



GABRIELA LIMA PEIXOTO

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA
EXTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS (HPAs) EM ÁGUA POR EXTRAÇÃO EM
FASE SÓLIDA MAGNÉTICA(MSPE) E CROMATOLOGRAFIA
GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS
(GC-MS)**

**LAVRAS – MG
2019**

GABRIELA LIMA PEIXOTO

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM ÁGUA POR
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (MSPE) E CROMATOGRAFIA
GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-MS)**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciada.

Prof. Dr. Márcio Pozzobon Pedroso
Orientador

MSc. Andressa Aparecida Gonçalves
Coorientadora

**LAVRAS – MG
2019**

GABRIELA LIMA PEIXOTO

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA EXTRAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM ÁGUA POR
EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA MAGNÉTICA (MSPE) E CROMATOGRAFIA
GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-MS)**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Química, para a obtenção do título de Licenciada.

APROVADA EM 05 DE DEZEMBRO DE 2019.

Prof. Dr. Márcio Pozzobon Pedroso

Prof. Dra. Miriany Avelino Moreira Fernandez

MSc. Andressa Aparecida Gonçalves

Prof. Dr. Márcio Pozzobon Pedroso
Orientador

**LAVRAS – MG
2019**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar e iluminar meus caminhos, dando sabedoria e tranquilidade permitindo a concretização de mais uma etapa em minha vida.

À minha mãe e irmã por me apoiarem e incentivarem ao longo dessa caminhada.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Márcio Pozzobon Pedroso por todos ensinamentos, pela dedicação, paciência, disponibilidade e orientação.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Química Analítica, em especial à Andressa e Letícia, por toda ajuda, disponibilidade, conselhos e risadas.

Ao meu namorado, Fernando, por toda paciência, incentivo, apoio e por estar do meu lado nos momentos difíceis.

Agradeço aos meus amigos, por todo incentivo e por não me deixarem desistir quando achava que não tinha mais solução.

Por fim, agradeço de modo geral a todos que, de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são substâncias formadas por pelo menos dois anéis aromáticos compostos de carbono e hidrogênio. Estes compostos são considerados tóxicos principalmente aqueles que possuem de dois a três anéis aromáticos podendo causar câncer e alterações genéticas. A determinação dos HPAs nos mais diversos tipos de amostra geralmente é realizada por Cromatografia Gasosa (CG), porém, quando as amostras são de natureza complexa e apresentam baixas concentrações é necessário um tratamento das amostras antes de ser realizada a análise por CG. Uma das técnicas mais utilizadas no caso de HPAs é a extração em fase sólida (SPE), sendo a Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE) uma variação desta técnica que apresenta baixo custo e de fácil realização e que gasta poucos reagentes. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia de extração de HPAs em águas por MSPE-GC-MS. Preparou-se o carvão ativado magnético por meio de suspensão de 5,00 g de carvão ativado em 140 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (72 mmol, 20,05 g em 140 mL de água destilada) a 90 ° C. Posteriormente, 11,20 g de KOH (200 mmol) e 1,65 g de KNO_3 (16 mmol) foram solubilizados em 60 mL de água destilada e esta solução foi adicionada gota a gota à suspensão sob fluxo de N_2 a 90 ° C com intensa agitação. O produto foi coletado por separação magnética e lavado com água destilada até pH neutro, e finalmente seco em forno a 60 ° C por 24 horas. Partindo de uma solução estoque de HPAs 2000 mg L^{-1} em acetato de etila, efetuou-se duas diluições consecutivas, obtendo inicialmente uma solução 200 mg L^{-1} e então, a partir dessa, uma solução 5 mg L^{-1} , ambas em acetona. Com a solução de 5 mg L^{-1} foram realizadas diluições em água destilada para obter soluções com concentração 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. Além dessas soluções, foi preparada uma solução de 20 mg L^{-1} em acetona para ser utilizada na injeção no modo SCAN para descobrir em qual tempo cada HPA é eluído. Uma solução de benzoato de benzila foi preparada com o propósito de ser empregada como padrão interno, sendo preparada uma solução de 1000 mg L^{-1} em acetona e, por meio desta, obteve-se uma solução de 50 mg L^{-1} , também em acetona. Realizou-se análises cromatográficas, testes preliminares, como a extração em fase sólida magnética, escolheu-se o solvente de eluição e realizou-se a otimização da metodologia de extração e eluição dos HPAs. Por fim, elaborou-se curvas analíticas, na concentração de 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 5,0 e 10,0 mg L^{-1} . Concluiu-se que o desenvolvimento da técnica MSPE e da GC-MS se mostraram adequadas para a determinação de HPAs em água. Sendo assim, a melhor condição de extração e eluição foi de 25 minutos para a extração com uma massa de carvão ativado magnético de 5 mg e 5 mL de acetona para a eluição. Por meio da comparação da área de cada composto na extração com a área relativa á 1 ppm, foi observado que apenas o naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno puderam ser extraídos, sendo assim, a curva de calibração foi preparada através de padrões.

Palavras-chave: Carvão ativado magnético; Separação magnética; Otimização de metodologia.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	OBJETIVOS.....	7
2.1	Objetivo geral.....	7
2.2	Objetivos específicos.....	7
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	8
3.1	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	8
3.2	Cromatografia gasosa.....	10
3.3	Extração em fase sólida magnética.....	12
3.4	Carvão ativado.....	14
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1	Materiais.....	16
4.2	Síntese do carvão ativado magnético (CAM).....	16
4.3	Preparo de soluções.....	16
4.4	Sistema cromatográfico.....	17
4.5	Testes preliminares.....	18
4.5.1	Extração em fase sólida magnética (MSPE).....	18
4.5.2	Escolha do solvente de eluição.....	19
4.6	Otimização da metodologia de extração dos HPAs.....	19
4.7	Otimização da metodologia de eluição dos HPAs.....	20
4.8	Curva analítica.....	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1	Escolha do solvente.....	22
5.2	Planejamento experimental para a extração.....	23
5.3	Otimização da eluição.....	26
5.4	Curva analítica.....	27
6	CONCLUSÃO.....	29
	REFERÊNCIAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são substâncias formadas por pelo menos dois anéis aromáticos compostos de carbono e hidrogênio. Estes tem sua origem de fonte natural como pela síntese de microrganismos como algas, fungos e bactérias ou de fontes antropogênicas, como a queima incompleta de combustíveis. Eles apresentam uma alta estabilidade no meio ambiente e, em temperatura ambiente, são sólidos cristalinos coloridos. Os HPAs possuem pontos de fusão e ebulição altos, baixas pressões de vapor e pouca solubilidade em água. Aqueles que possuem alto peso molecular são mais difíceis de serem degradados, pois possuem uma menor volatilidade e solubilidade em água. Estes compostos são considerados tóxicos principalmente aqueles que possuem de dois a três anéis aromáticos podendo causar câncer e alterações genéticas. Por serem hidrofóbicos e lipofílicos, estes são absorvidos pelos pulmões, tubos digestivos e pele causando sérios danos.

A determinação dos HPAs nos mais diversos tipos de amostra geralmente é realizada por Cromatografia Gasosa (CG), pois apresenta um alto poder de separação, detecção de compostos voláteis e semivoláteis em amostras complexas. Além destes fatores, ela se destaca por apresentar um baixo custo se comparada a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e elevada sensibilidade, permitindo a detecção desses compostos em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb). Porém, quando as amostras são de natureza complexa e apresentam baixas concentrações é necessário um tratamento das amostras antes de ser realizada a análise por CG. Uma das técnicas mais utilizadas no caso de HPAs é a extração em fase sólida (SPE), sendo a Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE) uma variação desta técnica que apresenta baixo custo, de fácil realização e que gasta poucos reagentes.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia de extração de HPAs em águas por MSPE-GC-MS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia de extração de HPAs em águas por MSPE-GC-MS utilizando carvão ativado magnético.

