

MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) NA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS VOLÁTEIS EM MATRIZES AQUOSAS

João Paulo Brizolla Lara Santos da Luz

Leonardo Santos Andrade

RESUMO

O monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em águas e efluentes exige métodos eficientes para a gestão de riscos e conformidade regulatória. A microextração em fase sólida (SPME) surge como solução estratégica, superando técnicas convencionais por ser um método limpo, rápido e sem solventes, pois integra extração e pré-concentração em uma única etapa. Entretanto, a eficiência desta técnica depende da otimização de vários parâmetros, tais como a escolha da fibra (PDMS/DVB), tempo de contato, temperatura e o efeito salting-out. Quando acoplada à cromatografia gasosa com espectrometria de massas (GC-MS), a metodologia validada assegura dados confiáveis e atinge limites de detecção da ordem de ng L^{-1} , os quais são muitas vezes exigidos pelas normativas ambientais. Sua aplicação prática abrange desde o monitoramento de rotina em efluentes industriais até a avaliação de impactos em desastres ambientais. Além disso, a robustez e sensibilidade da SPME a consolidam como uma ferramenta essencial para o diagnóstico de contaminação, subsidiando a tomada de decisão na gestão de recursos hídricos e em projetos de remediação. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo elaborar um material de revisão, abordando a técnica de SPME a partir da descrição de suas principais características bem como relatar os principais resultados obtidos de trabalhos da literatura que fizeram uso dela para o monitoramento de HPA em águas e efluentes.

Palavras-chave: microextração em fase sólida; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; cromatografia gasosa; headspace; efluentes.

INTRODUÇÃO

A contaminação de ecossistemas aquáticos por compostos orgânicos persistentes é uma preocupação global crescente. Dentre esses contaminantes, os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) merecem mais atenção pela sua toxicidade, persistência ambiental e potencial carcinogênico (García-Gómez et al., 2024). O monitoramento desses compostos em matrizes complexas, como efluentes industriais e águas de lavagem de gases (scrubber water), exige métodos analíticos capazes de detectar concentrações em níveis de traços, muitas vezes na ordem de nanogramas por litro (ng L^{-1}) (García-Gómez et al., 2024).

Tradicionalmente, o preparo de amostras para análise de HPA emprega técnicas como a Extração Líquido-Líquido (LLE) e a Extração em Fase Sólida (SPE). No entanto, a LLE apresenta desvantagens significativas, como o consumo elevado de solventes tóxicos e a formação de emulsões, enquanto a SPE pode levar a perdas de analitos hidrofóbicos durante a filtração e requer múltiplas etapas manuais (Toffoli & Lanças, 2015; García-Gómez et al., 2024). Estima-se que a etapa de preparo de amostra represente cerca de 80% do tempo total de uma análise cromatográfica (Toffoli & Lanças, 2015). Além disso, em amostras ambientais reais, a presença de Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) pode afetar a biodisponibilidade e a extração dos HPA, exigindo métodos que considerem essas interações sem perturbar o equilíbrio químico da amostra (de Perre et al., 2014).

Nesse cenário, a Microextração em Fase Sólida (SPME), desenvolvida na década de 1990, consolidou-se como uma alternativa eficiente. A técnica integra amostragem, extração, concentração e introdução da amostra em uma única etapa, alinhando-se aos princípios da Química Analítica Verde por ser isenta de solventes (Lancioni et al., 2022). A modalidade Headspace (HS-SPME) é particularmente vantajosa para matrizes complexas, pois a fibra extratora não entra em contato direto com a amostra, aumentando sua vida útil e minimizando interferências da matriz (García et al., 2021). Ademais, a SPME tem se mostrado uma ferramenta valiosa para estudos de partição e quantificação precisa, superando desafios associados à subestimação de HPA alquilados quando métodos convencionais são aplicados (Yang et al., 2014).

Este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre a aplicação da técnica HS-SPME para a determinação de HPA em matrizes aquosas, discutindo seus fundamentos, parâmetros de otimização e os resultados analíticos reportados na literatura recente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho consiste em uma pesquisa bibliográfica de caráter exploratório e descritivo. O levantamento de dados foi realizado a partir de artigos científicos, teses e documentos de revisão publicados em bases de dados nacionais e internacionais.

- Para a seleção do material, foram utilizados os seguintes critérios de inclusão:
- Publicações que abordam a teoria e os fundamentos da técnica de Microextração em Fase Sólida (SPME).
- Estudos aplicados à análise de compostos orgânicos, especificamente Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e compostos voláteis.
- Trabalhos que apresentam dados de validação analítica, como limites de detecção e recuperação, comparando a SPME com métodos convencionais.

