

# A MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME) NA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS): VANTAGENS SOBRE MÉTODOS CONVENCIONAIS

Felipe Viana Pereira<sup>1\*</sup>

Ágata Maise de Jesus Caldas<sup>2\*</sup>

Lincoln Lucilio Romualdo<sup>3\*</sup>

**Resumo:** A Microextração em Fase Sólida (SPME) tem se destacado como uma alternativa aos métodos convencionais empregados na análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), poluentes orgânicos persistentes originados principalmente da combustão incompleta e de atividades industriais. Esses compostos podem estar presentes em diversas matrizes ambientais, como água, ar e solo, representando riscos significativos aos ecossistemas e à saúde humana devido ao seu potencial tóxico e carcinogênico. Tradicionalmente, técnicas como a extração líquido-líquido (LLE) e a extração *Soxhlet* são amplamente utilizadas para a determinação de HPAs; entretanto, esses métodos apresentam limitações relacionadas ao elevado consumo de solventes orgânicos, ao longo tempo de extração e à expressiva geração de resíduos. Nesse contexto, a SPME surge como uma técnica de preparo de amostras mais sustentável, por integrar as etapas de extração, limpeza e pré-concentração, reduzindo ou eliminando o uso de solventes. A metodologia adotada consistiu em uma revisão bibliográfica de artigos científicos publicados entre 2010 e 2025, que aplicaram a SPME e a compararam com métodos convencionais na análise de HPAs em matrizes ambientais. Os resultados da literatura analisada indicam que a SPME apresenta desempenho analítico equivalente ou superior aos métodos tradicionais, com vantagens adicionais como redução do tempo analítico, menor geração de resíduos e melhor alinhamento com os princípios da Química Verde Analítica, consolidando-se como uma alternativa promissora para o monitoramento ambiental de HPAs.

**Palavras-chave:** Química Verde; Extração SPME; LLE; *Soxhlet*.

## 1. INTRODUÇÃO

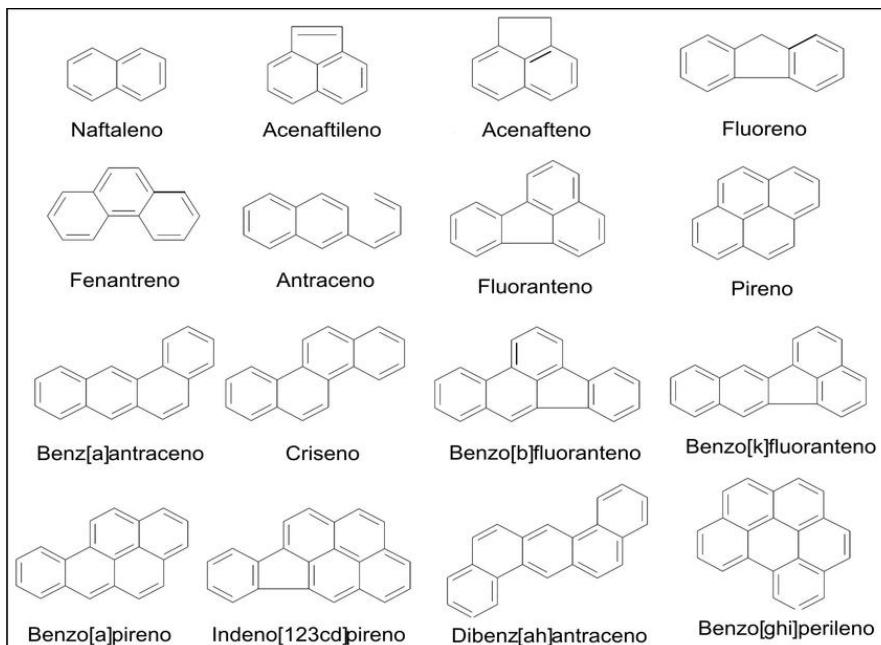
\* Instituto de Química – UFCAT: felipeviana-pereira@hotmail.com<sup>1</sup>, agatamaise2@gmail.com<sup>2</sup>, lincolnromualdo@ufcat.edu.br<sup>3</sup>

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos formados por anéis aromáticos condensados, originados tanto de fontes naturais, como erupções vulcânicas e queimadas florestais, quanto de atividades antropogênicas, principalmente associadas à combustão incompleta de matéria orgânica. No Brasil, destaca-se a contribuição de fontes petrogênicas, relacionadas à extração e ao refino do petróleo, bem como à produção de combustíveis fósseis. Devido à sua toxicidade e potencial carcinogênico, os HPAs têm despertado crescente preocupação ambiental e sanitária (CETESB, 2020; INCA, 2021).

