,5Km) e da ALUMAR - Consórcio de Alumínio do Maranhão S.A. – (Aproximadamente 3Km), locais de possíveis fontes de contaminação. Adentrou-se na praia até atingir uma profundidade de cerca de 1 metro, então o frasco foi ambientado e a primeira coleta foi descartada, em seguida imergiu-se frasco por completo para a coleta da amostra, cerca de 1000 ml a 30 cm da superfície.

- **Ponto 2. Água subterrânea (poço 01)**

Coleta realizada do poço que abastece a região denominada de *Parnauaçu*, localizada na Comunidade do Cajueiro A coleta deu-se diretamente da água da torneira, uma vez que o poço em questão é artesiano e seu acesso ao subsolo é unicamente por tubulação de PVC e bombeado mecanicamente para as moradias.

- **Ponto 3. Água subterrânea (poço 02)**

Assim como a coleta anterior, a água foi captada diretamente da torneira, sendo este do poço que abastece a região denominada de *Andirobal*, localizada na Comunidade do Cajueiro.

- **Ponto 4. Viveiro de criação de alevinos**

O ponto de coleta em questão trata-se de um tanque (viveiro) de origem não natural de criação de alevinos para fins de comercialização, o local está em proximidades mais efetiva com a Usina Termelétrica Itaqui Geração de Energia S.A, convém ressaltar que o abastecimento desse viveiro é somente por águas pluviais. Localização aproximada (-2.614320, -44.353500).

5.4 Análise das Amostras

Após as amostras passarem pela etapa da microextração foram analisadas em cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS – modelo QP2010 SE SHIMADZU), seguindo a condições descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Descrição do método cromatográfico

Método2	
Tipo de coluna	100% dimetilpolisiloxano (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm)
Temperatura da coluna do forno	50 °C
Temperatura de injeção	250 °C
Modo de injeção	Splitless
Pressão	100 kPa
Fluxo total	50 ml/min
Fluxo da coluna	1,53 ml/min
Velocidade linear	45,4 cm/s
Rampa de aquecimento da coluna	Iniciando a 70 °C, aumentando a uma taxa de 15 °C/min até 200 °C, aumentando a taxa de 20°C/min até 330°C, permanecendo por 1,83min.
Temperatura da fonte de íons	200 °C
Temperatura da interface	250 °C
Modo de aquisição de sinal	SCAN
Faixa de massas registradas	35 a 500 m/z.
Tempo total de corrida cromatográfica	17 min
Tipo de ionização	Impacto Eletrônico

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Planejamento Experimental (otimização)

A matriz dos experimentos e os vetores de resposta (áreas dos picos cromatográficos) obtidos pelo planejamento fatorial do tipo 2^3 (três fatores em dois níveis) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Planejamento para otimização das condições de extração

Ordem de Realização	Ensaio	Replicata	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Área do Pico (uV.min)
12	1	2	600,0	45	10,0	99,60
11	2	2	1100,0	25	10,0	114,50
18 (C)	3	2	850,0	35	20,0	145,20
3	4	1	600,0	45	10,0	113,50
13	5	2	1100,0	45	10,0	118,30
15	6	2	1100,0	25	30,0	164,00
5	7	1	600,0	25	30,0	152,80
1	8	1	600,0	25	10,0	99,70
2	9	1	1100,0	25	10,0	124,90
17	10	2	1100,0	45	30,0	114,50
7	11	1	600,0	45	30,0	109,80
16	12	2	600,0	45	30,0	112,40
14	13	2	600,0	25	30,0	157,30
8	14	1	1100,0	45	30,0	120,80
4	15	1	1100,0	45	10,0	100,10
9 (C)	16	1	850,0	35	20,0	125,30
6	17	1	1100,0	25	30,0	145,60
10	18	2	600,0	25	10,0	83,50

Para a escolha do modelo que melhor se ajustasse aos resultados obtidos para a área do pico, foram analisadas, de forma cuidadosa, todas as informações obtidas no software *Statistica*. Lembrando que quanto maior o valor da área do pico, maior será a eficiência da extração.

A replicata permite ao software calcular o “erro puro”, este é a avaliação do erro entre o resultado de cada experimento e a média, independentemente do modelo, depende unicamente das diferenças da replicata com a média.

Através da obtenção dos coeficientes de regressão é possível elaborar a equação que melhor representa o modelo.

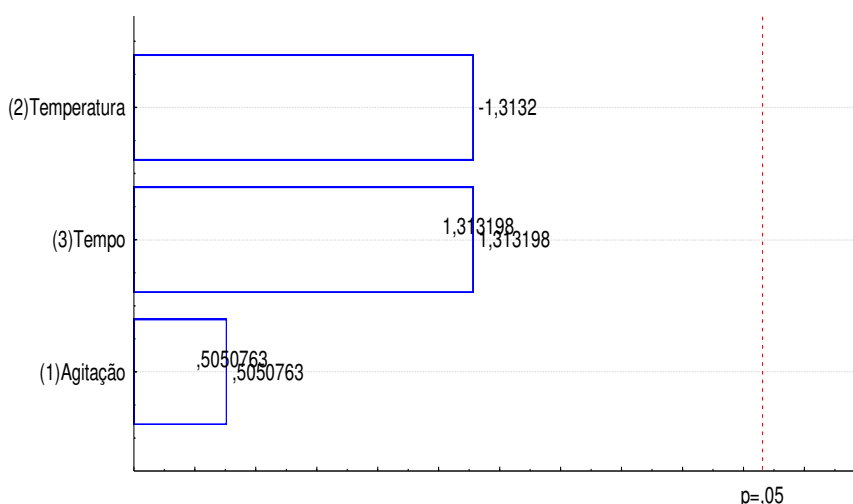
O primeiro modelo disponibilizado foi o linear, tal modelo compreende a análise dos fatores isoladamente, sem que ocorram interações entre eles. Com a obtenção da análise da variância ficou evidente que a falta de ajuste não foi significativa para o modelo (Tabela 8), evidenciando que o modelo mais simples mostrou-se útil para modelagem dos resultados obtidos pelo planejamento experimental adotado. Isto porque a “falta de ajuste” avalia o erro dos valores calculados pela equação em relação ao valor da média e compara com as diferenças entre cada replicata, se esta for muito maior que o erro puro (significativa), entende-se que o modelo não descreve os resultados de forma clara, então este deve ser refeito, se for bem menor ou bem próxima de zero (não significativa), entende-se que os principais erros estão atribuídos ao erro puro.

Tabela 8. ANOVA gerada para o modelo linear

ANOVA: Modelo Linear					
	SS	df	MS	F	P
(1)Agitação	6,2500	1	6,25000	0,255102	0,625641
(2)Temperatura	42,2500	1	42,25000	1,724490	0,221609
(3)Tempo	42,2500	1	42,25000	1,724490	0,221609
Lack of Fit	143,0278	5	28,60556	1,167574	0,394709
Pure Error	220,5000	9	24,50000	-	-
Total SS	454,2778	17	-	-	-

Através do gráfico de Pareto (Figura 6) foi possível evidenciar os efeitos das variáveis estudadas (agitação, tempo e temperatura) e suas interações na área do pico. Segundo Mothé (2005), o diagrama de Pareto está correlacionado com as interações de cada variável individualmente e os efeitos provocados, de duas a duas, no qual o efeito é tão significativo na extração quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, no nível de significância de 95 % de confiança.