2.2 Objetivos específicos

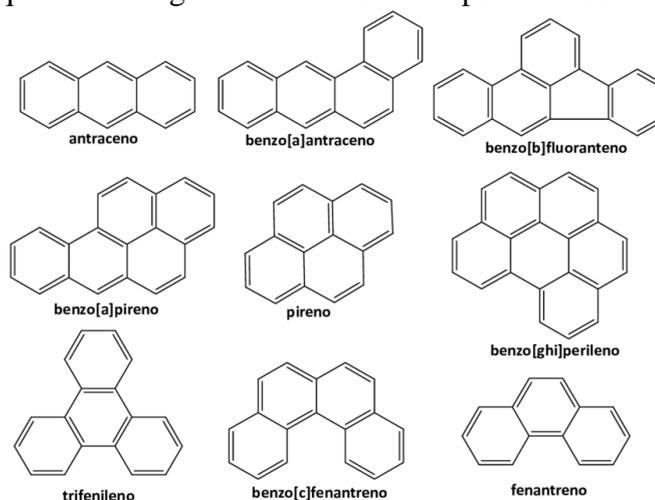
- ✓ Sintetizar o carvão magnético
- ✓ Otimizar as condições de extração, verificando influências da quantidade de massa de carvão ativado magnético, o tempo de extração e a força iônica;
- ✓ Otimizar as condições de eluição, verificando a influência do volume de eluente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Figura 1) são descritos como compostos químicos constituídos por pelo menos dois anéis aromáticos formados por carbono e hidrogênio (CLAÚDIO et al; 2017). Estes, são encontrados em diversas misturas complexas no meio ambiente (UEBEL et al; 2018).

Figura 1 – Estrutura química de alguns Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.



Fonte: NETO (2010)

A origem dos HPAs é diversificada, podendo ser de origem natural, como pela síntese de microrganismos, biossíntese de algas, entres outros. Ela também pode acontecer também pela queima incompleta de matéria orgânica, combustão de combustíveis fósseis e queima de madeira (MIZUKAWA et al; 2015). Estes compostos possuem uma grande estabilidade no meio ambiente e são considerados altamente tóxicos. Aqueles que possuem dois e três anéis aromáticos apresentam uma toxicidade alta e os que possuem mais anéis aromáticos podem causar câncer, alterações genéticas, entre outros danos (SANTOS et al; 2017).

Os HPAs puros são sólidos cristalinos coloridos quando estão à temperatura ambiente. Estes compostos apresentam como característica pontos de fusão e ebulição altos, baixas pressões de vapor e pouca solubilidade em água (MANCIULEA, DUMITRESCU; 2015).

A presença das duplas ligações conjugadas e o arranjo dos anéis aromáticos na estrutura dos HPAs é que caracteriza as propriedades físico químicas apresentadas por eles. Estes podem ser separados em dois grupos referentes à sua massa, aqueles compostos que são constituídos por dois ou três anéis são classificados como de baixo peso molecular. Já aqueles

que possuem quatro ou mais anéis aromáticos são classificados como de alto peso molecular (MELO, 2016).

O peso molecular e a estrutura destes compostos influencia consideravelmente em suas propriedades físico químicas. Por exemplo, a pressão de vapor e a solubilidade destes diminui com o aumento do peso molecular. Entretanto, a resistência às reações de oxidação e redução se eleva com o aumento do peso molecular. Quanto à solubilidade os HPAs, como são lipofílicos, apresentam uma grande solubilidade em solventes orgânicos. Por apresentarem baixa solubilidade em água, esses compostos apresentam uma alta mobilidade no meio ambiente distribuindo-se pelo ar, solo e água (MANCIULEA, DUMITRESCU; 2015).

Os HPAs que apresentam um peso molecular maior são mais difíceis de serem degradados, pois possuem uma menor volatilidade e solubilidade em água. Algumas propriedades físico-químicas dos HPAs estão apresentadas na Tabela 1 (GOMES, 2015).

Tabela 1 – Propriedades físico químicas HPAs prioritários e distribuição dos anéis.

HPAs	Nº de anéis	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor à 25°C (Pa)	Solubilidade em água à 25°C (mg/mL)	Log K _{ow}
Naftaleno	2	128	218	80	10,5	31,8	3,4
Aceftileno	3	152	265	92	-	16,1	4,1
Acenafteno	3	154	279	96	0,36	3,7	3,9
Fluoreno	3	166	293	116	9×10^{-2}	1,98	4,2
Fenantreno	3	178	340	101	$1,8 \times 10^{-2}$	1,2	4,6
Antraceno	3	178	340	216	$7,5 \times 10^{-4}$	1,29	4,57
Fluoranteno	4	202	-	111	$1,2 \times 10^{-3}$	0,26	5,2
Pireno	4	202	360	149	$8,86 \times 10^{-4}$	0,15	4,2
Benzo(a)antraceno	4	228	400	158	$7,3 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-2}$	5,84
Criseno	4	228	-	255	$5,7 \times 10^{-7}$	3×10^{-3}	5,84
Benzo(b)fluoranteno	5	252	-	167	-	$1,5 \times 10^{-3}$	6,6
Benzo(k)fluoranteno	5	252	480	217	$6,0 \times 10^{-7}$	$7,6 \times 10^{-4}$	6,8
Benzo(a)pireno	5	252	496	179	$7,3 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-3}$	6,4
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276	-	163	-	$1,9 \times 10^{-4}$	6,6
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	-	262	$3,7 \times 10^{-10}$	$5,1 \times 10^{-4}$	6,7
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	-	222	$6,0 \times 10^{-8}$	$5,5 \times 10^{-3}$	7,04

Fonte: GOMES (2015)

Um fato que agrava a sua toxicidade é que os HPAs são bastante hidrofóbicos, desta maneira a sua absorção pelos pulmões, tubos digestivos e pele ocorre mais facilmente (MORGADO; JORDÃO; 2016). Além disso, esta toxicidade é referente à estrutura da substância, pois algumas destas apresentam uma região côncava chamada de região baía. Esta

região é muito reativa pelo arranjo dos carbonos, sendo que desta maneira ocorrem uma sequência de reações, que levam a ligação do hidrocarboneto oxigenado com uma base nitrogenada do DNA (SILVA; 2016).

Os HPAs, quando estão na atmosfera, possuem a possibilidade de serem levados para grandes distâncias antes de serem depositados por precipitação no meio ambiente. Nas águas estes são um grande risco à saúde, sendo que já foram identificados em águas compostos como antraceno, fluoreno, pireno e naftaleno (ROCHA, NISHO; 2016).

As mais relevantes fontes de contaminação em águas superficiais são os efluentes industriais, efluentes domésticos e decomposição atmosférica. Em relação às estações de tratamento de água, os HPAs podem surgir pela tubulação ser constituída de ferro fundido, pois são usados alcatrão de carvão e betume para cobrir o interior das tubulações. Podem ocorrer também contaminações em mananciais subterrâneos, que são ocasionadas por fontes específicas (ROCHA, NISHO; 2016).

De acordo com o CONAMA, os únicos HPAs que apresentam limite permitido em água doce, são o benzoantraceno ($1,75 \mu\text{g L}^{-1}$), benzo-a-pireno ($0,7 \mu\text{g L}^{-1}$) e o fenantreno ($140 \mu\text{g L}^{-1}$).

3.2 Cromatografia gasosa

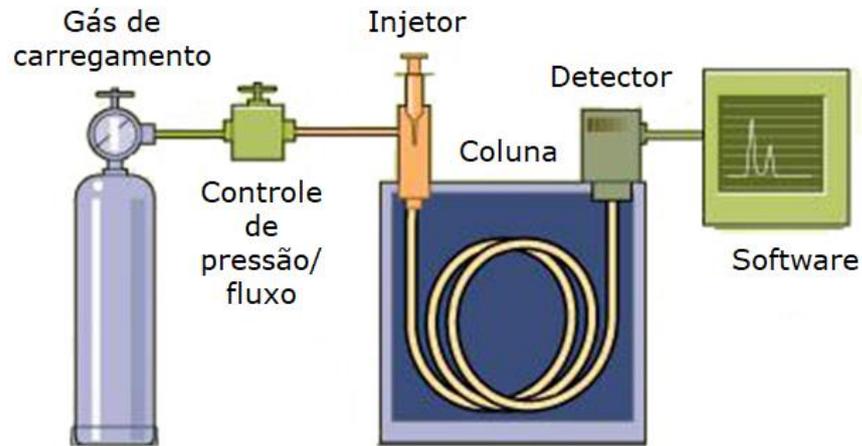
A cromatografia é uma técnica de separação que se fundamenta na migração dos constituintes de uma mistura de compostos entre duas fases. Estas são a fase estacionária, que retém elementos e a fase móvel, que transporta os compostos através da fase estacionária. Existem vários tipos de cromatografia, dentre os quais pode-se citar: cromatografia em papel, cromatografia de camada delgada (CCD), CG, HPLC e cromatografia líquida de ultra eficiência (UHPLC) (GASPERIN et al., 2017).

