

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

PÂMELA FERREIRA SILVA

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS EM ÁGUAS POR CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA  
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

SÃO LUIS  
2019

PÂMELA FERREIRA SILVA

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS EM ÁGUAS POR CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA  
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristina Alves Lacerda

SÃO LUIS

2019

**PÂMELA FERREIRA SILVA**

**DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS EM ÁGUAS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA  
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

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

Aprovado em: 26/06/2019.

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristina Alves Lacerda – DEQUI/UFMA**

Orientadora

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cláudia Quintino da Rocha – DEQUI/UFMA**

Avaliadora

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janyeid Karla Castro Sousa - CCCT/UFMA**

Avaliadora

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Silva, Pâmela Ferreira.

Determinação do teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas / Pâmela Ferreira Silva. - 2019.

62 f.

Orientador(a): Cristina Alves Lacerda.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1 Águas. 2. CG-EM. 3. Extração em fase sólida. 4. HPAs. I. Lacerda, Cristina Alves. II. Título.

A minha família de sangue, razão da minha existência, especialmente ao meu pai Charles (*in memoriam*) que nunca deixou de acreditar em mim. Dedico também, a minha família de coração que me acolheu, e não mediu esforços para que eu chegasse até aqui.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida e por permitir que eu permanecesse firme durante toda essa trajetória, pois o caminho não é fácil, e sem Ele, eu não alcançaria nada.

À toda minha família, por investirem toda sua fé em mim, em especial a minha irmã Paola, uma das maiores motivações para que eu seguisse em frente.

À tia Zezé e ao tio Edmilson por me acolherem como filha, por todo carinho e suporte. Obrigada por tudo! Não há como descrever toda gratidão que sinto por vocês.

À Délis por toda paciência, compreensão, companheirismo e amor, por não me abandonar nem nos meus piores momentos, e por sustentar meu riso para que eu não desanimasse nunca. Obrigada por me fazer feliz e por me tornar uma pessoa melhor.

À Marie, minha filha felina, por tornar os meus dias mais felizes, e à minha recém-chegada Hermione, que em hipótese alguma permite os meus dias caírem na rotina.

Aos amigos-irmãos que adquiri ao longo do curso Angélica Pamela, Matheus Allen, Antônio Gomes e Ylana Maria, os quais foram essenciais por preservar minha sanidade mental e pela parceria de todas as horas.

Aos meus amigos do Diretório Acadêmico de Química que fizeram da minha jornada mais leve, proporcionando momentos de boas risadas e muita alegria.

À tia Welida e à Sophie pelo acolhimento e amizade na minha breve estadia em seu lar.

À toda equipe do LAPQAP, especialmente à Conceição, Larissa, Genilson, John, Marcelo, Zeca, Janyeid e Cristina por todo incentivo, apoio e sabedoria. Aos colegas do LPQA, em especial a Helilma, por todo suporte e conhecimento.

Ao querido Igor, por todos os conselhos acadêmicos, prontidão e auxílio ao longo do curso.

A todos os professores dos Departamentos de Química, Tecnologia Química, Matemática e Física que contribuíram constantemente para a minha formação acadêmica e amadurecimento pessoal.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristina Alves Lacerda pela paciência e grandes ensinamentos, por ser mais que uma orientadora, ser uma amiga. Obrigada por toda preocupação, pelos conselhos e toda sapiência.

À UFMA por proporcionar a realização de um sonho, pelo apoio nos meus primeiros passos acadêmicos, e principalmente porque através dela eu pude conhecer pessoas incríveis que levarei por toda minha vida, e por me presentear com a minha Marie. À FAPEMA e à Fundação Sôsândrade pelo auxílio financeiro.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram com a minha formação!

*“Vivemos em uma época perigosa. O homem domina a natureza antes que tenha aprendido a dominar a si mesmo.”*

(Albert Schweitzer)



## RESUMO

Um dos principais problemas associados à contaminação das águas e solo pode ser atribuído aos hidrocarbonetos oriundos do petróleo, em particular os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os HPAs são compostos orgânicos apolares, tóxicos, com alto potencial carcinogênico, citotóxico e mutagênico, sendo gerados por fontes antropogênicas e naturais, encontrados em diferentes ambientes. A presença de HPAs na água representa um risco iminente à saúde humana, embora a Decisão da Diretoria 045/2014 da CETESB oriente valores para prevenção da contaminação das águas em relação a alguns HPAs, ainda não há legislações nacionais vigentes que englobem os 16 HPAs prioritários de monitoramento, evidenciando assim, a necessidade de mais estudos acerca do tema. Tem-se como objetivo deste trabalho determinar os níveis de hidrocarbonetos poliaromáticos em amostras de água oriundas de estuários e postos de combustíveis, utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Desenvolveu-se um método para o tratamento das amostras de água a partir da extração em fase sólida com cartuchos C18, e determinação simultânea de HPAs nas mesmas por CG-EM. Foram construídas sete curvas analíticas pelo método de padrão externo as quais obtiveram bons valores de LD e LQ, variando de 0,0001-0,0017  $\mu\text{g/mL}$  e 0,0009-0,0081  $\mu\text{g/mL}$  respectivamente. O método mostrou-se eficiente, sensível, rápido e com baixa produção de resíduos. Foram estudadas seis amostras de águas, sendo elas quatro amostras de água estuarinas, uma amostra de água de poço de monitoramento e uma amostra de água da caixa separadora de água e óleo, somente a última amostra apresentou valores quantificáveis. Verificou-se que a amostra continha cerca de 20  $\mu\text{g/L}$ , estando assim em conformidade com a decisão da diretoria da CETESB para naftaleno em águas subterrâneas.

**Palavras-chave:** HPAs. CG-EM. Extração em fase sólida. Águas.

## ABSTRACT

*One of the main problems associated with water and soil contamination can be attributed to petroleum hydrocarbons, in particular polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). PAHs are apolar, toxic organic compounds with high carcinogenic, cytotoxic and mutagenic potential and are generated by anthropogenic and natural sources found in different environments. The presence of PAHs in water poses an imminent risk to human health, although CETESB Board Decision 045/2014 provides values for prevention of water contamination in relation to some PAHs, there are as yet no national laws in force that include the 16 priority PAHs monitoring, thus evidencing the need for further studies on the subject. The objective of this work is to determine the levels of polyaromatic hydrocarbons in water samples from estuaries and fuel stations, using gas chromatography coupled to mass spectrometry. A method for treating water samples from solid phase extraction with C18 cartridges and simultaneous determination of PAHs in them by GC-MS was developed. Seven analytical curves were constructed by the external standard method, which obtained good values of LD and LQ, ranging from 0.0001-0.0017  $\mu\text{g} / \text{mL}$  and 0.0009-0.0081  $\mu\text{g} / \text{mL}$  respectively. The method was efficient, sensitive, fast and with low waste production. Six water samples were studied, four of which were estuarine water samples, one water well sample and one water sample from the water and oil separator box, only the last sample had quantifiable values. The sample was found to contain about 20  $\mu\text{g} / \text{L}$  and was therefore in compliance with the CETESB board decision for naphthalene in groundwater.*

**Keywords:** PAHs. GC-MS. Solid Phase Extraction. Water.

## LISTA DE SIGLAS

**ATSDR:** Agency for Toxic Substances and Disease Registry

**CERCLA:** Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act

**CETESB:** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

**CDT:** Detector por Condutividade Térmica

**CG:** Cromatografia gasosa

**CONAMA:** Conselho Nacional do Meio Ambiente

**DCE:** Detector por captura de elétrons

**DIC:** Detector por ionização em chama

**EM:** Espectrômetro de massas

**EFS:** Extração em fase sólida (*SPE – Solid Phase Extraction*)

**ELL:** Extração líquido-líquido

**HPA:** Hidrocarboneto policíclico aromático

**LABCICLOS:** Laboratório de Biogeociclos dos Constituintes Químicos da Água

**LAPQAP:** Laboratório de Análise e Pesquisas em Química Analítica de Petróleo e Biocombustíveis

**LD:** Limite de detecção

**LQ:** Limite de Quantificação

**LPQA:** Laboratório de Pesquisa em Química Analítica

**UFMA:** Universidade Federal do Maranhão

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

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Estruturas dos 16 HPAs prioritários de monitoramento pela USEPA.....	19
Figura 2: Região de baía do composto benzo(a)pireno .....	22
Figura 3: Diagrama esquemático de CG-EM com analisador quadrupolo.. .....	31
Figura 4: Esquema das etapas de Extração em Fase Sólida – EFS.....	33
Figura 5: Esquema das etapas do procedimento de extração em fase sólida.. .....	37
Figura 6: Mapa do estuário nos pontos de amostragem coletados .....	39
Figura 7: Cromatograma da solução de trabalho do mix de HPAs a 1 µg/mL.....	41
Figura 8: Cromatograma referente ao branco com água deionizada .....	42
Figura 9: Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 2 .....	45
Figura 10: Cromatograma referente a análise da amostra do Poço de monitoramento de um posto de combustível.....	46
Figura 11: Cromatograma referente a análise da amostra de água da caixa separadora de um posto de combustível. ....	46
Figura 12: Cromatograma referente a análise de amostra de água fortificada a 0,75 µg/mL. ....	47
Figura 13: Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 1 .....	57
Figura 14: Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 3.....	57
Figura 15: Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 4.....	58
Figura 16: Curva de calibração – Naftaleno. ....	58
Figura 17: Curva de calibração – Acenafteno. ....	59

Figura 18: Curva de calibração – Fluoreno .....	59
Figura 19: Curva de calibração – Fenantreno .....	60
Figura 20: Curva de calibração – Antraceno .....	60
Figura 21: Curva de calibração – Fluoranteno .....	61
Figura 22: Curva de calibração – Pireno .....	61

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs listados na CERCLA.....	20
Tabela 2: Classificação dos HPAs prioritários de monitoramento sobre sua carcinogenicidade .....	23
Tabela 3: Distribuição da água na Terra .....	24
Tabela 4: Valores máximos permitidos para HPAs em água subterrânea .....	26
Tabela 5: Condições cromatográficas (CG-EM).....	38
Tabela 6: Dados físico-químicos das amostras de água estuarinas. ....	40
Tabela 7: Tempos de retenção e massa carga dos HPAs .....	42
Tabela 8: Parâmetros de ajuste do modelo de regressão linear para os HPAs. ....	43
Tabela 9: Coeficientes de correlação e seus respectivos LD e LQ.. ....	44
Tabela 10: Percentual de recuperação obtido pela fortificação da amostra de água. ....	48

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<hr/>	
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	18
<hr/>	
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos .....	18
2.2 HPA em água subterrânea .....	24
2.3 HPA no ambiente marinho .....	26
2.4 Cromatografia como ferramenta principal na separação e quantificação de HPAs .....	28
2.4.1 Cromatografia gasosa .....	28
2.5 Extração em fase sólida (EFS) .....	32
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	35
<hr/>	
3.1 Geral .....	35
3.2 Específicos .....	35
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	36
<hr/>	
4.1 Reagentes .....	36
4.2 Preparo das soluções padrão .....	36
4.3 Extração em fase sólida (EFS) .....	36
4.4 Instrumentação .....	37
4.5 Descrição do método cromatográfico .....	37
4.6 Coleta .....	38

<b>5 ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	41
<hr/>	
5.1 Perfil Cromatográfico .....	41
5.2 Validação .....	43
5.3 Análises das Amostras .....	44
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	50
<hr/>	
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	51
<b>APÊNDICE</b> .....	57



## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e o desenvolvimento das indústrias agroquímica, química, petroquímicas, alimentícia e farmacêutica levaram à síntese e ao aumento da produção de inúmeros compostos que são atualmente e continuamente consumidos e descartados diariamente por milhões de pessoas em todo o mundo (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017). Como consequência, a ocorrência onipresente desses compostos e seus produtos de transformação são encontrados em diferentes compartimentos ambientais (OLIVEIRA, et al., 2018; PETROVIC et al., 2006). O ambiente aquático é um dos ecossistemas que mais sofre impactos causados pela ação antrópica, uma vez que constitui o compartimento final de vários produtos gerados pela atividade humana (AKAISHI, 2003).

Um dos principais problemas associados à contaminação das águas e solo pode ser atribuído aos hidrocarbonetos oriundos do petróleo, em particular os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Os HPAs são compostos orgânicos apolares, tóxicos, contendo somente carbono e hidrogênio, de dois ou mais anéis benzênicos fundidos agrupados de forma linear ou angular. Apresentam potencial carcinogênico, citotóxico e mutagênico, são gerados por fontes antrópicas e naturais e podem ser encontrados em diferentes ambientes (BLOKKER, et al, 2013).

As fontes antrópicas predominantes são classificadas de acordo com o tipo de processo ou evento em petrogênicas e pirogênicas (BODNAR et al., 2005). As emissões de HPAs por fontes pirogênicas ocorrem a partir de processos de combustão incompleta da matéria orgânica a altas temperaturas, como a queima do carvão mineral, gás natural, derivados do petróleo e madeira para a geração de energia, aquecimento e para a movimentação de embarcações, veículos terrestres e aeronaves. Essas emissões são provenientes ainda de atividades industriais que utilizam derivados de combustíveis fósseis como matéria-prima; incineração controlada de resíduos; fumaça do cigarro; etc. (SANTOS, 2016).

Consideráveis quantidades de HPAs lançados ao meio marinho são originárias de fontes antropogênicas. Dentre as quais, se destacam como principais fontes os efluentes industriais, lançamento de esgotos (pluviais e domésticos),

incineração de lixo, derrames de óleo, produção de asfalto, creosoto e deposição atmosférica, através da queima de combustíveis fósseis (LI et al., 2001). A maioria destes HPAs que entram nos ambientes aquáticos permanece relativamente próxima às suas fontes, decrescendo quase que logaritmicamente com a distância da origem. Desta forma, a maior parte dos HPAs encontrados nos ambientes aquáticos está localizada em rios, estuários e águas costeiras (YAMADA, 2006).

