

## **CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA - Química**

### **DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA REPRESA DO PARQUE PEDROSO, SANTO ANDRÉ, SP.**

**Autor: RENATA RODRIGUES DE SOUZA**

**Instituição:** Universidade São Judas Tadeu (USJT)

**Orientador:** Elaine Arantes Jardim Martins

**Colaborador:** Carlos Fernando de Brito

#### **Resumo**

Neste trabalho investigou-se a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de sedimento de cinco pontos distintos da Represa do Pedroso, Santo André, através da aplicação de metodologia desenvolvida para extração destes compostos durante o estágio de Iniciação Científica.

#### **Introdução**

HPAs são poluentes orgânicos de importância ambiental e interesse toxicológico por apresentarem propriedades mutagênicas e carcinogênicas, sendo 16 deles considerados prioritários pela *Environmental Protection Agency*-EPA<sup>1,2</sup>. São compostos binários formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Os HPAs podem ser introduzidos no ambiente a partir de diversas fontes, sejam elas naturais ou antrópicas. As naturais estão ligadas a incêndios florestais, erupções vulcânicas, afloramentos de petróleo e sínteses biológicas. As emissões antrópicas resultam da combustão de biomassa, como queimadas, combustão de automóveis, acidentes ambientais envolvendo petróleo e derivados, descarte ou eliminação de resíduos industriais e do esgoto. Também são fontes de emissão o “alcatrão” da fumaça do cigarro e outros processos de combustão parcial, nos quais o carbono ou combustível não é convertido em CO ou CO<sub>2</sub>, porém as principais fontes de emissão são as combustões industriais e descargas de combustíveis fósseis<sup>3,4</sup>.

A metodologia usual para análise destes compostos consiste nas etapas de extração e concentração dos analitos. Foram estudadas amostras de sedimento da Represa do Pedroso, Município de Santo André, uma área ainda preservada, porém que poderá ser perturbada devido à construção de um rodanel nas adjacências. Se presentes, estes compostos podem atuar como agentes impactantes e contribuir para o empobrecimento da qualidade da represa.

## **Objetivos**

Este estudo teve como foco investigar agentes impactantes policíclicos aromáticos na Represa do Pedroso, Município de Santo André, utilizando a metodologia, desenvolvida e validada durante o estágio de Iniciação Científica, para extrair HPAs em amostras de sedimento.

## **Metodologia**

As amostras de sedimento foram coletadas utilizando-se uma draga do tipo *Ekman-Birge*, em seguida foram armazenadas em vidro âmbar e mantidas à temperatura de 4°C. Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente por uma semana e homogeneizadas.

Foram pesadas alíquotas de 0,5g cada deste sedimento, submetidas à extração em banho ultra-som com 10mL de solvente e em seguida, centrifugadas por 15 minutos a 2.000rpm. O sobrenadante foi filtrado em lã de vidro, seco em fluxo de N<sub>2</sub> e mantido em *vial* até análise cromatográfica por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

## **Desenvolvimento da Metodologia**

Foram estudados 13 HPAs: *Naftaleno*-(Np), *Acenaftileno*-(Acy), *Fluoreno*-(F), *Fenantreno*-(Ph), *Antraceno*-(Ant), *Fluoranteno*-(Fl), *Pireno*-(Py), *Benzo[a]Antraceno*-(B[a]An), *Criseno*-(Cry), *Benzo[e]Acenaftileno*-(B[e]Acy), *Benzo[k]Fluoranteno*-(B([k]Fl)), *Benzo[a]Pireno*-(B[a]Py) e *Indeno[1,2,3-c,d]Pireno*-(I[1,2,3-c,d]Py), todos com certificado de pureza (>99%) e procedência Aldrich Chemical Co. Inicialmente foi preparada uma solução padrão Mix de 10µg.mL<sup>-1</sup> em acetonitrila a partir dos padrões analíticos dos 13 HPAs, cujas soluções - estoque eram de concentração 100µg.mL<sup>-1</sup>.

Foram então preparadas diluições desta solução MIX em 50% Acetonitrila/H<sub>2</sub>O nas seguintes concentrações: 0,1µg.mL<sup>-1</sup>, 0,2µg.mL<sup>-1</sup>, 0,3µg.mL<sup>-1</sup>, 0,4µg.mL<sup>-1</sup> e 0,5µg.mL<sup>-1</sup> para construção da curva de calibração. As soluções dos padrões contendo concentrações conhecidas foram utilizadas para fortificar as amostras de sedimento, a fim de comprovar os resultados.

Durante o desenvolvimento da metodologia, diferentes tempos de extração foram testados e os solventes avaliados foram: acetonitrila (ACN), acetona, tetrahidrofurano (THF), metanol, acetona/tetrahidrofurano (THF) na proporção 1:1 e diclorometano (DCM), todos com alto grau de pureza e de ótima procedência.

As determinações dos 13 HPAs nos extratos das amostras de sedimento foram feitas pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) com detector UV/vis.