A análise dos documentos selecionados focou na identificação dos parâmetros críticos para a otimização do método (tipo de fibra, temperatura, tempo) e na compilação dos resultados de desempenho analítico reportados pelos autores (García-Gómez et al., 2024; Toffoli & Lanças, 2015; Lancioni et al., 2022; García et al., 2021; Yang et al., 2014; Yuan et al., 2015; de Perre et al., 2014).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A SPME baseia-se no equilíbrio de partição dos analitos entre a matriz da amostra e uma fase estacionária polimérica que reveste uma fibra de sílica fundida (Lancioni et al., 2022). Diferente das técnicas exaustivas, a SPME não extrai a totalidade do analito, mas sim uma fração constante que é proporcional à concentração inicial na amostra, desde que o equilíbrio seja atingido (García et al., 2021). A técnica é especialmente útil para estudar a fração livremente dissolvida de HPA, que é a fração

biodisponível, permitindo avaliar interações com a matéria orgânica dissolvida sem perturbar o equilíbrio da amostra (de Perre et al., 2014).

Modos de Extração

A técnica pode ser operada em dois modos principais: Imersão Direta (DI-SPME) e *Headspace* (HS-SPME). Na extração direta, a fibra é mergulhada na amostra, sendo indicada para analitos menos voláteis em matrizes limpas. Já no modo HS-SPME, a fibra é exposta à fase gasosa em equilíbrio com a amostra em um frasco selado. Este modo é ideal para compostos voláteis e semivoláteis, como os HPA, pois evita a adsorção de macromoléculas e materiais particulados presentes na matriz líquida, que poderiam danificar a fibra (Lancioni et al., 2022; García et al., 2021).

Fases Extratoras e Otimização

A eficiência da extração depende da afinidade físico-química entre o analito e o revestimento da fibra. Fibras de Polidimetilsiloxano (PDMS) são apolares e amplamente utilizadas para extrair compostos não polares como os HPA (Toffoli & Lanças, 2015). Estudos comparativos indicam que, para a análise de HPA em matrizes complexas contendo matéria orgânica dissolvida, fibras de PDMS (especialmente as de maior espessura, como 100 µm) oferecem melhor sensibilidade para compostos não polares, enquanto fibras mistas como PDMS/DVB (Divinilbenzeno) podem ser vantajosas para compostos mais polares ou voláteis devido ao mecanismo adicional de adsorção (de Perre et al., 2014; García et al., 2021).

Além da escolha da fibra, parâmetros como temperatura, tempo de extração e força iônica devem ser rigorosamente otimizados. A temperatura afeta a cinética e a termodinâmica do processo: o aquecimento favorece a volatilização dos analitos para o headspace, mas temperaturas excessivas podem diminuir a adsorção exotérmica na fibra (Lancioni et al., 2022).

Desempenho Analítico na Determinação de HPA

García-Gómez et al. (2024) desenvolveram e validaram um método HS-SPME acoplado à cromatografia gasosa com espectrometria de massas em tandem (GC-

MS/MS) para análise de 16 HPA prioritários e seus derivados alquilados em águas de lavagem de gases (scrubber water). O estudo demonstrou que a técnica é capaz de atingir Limites de Detecção (LOD) extremamente baixos, variando entre 0,33 ng L⁻¹ e 1,67 ng L⁻¹ para a maioria dos compostos, exceto para o naftaleno (3,3 ng L⁻¹) devido à sua ubiquidade em brancos analíticos (García-Gómez et al., 2024). A recuperação do método situou-se entre 60% e 120% para a maioria dos analitos, com precisão (RSD) inferior a 20%, atendendo aos critérios de validação rigorosos para análises ambientais. Esses resultados confirmam que a SPME é adequada para monitorar o cumprimento de normativas ambientais, como a Diretiva 2013/39/UE, que estabelece limites de concentração na ordem de traços.

Desafios na Quantificação e Aplicações Ambientais

Um desafio crítico na análise de HPA é a quantificação precisa de seus derivados alquilados, para os quais padrões comerciais individuais são frequentemente escassos ou caros. Yang et al. (2014) demonstraram que a prática comum de quantificar alquil-HPA utilizando os fatores de resposta de seus compostos parentais leva a uma subestimação da concentração real em cerca de 20% a 30%. A utilização de fatores de resposta relativos específicos para grupos alquilados, conforme proposto pelos autores, corrige essa distorção e fornece um perfil mais realista da contaminação ambiental (Yang et al., 2014).

Em estudos de campo, como o realizado por Yuan et al. (2015), a análise de HPA parentais e alquilados em amostras de água do Estuário do Rio das Pérolas (China) por GC-MS permitiu identificar que o aporte fluvial é a principal fonte de contaminação, com uma forte correlação entre a concentração de HPA e o teor de carbono orgânico total nos sedimentos. A técnica demonstrou que os HPA de alto peso molecular tendem a se acumular nas zonas de deposição de material particulado suspenso, evidenciando a importância de métodos que consigam discriminar entre as frações dissolvidas e particuladas.