Em relação aos mananciais subterrâneos as fontes pontuais de contaminação podem ocasionar a presença destes compostos. Uma das principais fontes deve-se a vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo para gasolina e diesel presente nos postos de revenda de combustíveis (LEE, 2008). Métodos tradicionais de tratamento da água não são eficazes na remoção destes compostos, e a adição de substâncias desinfetantes como o cloro pode proporcionar a formação de outros compostos com toxicidades variáveis e/ou desconhecidas (SROGI, 2007; DUAN et al., 2013)

A presença de HPAs na água representa um risco iminente à saúde humana. Apesar da hidrofobicidade destes compostos, diversos estudos evidenciaram a presença de HPAs na água tais como antraceno, fluoreno, pireno e naftaleno. Sabe-se que a água é essencial para a vida, desta forma, sua contaminação, seja por HPAs seja por outros poluentes, é extremamente preocupante. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) através de uma Decisão da Diretoria 045/2014 orienta valores para prevenção da contaminação das águas em relação a alguns HPAs, no entanto, ainda não há legislações nacionais vigentes que englobem os 16 HPAs prioritários de monitoramento (CONAMA, 2008), evidenciando assim, a necessidade de mais estudos acerca do tema.

Neste contexto, o objetivo do presente estudo foi utilizar a cromatografia gasosa, cuja técnica é a mais adequada para análises traço, acoplada a um detector de espectrometria de massas para quantificar HPAs em amostras de águas. Considerando que a água é essencial para a vida em todas as instancias e utilizando a cromatografia como ferramenta principal para separação e identificação de HPAs em águas, pode-se avaliar a poluição por compostos orgânicos em água subterrânea e em estuários.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos estruturados com dois ou mais anéis aromáticos condensados e, constituem-se apenas de átomos de carbono e hidrogênio. Característico de hidrocarbonetos, os HPAs são apolares, hidrófobos, possuem altos pontos de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor (NARDOCCI, 2010). Contam com mais de 100 espécies diferentes conhecidas (LIMA, 2008), no entanto, somente 16 deles são considerados prioritários de monitoramento pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – USEPA).

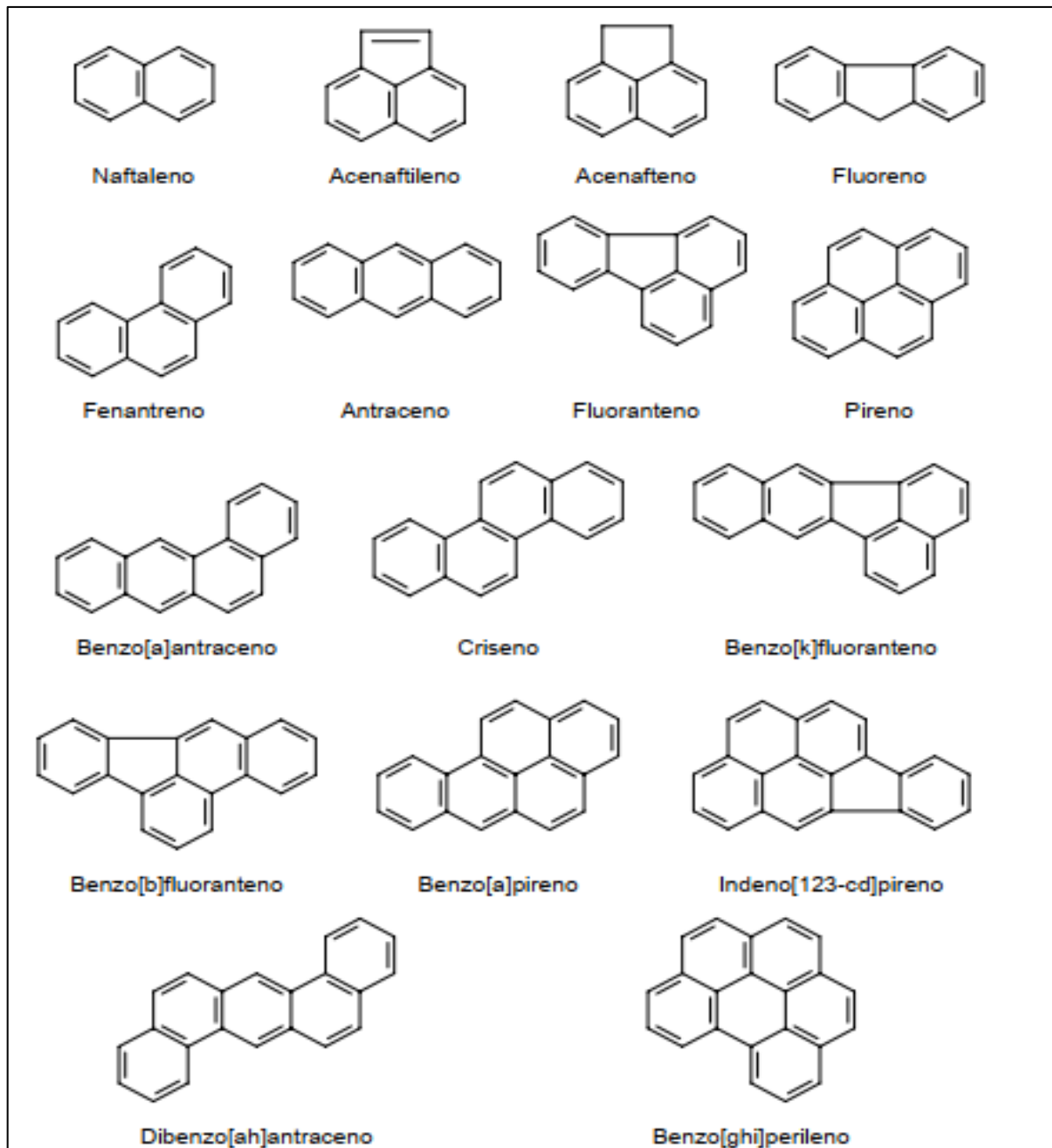
Os hidrocarbonetos poliaromáticos são classificados por sua massa molar, sendo assim os de baixa massa molar são aqueles que possuem dois ou três anéis aromáticos conjugados, e os HPAs de alta massa molar contém quatro ou mais anéis conjugados (LIMA, 2008). Segundo Locatelli (2006), estes compostos são classificados também, de acordo com sua origem, isto é, podem ser de natureza petrogênica (provenientes de petróleo), pirogênica (formados por combustão incompleta) e biológica (sintetizados por organismos vivos).

No final do século XX, a ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) e a USEPA formularam uma lista nomeada CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act), a qual compreende as substâncias potencialmente tóxicas aos seres humano. Essa lista baseia-se em alguns fatores, aos quais são relacionadas pontuações, sendo assim, o somatório dessas pontuações auxiliam na classificação das substâncias. Os fatores considerados são: frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana (ATSDR, 2008).

Os 16 HPAs classificados como prioritários pela USEPA (Figura 1) são naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno. Quando se aumenta o número de anéis aromáticos

conjugados, aumenta-se também, a massa molar do composto, conseqüentemente, a polaridade diminui, reduzindo assim sua solubilidade em água.

**Figura 1:** Estruturas dos 16 HPAs prioritários de monitoramento pela USEPA.



**Fonte:** LOCATELLI (2006).

Outro aspecto físico-químico a ser considerado é o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), cujo logaritmo é diretamente influenciado pela polaridade da molécula, este por sua vez, expressa a capacidade da substância em se adsorver em matéria orgânica, isto é, quanto maior valor de  $\log(K_{ow})$ , maior probabilidade do

HPA se encontrar adsorvido, bem como, maior sua hidrofobicidade (LOCATELLI, 2006). Algumas propriedades físico-químicas desses HPAs estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs listados na CERCLA.

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

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

Encontrados em todo o meio ambiente, seja no solo, ar e água, os HPAs são provenientes de fontes naturais como, incêndios florestais, afloramento de petróleos e erupções vulcânicas, as emissões antrópicas destacam-se por sua superior agressividade ao meio ambiente, visto que, a emissão antrópica encontra-se em larga escala, consistindo dos processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis (LOCATELLI, 2006). Segundo Nardocci (2010), HPAs de baixo peso molecular, são frequentemente associados a emissão de veículos a diesel.

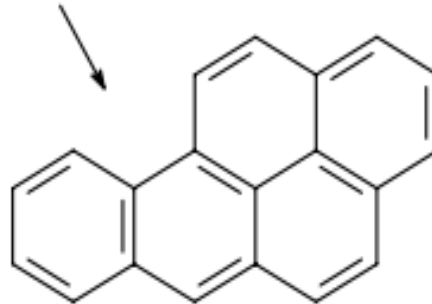
Inúmeras pesquisas em torno dos HPAs sugeriram com a crescente preocupação acerca de sua toxicidade, dado que, estudos comprovam potencial efeito carcinogênico e fácil transporte, podendo atingir milhares de quilômetros de distância pelo ar (BAIRD, 2002). Assim como são sérios poluentes atmosféricos, é demasiadamente grave a poluição por HPAs em águas. Como bem nos assegura Baird (2002), os HPAs acometem ambientes aquáticos através do derramamento de óleo por navios-tanque, refinarias e locais de perfuração de petróleo.

Os hidrocarbonetos poliaromáticos não são carcinógenos em si, todavia, seu perigo relaciona-se a propensão das inúmeras reações metabólicas que no organismo, conduzem a formação de células cancerígenas ou mutações (BAIRD, 2002; SANTOS, 2015).

Sua toxicidade está diretamente ligada as suas estruturas, isto é, quando determinado HPA possui uma região de baía, como mostrado na Figura 2, oportuniza que certas reações aconteçam (LOCATELLI, 2006). A região côncava, consequência do espaço formado pela disposição dos anéis condensados, é determinante para a disponibilidade do composto em reações, assim, fornecendo ao HPA um alto grau de reatividade bioquímica (BAIRD, 2002).

**Figura 2.** Região de baía do composto benzo(a)pireno.

**Região de baía**



**Fonte:** LOCATELLI (2006).

A Agência Internacional de Pesquisas sobre Câncer (IARC) e a USEPA classificaram o grau de periculosidade do HPAs (Tabela 2) com base em experimentos realizados em animais e em humanos. Como exposto na tabela, os HPAs de baixo peso molecular ainda não são classificados como cancerígenos para humanos, mas é possível notar que não estão isentos de toxicidade, uma vez que grande parte deles causa algum tipo de alteração a saúde das pessoas.

**Tabela 2.** Classificação dos HPAs prioritários de monitoramento sobre sua carcinogenicidade.

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

\*IARC, 2010

2A = provavelmente cancerígeno para humanos

2B = possivelmente cancerígeno para humanos

3 = não classificado como cancerígeno para humanos

\*\*USEPA – IntegratedRiskInformation System (IRIS), 2014



Amplamente distribuídos por todos os compartimentos ambientais, os HPAs despertam ainda maior preocupação quando atingem ambientes aquáticos, em virtude de seus efeitos toxicológicos no organismo humano e a ausência de regulamentação acerca das águas. Provenientes de diversas fontes como motores de exaustão à gasolina e de combustão a diesel, a fumaça do cigarro (alcatrão), a alimentos queimados ou chamuscados, a fumaça da queima de madeira e carvão, acarretando a frequente poluição do ar, cuja contaminação por HPAs também reflete nas águas, através da deposição atmosférica (BAIRD, 2002; SOUZA, 2019).

## 2.2 HPA EM ÁGUA SUBTERRÂNEA

As propriedades físico-químicas da água a tornam uma substância com diferencial de todas as outras. Sua condutividade térmica e capacidade calorífica, temperaturas de fusão e ebulição elevadas comparada a outros hidretos, a baixa condutividade térmica no estado sólido, a densidade superior no estado líquido, sua tensão superficial maior que qualquer líquido, entre outros parâmetros apenas salienta a importância da água para o planeta como um todo (DUARTE, 2014; GRASSI, 2001).

A distribuição da água no planeta se dá de acordo com a Tabela 3, onde, observa-se que cerca de 0,77 % de água está disponível para consumo.

**Tabela 3.** Distribuição da água na Terra.

Reservatórios	Volume (km <sup>3</sup> )	Percentual (%)
Oceanos	1.320.305.000	97,24
Geleiras e calotas polares	29.155.000	2,14
Águas subterrâneas	8.330.000	0,61
Lagos	124.950	0,009
Mares	104.125	0,008
Umidade do solo	66.640	0,005
Atmosfera	12.911	0,001
Rios	1.250	0,0001
<b>Total</b>	<b>1.358.099.876</b>	<b>100</b>

**Fonte:** GRASSI (2001).

As águas que se encontram em formações rochosas sob a superfície são denominadas de águas subterrâneas, as quais são continuamente abastecidas pela água que percola o solo, cujo contato influencia diretamente na composição dessas águas (FEITOSA e MANUEL FILHO, 2000). A contaminação da zona de saturação, conhecida também como lençol freático, reflete a contaminação da zona não saturada, local entre a superfície freática e a superfície do terreno. A principal causa da contaminação dos mananciais de água subterrânea se deve ao derramamento e vazamentos de petróleo e derivados na zona não saturada por postos de combustíveis que, por conseguinte atingem o lençol freático (CETESB, 2015).

Segundo a CETESB (2015), 74% do total de contaminações por hidrocarbonetos e, conseqüentemente, de HPAs no Brasil, ocorrem a partir de postos de combustíveis. A poluição das águas por hidrocarbonetos está relacionada com a atividade de revenda de combustíveis, destacando-se: solventes aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), combustíveis automotivos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais e solventes halogenados.