Figura 6. Gráfico de Pareto para o modelo linear



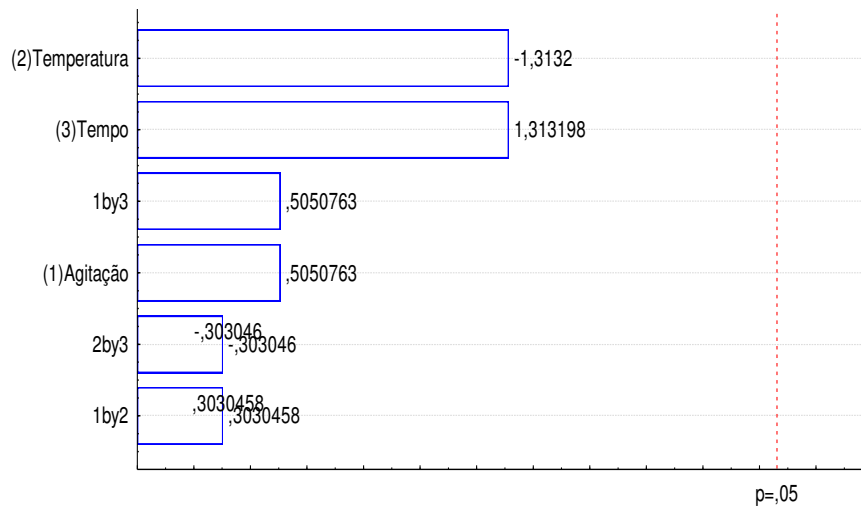
Com a verificação do gráfico de Pareto foi possível determinar uma pequena interação entre os fatores analisados.

Para o segundo modelo analisado pelo *Statistica*, dos efeitos quadráticos, o gráfico de Pareto, também mostrou uma pequena interação entre os fatores e novamente não ocorreu significância na falta de ajuste. Na Tabela 9 e na Figura 7 é possível verificar a análise da variância e o gráfico de Pareto, respectivamente, para o novo modelo:

Tabela 9. ANOVA gerada para o modelo quadrático

ANOVA: Modelo quadrático					
	SS	df	MS	F	P
(1)Agitação	6,2500	1	6,25000	0,255102	0,625641
(2)Temperatura	42,2500	1	42,25000	1,724490	0,221609
(3)Tempo	42,2500	1	42,25000	1,724490	0,221609
1 by 2	2,2500	1	2,25000	0,091837	0,768743
1 by 3	6,2500	1	6,25000	0,255102	0,625641
2 by 3	2,2500	1	2,25000	0,091837	0,768743
Lack of Fit	132,2778	2	66,13889	2,699546	0,120666
Pure Error	220,5000	9	24,50000	-	-
Total SS	454,2778	17		-	-

Figura 7. Gráfico de Pareto para o modelo quadrático



Com a análise dos dados obtidos, o modelo quadrático apresenta interações semelhantes ao modelo linear, no que diz respeito aos fatores isolados e com a inclusão de novos termos, foi possível verificar que os fatores de maior relevância são o tempo e a temperatura, porém a maior significância se dá quando são avaliados individualmente e não quando são avaliados os efeitos entre si.

Para o modelo cúbico, nas Tabelas e gráficos seguintes (análise da variância e coeficiente de regressão, respectivamente) é possível verificar que com a obtenção da análise da variância ficou evidente que a falta de ajuste não foi significativa para o modelo. À medida que foram adicionados termos para as equações, diminuiu o grau de liberdade dos modelos, em compensação, a falta de ajuste foi diminuindo.

Tabela 10. ANOVA gerada para o modelo cúbico

ANOVA: Modelo Cúbico					
Fator	SS	Df	MS	F	P
(1)Agitação	6,2500	1	6,2500	0,255102	0,625641
(2)Temperatura	42,2500	1	42,2500	1,724490	0,221609
(2)Tempo	42,2500	1	42,2500	1,724490	0,221609
1 by 2	2,2500	1	2,2500	0,091837	0,768743
1by 3	6,2500	1	6,2500	0,255102	0,625641
2 by 3	2,2500	1	2,2500	0,091837	0,768743
1*2*3	132,2500	1	132,2500	5,397959	0,045237
Lack of Fit	0,0278	1	0,0278	0,001134	0,973874
Pure Error	220,5000	9	24,5000	-	-
Total SS	454,2778	17	-	-	-

Tabela 11. Coeficiente de Regressão para o modelo dos efeitos cúbicos

Fator	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(8)	P	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	184,4361	35,69290	5,16731	0,000589	103,6932	265,1791
(1)Agitação	-0,0882	0,04029	-2,19048	0,056207	-0,1794	0,0029
(2) Temperatura	-2,1700	0,98062	-2,21287	0,054190	-4,3883	0,0483
(3) Tempo	-3,3400	1,59634	-2,09228	0,065939	-6,9512	0,2712
1 by 2	0,0024	0,00111	2,21359	0,054127	-0,0001	0,0050
1 by 3	0,0043	0,00180	2,37271	0,041723	0,0002	0,0084
2 by 3	0,0940	0,04385	2,14343	0,060681	-0,0052	0,1932
1*2*3	-0,0001	0,00005	-2,32335	0,045237	-0,0002	-0,0000

Figura 8. Gráfico de Pareto para o modelo cúbico

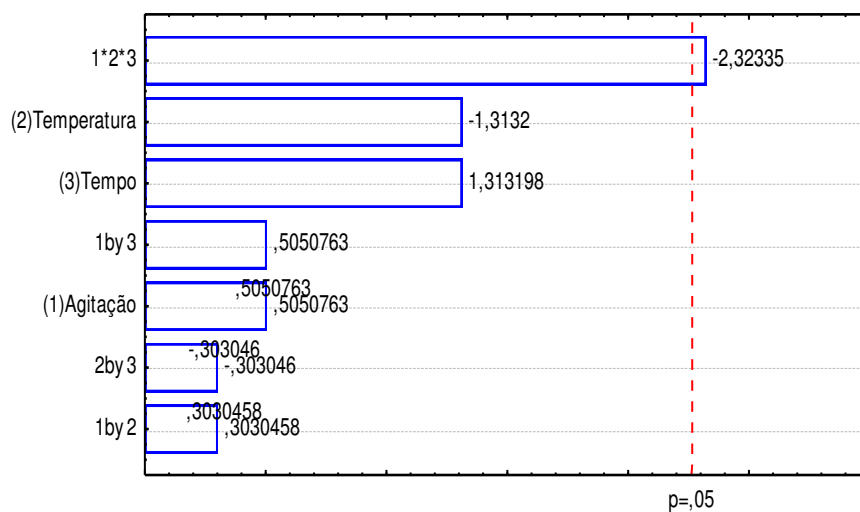
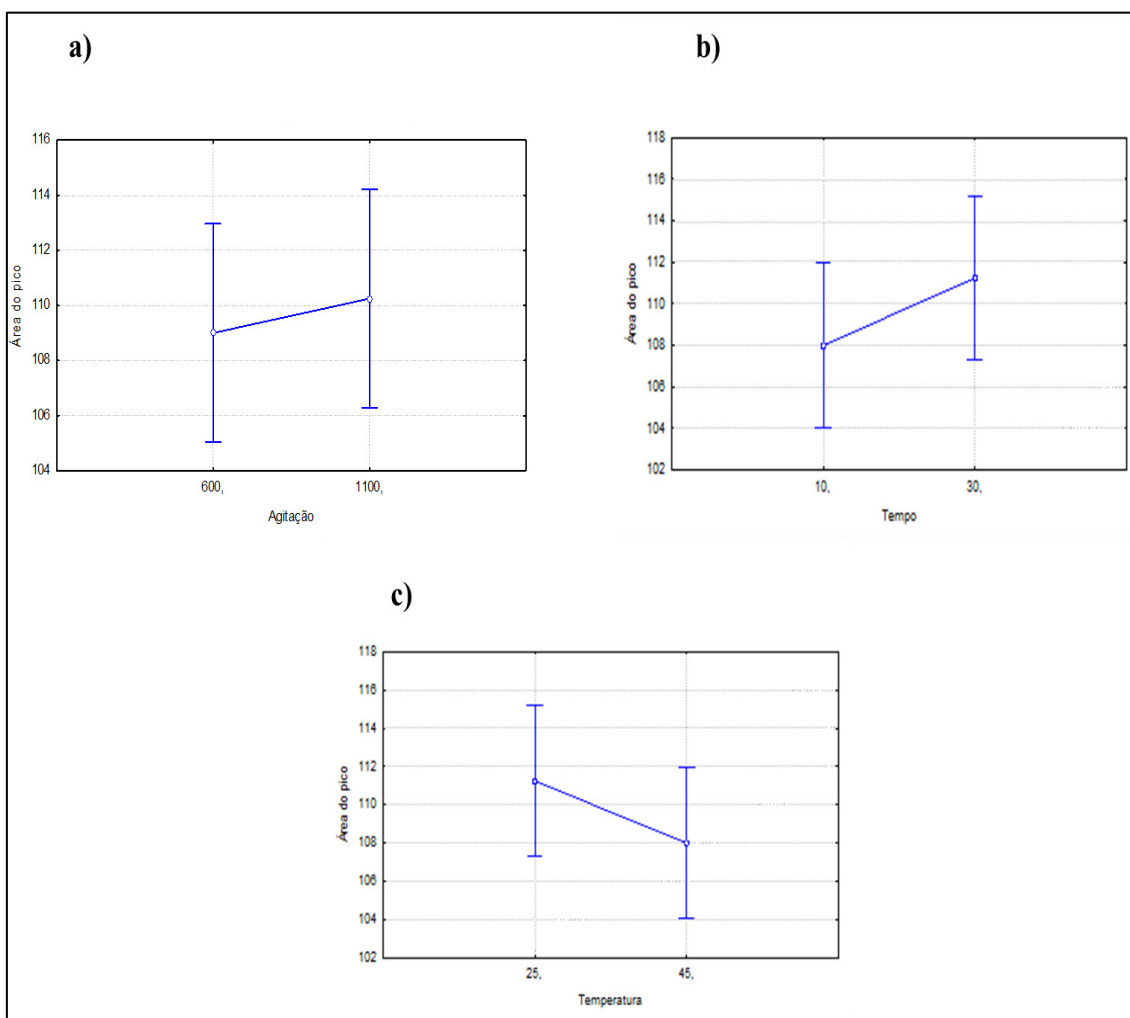