Os HPAs são considerados poluentes orgânicos persistentes por possuir estrutura química estável composta por dois ou mais anéis aromáticos condensados conferindo resistência a processos de degradação química, fotoquímica e biológica. Além disso, a baixa solubilidade em água e alta afinidade por matéria orgânica favorecem a adsorção em lipídios, ácidos húmicos, fulvatos e outras frações da matéria orgânica natural presentes em solos e sedimentos, reduzindo a biodisponibilidade e dificultando a remoção natural (UKALSKA-JARUGA; SMRECZAK, 2020). Assim, esses poluentes se acumulam nos ecossistemas por longos períodos e de forma persistente, propiciando alto risco ambiental.

Os HPAs têm atraído atenção na pesquisa ambiental e na avaliação de riscos devido à persistência, toxicidade e seus efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos. O benzo[a]pireno, o mais estudado, foi classificado em 2012 pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) e Organização Mundial da Saúde como comprovadamente cancerígeno para humanos, grupo um. Também é utilizado como composto indicador de contaminação por HPAs, e devido a sua classificação de risco, órgãos reguladores internacionais como a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) estabelecem protocolos de análises, monitoramento e limites permitidos no ambiente. No Brasil, o monitoramento de HPAs é balizado pelas Resoluções CONAMA nº 357/2005 (águas) e nº 420/2009 (solos), que estabelecem padrões de qualidade e valores de investigação para proteção ambiental e da saúde pública. Na figura 1 são apresentados as estruturas químicas dos 16 HPAs críticos nas agências de controle (INCA, 2021).

Figura 1 - Os 16 HPAs prioritários segundo US EPA e a IARC (2013)



Fonte: INCA (2021)

O fator essencial para o controle e monitoramento são os métodos utilizados. Técnicas instrumentais como Cromatografia Gasosa (CG), espectroscopia de massa e cromatografia líquida, detectam compostos em níveis de traços, pois apresentam seletividade e reprodutibilidade. Órgãos reguladores de controle, indicam normas oficiais em que se obtém resultados qualitativos e quantitativos para o preparo das amostras, como a extração *Soxhlet* (EPA 3540C) e a Extração Líquido-Líquido (LLE – EPA 3510C), ambas amplamente empregadas. Apesar da eficiência, esses métodos apresentam limitações significativas, como elevado consumo de solventes orgânicos, longos tempos de extração, risco de contaminação, perda de analito de interesse e geração significativa de resíduos químicos (LOURENÇO, 2019).

Segundo Kataoka(2025), desde a etapa de amostragem até a análise de dados, o pré-tratamento das amostras, especialmente aquelas provenientes de matrizes complexas, é uma etapa essencial, pois envolve a extração do analito de interesse. O desenvolvimento de técnicas de extração que sejam ecológicas, eficientes e compatíveis com diferentes instrumentos analíticos ainda representa um grande desafio. Nesse contexto, a microextração em fase sólida (SPME – *Solid Phase Microextraction*) destaca-se como uma alternativa moderna e eficiente pois caracteriza-se por ser uma técnica livre de solventes, de rápida execução, passível de automação e altamente compatível com sistemas cromatográficos.