A Resolução CONAMA nº 396/2008 aborda a classificação e diretrizes ambientais para águas subterrâneas, conferindo os valores máximos permitidos para os HPAs, cujos valores estão listados na Tabela 4. No entanto, percebe-se que dos 16 HPAs prioritários de monitoramento, a CONAMA abrange apenas 7 HPAs, deixando em falta informações importantes acerca dos demais compostos. Contudo, a CETESB contempla mais alguns HPAs além dos citados na tabela, sendo estes o naftaleno, fenantreno e antraceno para águas subterrâneas com seus respectivos valores de intervenção: 60, 140 e 900  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (CETESB, 2014).

**Tabela 4.** Valores máximos permitidos para HPAs em água subterrânea.

HPA	Limite de quantificação praticável ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Benzo antraceno	0,15
Benzo fluoranteno	0,15
Benzo(k)fluoranteno	0,15
Benzo pireno	0,15
Criseno	0,15
Dibenzo antraceno	0,15
Indeno(1,2,3)pireno	0,15

Fonte: CONAMA nº 396/2008.

### 2.3 HPA NO AMBIENTE MARINHO

A região de encontro da água doce e da salina é denominada de estuário, o qual apresenta um gradiente de salinidade, elevando-se conforme a aproximação da foz do rio (GRASSI, 2001). Diariamente acometidos por efluentes sem o devido tratamento, os estuários recebem HPAs liberados de diversas fontes, como efluentes industriais e domésticos, deposição atmosférica, escoamento superficial e subterrâneo, que se distribuem por toda a coluna d'água e sedimentos. Uma das principais classes de contaminantes são os hidrocarbonetos aromáticos, constituintes dos derivados do petróleo e produtos de combustão incompleta. Em virtude de suas propriedades físico-químicas como hidrofobicidade e baixa volatilidade dos compostos com alto peso molecular os HPAs são contaminantes persistentes no ambiente (HARVEY, 1997).

Dos HPAs liberados no ambiente marinho, uma parte deles é solubilizada na água e outros tendem a adsorver-se rapidamente ao material em suspensão e ao sedimento, podendo assim ser absorvidos por organismos marinhos através da água, do sedimento contaminado e/ou da cadeia alimentar. Porém, a absorção de HPAs depende da sua biodisponibilidade, bem como da

fisiologia dos organismos envolvidos (MEADOR et al., 1995). Quanto maior a massa molecular do HPA, maior será sua persistência no ambiente, posto isto, os mais leves são degradados mais facilmente com tempo de meia vida no sedimento de 9 e 43 dias para o naftaleno e antraceno, respectivamente, e os mais pesados com valores de meia vida em solos e sedimentos atingindo alguns anos (CETESB, 2001).

Acometidos por efluentes sem o devido tratamento, tanto as águas subterrâneas quanto os estuários sofrem com a contaminação de poluentes orgânicos. Dessa forma, através da regulamentação desses poluentes é viável reduzir as contaminações, assim, a Resolução Conama nº 273, de 29 de novembro de 2000 estabelece diretrizes a postos de combustíveis de modo que venha prevenir e controlar a poluição. Diante disso, as caixas separadoras de água e óleo surgiram com o intuito de suprir essa necessidade.

A norma ABNT NBR 14605-2:2010 recomenda a utilização de caixas separadoras para que a água devolvida ao meio ambiente esteja livre de poluentes advindos de combustíveis. Sua principal finalidade é coletar e tratar resíduos oleosos, sólidos e sedimentos oriundos de lavagens e serviços de limpeza ocorridos no posto de combustível. A caixa separadora funciona em três etapas, iniciando pela caixa retentora de areia que decanta o lodo presente na água e, esta por gravidade segue para a caixa separadora de óleo, por possuir menor densidade do que a água permaneça como sobrenadante, separando-se por gravidade. Ao fundo dessa caixa, tijolos e pedra brita são alocados de modo que diminuam a velocidade da passagem de água para a terceira caixa. Em seguida, a água passa para a caixa de inspeção, a qual retirará o sobrenadante restante e lançará a água no ambiente (FACHINI, 2017; LEPPA, 2015).

## 2.4 CROMATOGRAFIA COMO FERRAMENTA PRINCIPAL NA SEPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE HPA<sub>s</sub>

### 2.4.1 Cromatografia gasosa

Dentre as diversas vertentes da cromatografia, quando a fase móvel utilizada for um gás, chama-se de cromatografia gasosa, cuja técnica é usualmente empregada na separação de substâncias voláteis. A separação ocorre a partir do espalhamento dessas substâncias entre uma fase estacionária (líquida ou sólida) e uma fase gasosa móvel. A fase gasosa necessita ser inerte para que não ocorra qualquer interação com os analitos, desta forma, tendo como principal função, apenas carrear o analito pela coluna cromatográfica (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

A princípio, a amostra é vaporizada assim que introduzida no sistema cromatográfico, sendo arrastada por um gás inerte ao longo de toda a coluna, por conseguinte os analitos são separados, e logo após, atingem o detector que gerará o sinal respectivo ao tempo de retenção de cada analito separado. Concomitantemente, os dados são tratados e registrados fornecendo picos referentes a cada sinal gerado, assim, formando um cromatograma (COLLINS et al., 2006).

Como as amostras não interagem com a fase móvel no sistema cromatográfico, cabe a fase estacionária e a programação de temperatura usada durante a análise, o trabalho de separação. No entanto, além desses fatores, o sistema de detecção interfere diretamente no resultado emitido, pois sua principal finalidade é responder ao que foi eluído da coluna. Logo, compete ao detector a responsabilidade pela detecção mínima do analito eluído (LANÇAS, 2017).

Segundo Collins et. al. (2006), a cromatografia gasosa é amplamente utilizada por possibilitar a análise de inúmeros compostos simultaneamente, além de atingir baixos limites de detecção, permitindo assinalar também sua versatilidade como técnica qualitativa e quantitativa. No entanto, apesar de todas as vantagens citadas, a técnica possui algumas peculiaridades que a limitam como, a volatilidade e estabilidade térmica das substâncias, requisito básico para a realização da análise, ou mesmo as onerosas preparações de amostra prévias a análise cromatográfica.

Contudo, o autor deixa claro que múltiplas áreas de conhecimento se beneficiam da técnica, tornando-a uma das técnicas mais empregadas atualmente.

De acordo com Lanças (2017 p. 207):

A Cromatografia Gasosa é uma das mais poderosas ferramentas analíticas disponíveis no momento para a análise de compostos voláteis ou semivoláteis. Em princípio, pode analisar praticamente qualquer composto volátil, passível de ser volatilizado ou que possa ser convertido em outro composto (derivado) o qual possa ser volatilizado nas condições experimentais da técnica.

Percebe-se a demasiada importância da técnica para os mais diversos campos de trabalho, além do mais, quando se trata de análise ambiental, a cromatografia gasosa se destaca por ser a técnica mais adequada em análises traço para o controle de poluição, seja do ar, solo, água, entre outros. Assim, é compreensível sua utilização para a determinação de poluentes orgânicos como os hidrocarbonetos (COLLINS et al., 2006).

O sistema de detecção está entre os componentes mais relevantes para a análise cromatográfica, uma vez que é encarregado de mensurar as pequenas quantidades dos componentes separados e eluídos ao final da coluna. Como bem nos assegura Aquino Neto e Nunes (2003, p. 79), "os detectores são de fato transdutores, isto é, transformam as moléculas que chegam à câmara de detecção, em sinal elétrico". Embora não seja possível atender a todas as características desejáveis para um bom detector, é possível selecionar aquele que melhor se adequa ao tipo de análise pretendida, ou seja, opta-se pelo detector que possuir as características ideais conforme as particularidades das substâncias separadas ou mesmo a faixa de concentração que será mensurada (AQUINO NETO e NUNES, 2003; COLINS et al., 2006).

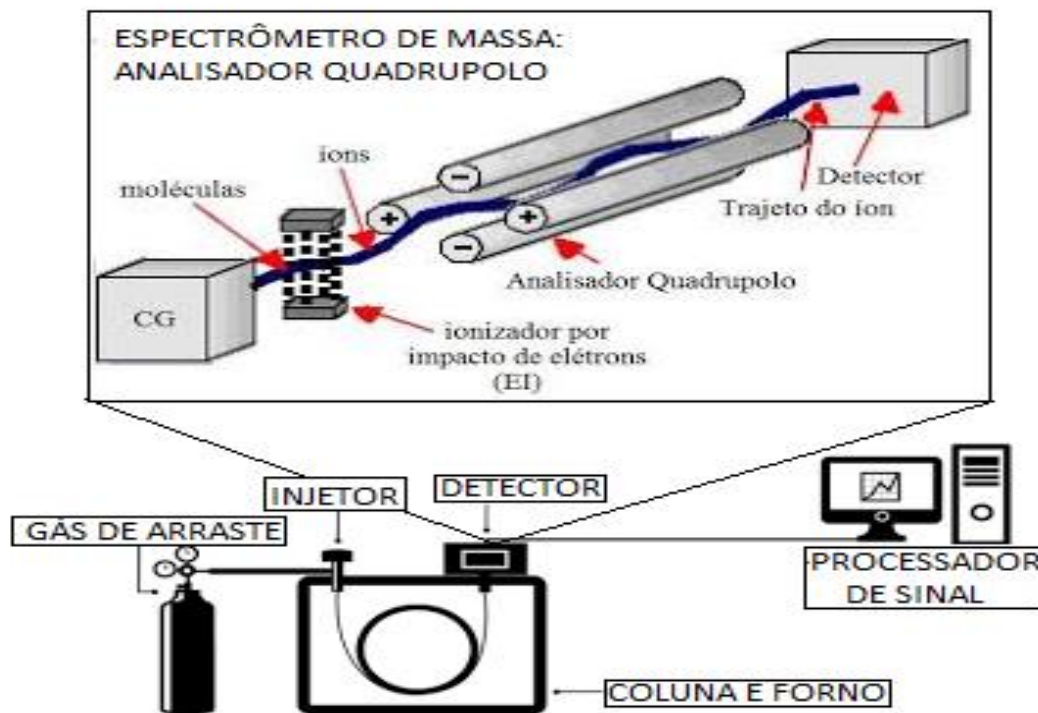
São características de um detector ideal, alta sensibilidade, seletividade, baixo nível de ruído, quantidade mínima detectável, ampla faixa linear, boa estabilidade e reprodutibilidade entre outros, entretanto, ainda não há detector que apresente todas essas características (LANÇAS, 2017; SKOOG et al., 2002). Os detectores por condutividade térmica (CDT), por ionização em chama (DIC) e por captura de elétrons (DCE) compreendem cerca de 90% dos detectores utilizados em cromatografia no mundo (LANÇAS, 2017).

Os detectores possuem a capacidade de determinar a concentração das substâncias separadas, como também, sinalizar sua presença com base nos tempos de retenção de cada analito, apesar disso, esse tipo de identificação não é exata. É importante considerar que os mais diversos fatores podem alterar o tempo de retenção dos componentes de uma substância. Por todas essas razões, a cromatografia necessitou aliar outras técnicas que melhorassem tais adversidades, deste modo, agregando-se a técnicas espectroscópicas (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

Um dos métodos espectrométricos mais utilizados é a espectrometria de massas, instrumento capaz de separar íons em movimento, baseado em suas razões massa-carga, facilitando a identificação e determinação de quase todos os elementos conhecidos. Acoplado a cromatografia gasosa, após a amostra ser separada na coluna, segue para uma fonte de íons onde sofrerá um impacto de elétrons, gerando íons, os quais são acelerados para dentro de um analisador de massas. Os espectrômetros de massas são classificados de acordo com seu analisador, na grande maioria, utilizam-se quatro barras sob um campo elétrico, conhecidas como quadrupolo, e para fazer uma varredura de massas, basta variar seu campo elétrico (LANÇAS, 2017; SKOOG, 2002).

O analisador *single* quadrupolo (Figura 3) atua como um filtro de íons, coletando aqueles que possuem uma trajetória instável, permitindo que apenas os de trajetória estável (definidos pelo campo elétrico alterado) atinjam o transdutor. Logo, o transdutor converte o feixe de íons em sinal elétrico, o qual é processado e obtém-se o cromatograma. O analisador quadrupolo é o analisador mais usado atualmente, devido sua robustez, baixo custo e por ser mais compacto (SOUZA, 2018; SKOOG, 2002).

**Figura 3.** Diagrama esquemático de CG-EM com analisador quadrupolo.



**Fonte:** Adaptado de SOUZA (2018).

De acordo com a literatura, percebe-se a constante aplicação da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas para a determinação de HPAs, como em Santos e Libero (2016) que avaliaram o teor de HPAs em sedimentos da Baía de Babitonga em São Francisco do Sul – SC por cromatografia gasosa e detector de espectrometria de massas, dentre os dezesseis HPAs estudados, antraceno e naftaleno obtiveram as maiores concentrações.

Santos (2015) fez uso de GC-EM para a validação de método visando determinar HPAs em matrizes sedimentares oriundas do estuário Piauí/Real – SE, alcançando teores de recuperação dos analitos entre 72 e 115% e distribuição de HPAs nas amostras variando entre 4,9 – 301 ng/g de sedimento seco.

Neves (2018) caracterizou quimicamente e avaliou a contaminação por hidrocarbonetos poliaromáticos em *Acmella olerarea* (Jambu) utilizando CG-EM, apresentando pequena contaminação por HPAs como benzo(a)antraceno, criseno e benzo(b)fluoranteno.



## 2.5 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS)

Extração em fase sólida (EFS; Solid Phase Extraction, SPE) é uma técnica para o tratamento de amostras que permite extrair, concentrar e reduzir os interferentes, através de um procedimento similar a cromatografia em coluna, porém, de modo miniaturizado. Para Aquino Neto e Nunes (2003), esta técnica deveria ser considerada um processo cromatográfico de acordo com suas características, uma vez que são empregadas colunas, pequenos cartuchos com uma membrana em seu interior, funcionando como uma fase estacionária, as quais são submetidas a diminutos volumes de solvente que atuam como fase móvel.