Figura 9. Influência de cada fator - a) Influência da agitação na área do pico - b) Influência do tempo na área do pico - c) Influência da temperatura na área do pico



Analisando o gráfico de Pareto do modelo linear e do modelo quadrático, observou-se que os fatores apresentaram interações pouco relevantes, porém o modelo cúbico mostrou que a interação entre os três foi significativa.

Avaliando as interações individualmente (agitação/área do pico, tempo/área do pico e temperatura/área do pico) foi possível observar que com uma maior agitação (1100 rpm) houve aumento da área do pico, porém quando comparada com o menor nível (600 rpm) houve pouca variação. Com o aumento do tempo de extração houve um aumento relevante na área do pico. Ao contrário do que ocorre com o aumento da temperatura, que acarreta a diminuição da eficiência da SPME. Sendo, então, a agitação o fator que teve menos influência na extração, devido a isso, a superfície de resposta (Figura 10) foi avaliada com base na temperatura e no tempo de extração, mantendo o valor da agitação fixo em 1100 rpm.

Tendo em vista que entre os três modelos avaliados o cúbico foi o que apresentou menor falta de ajuste e uma interação entre os fatores mais significativa este foi o modelo selecionado, gerando a Equação 1. Além disso, adicionar novos parâmetros ao modelo diminui o grau de liberdade, aumenta a complexidade e resulta em uma melhor descrição da resposta.

$$A_p = 184,4361 - 2,1700X - 3,34Y + 0,0024 \times 1100X + 0,0043 \times 1100Y + 0,0940XY - 0,0001 \times 1100XY - 97,075 \quad (1)$$

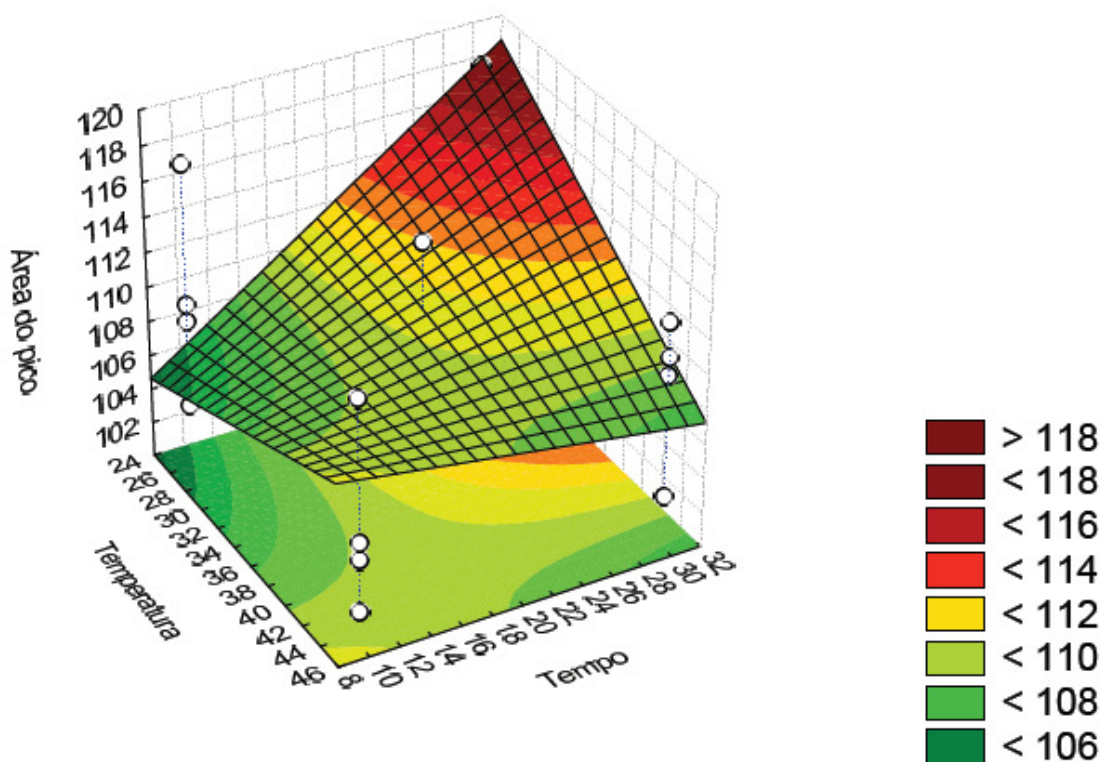
Sendo:

A_p = Área do Pico

X = Temperatura

Y = Tempo de Extração

Figura 10. Superfície de resposta para a área do pico com utilização do modelo cúbico



Avaliando a superfície de resposta é possível verificar que dentro do limite dos níveis testados as condições que garantem maior eficiência de extração são: rotação de 1100 rpm, tempo de 30min e temperatura de 25°C.

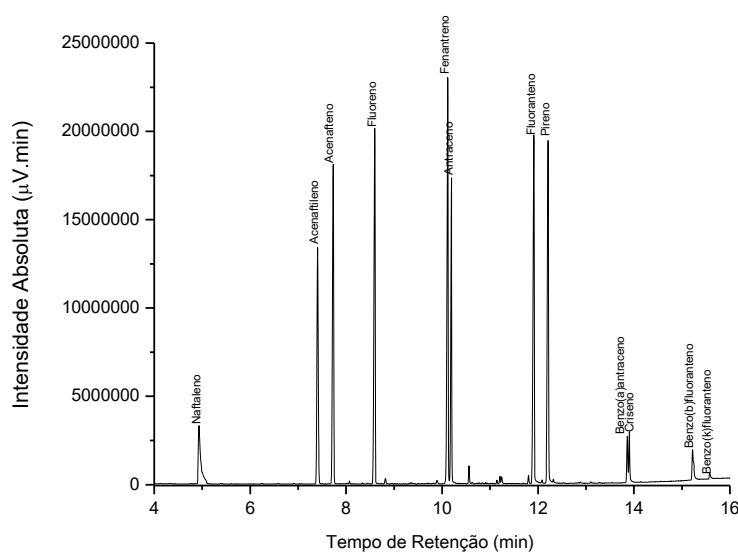
6.2 Análise dos resultados das amostras de água

As regiões próximas a portos, refinarias e centros urbanos têm sido frequentemente diagnosticadas como poluídas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de petróleo (HPAs). Neste estudo uma comunidade possivelmente sujeita a contaminação por HPAs é a comunidade do Cajueiro que está localizada próximo ao Porto do Itaqui. A determinação de HPAs nas amostras de água da Comunidade do Cajueiro foi realizada utilizando a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

O método para determinar os 16 HPAs por GC-MS (SCAN) foi desenvolvido levando em consideração a análise simultânea dos 16 HPAs com boa resolução dos picos. A Figura 11 apresenta o cromatograma da mistura padrão obtido após o desenvolvimento do método de análise. Pode ser observado que os últimos picos, que

são referentes às moléculas de HPAs de maiores pontos de ebulição (indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e benzo(a)pireno), não aparecem no cromatograma. Isso ocorre porque essas moléculas levam um tempo relativamente longo para eluir da coluna, favorecendo os equilíbrios entre a fase móvel e a fase estacionária, aumentando o tempo de saída entre a primeira e a última molécula de uma substância que elui do sistema cromatográfico, causando o alargamento do pico. Esse comportamento pode ser evitado aumentando as condições de temperatura do sistema, porém isso resultaria em pior resolução das moléculas de HPA de menores pontos de ebulição, causando sobreposição de picos e/ou coeluição, conforme verificado em testes preliminares. O método proposto não permite a identificação do indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e benzo(a)pireno, pois os picos gerados por essas moléculas são tão alargados que não é possível distingui-los da linha de base.