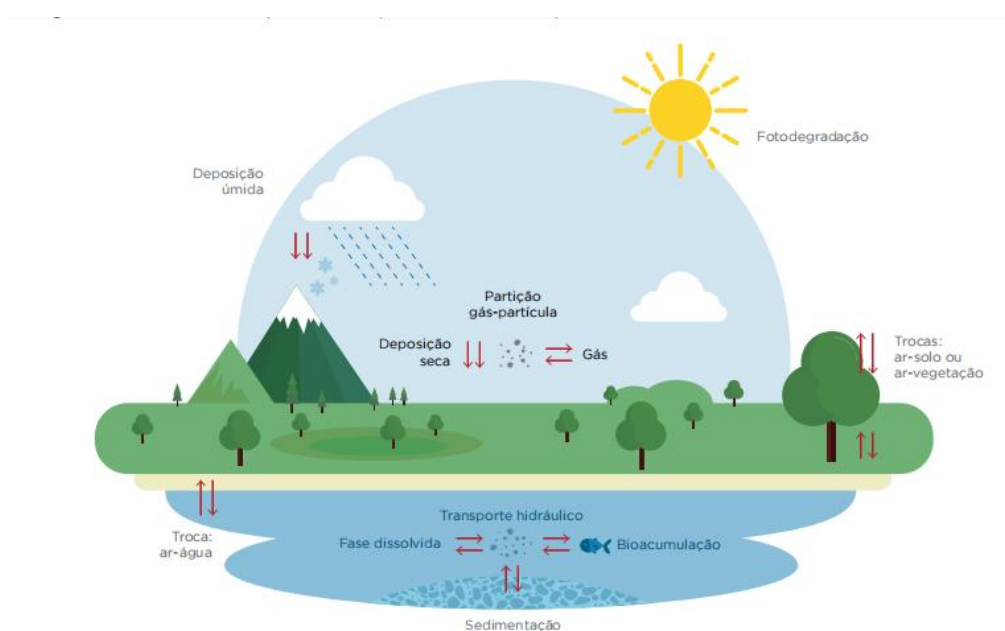
Diante do exposto, o trabalho tem como objetivo realizar uma revisão crítica da literatura comparando técnicas tradicionais de extração *Soxhlet* (EPA 3540C) e extração líquido-líquido (EPA 3510C) com a SPME aplicadas na determinação de HPAs discutindo sua aplicação em matrizes ambientais e alinhamento com a Química Analítica Verde.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

As principais fontes de emissão de HPAs são predominantemente antropogênicas, incluindo processos como a produção de carvão e petróleo, incineração de resíduos sólidos e a fumaça de cigarros. Após sua liberação, os HPAs podem associar-se a partículas atmosféricas de diferentes tamanhos, influenciando sua distribuição ambiental. Compostos com dois ou três anéis aromáticos predominam na fase vapor, enquanto aqueles com quatro anéis podem estar tanto na fase vapor quanto ligados a partículas, já os HPAs com cinco ou seis anéis encontram-se majoritariamente associados a material particulado (Cetesb, 2020). Esses compostos podem ser transportados por curtas ou longas distâncias na atmosfera e, ao atingirem corpos d'água, sofrer processos como volatilização, fotólise, biodegradação ou acumulação em sedimentos e organismos aquáticos, processo representado na figura 2 (INCA, 2021).

Figura 2: Transporte dos HPAs no meio ambiente



Fonte: INCA (2021).

## 2.2. Comportamento no ambiente e na saúde humana

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos caracterizam-se por elevada estabilidade química, baixa solubilidade em água e forte tendência à bioacumulação, favorece sua persistência em matrizes ambientais como solo, água e ar. Essas propriedades justificam a necessidade de métodos analíticos eficientes e ambientalmente sustentáveis para sua determinação (LOURENÇO, 2019).

## 2.3. Métodos de análises de HPAs

Segundo Toffoli e Lanças (2015) o preparo de uma amostra é necessário para isolar os analitos de interesse e os interferentes presentes. A utilização de procedimentos definidos e aceitos por agências de fiscalização, como a extração *Soxhlet* (EPA 3540C) LLE (EPA 3510C) são considerados confiáveis e qualificam os resultados apresentados.

### 2.3.1 Extração *Soxhlet*

O método EPA 3540C (EPA,2014) é o mais antigo e aceito para extração de HPAs, podendo ser versátil para diversas amostras, como solo, borracha ou biológicas. O princípio do método baseia-se na extração contínua e repetitiva por refluxo de solvente passando pela amostra, assim extraindo o analito de interesse . (LOURENÇO, 2019). O procedimento detalhado pela norma consiste no procedimento: A amostra sólida é colocada em um cartucho de celulose dentro do extrator de *Soxhlet*; o solvente orgânico de alta pureza (Hexano/acetona ou diclorometano) é aquecido, vaporizado e condensado sobre o cartucho contendo a amostra; o solvente condensado preenche o compartimento que contém a amostra e, por sifonamento, retorna continuamente ao balão de aquecimento, concentrando o extrato. Este ciclo de extração pode levar até 24 h.