Conforme verificado por Harris (2001), a extração em fase sólida além de possibilitar o isolamento dos analitos de interesse, possibilita também, a redução da utilização de solventes. Trata-se inegavelmente de uma técnica vantajosa quando comparado a extração líquido-líquido (ELL), visto que os solventes comumente utilizados são nocivos ao meio ambiente. Assim, reveste-se de particular importância, especialmente quando se trata de análises-traço, as quais utilizam da técnica com elevada periodicidade para obter concentrações maiores dos analitos. Apesar dos cartuchos utilizados na EFS serem descartáveis, outras vantagens da técnica em relação a ELL podem ser listadas como a não formação de emulsões e automação relativamente mais simples (AQUINO NETO e NUNES, 2003).

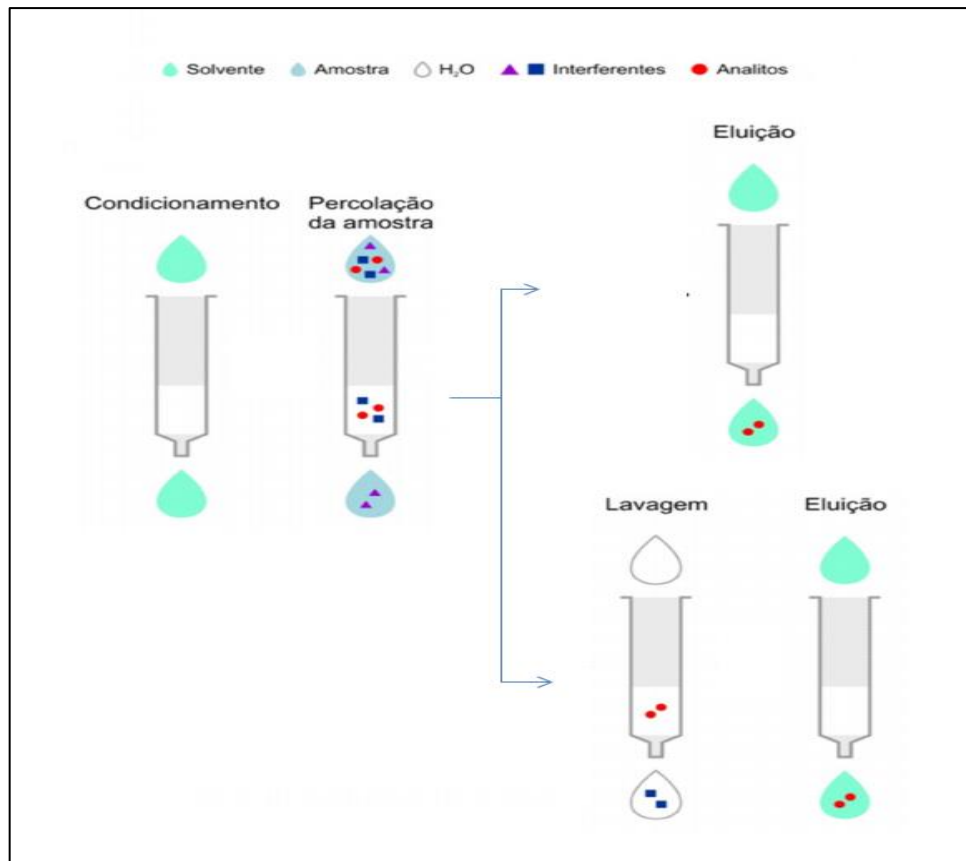
Os cartuchos utilizados em EFS são recheados com sílica granulada, esta por sua vez, é envolvida ou quimicamente ligada a substâncias orgânicas hidrofóbicas, as quais definem a polaridade da fase extratora. Conforme explicado acima, é possível afirmar que a capacidade de prender os analitos de soluções aquosas dependerá de quão polar for o sorvente (SKOOG et al., 2006).

Os compostos orgânicos podem ser não-polares, moderadamente polares ou polares. Por exemplo, um octadecil (C18) ligado à sílica (ODS) é uma fase sólida comum. Os grupos funcionais ligados à fase sólida atraem os compostos hidrofóbicos presentes na amostra por meio de interações de van der Waals e os extraem da solução aquosa (SKOOG et al., 2006, p. 871).

O procedimento de EFS se resume, basicamente, no condicionamento do cartucho, introdução da amostra e eluição dos analitos, sendo este último, a única fração coletada de todo o procedimento. Quando necessário, antes da etapa de eluição dos analitos, faz-se uma lavagem do cartucho com o intuito de eliminar

possíveis interferentes (ANJOS, 2012). É possível observar na Figura 4 cada etapa do processo.

**Figura 4:** Esquema das etapas de Extração em Fase Sólida – EFS.



**Fonte:** Adaptado de CALDAS *et al.* (2011)

A técnica de extração em fase sólida é frequentemente empregada para o tratamento de amostras tencionando a extração de HPAs. Anjos (2012) fez um estudo de caso de contaminação de um Posto de Revenda de Combustíveis por derivados de petróleo como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, para a determinação desses HPAs na água subterrânea, utilizou a extração em fase sólida para promover o preparo das amostras, analisando-as por CG-EM, assim, obtendo naftaleno e antraceno com os resultados mais significativos.

Gutiérrez-Valência e Llasera (2017) desenvolveram um método para determinação simultânea de quatro HPAs, realizando on-line dispersão em fase sólida matricial acoplada à extração em fase sólida (adsorvente  $C_{18}$ ) e cromatografia líquida de alta eficiência com detecção de fluorescência, cujo método foi aplicado em amostras de fígado de animais insalubres, apresentando bons resultados. Rascón,

Azzouz e Ballesteros (2018) elaboraram um método para determinar os HPAs prioritários de monitoramento utilizando ELL e EFS para extração e isolamento, quantificando-os por CG-EM, possibilitando a aplicação em vários tipos de óleos comestíveis, nos quais verificou-se a presença de mais de três HPAs.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL

Determinar o teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

#### 3.2 ESPECÍFICOS

- Avaliar o melhor método para o tratamento das amostras de água;
- Otimizar as condições cromatográficas para a determinação simultânea dos seguintes HPAs: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno;
- Quantificar o teor de HPAs em água através de curva analítica construída com padrões externos;
- Verificar as condições das águas analisadas em relação a contaminação por HPAs.

## 4 METODOLOGIA

Este trabalho está centrado na determinação de sete hidrocarbonetos poliaromáticos prioritários, visto que a grande maioria dos estudos enfocam os HPAs de maior peso molecular, devido sua maior probabilidade carcinogênica. No entanto, apesar do menor potencial toxicológico dos HPAs de menor massa molecular comparados aos demais, o presente estudo faz-se necessário.

### 4.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico: acetona (para limpeza da seringa), acetato de etila, diclorometano, metanol e água ultrapura.

### 4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÃO

A partir dos padrões analíticos de naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno adquiridos (*Sigma-Aldrich*), preparou-se uma solução estoque do mix contendo os 7 HPAs a 20 µg/mL em diclorometano. Dessa forma, 100 mL das soluções de trabalho foram preparadas, em um intervalo de concentrações de 1,00 µg/mL – 0,01 µg/mL em água deionizada.

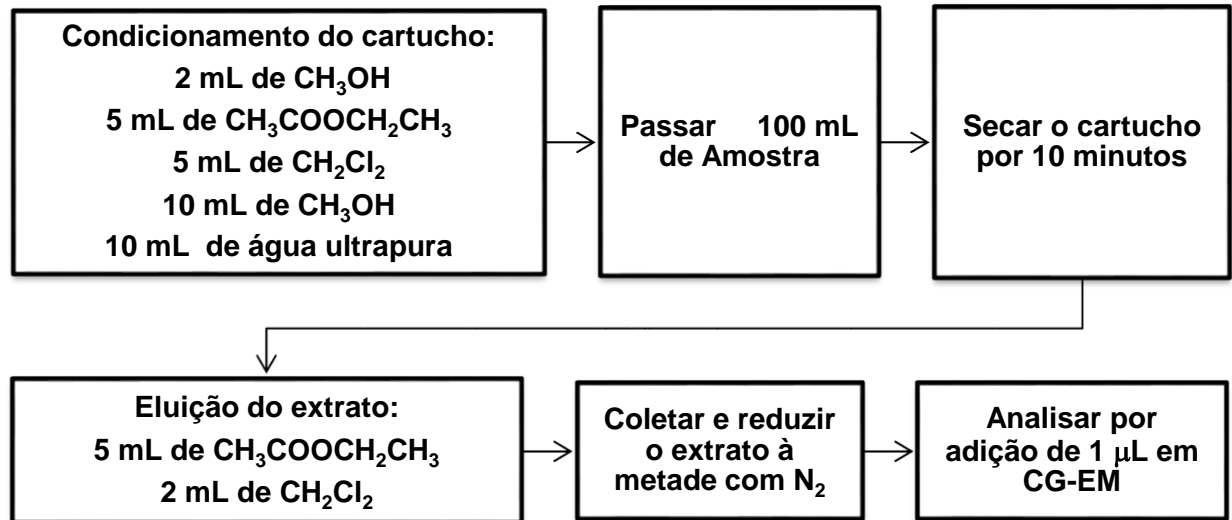
### 4.3 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (EFS)

Para o tratamento das soluções padrão e das amostras foi necessária a etapa de extração. Na EFS foram utilizados cartuchos recheados de sorvente octadecilsilano (C<sub>18</sub>) com capacidade de 3mL/500mg da *Cromabond*<sup>®</sup>. A metodologia aplicada foi baseada na EPA 3535a e adaptada por Anjos (2012). Para a realização de várias extrações simultâneas, foi necessário o auxílio de um manifold de extração SPE da *Varian*<sup>®</sup> e uma bomba de vácuo.

Inicialmente os cartuchos foram condicionados com metanol, acetato de etila, diclorometano e água ultrapura. Em seguida, passaram-se 100 mL de amostra e logo, secou-se o cartucho. Todas as frações eluídas até essa etapa foram descartadas. Posteriormente, eluiu-se o extrato com acetato de etila e diclorometano, este foi reduzido com gás nitrogênio para obter maior concentração

dos analitos (Figura 5). Após a etapa de extração, os extratos seguiram para a análise cromatográfica.

**Figura 5.** Esquema das etapas do procedimento de extração em fase sólida.



**Fonte:** Adaptado de ANJOS (2012).

#### 4.4 INSTRUMENTAÇÃO

Utilizou-se um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CG-EM), modelo QP2010SE da SHIMADZU®, e o software GC - Solution® como processador de sinal. As análises foram realizadas com a coluna capilar RXiMS (30 m x 0,25mm d.i. e 0,25 µm) da RESTEK®. As injeções das amostras no cromatógrafo foram manuais, com o auxílio de uma seringa de 10 µL.

#### 4.5 DESCRIÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

O gás Hélio foi usado como gás de arraste a um fluxo constante de 1,53 mL/min. As demais condições cromatográficas, encontram-se na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições cromatográficas (CG-EM).

<b>Condições Cromatográficas</b>	
<b>Tipo de coluna</b>	100% dimetilpolisiloxano (30m X 0,25mm X 0,25 $\mu$ m)
<b>Temperatura da coluna do forno</b>	70 °C
<b>Temperatura do Injetor</b>	250 °C
<b>Modo de Injeção</b>	Splitless
<b>Fluxo Total</b>	50,00 mL/min
<b>Fluxo da Coluna</b>	1,53 mL/min
<b>Velocidade Linear</b>	45,4 cm/s
<b>Pressão</b>	100 kPa
<b>Programação de aquecimento da coluna</b>	Iniciou-se em 70 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min até 200 °C, elevando-se a temperatura a uma taxa de 20 °C/min até a temperatura final de 330°C, sendo esta, mantida por 1,83 min.
<b>Tempo total de corrida cromatográfica</b>	17 min
<b>Temperatura da fonte de íons</b>	200 °C
<b>Temperatura da Interface</b>	250 °C
<b>Tipo de ionização</b>	Impacto Eletrônico
<b>Modo de aquisição de sinal</b>	SCAN
<b>Faixa de massas registradas</b>	35 a 500 m/z