Figura 11. Cromatograma referente a mistura padrão de 16HPAs

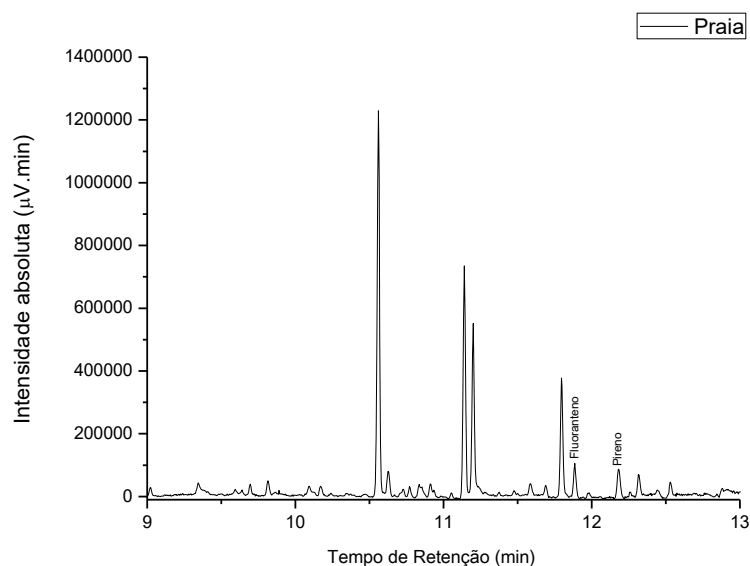


A identificação dos componentes foi realizada comparando os espectros de massa dos compostos presentes na amostra de água, listados no Apêndice I, com os da biblioteca. Além disso, foi utilizada uma amostra contendo padrões para confirmação dos resultados obtidos.

O cromatograma referente à análise da água da praia está representado na Figura 12. Os resultados nos indicam a presença de dois dos 16 HPAs, o fluoranteno e o pireno, provenientes, possivelmente, da deposição atmosférica ou descarga de efluentes

dos processos industriais desenvolvidos nas proximidades da comunidade, água de lastro e resíduos de combustíveis advindos da zona portuária, uma vez que os processos de carga e descarga das embarcações são potenciais vetores de contaminação.

Figura 12. Cromatograma referente a análise da amostra coletada do ponto 1



Os cromatogramas referentes às análises da água do poço que abastece a região *Parnauçu* e do poço que abastece a região *Andirobau* estão representados nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Nestes pontos foi diagnosticada a presença de cinco dos 16 HPAs analisados, sendo eles: Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno e Criseno. Uma vez que o lençol freático se forma a partir da penetração da água das chuvas nas porosidades existentes no solo, isto é, nos espaços entre uma rocha e outra, a contaminação pode ser oriunda do carreamento dos contaminantes presentes no solo no processo de percolação da água, tendo em vista que os HPAs são parcialmente solúveis.

Figura 13. Cromatograma referente à análise da amostra coletada do ponto 2

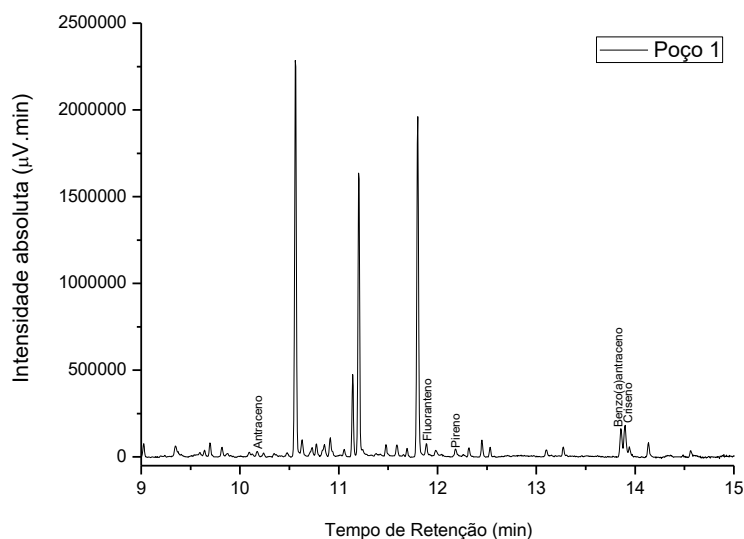
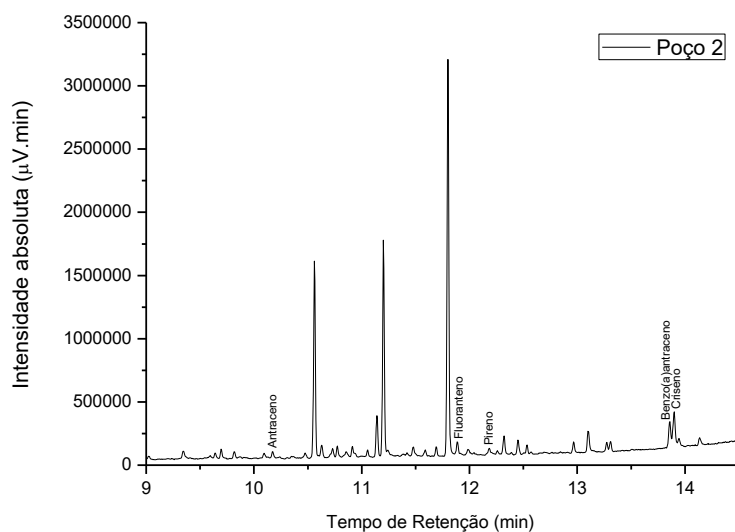


Figura 14. Cromatograma referente à análise da amostra coletada do ponto 3

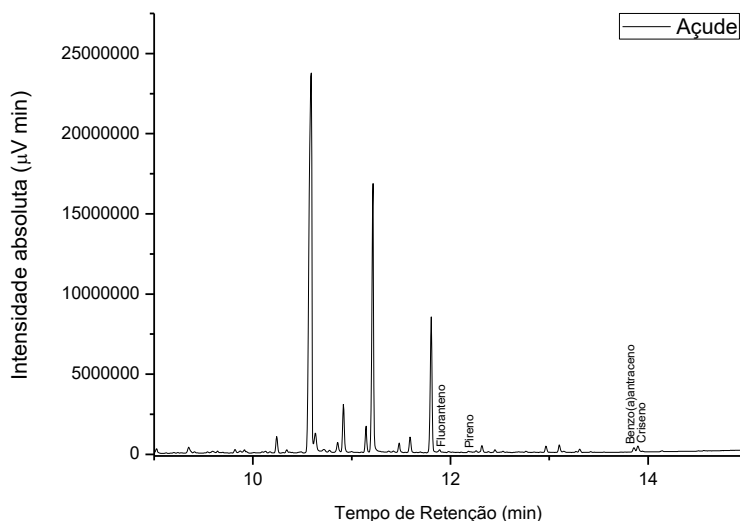


O cromatograma referente à análise da água do viveiro de criação de alevinos para comercialização está representado na Figura 15. Neste ponto também foi diagnosticada a presença do Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno e Criseno.