### 2.3.2. Extração Líquido-Líquido (LLE)

Muito aplicada em amostras aquosas, o método 3510C (EPA, 2014) se baseia na partição dos analitos entre duas fases miscíveis, sendo uma com o solvente extrator dos analitos de interesse e o solvente que irá solubilizar a amostra. As desvantagens incluem o uso excessivo de solventes, baixa reprodutibilidade, risco de formação de emulsões e possibilidade de realizar o processo diversas vezes (EPA, 2014).O procedimento detalhado pela norma consiste no seguinte

processo: A amostra aquosa é colocada em um funil de separação; um solvente orgânico imiscível é adicionado e a mistura é agitada. Devido ao seu carácter hidrofóbico e o coeficiente de partição alto, os HPAs migram para fase orgânica, que é separada do sistema e se repete o processo para maximizar a extração. Ambas as técnicas são eficientes, porém apresentam limitações como tempo de extração, uso elevado de solventes tóxicos e etapas pós-extração em que há a necessidade de concentrar para atingir os limites de detecção exigidos.

## 2.4. Microextração em Fase Sólida (SPME)

A SPME foi introduzida por Arthur e Pawliszyn em 1990, sendo uma técnica de preparação de amostras sem o uso de solventes. O método baseia-se na concentração dos analitos de interesse por meio de uma fibra revestida, a qual pode ser reutilizada e permite a automação do processo. A SPME pode ser aplicada em amostras líquidas e no modo *headspace* (HS) (TOFFOLI; LANÇAS, 2015). Inicialmente proposta como uma abordagem inovadora, a técnica consolidou-se e atualmente é reconhecida por órgãos reguladores internacionais, como a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA), que valida sua aplicação na determinação de HPAs em matrizes ambientais por meio do método EPA 8272.

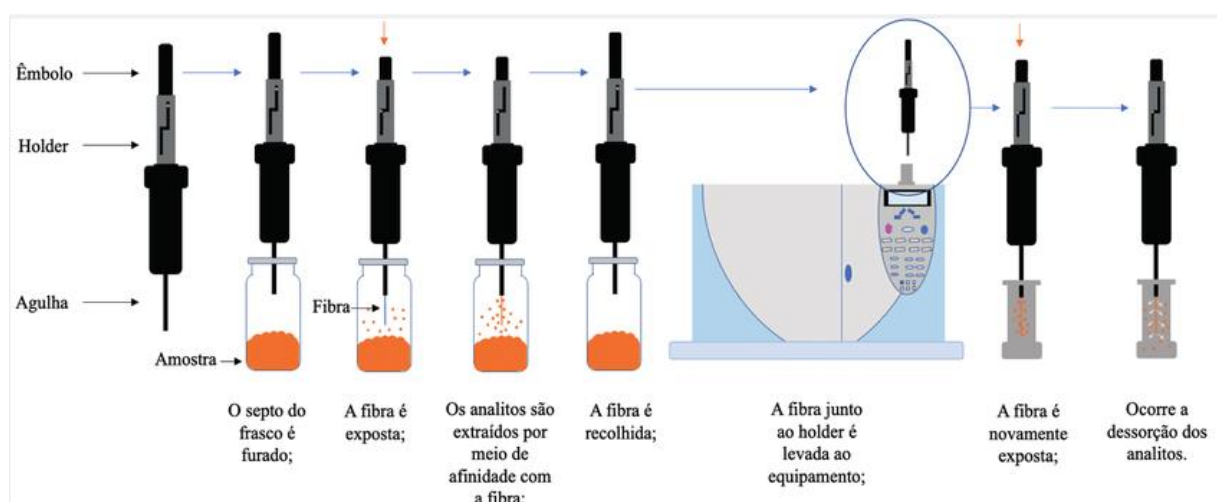
Os princípios da Química Verde, propostos por Gałuszka *et al.* (2013), apresentam critérios objetivos para avaliar a sustentabilidade de métodos analíticos, como consumo de reagentes, número de etapas analíticas e geração de resíduos. Esses critérios fundamentaram a comparação deste trabalho entre a SPME e os métodos convencionais, permitindo uma análise dos aspectos ambientais e operacionais. Nesse contexto, o desenvolvimento e a aplicação de técnicas de preparo de amostras que minimizam o uso de solventes e o número de etapas analíticas ganham destaque, como é o caso da SPME.