Dentre as técnicas apresentadas, a CG se sobressai pela ótima separação e detecção de compostos voláteis e semivoláteis em misturas complexas (HANTAO; TOLEDO; AUGUSTO, 2016). Além deste fato, a CG apresenta um baixo custo se comparada ao HPLC e por enviar ao detector o analito na forma gasosa, diminui os prejuízos específicos da nebulização da amostra, aumentando desta maneira a sensibilidade da técnica (CAMPOS; GRINBERG, 2001). A sensibilidade da CG permite a determinação de compostos em quantidades da ordem de nanogramas. Desta maneira, são necessárias quantidades mínimas de amostras, o que pode ocasionar a limitação de outras técnicas (PEDROSA, 2018).

Esta técnica (Figura 2) consiste em a amostra ser vaporizada e inserida em um fluxo de gás apropriado, chamado de fase móvel ou gás de arraste, que é característico para cada detector utilizado. Após a amostra ser vaporizada, seus componentes são separados conforme o coeficiente de partição destes entre a fase móvel e a estacionária, podendo ser líquida ou sólida, contidas no interior da coluna cromatográfica, e em função da pressão de vapor desses componentes. A fase gasosa é constituída por um gás inerte, que não reage com as moléculas do analito. Sendo assim, este gás flui pela coluna, promovendo eluição dos analitos (SKOOG *et al.*, 2005).

Existem dois tipos de colunas sendo eles a coluna recheada e a capilar. As colunas recheadas são constituídas de aço inox ou vidro e possuem um diâmetro interno de 1 a 4 mm e comprimento de 1 a 3 m. A coluna capilar pode ser constituída de vidro, aço inox ou níquel e possui um diâmetro interno que varia de 0,15 a 0,75 mm e comprimento de 10 a 100 m, sendo que a eficiência da coluna com a elevação do comprimento e a redução do diâmetro. Desta maneira as colunas capilares melhores para serem utilizadas na cromatografia gasosa (PEDROSA, 2018)

Figura 2 – Esquema de um cromatógrafo a gás



Fonte: DC Tech Laboratory Technologies (2018)

O cromatógrafo é constituído por um cilindro de gás de arraste onde este é armazenado (fase móvel); controladores de vazão, fluxo e pressão; Sistema de injeção ou injetor onde são inseridas as amostras; Coluna cromatográfica onde acontece a interação entre a amostra e a fase estacionária; Detector é um aparelho que torna o sinal elétrico em resposta (BARBOSA, 2018).

Assim como outras técnicas, a CG apresenta limitações como por exemplo as substâncias de interesse devem ser voláteis e termicamente estáveis. Se caso as amostras não apresentarem essas características, deve-se formar um derivado que apresente estas características, o que em muitos casos não é viável. Em algumas ocasiões, pode ser necessária a preparação das amostras antes da realização da análise, para que não haja interferentes e contaminações das colunas cromatográficas. Outro fator que limita esta técnica é a identificação correta dos componentes da amostra (PEDROSA, 2018). Por isso, torna-se vantajoso utilizar outros instrumentos analíticos diretamente acoplados à coluna cromatográfica. Assim tem-se dois instrumentos que constituem ótimas ferramentas para identificação de compostos em misturas. O que é muito utilizado é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) (SKOOG *et al.*, 2005)

Na espectrometria de massas, ocorre a eluição de cada composto no final da coluna cromatográfica que passa por uma fonte de ionização, que leva a quebra das moléculas e a formação de íons na fase gasosa. Esses íons que foram gerados, passam por um analisador de massas, que são separados em função da razão massa-carga (m/z) e detectados, produzindo o espectro de massas (SKOOG *et al.*, 2005).

De acordo com o tipo de análise que se deseja fazer utilizando a espectrometria de massas, é importante considerar o modo de operação do analisador de massas. Existem dois modos: o *scan* e o SIM (monitoramento seletivo de íon). O modo *scan* é feito uma varredura dos íons considerando uma faixa de massas que engloba todos os íons produzidos. O modo SIM, apenas alguns íons são monitorados, sendo feito uma programação do analisador de massas para que sejam monitorados apenas valores de razão (m/z) selecionados, aumentando assim a sensibilidade (BECKER, 2012).

3.3 Extração em fase sólida magnética

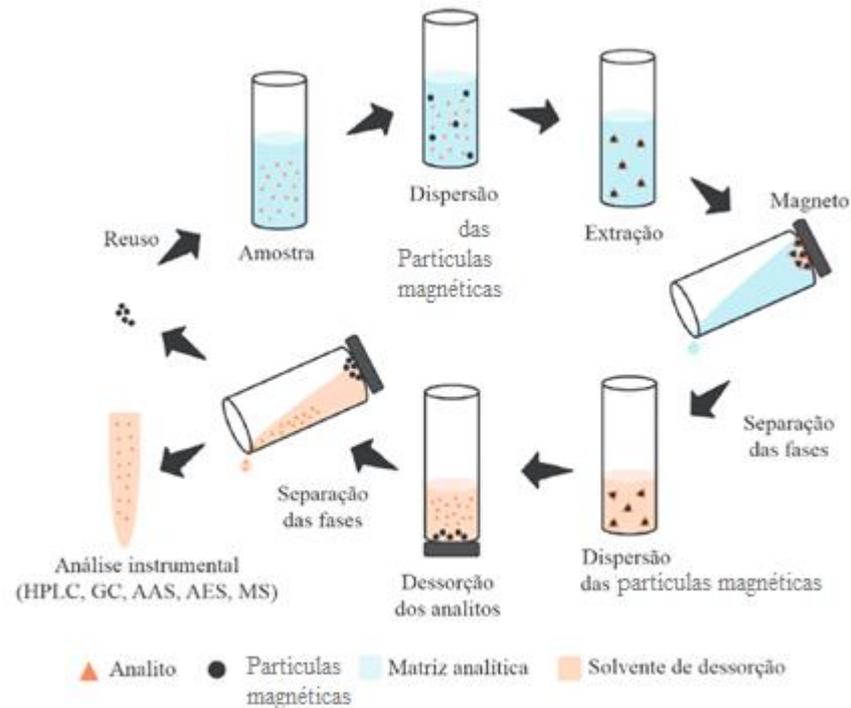
Como as amostras em sua maioria são complexas e os compostos de interesse estão presentes em baixas concentrações, é necessário antes de sua análise o seu tratamento, pois a falta deste preparo pode afetar a análise completamente, além de poder danificar os instrumentos (SILVA *et al.*, 2016).

A extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE) são as técnicas mais empregadas, por apresentarem um baixo custo e serem de fácil manipulação. (CAETANO, 2018).

Para amostras mais complexas o método mais indicado é a SPE, pois esta é capaz de pré-concentrar os compostos e possibilitar a determinação dessas substâncias em concentrações baixíssimas, utilizando métodos de separação de alta sensibilidade, como a CG e a HPLC (CAETANO, 2018).

Uma das variações da técnica da SPE é a extração em fase sólida dispersiva (d-SPE), que apresenta um grande benefício, por diminuir o tempo de tratamento da amostra. A sua fase extratora é inserida exatamente na matriz para extração dos constituintes de interesse. Desta maneira, a proximidade entre as fases favorece uma extração mais satisfatória, sem a necessidade de pré-condicionar cartuchos ou a delonga na percolação de um amplo volume de amostra (SILVA et al., 2016). A segmentação do sorbente e da matriz na d-SPE pode ser por centrifugação, filtração ou separação magnética. O último método vem sendo muito utilizado por facilitar o procedimento de extração pela utilização de um campo magnético externo (SILVA et al., 2016). A MSPE (Figura 3) consiste na dispersão de nanopartículas magnéticas na mistura onde está o analito. Este, por meio de forte agitação, são retidos na superfície das nanopartículas. Depois de realizada a adsorção, as partículas magnéticas com o analito adsorvido são separadas da solução com a utilização de um ímã. Posteriormente, na etapa de eluição dos analitos, estas nanopartículas são levadas para a agitação mais uma vez junto com uma pequena quantidade de eluente. Logo após, as partículas são novamente separadas do eluente com a utilização de um campo magnético formado pela utilização de um ímã e a solução resultante é analisada para a determinação dos analitos (ALEGRE, 2018).