Além de sua presença nos corpos hídricos, os HPAs também estão presentes na atmosfera, por serem compostos semivoláteis ficam associados tanto à fase de vapor quanto à fase particulada, e podem ser depositados na superfície pelo impacto direto entre as partículas e as moléculas gasosas (disposição seca) ou por precipitação (disposição úmida) (MOTELAY-MASSEI et al ., 2003). Tendo em vista estes fatores,

podemos justificar a possível fonte de contaminação do viveiro, verificando sua proximidade com a zona industrial e que sua única fonte de abastecimento é pluvial.

Figura 15. Cromatograma referente à análise da amostra coletada do ponto 4



Os HPAs podem ser separados em duas categorias: baixo peso molecular (2 ou 3 anéis benzênicos) de toxicidade aguda para a biota e predominantes em fontes petrogênicas (óleo ou combustível fóssil); e alto peso molecular (4 a 6 anéis) de considerável efeito cancerígeno e abundantes em fontes pirolíticas (queima de combustíveis). Em todas as amostras foram encontrados o fluoranteno e o pireno que são provenientes de fontes pirolíticas. Embora não ter sido possível realizar a quantificação dos HPAs nas amostras de água da Comunidade do Cajueiro é importante realizar um monitoramento contínuo destes compostos, visto que, mesmo que possam ser encontrados no ambiente em concentrações menores do que aquelas consideradas altas, são bioacumulativos e potencialmente tóxicos ainda que em pequenas concentrações.

7. CONCLUSÕES

A utilização de métodos quimiométricos para a realização do planejamento e tratamento dos resultados se mostrou eficiente, fornecendo informações úteis para a otimização da análise. A partir dos dados gerados podemos estabelecer os fatores que apresentam maior influência para a microextração em fase sólida dos analitos de trabalho. As melhores condições obtidas nos ensaios para a extração dos HPAs, são agitação de 1100 rpm, tempo de 30 minutos e temperatura de 25°C. Como os procedimentos descritos na literatura apresentam variações nas condições da extração, pode-se a partir dos dados obtidos padronizar este procedimento, evitando desta forma análises que promovam resultados não satisfatórios, resultando também em economia de tempo e material de consumo.

Nas amostras da praia, verificou-se contaminação por dois dos 16 HPAs (fluoranteno e pireno), já nas amostras do viveiro foi identificada a presença de quatro (Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno), visto que não são locais de banho ou recreação, ou seja, de contato direto, mas utilizados para fins de criação ou pesca, neste sentido por tratar-se de substâncias bioacumulativas, o risco de contaminação humana por ingestão é iminente, segundo a literatura os HPAs, uma vez absorvidos pelos organismos vivos, passam por um processo de biotransformação (metabolização) que ocorre no fígado, hepatopâncreas, estômago ou glândula digestiva, dependendo de tratar-se de peixes, crustáceos ou moluscos.

Verificado que muitas famílias utilizam-se dos dois poços para abastecimento de suas moradias para fins de consumo e de posse dos resultados, que mostram que ambos encontram-se contaminados por cinco dos 16 HPAs estudados (Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno e Criseno), onde este resultado é preocupante do ponto de vista socioambiental, pois afeta não só a qualidade do meio natural, mas direta ou indiretamente a saúde humana, assim demonstrando uma influência de forma negativa e direta na qualidade de vida da população, que utiliza-se dessas reservas de água para consumo e/ou atividades diárias sem tratamento adequado.

8. RECOMENDAÇÕES

Como sugestão para pesquisas ou avaliações futuras recomenda-se um monitoramento periódico e contínuo, no solo, na água e no ar, onde deve-se incluir avaliações físico-químicas e microbiológicas, identificação e quantificação de contaminantes orgânicos e inorgânicos que possam ser prejudiciais a saúde humana e ambiental, com todos os parâmetros exigidos por legislação vigente, campanhas de educação ambiental efetiva, uma eficiente fiscalização, tanto por parte da população e principalmente pelo poder público.

REFERÊNCIAS

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological profiles for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**. Atlanta, GA: Department for Health and Human Services, Public Health Service, 1995.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological profiles for polycyclic aromatic hydrocarbons**. Atlanta, 2008.

ALMEIDA, S. R. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. 2010.

AZEVEDO, J A H; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Atmosféricos De Fontes Automotivas: Uma Breve Revisão/Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Atmospheric from Automotive Sources: A Brief Review**. *Holos*, v. 29, n. 1, p. 102, 2013.

BAIRD, C., **Química Ambiental**, 2ª edição, Porto Alegre, Ed. Bookman, 2002.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. 2005.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. **Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na dieta da população de Campinas**. *Ciênc. Tecnol. Aliment*, v. 22, n. 1, p. 49-53, 2002.

CELINO J. J; QUEIROZ A. F. S. **Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia**. *Rem: Rev. Esc. Minas* vol.59 no.3 Ouro Preto Jul/Set. 2006

COLLINS C. H.; BRAGAG. L.; BONATO P. S., **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006.

CONCEIÇÃO, C. A. F. **Avaliação físico-química e microbiológica de pontos de recarga de aquífero na estação ecológica do Rangedor, São Luís – MA**. Monografia. Faculdade Santa Terezinha, São Luís, 2014.

DÓREA, H. S.; GAUJAC, A.; NAVICKIENE, S. **Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos**. *Scientia plena*, v. 4, n. 7, 2008.

GALINARO, C. A. et al. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em cachaça, rum, uísque e álcool combustível**. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1447-1451, 2009.

GEDMMA. Grupo de estudos: **Desenvolvimento, modernidade e meio ambiente**. Relatório Socioantropológico. RESEX de Tauá-Mirim: Cajueiro e outras comunidades tradicionais na luta por justiça e direitos territoriais, Zona Rural II, São Luís/MA. UFMA, 2014.

GIROTTI, G. et al. **Estrógenos em água: otimização da extração em fase sólida utilizando ferramentas quimiométricas**. Ecl. Quím, v. 32, n. 2, p. 61-67, 2007.

GOOGLE MAPS. Google Earth [**Praia do Cajueiro**]. [2016]. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/Praia+do+Cajueiro/@-2.6155718,-44.3605319,785m/data=!3m1!1e3!4m5!3m4!1s0x7f686d6ec5849ab:0x9054fc5dc631ea6a!8m2!3d-2.6155772!4d-44.3583432>>. Acesso em: 15 de Ago. 2016.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Polynuclear Aromatic Compounds. **IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans**. Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, v. 32, December, 1983, Lyon, France.

International Agency for Research On Cancer (IARC). **Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans: volume 92**. Lyon, France, 2010.

LIMA, A.C. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Águas Superficiais nos Rios Piracicaba e Doce, Ipatinga – MG, Utilizando a Técnica de EFS – CLAE-DAD**. Dissertação de Mestrado - UFOP. Ouro Preto, 2008.

LOCATELLI, M.A.F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. Campinas. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

MAIA, C. B.; ALMEIDA, A. C. M.; MOREIRA, F. R. **Avaliação do Teor de Chumbo em Mexilhões da Espécie *Perna perna* na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro**. Journal of the Brazilian Society Ecotoxicology, v. 1, n. 2, 2006, 195-198.

MENICONI, M. F. G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes**. 2007. 214 f. Tese (Doutorado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MOTELAY – MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; CHEVREUIL, M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters**. Atmospheric environment, 37, p 3135-3146, 2003.

MOTHÉ, C. G. et al. **Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona**. Revista Analytica, 19, 2005.

Nº, RESOLUÇÃO CONAMA. 357, de 17 de março de 2005. **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/>>. Acesso em: 15 de Ago. 2016.

NARDOCCI, A. C. **Avaliação probabilística de riscos da exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a população da cidade de São Paulo**. São Paulo, 2010. 77f. Tese de Livre Docência (Concurso de livre docência da

Faculdade de Saúde Pública) - Departamento de Saúde Ambiental, Universidade de São Paulo, 2010.

NETTO, A. D. P. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica.** Química nova, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

PAVEI, P. T. **Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades mineração de carvão.** Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2007.

PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction, Theory and Practice:** Wiley-VCH., 1997.

RAMESH, A; WALKER, A.S.; HOOD, D.B.; GUILLÉN, M.D.; SCHNEIDER, K; WEYAND, E. H. **Bio availability and risk assessment for allyl ingested polycyclic aromatic hydro carbons.** International Journal of Toxicology, v. 23, p. 301-333, 2004.

ROCHA A. M.; NISHIO F. Y. **Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Mananciais:** evidências de risco à saúde no Município de São Paulo. Vol. 11 nº 1 – junho de 2016, São Paulo.

SOUSA, J. K. C. **Avaliação de impactos ambientais causados por metais traço em água, sedimento e material biológico na Baía de São Marcos, São Luís-Maranhão.** Tese de Doutorado. 2009.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M.M.C. **Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial.** Química Nova, v. 29, n. 2, p. 338, 2006.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Integrated Risk Information System (IRIS)**, 2014.

VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, 2000.

YAN, J; WANG, L; FU, PP; YU H. **Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the USEPA priority pollutant list.** Mutat Res., v. 557 no.1, p.99-108, 2004.

ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (org.) **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações.** 2ª ed, São Carlos-SP: Rima, 2008.

APÊNDICE I

Figura 16. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 1

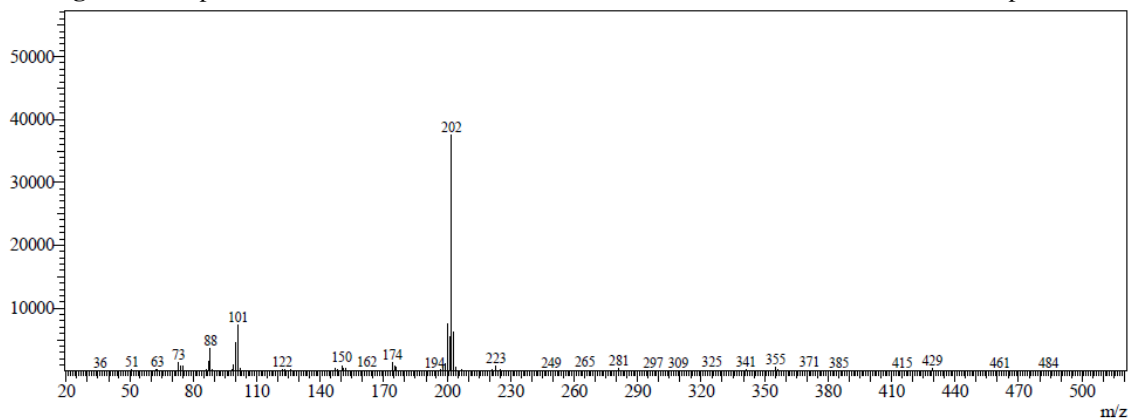


Figura 17. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 1

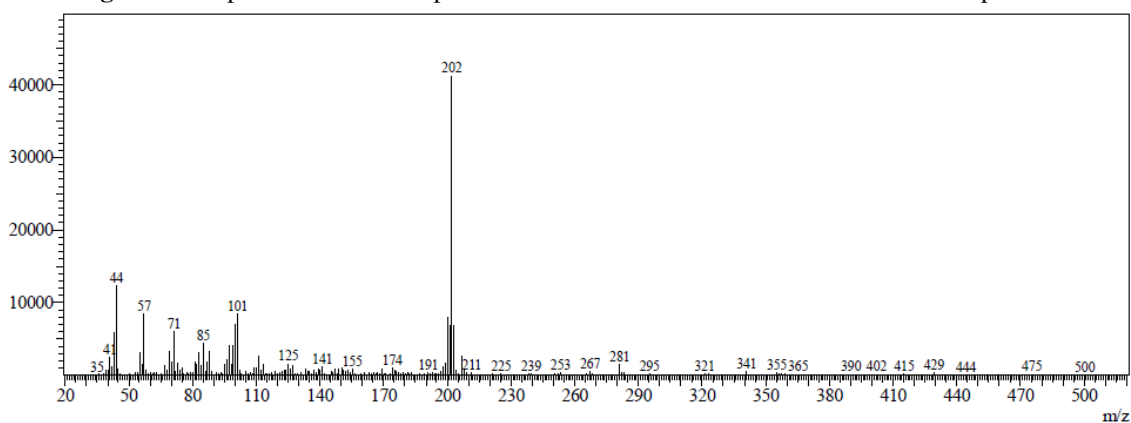


Figura 18. Espectro referente ao antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2

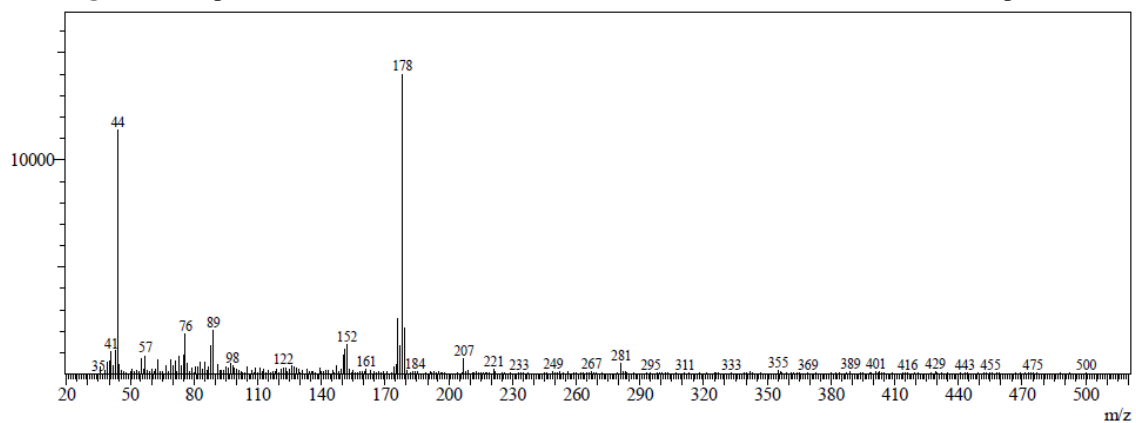


Figura 19. Espectro referente ao criseno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2