### 2.4.1. Princípios fundamentais da técnica SPME

A SPME utiliza uma fibra revestida com uma fase de extração: um líquido (polímero), um sólido (adsorvente) ou uma combinação de ambos. A fibra é revestida e fica alojada em uma agulha protetora e conectada a um suporte que parece com uma seringa. Quando a fibra é exposta a uma amostra, os analitos presentes se separam da matriz e migram para a fase estacionária até que um

equilíbrio seja estabelecido. O revestimento da fibra extrai compostos da amostra por absorção (revestimentos líquidos) ou adsorção (revestimentos sólidos). Após o tempo de extração indicado, a fibra é removida e inserida diretamente em um instrumento cromatográfico, geralmente de CG ou HPLC, para dessorção e análise. A dessorção de analitos no GC é realizada termicamente, enquanto a HPLC usa um solvente para dessorção em uma fase líquida, como demonstrado na Figura 3 (GARCÍA *et al.*, 2021).

Figura 3 - Esquema do procedimento de SPME

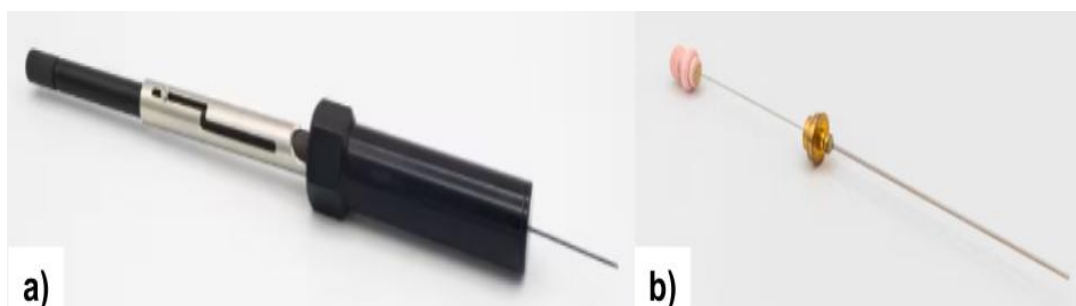


Fonte: GARCÍA *et al.* (2021)

## 2.4.2 Fibras de SPME

As fibras de SPME são responsáveis por reter o analito de interesse, sendo o elemento crítico da técnica. Tem como base sílica, na forma de um filamento capilar e mantido em uma agulha oca (tubo hipodérmico retrátil) (Figura 4). A extremidade exibível da fibra é recoberta por um filme, cuja natureza química é semelhante à dos recheios de colunas cromatográficas, possuindo características e aplicações específicas (Quadro 1). As fibras agem como uma esponja, concentrando os analitos orgânicos na sua superfície durante a absorção ou adsorção da matriz da amostra. Na extremidade oposta do dispositivo, existe uma espécie de parafuso (*hub*), que é usado para conectar a fibra ao amostrador (*holder*), possuindo uma cor específica para cada tipo de revestimento de fibra (TOFFOLI; LANÇAS, 2015; GARCÍA *et al.*, 2021)

Figura 4 - Tubo hipodérmico retrátil e fibra SPME



Fonte:Merck (2025).a) Suporte para fibra de SPME. b) Fibra de SPME

#### 2.4.2. Seletividade das fibras e interação com HPAs

A escolha da fibra está relacionada às propriedades físico-químicas do analito de interesse, como polaridade, volatilidade e massa molecular, bem como à natureza da matriz da amostra, sendo essencial a correta seleção da fibra para maximizar a eficiência de extração e a sensibilidade analítica (MERCK, 2025). O Quadro 1 apresenta principais fibras comercializadas.

Quadro 1 - Características das fibras comerciais

| Fibra                     | Composição química                                   | Revestimento                 | Compatibilidade                                                     |
|---------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| (PA)<br>85µm              | Poliacrilato (PA)                                    | poliacrilato (PA)            | Compostos semivoláteis e voláteis polares (PM 80-300)               |
| PDMS<br>7 / 30 / 100 µm   | Polidimetilsiloxano                                  | PDMS                         | Compostos voláteis apolares de alto peso molecular- (PM 80-500)     |
| DVB/CAR/PDM<br>S 50/30 µm | Divinilbenzeno/<br>Carboxeno<br>/polidimetilsiloxano | Revestimento<br>DVB/CAR/PDMS | Compostos voláteis e semivoláteis, ( C3-20) -(PM 40-275)            |
| CAR/PDMS<br>85 µm         | Carboxeno/<br>Polidimetilsiloxano                    | Revestimento<br>CAR/PDMS     | Para gases e compostos de baixo peso molecular (PM 30 - 225)        |
| PDMS/DVB<br>65 µm         | Polidimetilsiloxano/<br>Divinilbenzeno               | Revestimento<br>PDMS/DVB     | Compostos voláteis, aminas e compostos nitro aromáticos (PM 50-300) |

Fonte: Elaborado pelos autores adaptado de Merck (2025).