Figura 3 – Esquema das etapas de extração da fase sólida magnética



Fonte: SILVA et al (2016).

Para a realização da MSPE, deve-se escolher um material adsorvente que tenha uma alta área superficial, sítios de ligação específicos e muito reativos para o analito, um tamanho adequado para a dispersão e menor difusão na realização de pré-concentração (ALEGRE, 2018).

3.4 Carvão ativado

O carvão ativado é uma substância que possui grandes quantidades de carbono e tem forma cristalina composta de heteroátomos. Um exemplo de heteroátomo é o oxigênio ligado aos átomos de carbono que passaram por uma preparação para elevar a porosidade interna (HEYLMANN, 2015). Desta maneira, o carvão ativado possui uma parte interna de poros avançada com uma grande área superficial e elevada porosidade que é constituída de micro, meso e macroporos (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016). O carvão ativado vem se destacando por sua estabilidade, elevada área superficial, elevada quantidade de poros e possibilidade de grande produção. Ele pode ser encontrado na forma de pó ou grânulos sendo que a forma granular é a mais utilizada (LEITE, 2016). Por estas propriedades ele vem sendo utilizado como adsorvente em tratamento de efluentes líquidos na remoção de HPAs e demais

contaminantes de meios aquosos. O carvão ativado tem uma grande habilidade de interagir com substâncias químicas e dessa maneira capturá-las, removendo-as do meio. Assim ele pode reduzir a presença de material orgânico nos efluentes essencialmente aqueles que apresentam cor (ALVES; LUNA; HENRIQUES, 2016).

Duas técnicas são as mais empregadas na preparação do carvão ativado sendo elas as ativações químicas e físicas. A ativação física baseia-se na retirada das impurezas, como substâncias voláteis por meio de pirólise/carbonização para que a estrutura do carvão seja composta essencialmente por carbonos. A ativação química acontece em temperaturas mais amenas que na ativação física. Este método acontece na presença de substâncias ativantes como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco ($ZnCl_2$), hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), entre outros. As substâncias ativantes tem a capacidade de desidratação desta forma atuam na decomposição pirolítica e impedem a produção de alcatrão e conseqüentemente elevam a quantidade de carbono (DE COSTA; FURMANSKI; DOMINGUINI, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a realização das análises, foram utilizados os seguintes materiais:

- Carvão ativado Synth;
- Sulfato de ferro hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Synth;
- Hidróxido de potássio (KOH) Vetec;
- Nitrato de potássio (KNO_3) Vetec;
- Padrões utilizados para a análise dos HPAs estão listados a seguir: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, acenaftileno, obtidos da Merk e Sigma-Aldrich;
- Cloreto de sódio, NaCl, de grau P.A. adquirido de Synth;
- Água destilada;
- Vials de 20 mL de vidro incolor com tampa de rosca constituída de alumínio e septo de silicone e teflon;
- Microseringas de 10, 100 e 500 μL da SGE Analytical Science ;
- Balança analítica modelo AY220 da Shimadzu;
- Mesa agitadora modelo CERTOMAT[®] MO II.

4.2 Síntese do carvão ativado magnético (CAM)

Preparou-se o carvão ativado magnético por meio de suspensão de 5,00 g de carvão ativado em 140 mL de solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (72 mmol, 20,05 g em 140 mL de água destilada) a 90 ° C. Posteriormente, 11,20 g de KOH (200 mmol) e 1,65 g de KNO_3 (16 mmol) foram solubilizados em 60 mL de água destilada e esta solução foi adicionada gota a gota à suspensão sob fluxo de N_2 a 90 °C com intensa agitação. O produto foi coletado por separação magnética e lavado com água destilada até pH neutro, e finalmente seco em forno a 60 °C por 24 horas (TORRES, J. A. et al., 2018; SILVA, M. C. et al., 2016).

4.3 Preparo de soluções

Partindo de uma solução estoque de HPAs 2000 mg L^{-1} em acetato de etila, efetuou-se duas diluições consecutivas, obtendo inicialmente uma solução 200 mg L^{-1} e então, a partir dessa, uma solução 5 mg L^{-1} , ambas em acetona. Com a solução de 5 mg L^{-1} foram realizadas

diluições em água destilada para obter soluções com concentração $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Além dessas soluções, foi preparada uma solução de 20 mg L^{-1} em acetona para ser utilizada na injeção no modo SCAN para descobrir qual tempo de retenção de cada HPA.

Uma solução de benzoato de benzila foi preparada com o propósito de ser empregada como padrão interno. O preparo dessa solução foi realizado de modo semelhante à solução de HPAs, sendo preparada uma solução de 1000 mg L^{-1} em acetona e, por meio desta, obteve-se uma solução de 50 mg L^{-1} , também em acetona.

4.4 Sistema cromatográfico

Para as análises cromatográficas foi empregado um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (sistema GC/MS) Agilent 7890A, disponível no Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ/DQI/UFLA).

A temperatura do injetor do cromatógrafo foi de 320°C e as injeções foram realizadas no modo *Split* 1:5. A fase móvel é composta de gás hélio com fluxo de 1 mL min^{-1} . Em relação à rampa de temperatura do forno, a temperatura inicial foi de 40°C , mantida por 1 min, sendo acrescida a 40°C/min até 120°C , logo após, um aumento a 5°C/min até 200°C , consecutivamente um aumento 4°C/min até 275°C e finalmente um aumento de 20°C/min até 310°C , conservando constante por 5 min, totalizando 45,5 minutos como período total da corrida. O tempo de corte de solvente foi de 6,1 minutos. A temperatura da fonte de íons foi de 230°C e a temperatura da interface de 280°C . O espectrômetro de massas foi operado nos modos scan e SIM. No modo scan, empregado nos testes preliminares, foi feito o monitoramento dos íons na faixa de 40-450 m/z. No modo SIM, empregado para a quantificação dos HPAs, foram monitorados três íons de cada HPA e do benzoato de benzila. Os íons monitorados para cada composto e os intervalos de tempo de monitoramento são expostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Íons monitorados no modo SIM e intervalo de monitoramento.

	HPAs	Íons monitorados (m/z)	Intervalos de monitoramento (min)
1	Naftaleno	127 128 129	6 a 9
2	Acenaftileno	151 152 153	9 a 13
3	Acenafteno	165 166	13 a 15
4	Fluoreno	176 178 179	13 a 15
5	Antraceno	176 178 179	15 a 20
6	Fenantreno	200 202 203	15 a 20
7	Fluoranteno	226 228 229	20 a 27
8	Pireno	226 228 229	20 a 27
9	Benzo[a]antraceno	250 252 253	27 a 32
10	Benzo[fluoranteno]	250 252 253	27 a 32
11	Benzo[a]pireno	250 252 253	32 a 45

Fonte: Do Autor (2019)

4.5 Testes preliminares

4.5.1 Extração em fase sólida magnética (MSPE)

Antes de iniciar o processo de adsorção foi necessário condicionar o carvão que será utilizado com 20 mL de acetona por 15 min, sob constante agitação. Em seguida, o procedimento de MSPE foi efetuado adicionando-se 50 mL de uma solução aquosa ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) de HPAs em um erlenmeyer de 125 mL contendo 20 mg do CAM. A solução foi mantida em contato com o material no decorrer 1 h sob constante agitação de 160 rpm e, em seguida, o CAM foi separada pela aplicação de um campo magnético externo (ímã) posicionado no fundo do frasco. A dessorção dos analitos retidos foi efetuada adicionando-se 5 mL de acetona no frasco contendo o sorvente sob constante agitação a 160 rpm por um período de 30 minutos.

Após o período de dessorção, o adsorvente foi separado magneticamente pelo posicionamento do ímã, e o sobrenadante foi recolhido e analisado por GC-MS. Ademais, com o propósito de evitar efeito memória, o compósito magnético foi empregado somente uma vez para cada análise, já que sua síntese é simples e barata.