**Fonte:** Próprio Autor

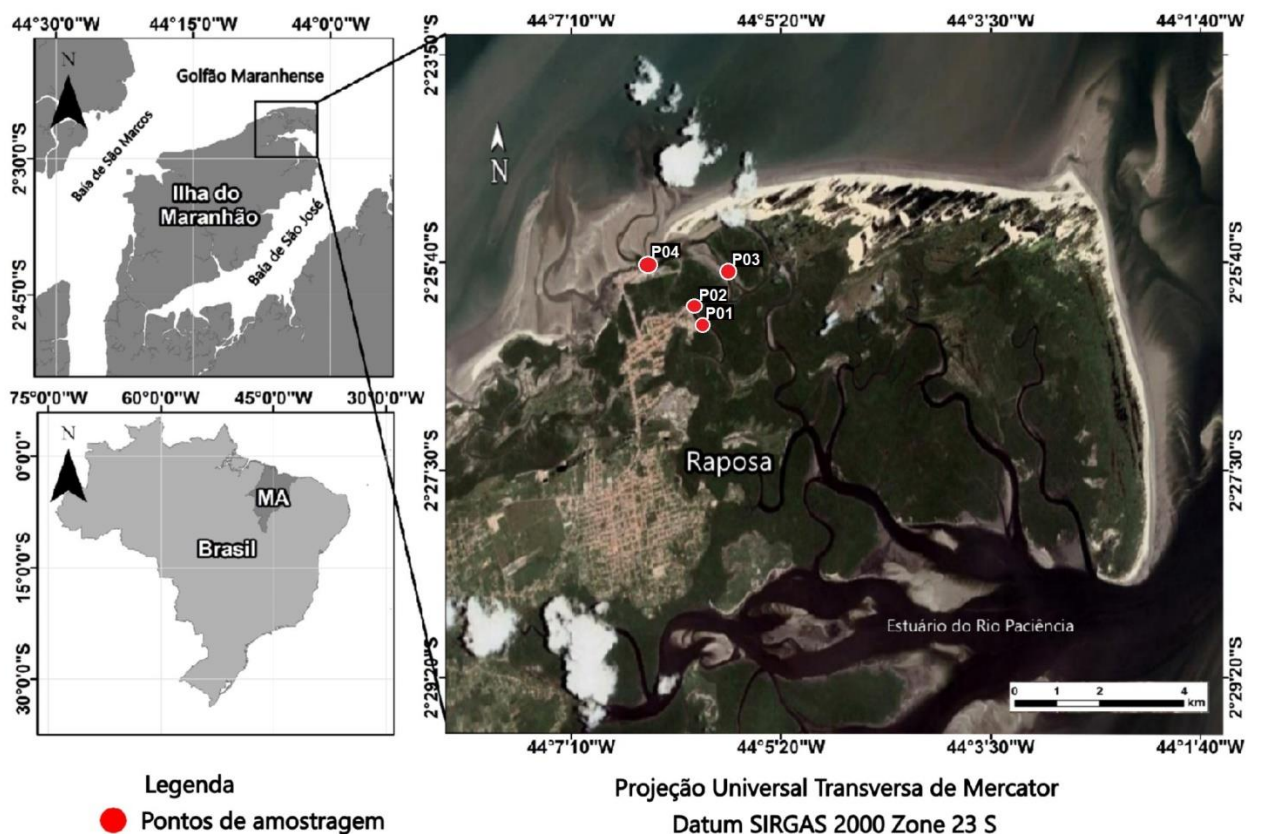
#### 4.6 COLETA

As amostras de água estuarina foram coletadas pelo Laboratório de Biogeoquímica dos Constituintes Químicos da Água (LABCICLOS-UFMA). Tais amostras foram obtidas em pontos amostrais distintos previamente definidos do município de Raposa - MA, com uma garrafa van Dorn de 5L, em profundidade subsuperficial (0 - 0,5 m). Após a coleta, transferiu-se as amostras para frascos de polietileno de 500 mL, sendo estes, identificados e armazenados no gelo para serem

transportados ao laboratório. O mapa do estuário (Figura 6) demonstra a localização exata de cada amostra coletada.

Os pontos 01 e 02 foram escolhidos por suas proximidades do porto do município de Raposa, devido a alta densidade de barcos no local. Esses pontos de coleta são frequentemente acometidos pelo descarte de água das casas e barcos sem nenhum tratamento prévio. Os pontos 03 e 04 foram coletados a uma distância maior do porto, de modo a verificar, se há o transporte de HPAs para regiões mais distantes.

**Figura 6.** Mapa do estuário nos pontos de amostragem coletados.



Alguns parâmetros foram determinados ainda em campo (Tabela 6), como, profundidade (m) da coluna d'água, salinidade ( $\text{g kg}^{-1}$ ) e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), cujas medidas foram realizadas com o auxílio de um CTD YSI CastAway TM. Além disso, mediu-se também o pH da água por uma sonda multiparâmetro Hanna HI – 8424.



**Tabela 6.** Dados físico-químicos das amostras de água estuarinas.

Coleta	Coordenadas		Profundidade de Coleta (m)	T(°C)	Salinidade (g Kg <sup>-1</sup> )	Condut. (uS cm <sup>-1</sup> )	pH
	Latitude (S)	Longitude (W)					
<b>Ponto 01</b>	2,4217	44,0926	4,52	30,05	35,87	54215	7,11
<b>Ponto 02</b>	2,4197	44,0935	3,16	29,88	35,86	54207	6,93
<b>Ponto 03</b>	2,4176	44,0875	2,32	30,06	35,88	54234	7,17
<b>Ponto 04</b>	2,4164	44,1064	2,75	27,87	35,85	54185	7,8

**Fonte:** LABCICLOS-UFMA.

Por ser uma região de transição, os estuários são ambientes complexos e demasiadamente sensíveis a qualquer mudança, seja ela, a diferença de pH ou da temperatura da água, acarretando a precipitação das espécies dissolvidas ou mesmo a redissolução de substâncias que outrora acometiam os sedimentos, dessa forma é importante avaliar os parâmetros físico-químicos. Os valores encontrados de temperatura, pH, condutividade e salinidade (tabela 6) estão condizentes para o estuário em estudo.

Também foram coletadas duas amostras de água provenientes de um posto de combustível em São Luís. A norma ABNT NBR 14605-2:2010 guiada pela Resolução CONAMA nº 273/2000 trata das recomendações direcionadas a todo posto de combustível, exigindo a existência de uma caixa separadora, e pela NBR – 15.495/2008, de um poço de monitoramento. Assim, a primeira amostra foi retirada do poço de monitoramento e a segunda foi coletada da caixa separadora do mesmo posto.

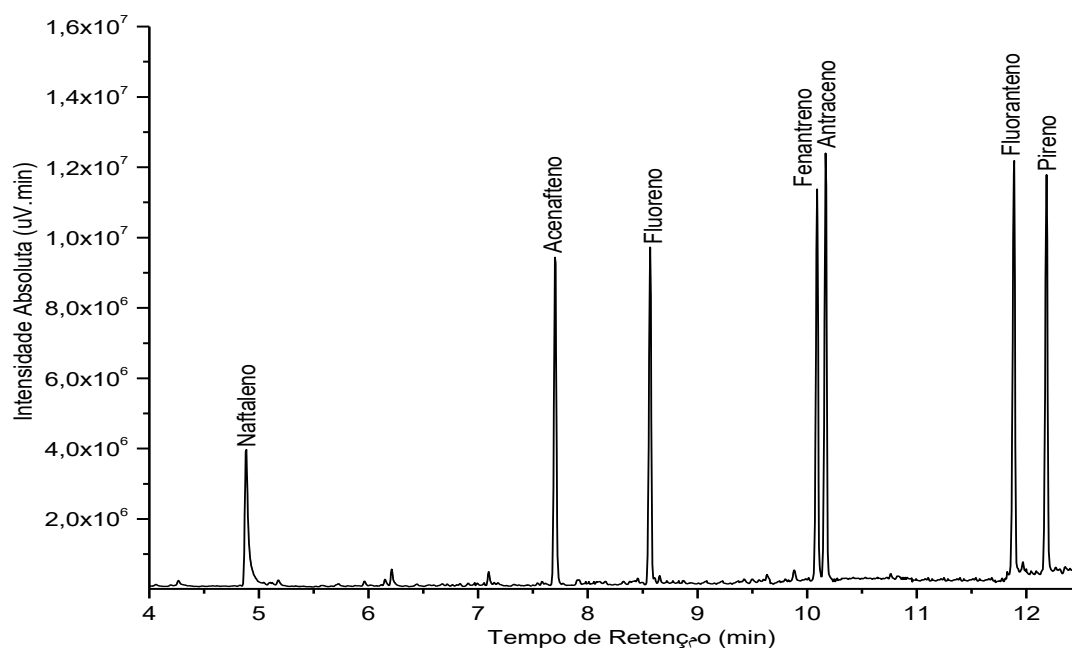
## 5 ANÁLISE DOS RESULTADOS

### 5.1 PERFIL CROMATOGRÁFICO

Inicialmente foram realizados testes com as soluções estoque do mix de HPAs em diclorometano, sem o tratamento prévio por EFS. Para a otimização do método avaliou-se a melhor separação cromatográfica possível para a análise simultânea dos HPAs, assim como, o menor tempo de corrida para a eluição dos mesmos. Os compostos que apresentaram maior dificuldade para separação foram o fenantreno e o antraceno, visto que são isômeros, todavia, obteve-se uma separação que possibilitasse quantificar cada um individualmente.

O cromatograma a seguir (Figura 7) expressa a separação e identificação dos HPAs estudados. A confirmação dos compostos foi realizada através da biblioteca *NIST 11*.

**Figura 7.** Cromatograma da solução de trabalho do mix de HPAs a 1 µg/mL.



**Fonte:** Próprio Autor

Tal como seus pontos de ebulição, a eluição dos hidrocarbonetos poliaromáticos da coluna se sucedeu consoante o aumento da temperatura

programada. Os tempos de retenção de cada composto estão listados na Tabela 7 com suas respectivas razões massa-carga.

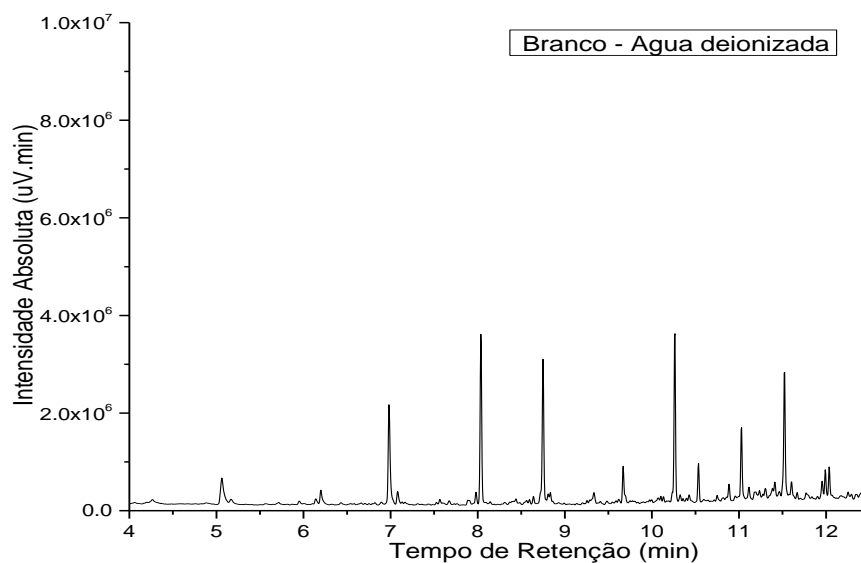
**Tabela 7.** Tempos de retenção e massa carga dos HPAs.

Composto	Tempo de Retenção (min)	Massa/Carga (m/z)
<b>Naftaleno</b>	4.88	128.00
<b>Acenafteno</b>	7.70	153.00
<b>Fluoreno</b>	8.57	166.00
<b>Fenantreno</b>	10.09	178.00
<b>Antraceno</b>	10.17	178.00
<b>Fluoranteno</b>	11.88	202.00
<b>Pireno</b>	12.18	202.00

Fonte: Próprio Autor

Apesar do fluoranteno e do pireno serem isômeros, seus pontos de ebulição se diferem consideravelmente, facilitando assim, a separação. Realizando o mesmo procedimento, fez-se então a análise do branco com água deionizada (Figura 8).

**Figura 8.** Cromatograma referente ao branco com água deionizada.



Fonte: Próprio Autor

Através da análise do branco, verificou-se se os tempos de retenção dos HPAs não continham possíveis interferentes, confirmando assim os picos referentes somente a eluição dos hidrocarbonetos poliaromáticos. Fez-se também, por meio da análise do branco os cálculos de desvio-padrão para a posterior validação das curvas analíticas.

## 5.2 VALIDAÇÃO

As análises dos dados obtidos a partir das curvas analíticas são apresentadas na Tabela 8, onde  $R^2$  é o coeficiente de correlação, A é a interseção, B é a inclinação,  $S_a$  o desvio padrão da Interseção da reta, e  $S_b$  o desvio padrão da inclinação da reta.

**Tabela 8.** Parâmetros de ajuste do modelo de regressão linear para os HPAs.

Composto	$R^2$	B	A	$S_b$	$S_a$
<b>Naftaleno</b>	0,9963	3151375.988	204617.199	95658.5629	44954.4360
<b>Acenafteno</b>	0,9991	2970926.049	72380.873	45190.9149	21237.3261
<b>Fluoreno</b>	0,9993	4026956.404	73332.628	55991.0428	26312.8117
<b>Fenantreno</b>	0,9996	6711384.176	107300.897	67797.2584	31861.1050
<b>Antraceno</b>	0,9996	7546359.437	110739.134	71924.1568	33800.5277
<b>Fluoranteno</b>	0,9996	7315809.428	119685.387	68888.0315	32373.7104
<b>Pireno</b>	0,9997	6942721.626	92616.172	59020.8437	27736.6567

**Fonte:** Próprio Autor

Para determinar os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), utilizou-se os desvios médios dos padrões de cada uma das curvas analíticas construídas. Através desses valores é possível verificar a sensibilidade e eficiência do método proposto. Como exposto na Tabela 9, a curva de analítica mostrou-se adequada para a quantificação de pequenos teores dos HPAs. Da mesma maneira que os coeficientes de determinação ( $r^2$ ), os coeficientes de correlação ( $r$ ) exibiram altos valores, comprovando o elevado percentual de relação entre as variáveis e uma satisfatória linearidade da curva.

Todas as curvas apresentaram linearidade superior a 0,99 em toda faixa de concentração conforme apresentado na tabela 9.