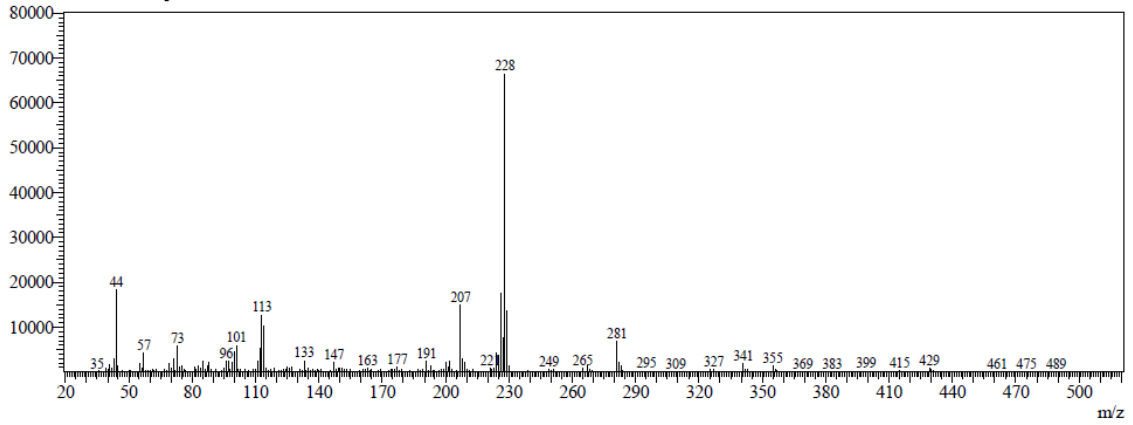


Figura 20. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2

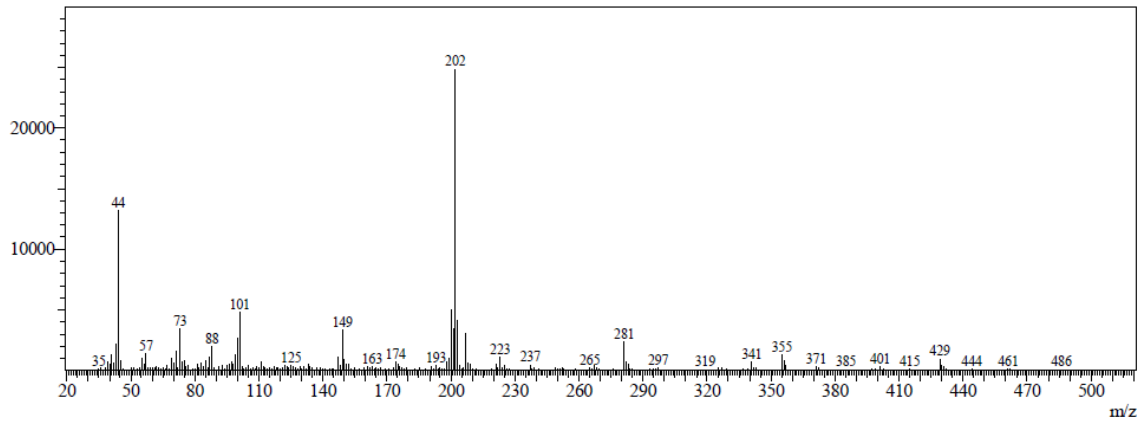


Figura 21. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 2

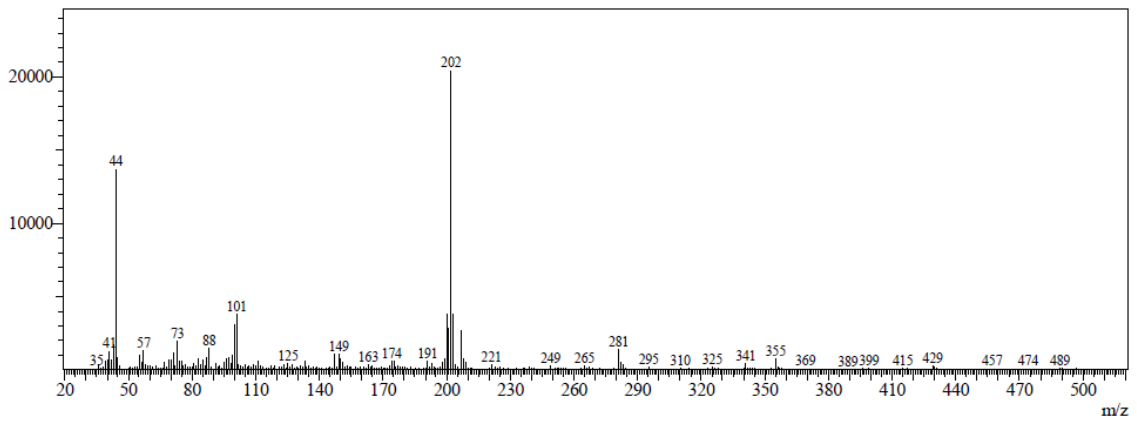


Figura 22. Espectro referente ao antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3

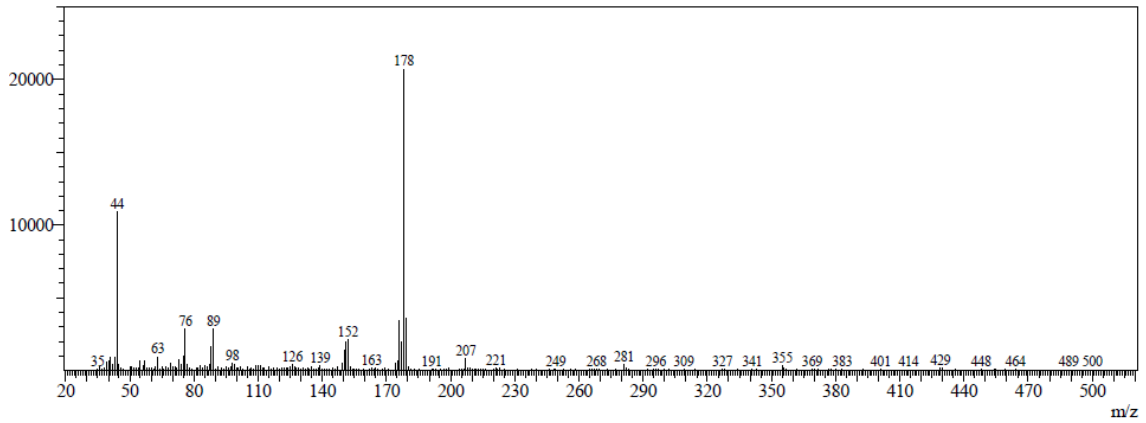


Figura 23. Espectro referente ao benzo(a)antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3

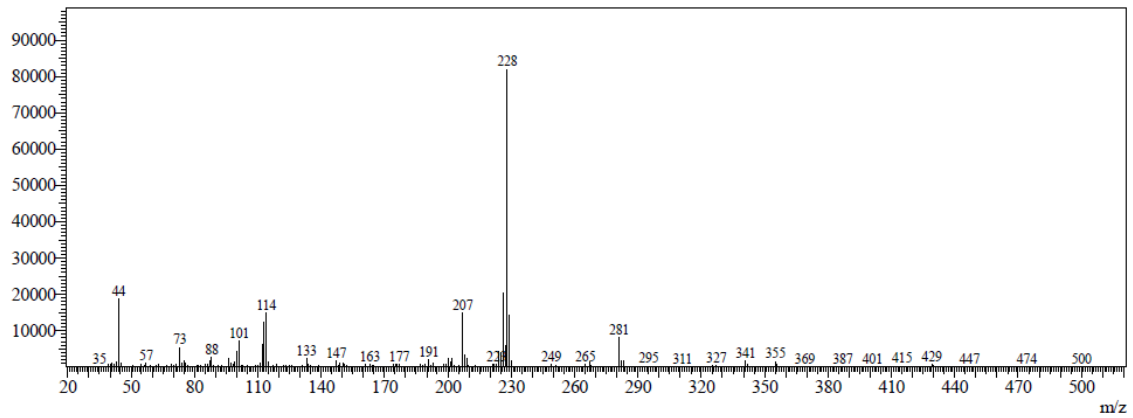


Figura 24. Espectro referente ao criseno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3