4.5.2 Escolha do solvente de eluição

Os solventes acetona, tolueno e hexano foram comparados, de forma a determinar a melhor eficiência de eluição de HPAs. Para tanto, foram efetuadas 3 extrações utilizando 50 mL da solução de HPAs $100 \mu\text{g mL}^{-1}$, 20 mg do carvão ativado sob agitação por 1 hora. Posteriormente, foi efetuada a eluição com 5 mL de cada solvente por 30 minutos e injetado 1 μL no cromatógrafo. Com obtenção dos cromatogramas, realizou-se a comparação com o propósito de evidenciar qual solvente teve por resultado picos com maiores áreas para os HPAs.

4.6 Otimização da metodologia de extração dos HPAs

A otimização da metodologia relacionou a determinação das condições ótimas de extração e eluição, empregando o solvente escolhido na etapa anterior. Para tal, foi elaborado planejamento experimental para a extração e eluição.

O padrão interno foi adicionado em todos os eluatos, de forma a obter uma concentração final de $400 \mu\text{g L}^{-1}$.

Optou-se pelo planejamento do tipo Composto Central para a otimização da extração, sendo realizadas 3 repetições no ponto central. Para esse planejamento foi empregado o *software* Chemoface, versão 1.61. Para avaliar as melhores condições de massa de CAM, tempo de extração e força iônica (NaCl % m/v), foram realizadas dezessete extrações nas condições descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de massa de Carvão Ativado Magnético, tempo e força iônica para o planejamento experimental.

	Massa de Carvão Ativado Magnético (mg)	Tempo de extração (min.)	Força iônica (% m/v)
1	7	20	8
2	7	20	29
3	20	20	8
4	20	20	29
5	7	50	8
6	7	50	29
7	20	50	8
8	20	50	29
9	13,5	10	18,5
10	13,5	60	18,5
11	3	35	18,5
12	24	35	18,5
13	13,5	35	0,84
14	13,5	35	36
15	13,5	35	18,5
16	13,5	35	18,5
17	13,5	35	18,5

Fonte: Do autor (2019).

No planejamento experimental para a extração, avaliou-se as variáveis massa de CAM, tempo e força iônica. As extrações foram efetuadas utilizando 50 mL da solução de HPAs na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e a eluição foi fixada com 5 mL do solvente escolhido por 30 minutos.

4.7 Otimização da metodologia de eluição dos HPAs

Para a otimização da eluição foram realizadas três extrações nas condições ótimas de extração sendo cada uma delas eluídas posteriormente com 5, 10 e 15 mL.

Após o resultado da otimização da eluição, foi feita uma extração nas melhores condições de extração e eluição, utilizando 50 mL da solução de HPAs na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e assim comparar a área dessa extração com a área da solução de 1 mg L^{-1} . Essa comparação permitiu obter as recuperações de cada HPA após a extração.

4.8 Curva analítica

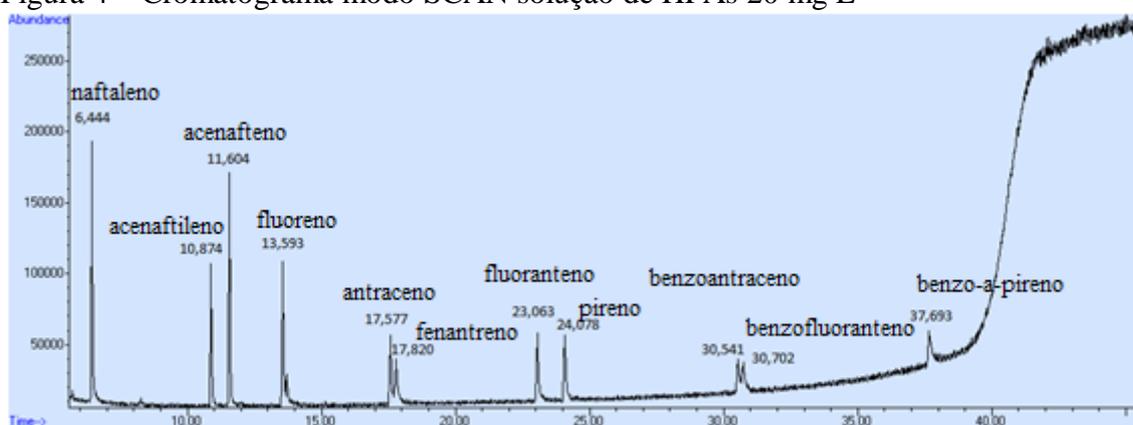
Com as condições de extração e eluição otimizadas, foram elaboradas as curvas analíticas a partir de soluções padrões para cada um dos HPAs. As soluções da curva analítica foram na concentração de 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 5,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

O padrão interno foi adicionado em cada solução a fim de obter uma concentração final de $400 \mu\text{g L}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, preparou-se uma solução de 20 mg L^{-1} contendo os onze HPAs e em seguida foi injetado $1 \mu\text{L}$ no CG no modo SCAN para descobrir em qual tempo cada HPA é eluído (Figura 4).

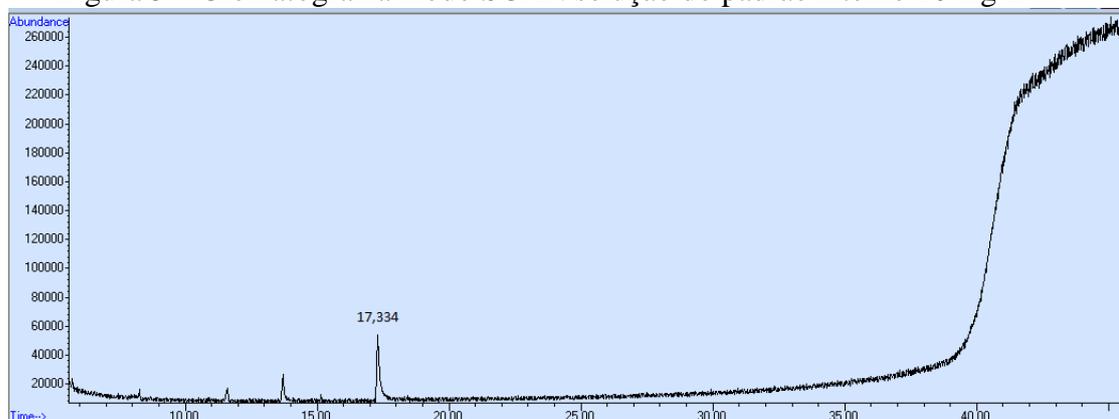
Figura 4 – Cromatograma modo SCAN solução de HPAs 20 mg L^{-1}



Fonte: Do autor (2019).

Além disso, outro teste realizado foi com padrão interno (PI), no qual foi injetado $1 \mu\text{L}$ de uma solução de 20 mg L^{-1} de benzoato de benzila para descobrir em qual tempo o padrão interno é encontrado (Figura 5).

Figura 5 – Cromatograma modo SCAN solução do padrão interno 20 mg L^{-1}



Fonte: Do autor (2019)

Com a adição do padrão interno, notou-se que o mesmo é encontrado muito próximo de dois dos HPAs (antraceno e fenantreno).

5.1 Escolha do solvente

Avaliou-se, primeiramente, o solvente que iria melhor dessorver os HPAs do carvão a fim de ser empregado na metodologia a ser desenvolvida. A escolha do solvente ideal para a determinação dos HPAs está relacionada com as propriedades do analito em questão, tais como polaridade. Deste modo, foram avaliados três solventes: tolueno, acetona e hexano.

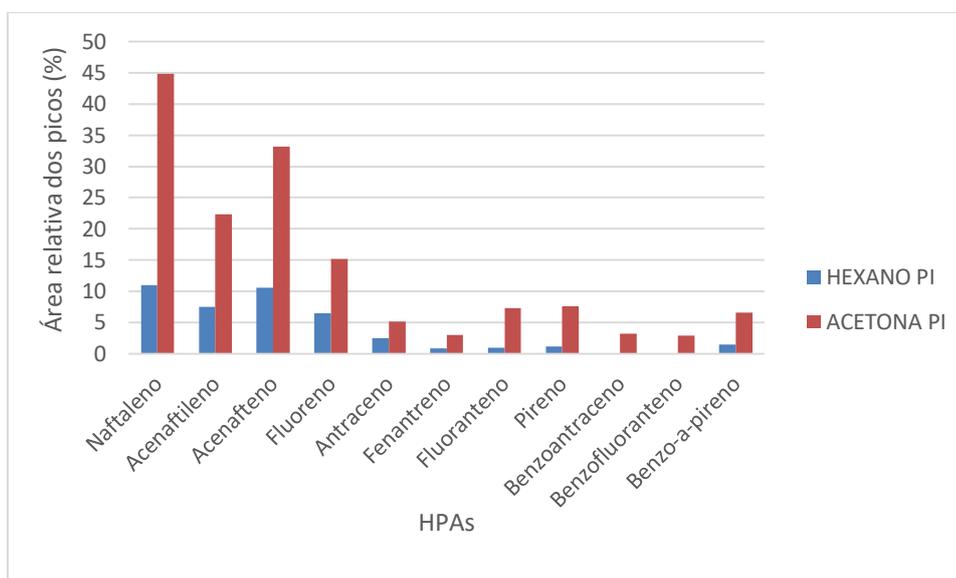
O tolueno desde o início do processo de extração apresentou pouca interação com o carvão ativado magnético, visto que, no momento do condicionamento (20 mg de carvão magnético ativado em 20 mL de tolueno sob agitação por 20 min), ocorreu a formação de grumos impedindo a separação com o imã para seguir o processo.