Gebara *et al.* (2013) aplicou as técnicas de extração *SPME por headspace* (HS-SPME) com fibra PDMS/DVB e Imersão Direta (DI-SPME) com fibra PDMS. Na extração HS-SPME/GC-MS a fibra PDMS/DVB 65  $\mu\text{m}$  se mostra mais sensível para extração de HPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos, e o procedimento de extração na DI-SPME utiliza a fibra PDMS se mostra mais eficiente para HPAs com 5 e 6 anéis aromáticos. Fibras apolares, como o polidimetilsiloxano (PDMS), apresentam elevada afinidade por HPAs de maior peso molecular e caráter hidrofóbico. A fibra mista PDMS/DVB, em que combina mecanismos de absorção e adsorção, amplia o espectro de extração e tornando-se vantajosas em matrizes ambientais complexas.

## 2.5. Extração SPME: Headspace(HS) e Imersão Direta (DI)

Antes de iniciar a extração, é necessário o acondicionamento da fibra, sendo uma etapa fundamental para que a extração ocorra de maneira eficiente. Com o objetivo de remover contaminantes residuais e ativar a fase adsorvente, a fibra selecionada, é exposta a uma temperatura controlada por um período específico, conforme as orientações do fabricante. Após, a fibra é recolhida e está pronta para o uso, garantindo maior reprodutibilidade dos resultados, reutilização e aumento da vida útil (MERCK, 2025).

Para realizar a extração com as fibras SPME pode-se utilizar dois métodos: HS-SPME e DI-SPME. Na HS-SPME, a fibra é exposta à fase vapor acima de uma amostra gasosa, líquida ou sólida em um recipiente fechado em aquecimento, ocorrendo a dessorção dos compostos volatilizados, posteriormente a fibra é recolhida e injetada no equipamento de análise, como um CG-MS. Na DI-SPME, a fibra é imersa diretamente em amostras líquidas em agitação da amostra, realizada com uma pequena barra magnética para aumentar a taxa de equilíbrio. Após um tempo de extração adequado, a amostra é extraída e injetada no equipamento de análise, o HPLC (TOFFOLI; LANÇAS, 2015; KATAOKA, 2025)

A eficiência da extração dependerá das propriedades físico-químicas dos compostos de interesse e da natureza matriz da amostra. Compostos não voláteis se concentram e permanecem na fibra, podendo reduzir a vida útil e a reprodutibilidade da extração. No geral, a DI-SPME é mais sensível para analitos não voláteis presentes em amostras líquidas, já a HS-SPME é mais adequada para a extração de analitos voláteis em amostras gasosas, líquidas e sólidas. Em ambos

os casos, a utilização de solventes tóxicos é muito baixa ou nula, tornando esta técnica sustentável (KATAOKA, 2025).

A compreensão das vantagens da SPME em relação às técnicas convencionais requer a análise de seus fundamentos teóricos. Segundo Lord e Pawliszyn (2000), a SPME baseia-se em processos de equilíbrio, diferindo fundamentalmente das técnicas exaustivas tradicionais, como *Soxhlet* e extração líquido-líquido, que visam à remoção total do analito da matriz. Essa diferença conceitual explica por que a SPME requer menos etapas, menor quantidade de reagentes e menor tempo de análise, ao mesmo tempo em que fornece resultados analiticamente confiáveis para compostos como os HPAs.

### 3. METODOLOGIA

Esta pesquisa foi desenvolvida por meio de uma revisão integrativa da literatura, abrangendo estudos publicados no período de 2010 a 2025. Esse método possibilita a busca, seleção, avaliação crítica e síntese de resultados de forma sistemática, com protocolo explícito, contribuindo para a redução de vieses e para o mapeamento abrangente do estado da arte sobre determinado tema, conforme descrito por Galvão e Ricarte (2019). A condução da revisão seguiu etapas previamente definidas, incluindo a formulação da questão de pesquisa, a escolha das bases de dados, a definição dos termos de busca, a aplicação de critérios de inclusão e exclusão, a extração de dados e a síntese dos resultados.