**Tabela 9.** Coeficientes de correlação e seus respectivos LD e LQ.

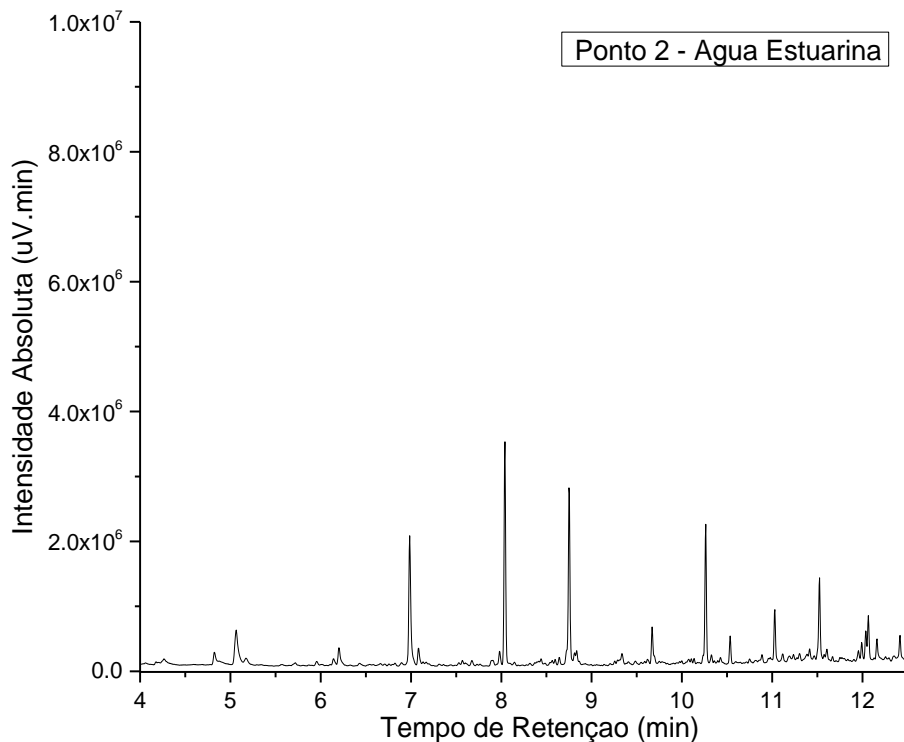
<b>Composto</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>	<b>R</b>
<b>Naftaleno</b>	0,00131	0,00809	0,99812
<b>Acenafteno</b>	0,00016	0,00092	0,99954
<b>Fluoreno</b>	0,00029	0,00166	0,99966
<b>Fenantreno</b>	0,00116	0,00406	0,99981
<b>Antraceno</b>	0,00044	0,00185	0,99982
<b>Fluoranteno</b>	0,00169	0,00581	0,99982
<b>Pireno</b>	0,00013	0,00522	0,99986

**Fonte:** Próprio Autor

### 5.3 ANÁLISES DAS AMOSTRAS

As amostras de água estuarinas foram pré-concentradas pelo método de extração em fase sólida, e posteriormente analisadas por CG-EM. Os 4 pontos foram coletados na região do município de Raposa-MA, e nenhum deles apresentou valores quantificáveis pela curva analítica para os HPAs estudados. Conforme a Figura 9, observa-se o cromatograma da amostra coletada no ponto 2. Como as referidas amostras não apresentaram teor de HPAs, os cromatogramas das amostras coletadas nos demais pontos do estuário (Figuras 13, 14 e 15) encontram-se no Apêndice.

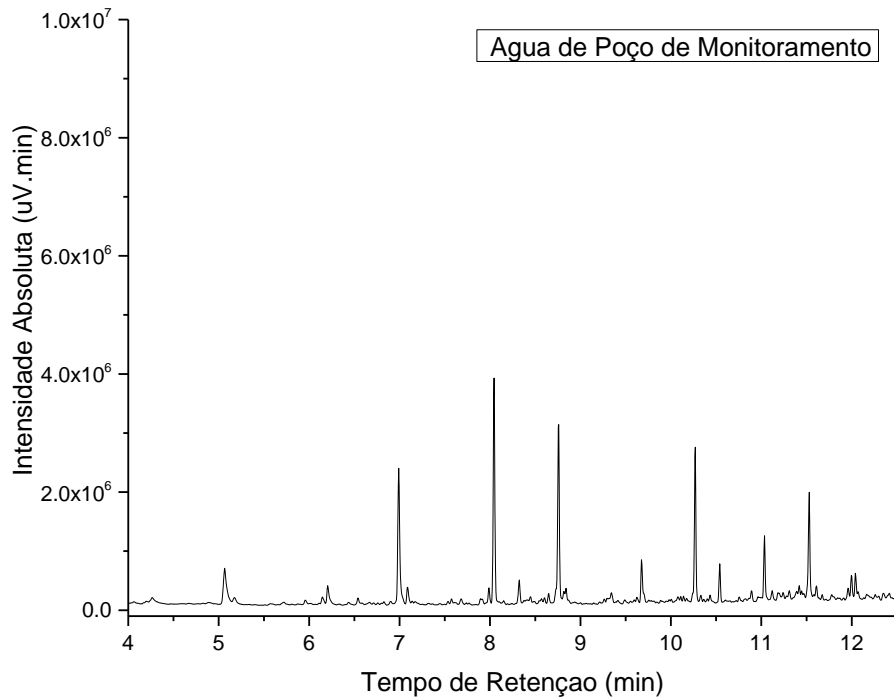
**Figura 9.** Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 2.



**Fonte:** Próprio Autor

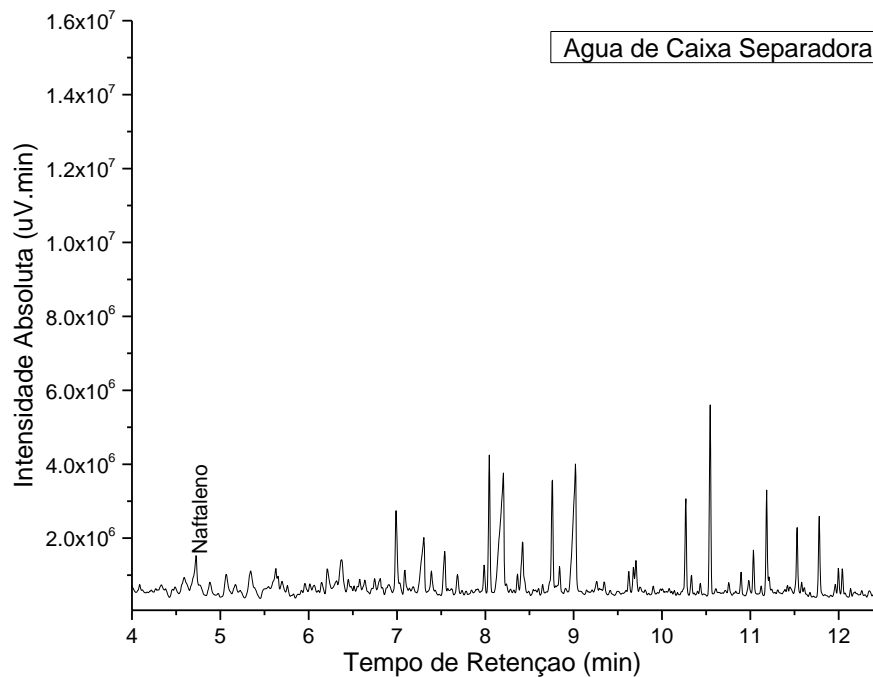
Da mesma forma em que foram analisadas as amostras de água estuarina, também se analisou as amostras de água oriundas do posto de combustível. A água do poço de monitoramento não necessitou ser filtrada antes da EFS, pois a mesma não se encontrava turva. No entanto, a água da caixa separadora encontrava-se concentrada de óleo e sujeira, apresentando um forte odor de combustível, sendo assim, fez-se uma filtração simples para separar fisicamente a água dos demais interferentes sólidos. Logo após, realizou-se a EFS e analisou-se por CG-EM. A partir das figuras 10 e 11, verifica-se os cromatogramas das amostras analisadas.

**Figura 10.** Cromatograma referente a análise da amostra do Poço de monitoramento de um posto de combustível.



**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 11.** Cromatograma referente a análise da amostra de água da caixa separadora de um posto de combustível.

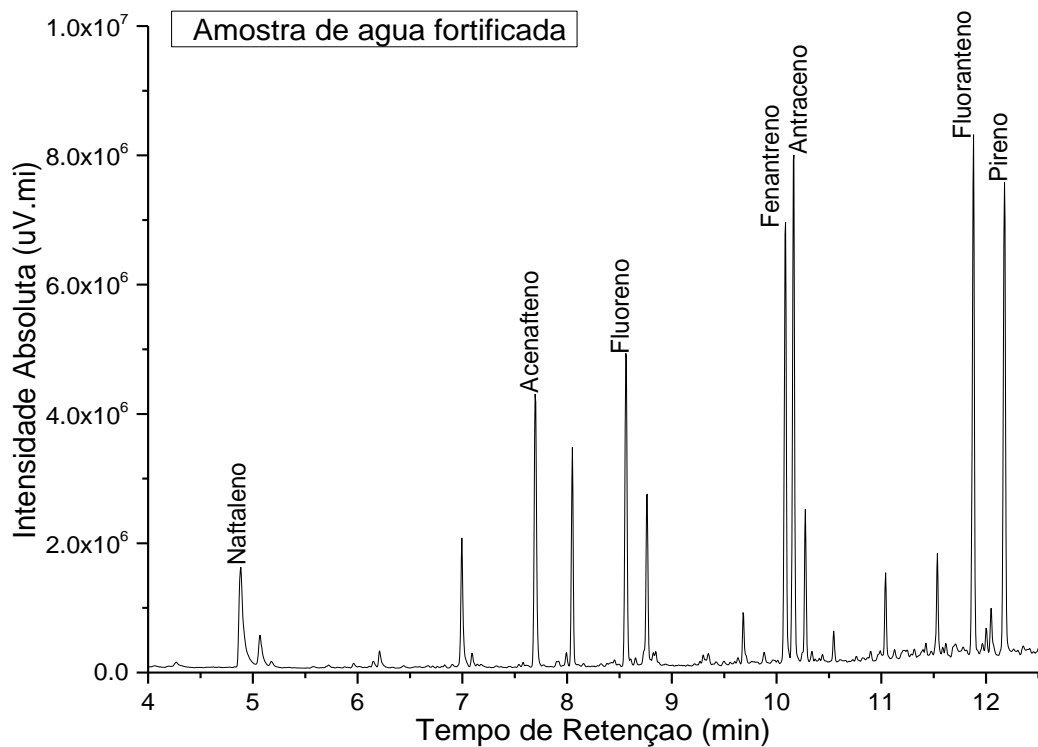


**Fonte:** Próprio Autor

Na amostra de água proveniente da caixa separadora do posto de combustível observou-se a presença de naftaleno, apesar de ser o HPA mais volátil em comparação aos demais, é também o HPA que possui maior solubilidade em água. A concentração obtida foi de aproximadamente 0,2  $\mu\text{g/mL}$ . Haja vista que a grande maioria dos HPAs são hidrófobos e possuem elevados valores de  $\log(K_{ow})$ , a probabilidade de se encontrarem adsorvidos em matéria orgânica é considerável. Por conseguinte, quando filtrou-se a amostra de água da caixa separadora, presume-se que os HPAs contidos na amostra foram descartados juntamente com os interferentes sólidos, visto que, as substâncias orgânicas adsorvem com maior facilidade tais poluentes.

Para constatar a veracidade dos resultados, fortificou-se então água deionizada com um padrão do mix de HPAs a 0,75  $\mu\text{g/mL}$ , e realizou-se passo a passo do método sugerido. Assim, a Figura 12 apresenta o cromatograma referente a análise da água fortificada.

**Figura 12.** Cromatograma referente a análise de amostra de água fortificada a 0,75  $\mu\text{g/mL}$ .



Fonte: Próprio Autor



De acordo com a Tabela 10, observa-se que as recuperações alcançadas para os HPAs após a fortificação da água, apontam percentuais acima de 70%, confirmando assim, a eficiência do método.

**Tabela 10.** Percentual de recuperação obtido pela fortificação da amostra de água.

HPA	Fortificação ( $\mu\text{g/mL}$ )	Concentração Obtida ( $\mu\text{g/mL}$ )	Recuperação (%)
Naftaleno	0,75	0,759151307	101,2
Acenafteno	0,75	0,567107258	75,6
Fluoreno	0,75	0,534544245	71,3
Fenantreno	0,75	0,565564808	75,4
Antraceno	0,75	0,604439545	80,6
Fluoranteno	0,75	0,616640586	82,2
Pireno	0,75	0,608717194	81,2

**Fonte:** Próprio Autor

Diante desses dados, cabem alguns questionamentos: uma vez que não se observou contaminações por HPAs nas águas estuarinas analisadas, pode-se afirmar que o Maranhão não sofre com poluição advinda dessas espécies químicas? Não cabe, portanto, traçar uma assertiva acerca disso, dado que, as amostras podem possuir baixos valores de HPAs, os quais não viabilizaram a identificação e quantificação, cujos valores podem se encontrar abaixo do LD e LQ da curva de calibração. Os estuários em geral, são ambientes complexos, de contínuas transformações, logo, dificilmente poderia se definir a qualidade dessa água, haja vista que se hipoteticamente apresentarem HPAs, tais valores seriam ínfimos.

E a água descartada da caixa separadora, está em conformidade com as legislações vigentes? De acordo com a Decisão de Diretoria 045/2014 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o valor orientado para naftaleno em água subterrânea é de 60  $\mu\text{g/L}$ , sabendo que o descarte da água da caixa separadora atingirá ambientes subterrâneos, considera-se esta decisão como parâmetro de prevenção da contaminação. Dado que, a amostra de água apresentou concentração de apenas 20  $\mu\text{g/L}$ , poder-se-ia afirmar que a água

encontra-se em conformidade com a CETESB. No entanto, a referida amostra, necessita ser filtrada antes do seu descarte ou, recomenda-se a periodicidade da limpeza da caixa de separação para que esta mantenha a eficiência, possibilitando que ao final do processo em seu interior, descarte água limpa, sem a presença de sólidos provavelmente contaminados.

## 6 CONCLUSÃO

O método desenvolvido para a determinação simultânea de HPAs por cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massas mostrou-se eficaz para identificação e quantificação dos compostos estudados. As condições cromatográficas foram otimizadas de modo que permitisse aos HPAs eluírem da coluna separadamente, e no menor tempo possível. O tratamento de amostra realizado, isto é, a extração em fase sólida com cartuchos recheados com octadecilsilano foi essencial para o êxito das análises, pois através deles concentrou-se o teor de HPAs das amostras de água para que dessa forma, a possibilidade de existir contaminantes fosse notada, além do baixo consumo de solventes, comparada a outras técnicas de extração.