O hexano e a acetona tiveram resultados semelhantes, porém na parte da eluição o hexano formou um tipo de película em cima do carvão, impedindo que o mesmo ficasse totalmente em contato com o solvente e assim suspeitou-se que o hexano não seria um bom solvente.

Deste modo, avaliando os dois solventes, pode-se verificar a partir dos cromatogramas obtidos que a acetona se mostrou melhor que o hexano na eluição dos HPAs. A comparação entre os solventes foi feita pela comparação da área de cada um dos picos obtidos nas eluições com cada um dos solventes. Como os solventes apresentam características diferentes e, conseqüentemente, podem resultarem respostas diferentes por conta do processo de vaporização no injetor do GC, a resposta de cada extração foi comparada com a resposta relativa à solução de 1 ppm em cada um dos solventes.

Além disso, fazendo a integral das áreas dos picos dos HPAs pode-se construir o gráfico ilustrado na Figura 6, em que são utilizadas as áreas relativas, sendo possível notar claramente as diferenças entre os solventes avaliados.

Figura 6 – Comparação das áreas relativas dos picos dos HPAs por extrações com acetona e hexano.



Fonte: Do autor (2019).

Com a comparação das áreas, observa-se que a extração com hexano apresenta picos bem menos intenso que com a acetona. Esse fato pode ser atribuído devido aos HPAs apresentarem certa polaridade, interagindo assim, de forma mais intensa com a acetona que com hexano devido ao hexano ser muito apolar. Outra observação com relação à Figura 6 é que a recuperação dos HPAs variou de 5 a 45% sem nenhuma otimização dos processos de extração e de eluição.

5.2 Planejamento experimental para a extração

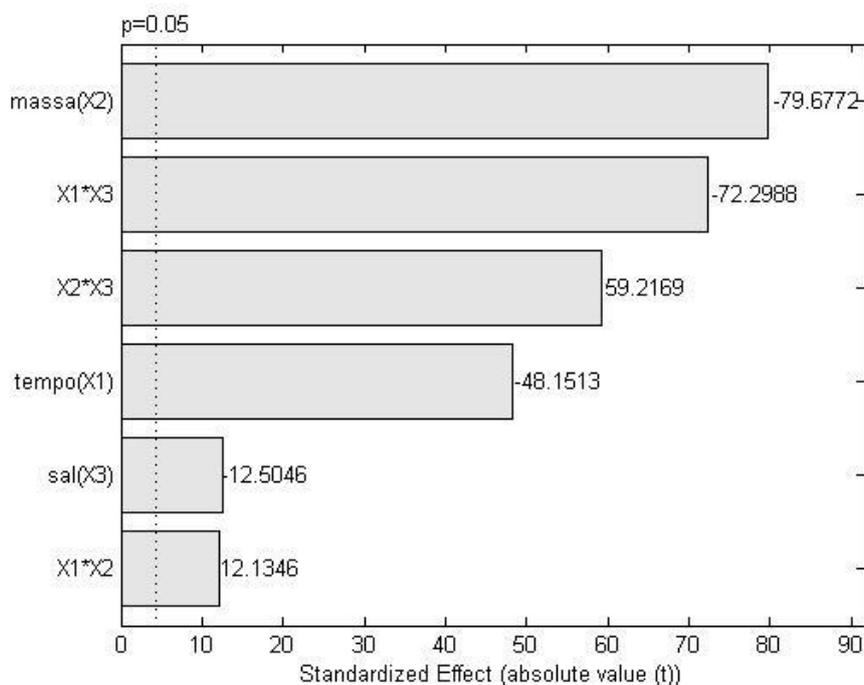
Com o propósito de avaliar a influência das variáveis massa de carvão ativado magnético, tempo de extração e força iônica, fez-se um planejamento fatorial com ponto central. Foi utilizado esse planejamento, pois ele permite contornar problemas relacionados ao grande número de repetições experimentais, além de oferecer uma boa aproximação de erros por meio de um experimento incluído no centro do planejamento, correspondendo o centro, o valor médio dos níveis de todas variáveis (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Desse modo, foram realizadas dezessete extrações em diferentes condições de massa de carvão ativado magnético, tempo de extração e força iônica, conforme apresentado no Tabela 3, com três repetições no ponto central.

Após todos os cromatogramas de cada condição de extração serem obtidos, realizou-se a integração de cada HPA e do benzoato de etila. Obteve-se a razão entre a área de cada pico do

HPA pelo padrão interno e, a partir dessa razão foi calculada a média geométrica dos onze HPAs em cada condição de extração. Porém, utilizando a área de todos os compostos, o modelo não obteve ajuste ($\text{lack-of-fit} = 1$) pois alguns compostos (benzoantraceno, benzofluoranteno e benzo-a-pireno) não apareceram nos cromatogramas possivelmente por não terem sido extraídos ou eluídos. Logo, a superfície de resposta foi obtida individualmente utilizando a razão entre a área de cada pico do HPA pelo padrão interno e foi observado que para os compostos que não apareciam em todos os cromatogramas (benzoantraceno, benzofluoranteno e benzo-a-pireno), o modelo também não teve ajuste ($\text{lack-of-fit} = 1$). Assim, foi feita novamente uma média geométrica sem esses compostos, os quais foram removidos da otimização. Assim, utilizou-se essa nova média geométrica no planejamento experimental para verificar as condições ótimas.

Cada variável foi analisada com significância de 95% de confiança, obtendo um gráfico Pareto, ilustrado na Figura 7. Deste modo, por meio de um modelo quadrático, foi possível analisar a influência da massa de carvão ativado magnético, o tempo de extração, a força iônica e a interação entre essas variáveis na extração dos HPAs.

Figura 7 – Gráfico de Pareto obtido do planejamento composto central para verificar a influência da massa do carvão ativado magnético, do tempo e da temperatura na extração dos analitos.

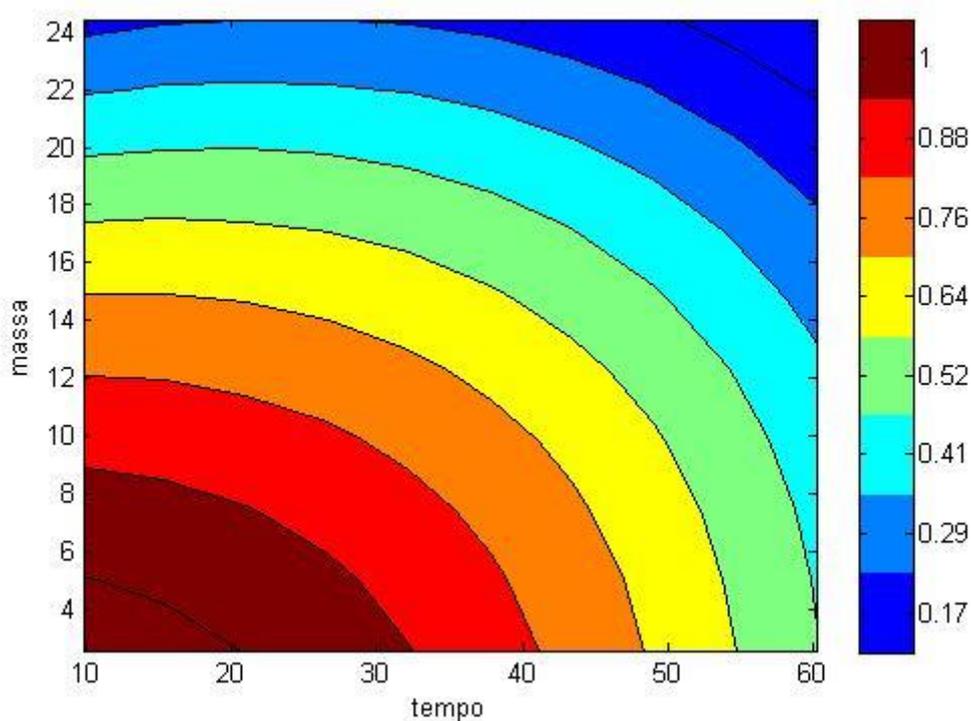


Fonte: Do autor (2019).