As buscas foram realizadas em bases de dados acadêmicas de ampla cobertura nacional e internacional, sendo estas: Google Acadêmico (*Google Scholar*), *SciELO (Scientific Electronic Library Online)*, Portal de Periódicos CAPES, *ScienceDirect (Elsevier)*, *SpringerLink*, *Wiley Online Library*, *Web of Science* e *Scopus*. Essas bases foram selecionadas por concentrarem publicações relevantes nas áreas de Química Analítica e Ciências Ambientais. A estratégia de busca utilizou palavras-chave relacionadas aos temas centrais da pesquisa, como “microextração em fase sólida”, “hidrocarbonetos policíclicos aromáticos”, “métodos convencionais de extração”, “*Soxhlet*” e “extração líquido-líquido”, bem como suas respectivas abreviações e traduções para a língua inglesa, combinadas por meio de operadores booleanos. Também foram incluídos termos associados às matrizes ambientais de interesse, como “água”, “solo” e “ar”.

A seleção dos estudos ocorreu em duas etapas. primeira foi realizada a triagem dos títulos e resumos, com o objetivo de identificar trabalhos relacionados diretamente à aplicação de técnicas de extração na determinação de HPAs. Em segundo, os artigos considerados elegíveis foram analisados na íntegra, conforme os critérios de inclusão e exclusão estabelecidos no Quadro 2. Os dados extraídos foram organizados e categorizados de acordo com parâmetros como eficiência analítica, tempo de extração, consumo de solventes, geração de resíduos e alinhamento com os princípios da Química Verde Analítica. Esse procedimento seguiu o fluxo metodológico recomendado para revisões sistemáticas e integrativas, conforme descrito por Brito e Martins (2020), permitindo a comparação crítica entre a técnica de SPME e os métodos convencionais de extração em diferentes matrizes ambientais.

Quadro 2 - Critérios de inclusão e exclusão dos trabalhos encontrados

| Critérios de inclusão                                                                          | Critérios de exclusão                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Artigos científicos completos publicados em periódicos revisados por pares.                    | Trabalhos de conclusão de curso, monografias, dissertações e teses                                          |
| Estudos que abordem HPAs utilizando SPME, Soxhlet ou LLE.                                      | Materiais com apenas resumo disponível ou sem acesso ao texto completo.                                     |
| Publicações em português ou inglês.                                                            | Artigos duplicados nas bases de dados.                                                                      |
| Trabalhos que analisem HPAs em matrizes ambientais (água, solo ou ar).                         | Estudos que não envolvam HPAs ou que utilizem métodos de extração não relacionados ao objetivo da pesquisa. |
| Estudos que apresentem informações claras sobre métodos, condições experimentais e resultados. | Trabalhos de eventos ou anais sem publicação completa.                                                      |
| Publicações entre 2010 e 2025                                                                  |                                                                                                             |

Fonte: Elaborado pelos autores.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização da SPME na extração de HPAs demonstra ser rápida, sensível a baixas concentrações (ppb e ppm) de analitos, sendo aplicável às matrizes ambientais. Para Kataoka (2025) a técnica SPME possui alta sensibilidade, aplicação fácil e rápida, além de ser capaz de manter a estrutura química da matriz da amostra sem alteração térmica ou química. Gebara *et al.* (2013) relata que a técnica utiliza pequenos volumes de amostra e permite a injeção direta, realizando automação do processo, pois os analitos dessorvidos pela fibra são injetados dentro do cromatógrafo.

Embora os métodos convencionais ainda sejam amplamente empregados na análise de HPAs, as limitações e grande geração de resíduos, têm sido a motivação para a busca de novas abordagens de análises. Sarafray-Yazdi e Amiri (2010) afirmam que a SPME dentro de um conjunto mais amplo de técnicas de extração desenvolvidas, supre como uma resposta às limitações dos métodos convencionais. Os autores destacam que a técnica de microextração representa uma tendência consolidada na análise de HPAs, motivada por exigências ambientais e ganhos operacionais, reforça SPME não é pontual, mas parte de uma mudança analítica. A partir dessa perspectiva, os estudos experimentais a seguir ilustram como a SPME tem sido aplicada em diferentes matrizes ambientais.

#### 4.1. Aplicação da SPME na análise de HPAs em matriz aquosa

Sulej-Suchomska *et al.* (2016) mostra a aplicação da HS-SPME acoplada à CG bidimensional q com detecção por espectrometria de massas (GC×GC-TOF-MS) para a determinação de 16 HPAs em águas de escoamento de aeroportos. Os autores demonstraram que a SPME permitiu a extração eficiente de HPAs em uma matriz extremamente complexa, com recuperações entre 63 e 108% e limites de detecção na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$ .