Além disso, a aplicação de SPME com calibração interna usando isótopos deuterados (ex: naftaleno-d₈) mostrou-se eficaz para corrigir efeitos de matriz causados pela competição com a matéria orgânica dissolvida, garantindo maior exatidão na determinação da fração livremente dissolvida (de Perre et al., 2014).

Otimização dos Parâmetros de Extração

Os resultados revisados indicam que a otimização multivariada é essencial. García-Gómez et al. (2024) observaram que o perfil de sorção varia conforme o peso molecular: compostos leves como o naftaleno atingem o equilíbrio rapidamente e podem sofrer dessorção em tempos longos, enquanto HPA mais pesados (ex: fluoranteno) exigem tempos maiores, sendo definido um tempo ótimo de 40 minutos a 90 °C para extração simultânea (García-Gómez et al., 2024).

A adição de sal (salting-out) provou ser fundamental. A literatura indica que a saturação da amostra com NaCl (ex: 30% m/v) diminui a solubilidade dos compostos orgânicos na fase aquosa, forçando sua migração para o *headspace* e aumentando a sensibilidade do método para compostos hidrofóbicos (Toffoli & Lanças, 2015; García-Gómez et al., 2024).

Vantagens sobre Métodos Tradicionais

Comparativamente, métodos baseados em Extração em Fase Sólida (SPE) reportados na literatura alcançam LOD similares (0,1 ng L⁻¹ a 15 ng L⁻¹). Entretanto, exigem volumes de amostra muito maiores e etapas de filtração que podem reter analitos nas partículas suspensas, subestimando a concentração real (García-Gómez et al., 2024). A SPME no modo *headspace* superou essa limitação ao permitir a análise de amostras não filtradas, possibilitando a quantificação tanto da fração dissolvida quanto da fração adsorvida ao material particulado (García-Gómez et al., 2024).

CONCLUSÃO

A revisão bibliográfica demonstrou que a Microextração em Fase Sólida no modo Headspace (HS-SPME) é uma técnica robusta, sensível e ambientalmente amigável para a determinação de HPA em matrizes aquosas. A técnica supera limitações históricas dos métodos clássicos, como o uso de solventes tóxicos na LLE e o bloqueio de cartuchos na SPE.

Os dados levantados confirmam que, mediante a otimização adequada de parâmetros como tipo de fibra (PDMS), temperatura (cerca de 90 °C) e tempo de

extração, é possível atingir limites de detecção na ordem de ng L^{-1} , adequados para o monitoramento regulatório.

Além disso, a capacidade de automatização e a minimização de artefatos analíticos consolidam a HS-SPME-GC-MS como uma ferramenta de escolha para análises ambientais modernas, permitindo inclusive o estudo detalhado de interações com a matéria orgânica e a quantificação precisa de frações alquiladas frequentemente subestimadas.

REFERÊNCIAS

- DE PERRE, Chloé et al. Development of solid-phase microextraction to study dissolved organic matter-Polycyclic aromatic hydrocarbon interactions in aquatic environment. *Analytica Chimica Acta*, v. 807, p. 51–60, 2014.
- GARCÍA, Y. M. et al. Optimization of extraction and identification of volatile compounds from *Myrciaria floribunda*. *Revista Ciência Agronômica*, v. 52, n. 3, e20207199, 2021.
- GARCÍA-GÓMEZ, Elisa et al. Rapid and sensitive method for the simultaneous determination of PAHs and alkyl-PAHs in scrubber water using HS-SPME-GC-MS/MS. *Methods X*, v. 12, 102589, 2024.
- LANCIONI, Carlina et al. Headspace solid-phase microextraction: Fundamentals and recent advances. *Advances in Sample Preparation*, v. 3, 100035, 2022.
- TOFFOLI, Ana Lúcia de; LANÇAS, Fernando Mauro. Recentes avanços da microextração em fase sólida no tubo (in-tube SPME) e sua aplicação em análises ambientais e alimentícias. *Scientia Chromatographica*, v. 7, n. 4, p. 297-315, 2015.
- YANG, Chun et al. Development of a methodology for accurate quantitation of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum and oil contaminated environmental samples. *Analytical Methods*, v. 6, n. 19, p. 7760–7771, 2014.
- YUAN, Ke et al. Characterizing the parent and alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons in the Pearl River Estuary, Daya Bay and northern South China Sea: Influence of riverine input. *Environmental Pollution*, v. 199, p. 66–72, 2015.