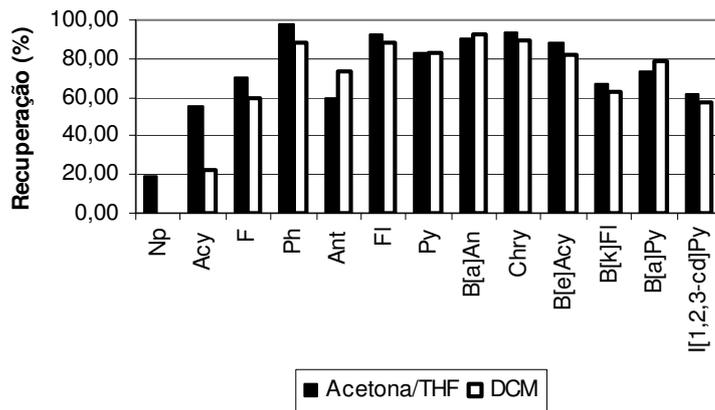
## **Aplicação da metodologia**

A metodologia desenvolvida para extração dos compostos HPAs foi utilizada para determinação dos 13 HPAs nas amostras coletadas na área de estudo. As amostras foram analisadas em triplicata.

## Resultados

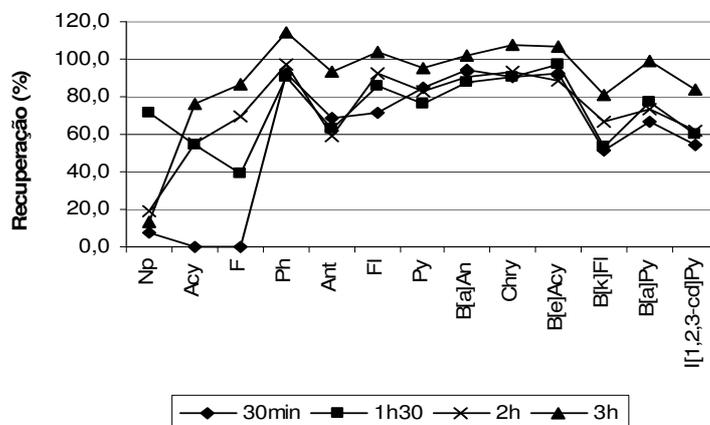
No decorrer dessa pesquisa, que se iniciou com o desenvolvimento da metodologia para extração dos HPAs, foram estudados vários solventes e condições de extração. A mistura de solventes que apresentou melhor resultado com recuperações de até 97,52%, dependendo do composto estudado, foi a mistura acetona/THF, devido ao fato desta mistura de solventes possuir uma melhor interação intermolecular com os HPAs quando comparado aos demais solventes testados.

Na Figura 1, são apresentados os resultados de recuperação da mistura utilizada na metodologia comparada ao solvente indicado na maioria dos estudos encontrados na literatura (diclorometano).



**Figura 1** – Eficiência na recuperação dos HPAs em sistema ultra-som para os solventes estudados.

Além do tipo de solvente utilizado, outro fator importante considerado no desenvolvimento da metodologia foi o tempo de extração. Na Figura 2 observa-se uma maior recuperação praticamente para todos os compostos (exceto para o Naftaleno), quando utilizado o período de 3 horas de extração em banho ultra-som, fato este que pode estar vinculado à maior volatilidade do composto e às características da matriz, visto que sedimentos ricos em matéria orgânica podem requerer um maior tempo de extração, uma vez que os hidrocarbonetos são adsorvidos principalmente na fase orgânica<sup>5</sup>.



**Figura 2** – Eficiência na recuperação dos HPAs em função do tempo de extração em sistema ultra-som.

Neste estudo, após a investigação das melhores condições de extração, a metodologia foi validada de acordo com parâmetros indicados no documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO<sup>6</sup>, considerando os seguintes fatores: exatidão, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, linearidade e robustez.

### **Resultados da metodologia aplicada às amostras de sedimento**

Após a validação da metodologia desenvolvida para extração, a mesma foi utilizada para a determinação dos compostos HPAs nas amostras de sedimento, a fim de realizar o diagnóstico ambiental do corpo hídrico estudado.

Foram avaliadas amostras de cinco pontos diferentes da Represa do Pedroso e não foram encontrados resultados positivos em nenhuma das amostras coletadas, fato este que comprova a preservação da área.

### **Considerações Finais**

Este trabalho é de grande relevância, tendo como principal contribuição o desenvolvimento inicialmente da metodologia para a extração dos compostos HPAs em amostras de sedimento.

Os resultados foram satisfatórios e deverão ser avaliados juntamente com os dados obtidos nas próximas coletas para que se possa verificar se essa preservação se mantém ou se a área já apresentará algum impacto proveniente da construção do rodoanel.

Uma das contribuições desse estudo será auxiliar no mapeamento e avaliação dos riscos ambientais da represa, identificando a qualidade do sedimento, a qual será avaliada juntamente com resultados para a água, ajudando assim o plano de gestão de recursos hídricos do Município, subsidiando ações para melhorar seu gerenciamento.

### **Fontes Consultadas**

[1] PEREIRA NETTO, *et al.* **Química Nova**, 23(6). 2000. 765-773.

[2] IARC; *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Polynuclear Aromatic Compounds*; vol. 32-35, Parts 1-4, IARC, Lyon, p.1983 – 1995, 2002.

[3] MANOLI, E; SAMARA, C. **Analytical Chemistry**, 18(6). 1999.

[4] MASTRAL, A.M.; CALLÉN, M.S. **Environ.Sci. Technol.**, 34 (15), p.3051- 3057, 2000.

[5] BARAN, S; OLESZEZUK, P. **Polish Journal of Environmental Studies**, 11(6). 2002. 609-615.

[6] INMETRO - **DOQ-CGCRE-008** – “Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos”, 2003.