A partir do gráfico de Pareto, pode-se observar que a massa de carvão ativado magnético, o tempo de extração, o sal, e a interação entre eles, apresentam efeito significativo na extração dos compostos. Também nota-se que a influência do tempo e da massa é muito mais importante que sal. Logo, desconsiderou-se o sal pois de acordo com o gráfico de Pareto quanto menor a quantidade de sal, melhor a resposta da extração (sinal negativo).

Além disso, foi gerada uma superfície de resposta através do estudo das variáveis, sendo esta ilustrada na Figura 8. Avaliando a superfície, é possível observar que quanto menor a massa de carvão ativado magnético e menor o tempo, resulta em um aumento da média geométrica das áreas dos picos, sendo as maiores médias ilustradas na região em vermelho na superfície. Desta forma, as condições ótimas de extração foram determinadas como sendo 5 mg de carvão ativado magnético e 25 minutos de tempo de extração.

Figura 8 – Superfície de resposta para o planejamento experimental.



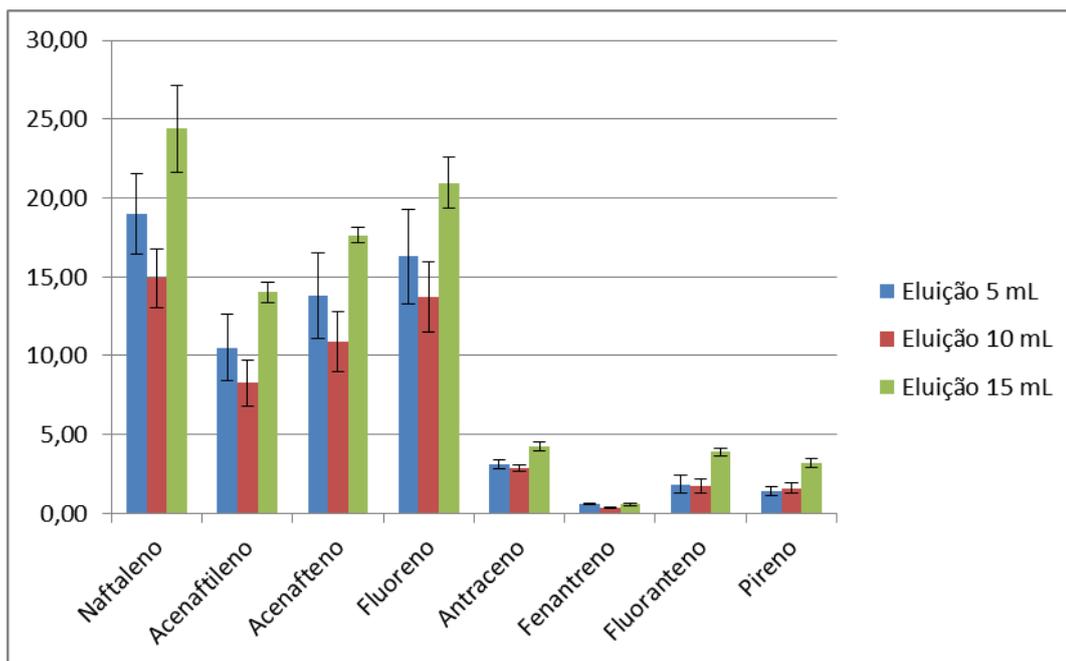
Fonte: Do autor (2019).

A superfície de resposta indica que para menores tempos e menores massas, a média geométrica das respostas tende a ser maior. A relevância do tempo de extração para os compostos estudados pode estar relacionada ao fato de ser necessário um tempo para que os HPAs migrem da solução para o carvão e assim ocorra a adsorção deles.

5.3 Otimização da eluição

Para comparar as repostas das eluições com diferentes volumes de acetona os resultados foram ajustados pelos respectivos fatores de diluição e os resultados estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Otimização da eluição de HPAs.



Fonte: Do autor (2019).

Observa-se na Figura 5 que as eluições com 10 mL apresentaram respostas mais baixas, mas comparáveis à extração com 5 mL. Considerando o desvio das extrações, as extrações com 5 mL e com 15 mL apresentam valores semelhantes para a maioria dos HPAs. Além disso, devido ao menor uso de solvente de eluição, que resulta em menor diluição do extrato (visto que não ocorreu pré-concentração posterior), optou-se por definir como melhor condição de eluição o volume de 5 mL de solvente, pois obteve-se recuperações satisfatórias em menor volume de solvente, gerando menos resíduos.

Como resultado, o procedimento de extração permite a concentração dos analitos em 10 vezes.

A partir do resultado da eluição, foi realizada uma extração nas melhores condições, utilizando 50 mL da solução de HPAs na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para ocorrer a concentração dos analitos em 10 vezes e assim poder comparar a área dessa extração com a

área da solução de 1 mg L^{-1} . Essa comparação permitiu obter as recuperações de cada HPA após a extração que pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4: Recuperação dos HPAs em relação à área de 1 ppm

HPAs	Área da Extração	Área padrão 1 ppm	Recuperação (%)
Naftaleno	10,56	10,68	98,83
Acenaftileno	6,123	7,120	85,99
Acenafteno	7,668	7,758	98,83
Fluoreno	9,204	10,78	85,34
Antraceno	2,206	6,872	32,11
Fenantreno	0,4545	4,617	9,844
Fluoranteno	1,240	10,00	12,41
Pireno	-	9,388	-
Benzoantraceno	-	2,818	-
Benzofluoranteno	-	1,837	-
Benzo-a-pireno	-	2,531	-

Fonte: Do autor (2019).

De acordo com a tabela, pode-se observar que apenas o naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno, podem ser extraídos de maneira satisfatória. Sendo assim a curva de calibração foi feita a partir de soluções padrões. Para determinar todos os HPAs é necessário que a curva de calibração seja feita a partir das extrações dos padrões.

5.4 Curva Analítica

Como somente os HPAs naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno apresentaram recuperação próximas a 100%, apenas esses podem ser determinados através da curva de calibração externa. Dessa forma, as curvas analíticas foram construídas em seis níveis de concentrações: 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 5,0 e 10,0 mg L^{-1} de HPAs. As equações da reta obtidas para cada um dos HPAs e seus respectivos coeficientes de correlação estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Linearidade dos HPAs.

Analitos	Faixa de trabalho (mgL ⁻¹)	Equação da reta	R ²
Naftaleno	0,05 - 10	$y = 6,7336x + 1,8737$	0,9969
Acenaftileno	0,05 - 10	$y = 5,9977x - 0,0509$	0,9957
Acenafteno	0,05 - 10	$y = 5,4321x + 0,8373$	0,9984
Fluoreno	0,05 - 10	$y = 8,1351x + 0,8523$	0,9978
Antraceno	0,05 - 10	$y = 7,6033x - 0,8985$	0,9955
Fenantreno	0,05 - 10	$y = 6,8402x - 1,6646$	0,9919
Fluoranteno	0,05 - 10	$y = 8,9815x + 0,0169$	0,9983
Pireno	0,05 - 10	$y = 8,2758x + 0,1273$	0,9985
Benzoantraceno	0,05 - 10	$y = 5,1523x - 1,2902$	0,9973
benzofluorateno	0,05 - 10	$y = 2,4794x - 0,3659$	0,9993
Benzo-a-pireno	0,05 - 10	$y = 5,3197x - 1,8145$	0,9975

Fonte: Do autor (2019).