A curva analítica construída apresentou baixos valores de LD e LQ, demonstrando sensibilidade e eficiência para o estudo de pequenos valores dos poluentes. A corrida cromatográfica ocorreu de forma rápida, totalizando apenas 17 minutos, viabilizando múltiplas análises em um mesmo dia. Assim, a metodologia adotada proporcionou bons resultados, rapidez e baixa produção de resíduos.

Foram estudadas 6 amostras de água, e destas, foi constatada a presença de HPA em apenas uma. A água em questão tratava-se da coleta feita em uma caixa separadora, onde ocorre a separação de água e óleo proveniente da limpeza e serviços de lavagem no posto de combustível, de modo que evite o descarte da água contaminada no meio ambiente. No entanto, verificou-se que a água continha aproximadamente 0,2  $\mu\text{g/mL}$  de naftaleno, o equivalente a 20  $\mu\text{g/L}$ . A CETESB contempla o naftaleno em sua legislação, assumindo o valor orientado para naftaleno de 60  $\mu\text{g/L}$  em águas subterrâneas, pode-se afirmar que a água da caixa separadora está em conformidade com o teor estabelecido.

Contudo, o presente trabalho possui elevada importância uma vez que o Estado do Maranhão ainda não possui estudos acerca de HPAs em águas, logo, há eminente necessidade de pesquisas que abordem o tema considerando a alta periculosidade desses contaminantes.

## 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.

AKAISHI, F.M. **Aplicacao de Biomarcadores de Contaminacao Ambiental em Estudos de Laboratorio e Monitoramento em Campo**. 2003. 111f. Dissertacao (Mestrado em Biologia Celular) – Setor de Ciencias Biologicas, Universidade Federal do Parana, Curitiba.

ANJOS, R. B. **Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN**. Natal, 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

AQUINO NETO, F. R. D.; NUNES, D. S. E. S. **Cromatografia: Princípios básicos e Técnicas afins**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BLOKKER, EJM; VAN DE VEN, BM; JONGH, CM; SLAATS, PGGN. **Health implications of PAHs releases from coated cast iron drinking water distribution systems in the Netherlands**. Environmental health perspectives, v. 121 no 5, p. 600-606, 2013.

BODNAR, E.; POLYAK, K.; HLAVAY, J. **Material transport between the atmosphere and sediment of the Lake Balaton**. Microchemical Journal, v. 79, p. 221-230, 2005.

CALDAS, S. S. *et al.* Principais técnicas de preparo de amostra para determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v. 34, p. 1604-1617, Agosto 2011.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. (Relatório técnico CETESB). São Paulo:CETESB, 2001.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Diário Oficial, Decisão da Diretoria 045/2014/E/C/I de 20 de fevereiro de 2014. Poder Executivo-Seção I, São Paulo, SP, 2014.

CETESB, Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. Relatório de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de São Paulo. São Paulo, 2015.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, **Resolução Nº 273 de 29 de novembro de 2000**. Ed. do Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 2000.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, **Resolução Nº 396 de 7 de abril de 2008**. Ed. do Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF, 2008.

DUAN, L; NAIDU, R; THAVAMANI, P; MEAKLIM, J; MEGHARAJ M. **Managing longterm polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils: a risk-based approach**. Environ Sci Pollut Res, nov 2013

DUARTE, H. A. Água - Uma Visão Integrada. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, [S. l.], Maio 2014. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/08/03-CTN1.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2019.

EPA. Method 3535a Solid-Phase Extraction (SPE). **Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3535a.pdf>. Acesso em: 15 Abril 2019.

FACHINI, D. Postos de combustíveis precisam cumprir a legislação com a implantação e manutenção da caixa separadora de água e óleo. Joinville, 18 mai. 2017. Disponível em: <http://sindipetro.com.br/site/postos-de-combustiveis-precisam->

cumprir-a-legislacao-com-a-implantacao-e-manutencao-da-caixa-separadora-de-agua-e-oleo/ . Acesso em: 14 jun. 2019.

FEITOSA, F. A. C. ; MANOEL FILHO, F. **Hidrogeologia Conceitos e Aplicações**. 2 ed. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 2000. 391p.

GARCIA-SEGURA, S., BRILLAS, E., 2017. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *J. Photochem. Photobiol. C* 31, 1–35.

GRASSI, M. T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, [S. l.], Maio 2001. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/cadernos/01/aguas.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2019.

GUTIÉRREZ-VALÊNCIA, T. M.; LLASERA, M. P. G. On-line MSPD-SPE-HPLC/FLD analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in bovine tissues. **Food Chemistry**. [S.l.],v. 223, p. 82-88, 15 may 2017.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.

HARVEY, R. G. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. Wiley-VCH, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. 1997.

International Agency for Research on Cancer (IARC). **Monographom the Evaluation of Carcinogenic Riskto Humans: volume 92**. Lyon, France, 2010.

LANÇAS, F. M. **Fundamentos da cromatografia gasosa**. Campinas: Editora Átomo, 2017.

LEE, K. Y. **Phase partitioning aquíferos of ethanol, isopropanol, and methanol with BTEX compounds in water**. *Environmental Pollution*, 154(2), 320-329, 2008.

LEPPA, Adriano. Sistema de separação de água e óleo em atividades automotivas: considerações gerais. 2015. Disponível em: <https://www.univates.br/tecnicos/media/artigos/adriano.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2019.

LI, K.; CHRISTENSEN, E. R.; VAN CAMP, R. P.; IMAMOGLU, I. **PAHs in dated sediments of Ashtabula River, Ohio, USA.** Environmental Science & Technology, v. 35, p. 2896-2902, 2001.

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. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

MACKAY, D.; FRASER, A. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. **Env. Pollution.** v. 110, p. 375-391. 2000.

MEADOR, J. P.; STEIN, J. E.; REICHERT, W. L.; VARANASI, U. Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. **Rev. Environ. Contamin.** v. 143, p. 79-165, 1995.

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

NBR, Normas Técnicas Brasileiras, resolução nº 14605-2/2010. **Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Sistema de drenagem oleosa Parte 2: Projeto, metodologia de dimensionamento por vazão, instalação, operação e manutenção para posto revendedor veicular.**

NBR, Normas Técnicas Brasileiras, resolução nº 15495-2/2008. **Poços de monitoramento de águas em aquíferos granulares Parte 2: Desenvolvimento.**

NEVES, D. A. **Caracterização química, determinação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e avaliação do efeito do cozimento na composição química, capacidade antioxidante e atividade antimicrobiana do jambu (Acmella olerarea(L.) R.K. Jansen).** Campinas, 2018. Tese (Doutorado em

Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2018.

OLIVEIRA, K. M. P.; GRISOLIA, A. B. **Tools for monitoring aquatic environments to identify anthropic effects.** Environmental Monitoring and Assessment, 190:61, 2018.

PETROVIC M., BARCELÓ D., 2006. **Liquid Chromatography-mass spectrometry in the analysis of the emerging environmental contaminants.** Anal. Bioanal. Chem.; 385-422.

RASCÓN, A. J.; AZZOUZ, A.; BALLESTEROS, E. Multiresidue determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils by liquis-liquid extraction-solid-phase extraction- gas chromatography-mass spectrometry. **Food Control.** [S.l], v. 94, p. 268-275, december 2018.

SANTOS, D. G.; LIBERO, G. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em sedimentos da Baía da Babitonga - São Francisco do Sul - Santa Catarina.** 2015. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso. Tecnologia em Processos Ambientais. Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

SANTOS, E. **Distribuição espacial de HPA em sedimentos do estuário Piaí-Real.** São Cristóvão, 2015. 148 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2015.

SANTOS, N. A. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Lodo de Esgoto por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas.** 2016. 92f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentos de Química Analítica.** 8<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5<sup>a</sup>. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.



SOUSA, L. F. **Análise Fingerprint em óleo mineral isolante**. 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018.

SOUZA, M. R. R. **Geoquímica orgânica do sistema estuarino Sergipe-Poxim: marcadores moleculares e poluição**. São Cristóvão, 2019. 197 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2019.

SROGI, K. **Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review**. Environ Chem Lett, v. 5, p. 169-195, 2007.

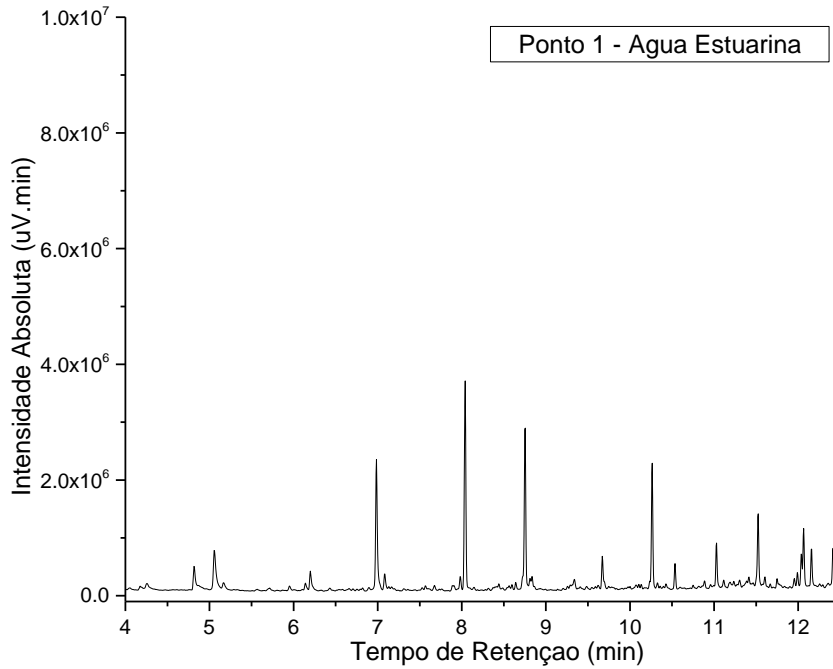
United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Integrated Risk Information System (IRIS)**, 2014

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos**. 2006. 101p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

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.

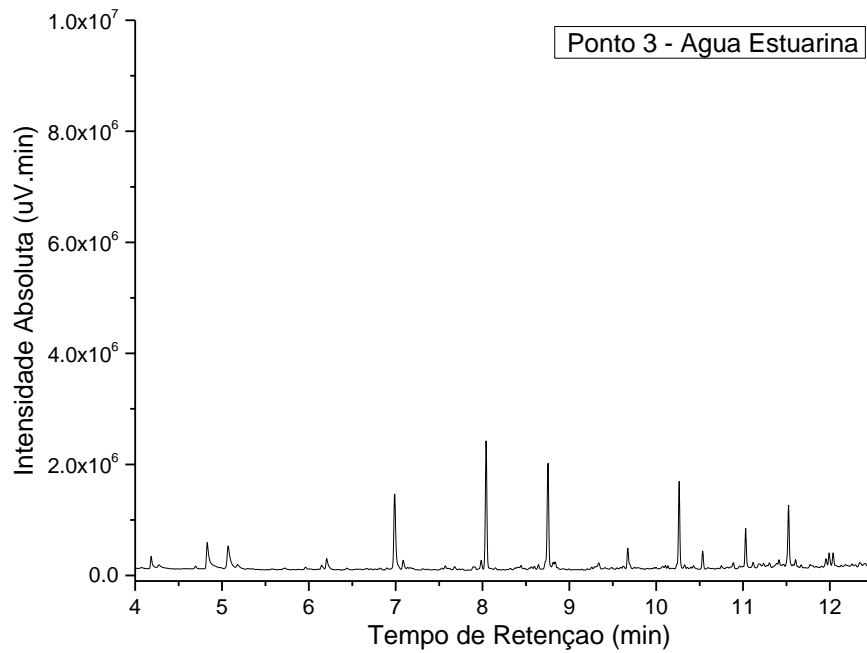
## APÊNDICE

**Figura 13.** Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 1.



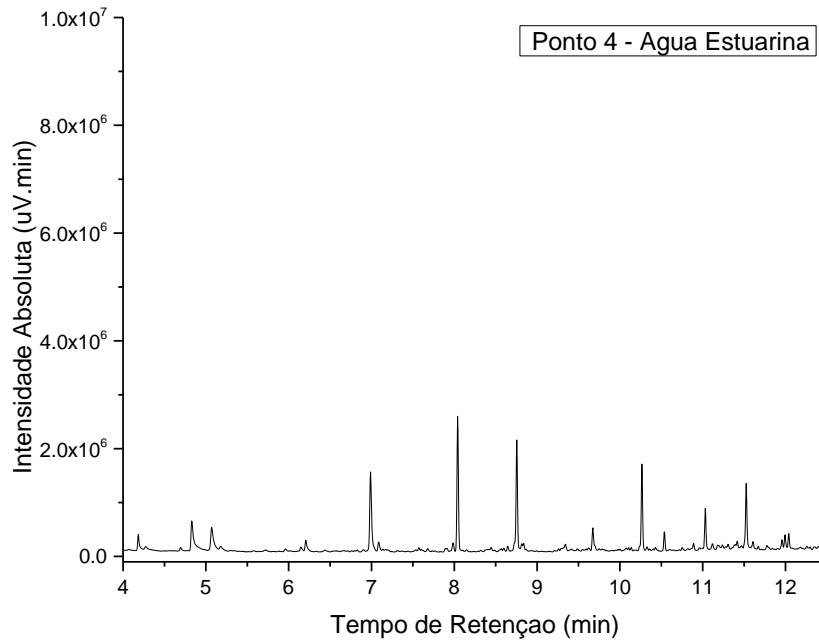
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 14.** Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 3.