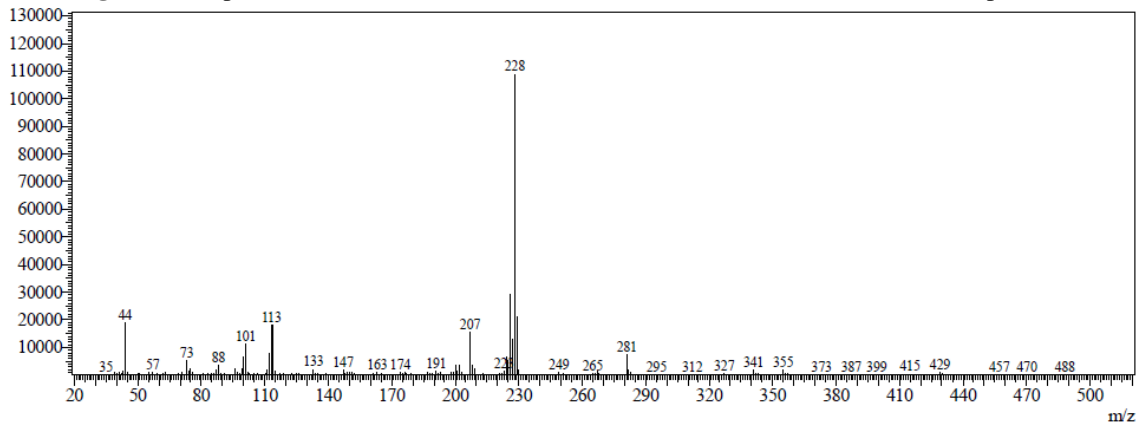


Figura 25. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3

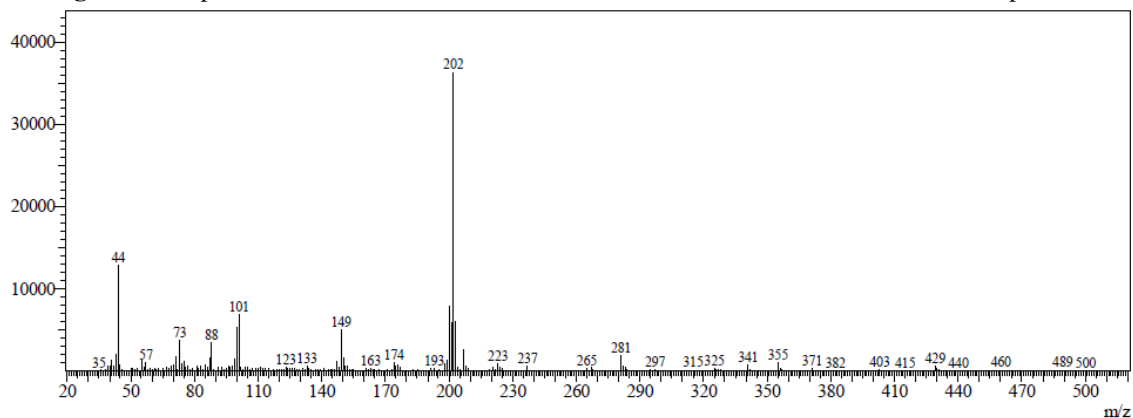


Figura 26. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 3

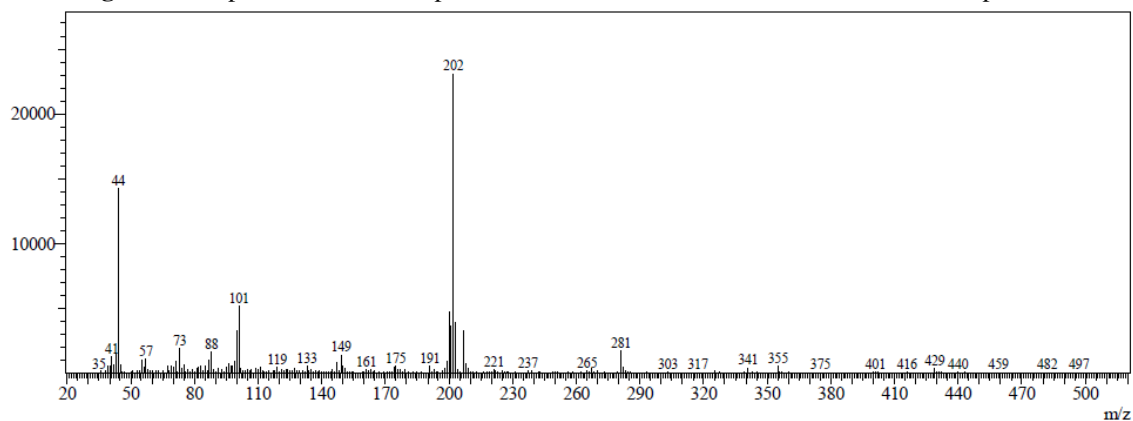


Figura 27. Espectro referente ao benzo(a)antraceno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4

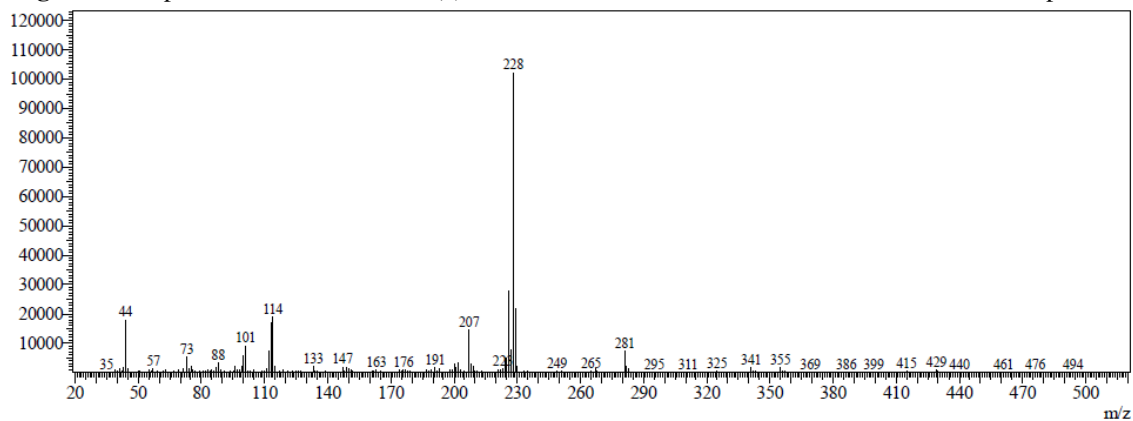


Figura 28. Espectro referente ao criseno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4

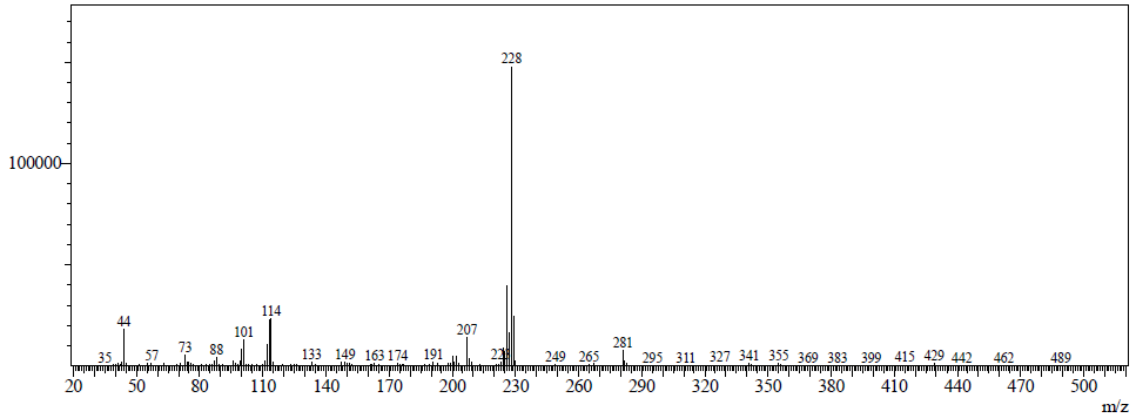


Figura 29. Espectro referente ao fluoranteno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4

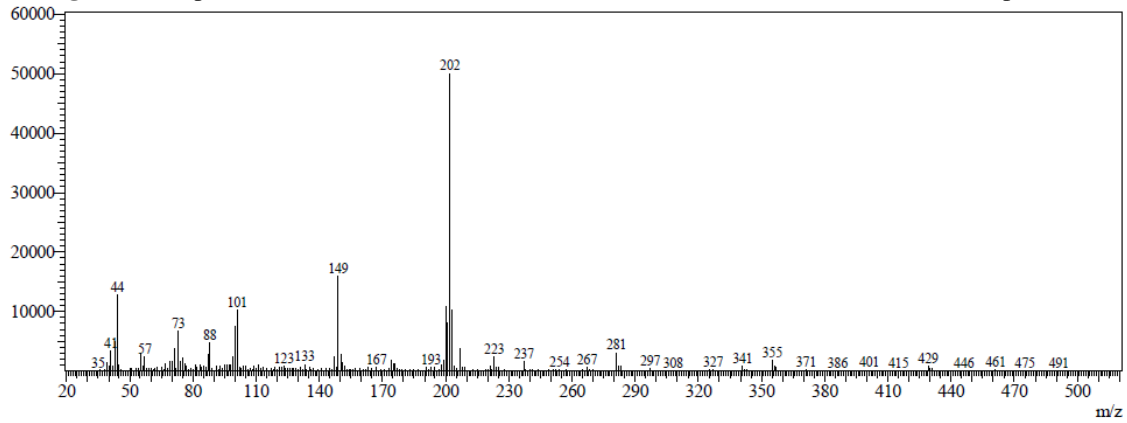


Figura 30. Espectro referente ao pireno detectado na análise da amostra coletada no ponto 4