Os coeficientes de determinação obtidos ($R^2 \geq 0,99$) mostraram que os ajustes dos modelos lineares propostos foram adequados para a faixa estudada, tornando viável a determinação de concentrações de amostras por interpolação. A metodologia proposta pode ser empregada apenas para os HPAs naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno, visto que para os demais a recuperação da extração não foi satisfatória.

A extração dos HPAs nas amostras, bem como a determinação do LD nas amostras não foi realizada. Acredita-se que como o fator de pré-concentração da extração é de cerca de 10 vezes, espera-se atingir limites de detecção na amostra de cerca de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Essa faixa de concentração não é adequada para o limite permitido em água para os HPAs benzoantraceno (0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$) e benzo-a-pireno (0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$). Já o fenantreno, cujo o limite permitido em água é de 140 ppb, não foi determinado devido a otimização para ele não ter sido eficiente. Para os demais, se faz necessária a redução do volume do extrato obtido através da secagem do solvente, podendo aumentar o fator de pré-concentração para 50 vezes. Entretanto, esses testes não puderam ser realizados nesse trabalho e deverão ser realizados em um trabalho futuro.

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento da técnica MSPE e da GC-MS se mostraram adequadas para a determinação de naftaleno, acenaftileno, acenafteno e antraceno em água em concentrações acima $5 \mu\text{g L}^{-1}$. A melhor condição de extração e eluição foi de 25 minutos para a extração com uma massa de carvão ativado magnético de 5 mg e 5 mL de acetona para a eluição.

Por meio da comparação da área de cada composto na extração com a área relativa a 1 mg L^{-1} , foi observado que apenas o naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno puderam ser extraídos, sendo assim, a curva de calibração foi preparada através de padrões.

REFERÊNCIAS

ALEGRE, Daiane Cristina Mariano. **Emprego da extração em fase sólida magnética dispersiva na pré-concentração e especiação de íons Cr(VI) utilizando nanotubos de carbono amino-funcionalizados como adsorventes**. 2018. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Mestranda, Dourados-MS, 2018. Disponível em: <http://files.ufgd.edu.br/arquivos/arquivos/78/MESTRADO-QUIMICA/Disserta%C3%A7%C3%B5es%20Defendidas/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20DAIANE%20ALEGRE.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2019.

BARBOSA, Livia Domingos. **Cromatografia gasosa aplicada na análise de gases de pirólise de Eucalyptus urophylla**. 2018. 63 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Mecânica) - Graduanda, Uberlandia-MG, 2018. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/20910/3/CromatografiaGasosaAplicada.pdf>. Acesso em: 6 nov. 2019.

CAETANO, Vinícius Crispim Lima de Barros. **Extração em Fase Sólida Magnética: Nova abordagem na determinação de hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em água produzida por cromatografia líquida de alta eficiência**. 2018. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Mestranda, [S. l.], 2018. Disponível em: https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/9139/2/VINICIUS_CRISPIM_L_BARROS_CAETANO.pdf. Acesso em: 11 nov. 2019.

CAMPOS, Reinaldo Calixto de; GRINBERG, Patrícia. Acoplamento cromatografia gasosa - espectrometria de absorção atômica em estudos de especiação: uma revisão. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, ed. 2, 2001.

CLAUDIO, Caroline Vieira *et al.* Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos produzidos pela fumaça do eletrocautério e uso de equipamentos de proteção individual. **Revista Latino - Americana de Enfermagem**, [s. l.], p. 1-8, 2017.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S., **Fundamentos de Cromatografia**. Ed. Unicamp. p. 17-18; 204-228. Campinas, 2014.

COSTA, Matheus de Holanda. **Determinação de cobre em vinhos usando extração em fase sólida magnética, pontos quânticos de carbono e espectrofluorimetria**. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Mestrando, [S. l.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/13063>. Acesso em: 11 nov. 2019.

GASPERIN, Katiane de M. *et al.* Metodologia analítica - Cromatografia: Método utilizado em diversas áreas ambientais. **Anais do Encontro Nacional de Pós - Graduação**, [s. l.], v. 1, ed. 1, p. 479-483, 2017. Disponível em: <http://ojs.unisantabr.br/index.php/ENPG/article/view/1151/1082>. Acesso em: 6 nov. 2019.

GOMES, Marina Bezerra. **Estudo preliminar das concentrações de HPAs de óleo diesel marítimo sob intemperismo e água do mar**. 2015. 53 f. Monografia (Bacharel em Oceanografia) - Graduando, Belém, 2015.

HANTAO, Leandro W.; TOLEDO, Bruna R.; AUGUSTO, Fábio. Fases estacionárias de líquidos iônicos em cromatografia gasosa: fundamentos, avanços recentes e perspectivas. **Química Nova**, [s. l.], v. 39, ed. 1, p. 81-93, 2016.

I SEMANA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA AMBIENTAL, 2016, Pelotas/RS. **Artigo** [...]. Pelotas: [s. n.], 2016. Tema: Estudo preliminar para determinações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em vinhos por SPE GC-MS. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Juliao_Freitas_Martinez2/publication/299424105_ESTUDO_PRELIMINAR_PARA_DETERMINACOES_DE_HIDROCARBONETOS_POLICICLICOS_AROMATICOS_HPAsEM_VINHOS_POR_SPE_GC-MS/links/56f57ad008ae38d710a0d9d5/ESTUDO-PRELIMINAR-PARA-DETERMINACOES-DE-HIDROCARBONETOS-POLICICLICOS-AROMATICOS-HPAsEM-VINHOS-POR-SPE-GC-MS.pdf. Acesso em: 28 out. 2019.

CROMATÓGRAFO Gasoso. [S. l.], 2018. Disponível em: <https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistema-de-cromatografia-gasosa-cg/>. Acesso em: 6 nov. 2019.

MACIEULEA, Ileana; DUMITRESCU, Lucia. **Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos**. Portugal: [s. n.], 2015. 16 p. Disponível em: http://moodle.toxoer.com/pluginfile.php/5717/mod_page/content/2/U5_PAH_Po.pdf. Acesso em: 28 out. 2019.

MELO, Alyson de Souza. **Avaliação da presença de HPAs na atmosfera de estacionamento com alta rotatividade de veículos e baixa circulação de ar, no município de Natal**. 2016. 46 f. Monografia (Bacharel em Química do Petróleo) - Graduando, [S. l.], 2016. Disponível em: https://monografias.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/2709/5/Avalia%c3%a7aoPresen%c3%a7a_Melo_2016.pdf. Acesso em: 26 out. 2019.

MIZUKAWA, Alinne *et al.* Distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos estuarinos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 20, ed. 4, p. 1019-1028, 2019.

MORGADO, Patrícia I.; JORDÃO, Luísa. A importância do uso de métodos complementares para a avaliação toxicidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge**, [s. l.], n. 9, p. 38-43, 2019.

NETO, João Oiano. Aspectos químicos e qualidade nutricional dos alimentos. **Tecnical Report**, [s. l.], 2010.

ROCHA, Sabrina Mesquita; NISHIO, Fernando Yoshiki. Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em Mananciais: evidências de risco a saúde no Município de São Paulo. **Revista InterfaceHS**, [s. l.], v. 1, ed. 1, p. 74-92, 2016.

SANTOS, Mauricius Marques dos *et al.* PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pyrogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed - Parana, Brazil. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 22, 2019.

SANTOS, Michael Torres dos *et al.* Cromatografia Gasosa acoplada a Espectromêtro de massas (CG-EM) e suas diversa aplicações. **Revista Conbracis**, Cuité-PB, p. 1-9, 2016.

SILVA, Amanda Kaiser da *et al.* Extração em Fase Sólida Magnética (MSPE): Fundamentos e Aplicações. **Revista Scientia Chromatographica**, [s. l.], v. 8, ed. 4, p. 239-256, 2018.

SILVA, Daiane Skupin da. **HPAs em águas superficiais e efluente hospitalar: Degradação por PAOs e desenvolvimento de métodos para determinação e identificação de subprodutos**. 2016. 154 f. Tese (Doutorado em Química) - Doutorando, Santa Maria, SC, 2016. Disponível em:
<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/4279/SILVA%2c%20DAIANE%20SKUPIN%20DA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 out. 2019.

UEBEL, Alana *et al.* Processo de vermicompostagem contendo hidrocarbonetos policíclicos aromático como contaminantes: uma revisão. **Destaque acadêmicos**, [s. l.], v. 10, ed. 4, p. 36-45, 2018.