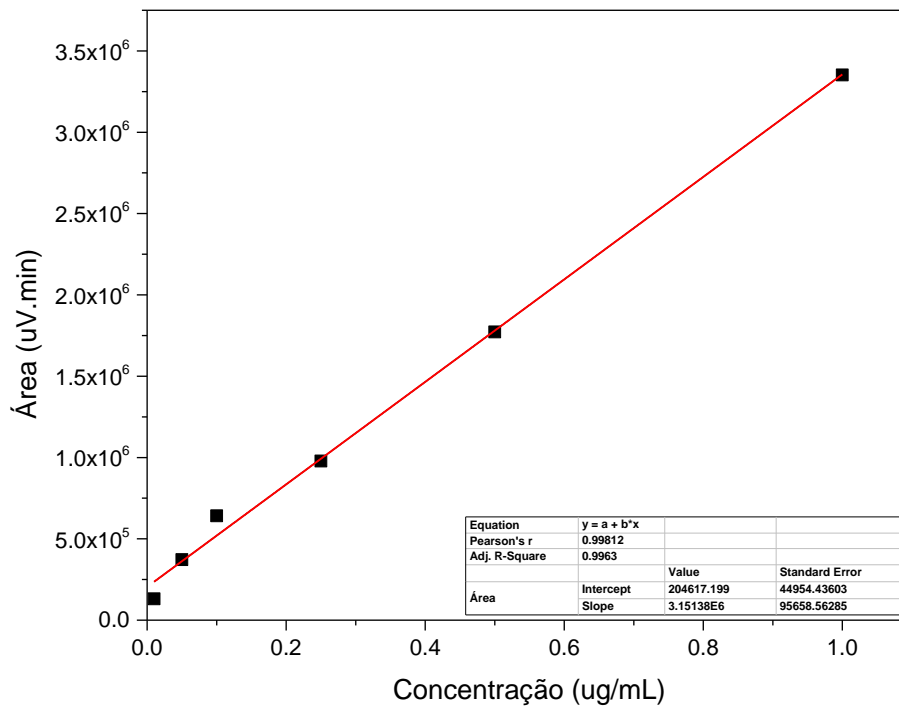
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 15.** Cromatograma referente a análise da amostra de água estuarina coletada no Ponto 4.



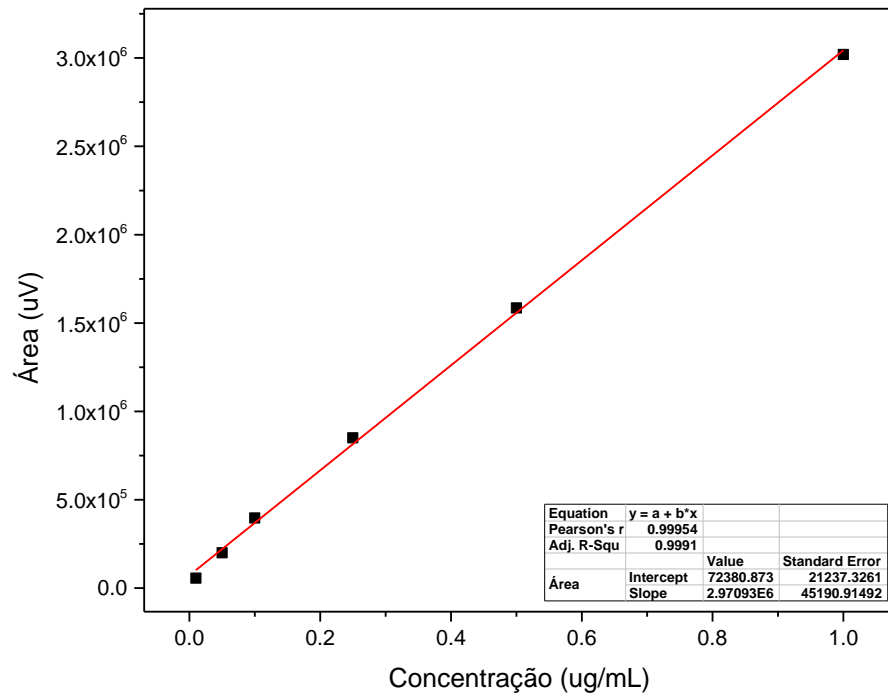
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 16.** Curva de calibração – Naftaleno.



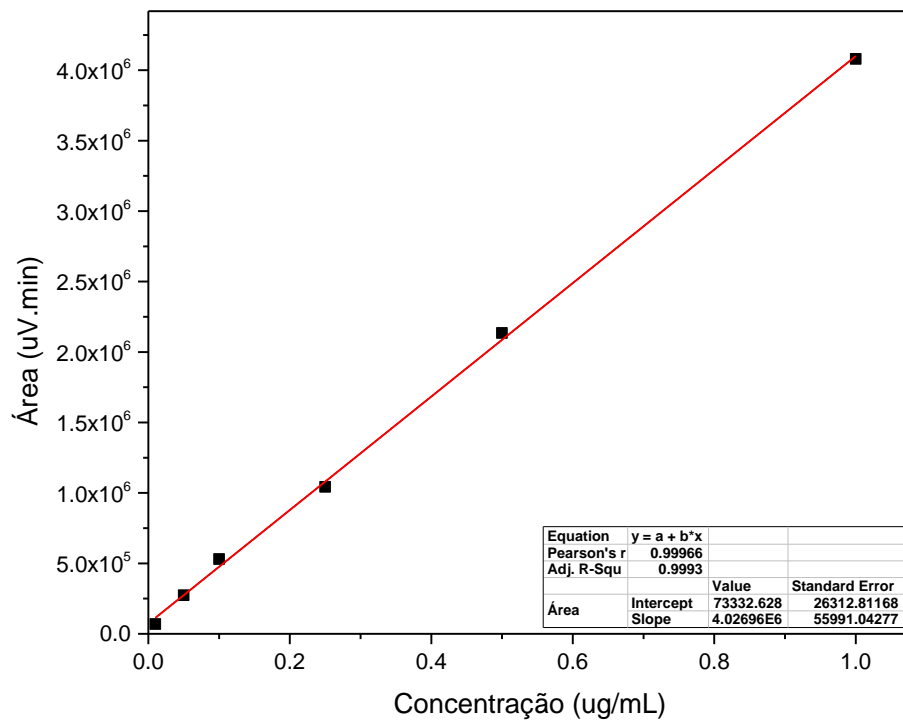
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 17.** Curva de calibração – Acenafteno.



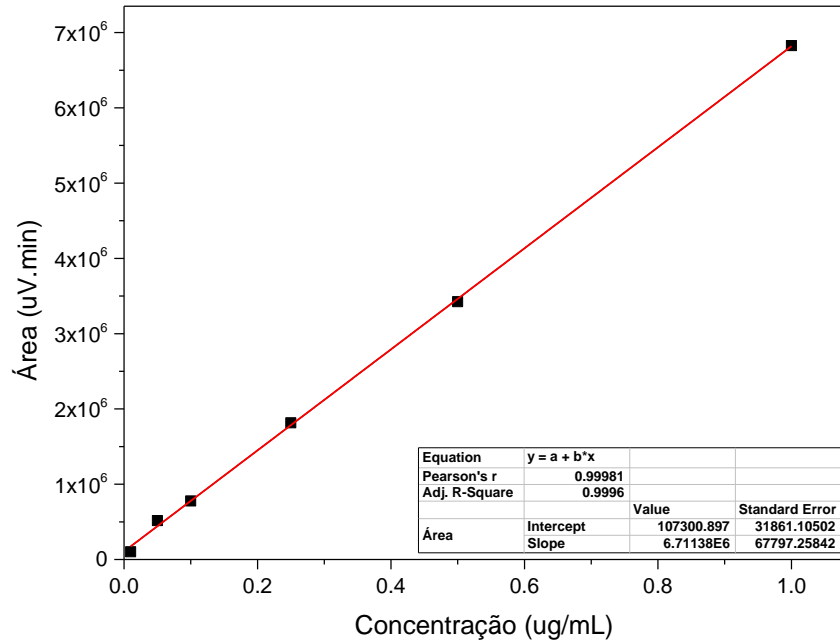
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 18.** Curva de calibração – Fluoreno.



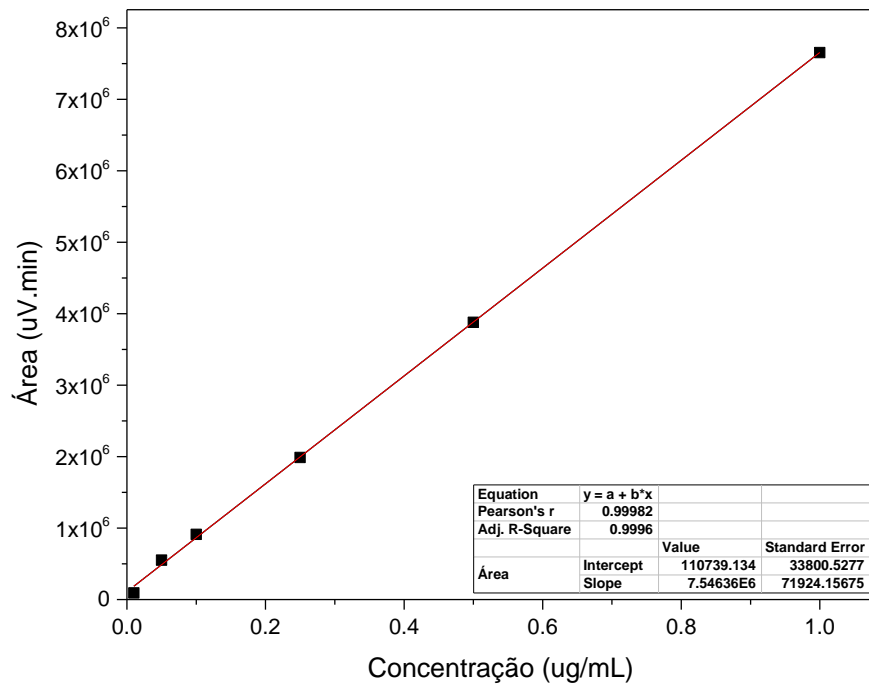
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 19.** Curva de calibração – Fenantreno.



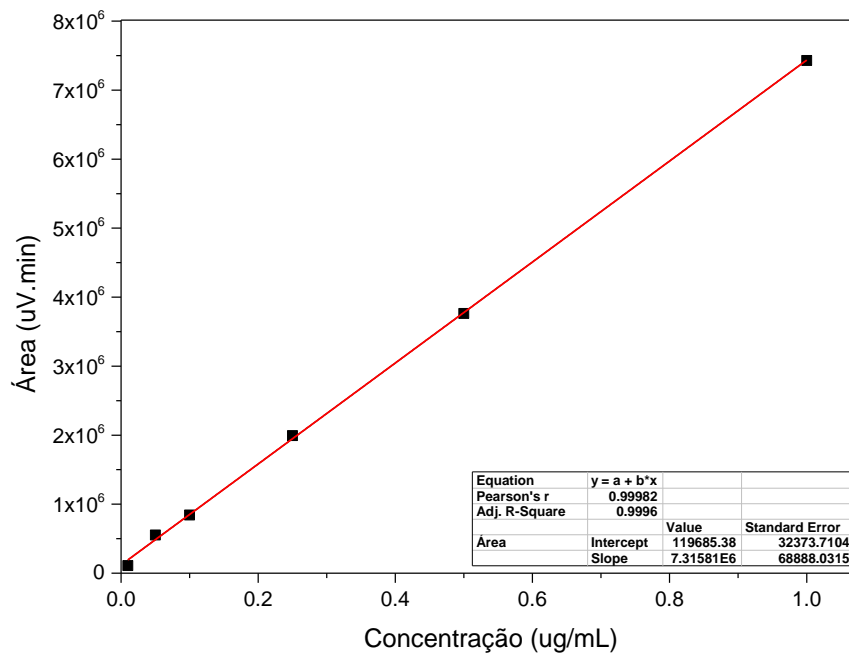
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 20.** Curva de calibração – Antraceno.



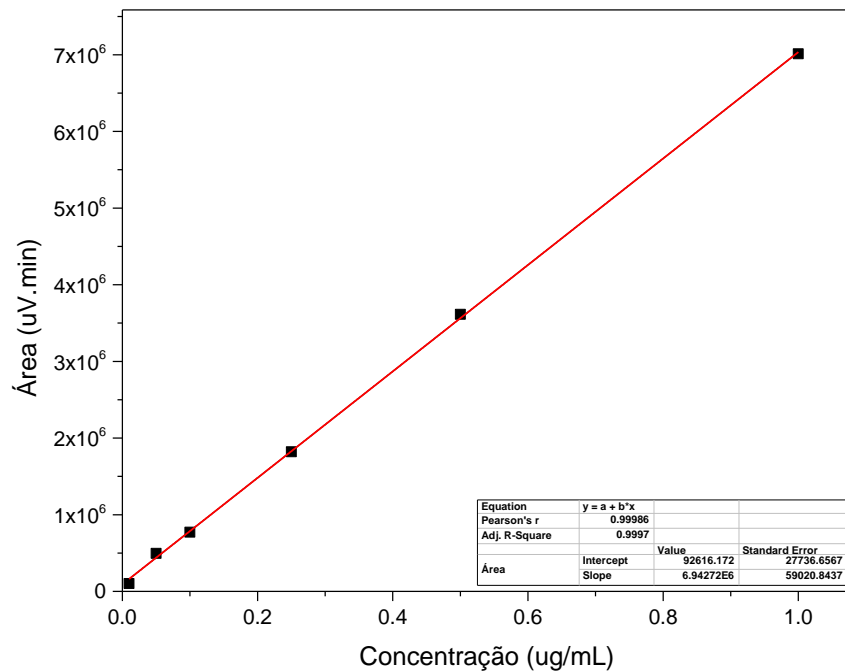
**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 21.** Curva de calibração – Fluoranteno.



**Fonte:** Próprio Autor

**Figura 22.** Curva de calibração – Pireno.



**Fonte:** Próprio Autor