Bianchi *et al.* (2020) propuseram o uso de um material metal-orgânico microporoso (MOF) como revestimento inovador para fibras de SPME aplicadas à extração de 16 HPAs prioritários em amostras de água. O método apresentou limites de quantificação entre 1 e 7  $\text{ng L}^{-1}$ , recuperações entre 85 e 117% e boa seletividade mesmo na presença de compostos interferentes, demonstrando desempenho superior a revestimentos comerciais tradicionais.

Garcia-Gomés *et al.* (2024) desenvolveram um método rápido e sensível utilizando HS-SPME acoplada à GC-MS/MS para a determinação simultânea de HPAs e alquil-HPAs em águas de *scrubbers* de navios. O método apresentou excelente linearidade, baixos limites de detecção (até 0,33  $\text{ng L}^{-1}$ ) e boa precisão, sendo aplicado com sucesso em amostras reais.

Esses estudos evidenciam que a SPME integra etapas de extração, pré-concentração e limpeza da amostra em um único procedimento, diminuindo o tempo analítico total e também evidenciando um alinhamento com a química analítica

verde. Em comparação aos métodos convencionais empregados para esse tipo de matriz, como a LLE, o método proposto reduziu significativamente o volume de amostra necessário e eliminou o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, e sendo também aplicável a automação do processo.

#### 4.2. Aplicação da SPME na análise de HPAs em matriz solo

No caso de matrizes sólidas, como solos e sedimentos, a SPME tem sido aplicada tanto como técnica analítica quanto como ferramenta de amostragem passiva, oferecendo vantagens adicionais em relação aos métodos clássicos de extração exaustiva.

Araujo *et al.* (2019) desenvolveram um método ecologicamente amigável baseado em HS-SPME-GC/MS para a determinação de 26 HPAs em sedimentos superficiais. O método apresentou bons coeficientes de correlação, limites de detecção baixos e recuperações entre 74 e 119%, sendo aplicado com sucesso em amostras ambientais reais. A técnica permitiu a medição direta das concentrações de HPAs na água intersticial, com valores inferiores a  $1 \text{ ng L}^{-1}$ , demonstrando a estabilidade e eficiência da metodologia a longo prazo.

Em comparação com métodos convencionais de extração total, a SPME forneceu informações mais relevantes do ponto de vista ambiental, com menor consumo de recursos e ausência de solventes orgânicos. O estudo evidencia que a SPME pode ser aplicada mesmo com os interferentes presentes nas amostras, não alterando os resultados e garantindo integridade da matriz.

#### 4.3. Aplicação da SPME na análise de HPAs em matriz ar atmosférico

Além das aplicações em matrizes aquosas e sólidas, a literatura também evidencia o uso da SPME na determinação de HPAs em amostras de ar atmosférico, permitindo comparações diretas com técnicas tradicionais baseadas em solventes.

Menezes e Cardeal (2011) investigaram hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados ao material particulado atmosférico utilizando a SPME com fibra resfriada (cold fiber SPME) acoplada à CG com espectrometria de massas. No estudo, a SPME foi aplicada para a extração dos HPAs como alternativa aos métodos convencionais baseados em extração por solventes. Os autores

observaram que a SPME apresentou boa sensibilidade, repetibilidade e capacidade de pré-concentração dos analitos, com significativa redução do tempo analítico.

#### 4.4. A SPME como técnica alinhada com a Química Analítica Verde(QAV)

A Química Verde (QV) aplicada às análises químicas, também conhecida como Química Analítica Verde (QAV), tem como objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos que reduzam o uso de substâncias perigosas, minimizem a geração de resíduos e otimizem o consumo de energia, sem comprometer a qualidade dos resultados analíticos. O uso recorrente de solventes orgânicos e reagentes tóxicos em procedimentos analíticos pode gerar impactos ambientais significativos e riscos ocupacionais ao analista, tornando necessária a adoção de estratégias mais sustentáveis no preparo e na execução das análises químicas (ANDRADE; ZEIDLER, 2025).

A SPME destaca-se como uma técnica alinhada aos princípios da QAV por integrar, em uma única etapa, a amostragem, a extração e a pré-concentração dos analitos, eliminando ou reduzindo significativamente o uso de solventes orgânicos. Além de diminuir a geração de resíduos químicos, a SPME possibilita automação, redução do tempo de análise e aumento da segurança do analista, uma vez que minimiza a manipulação direta de substâncias potencialmente tóxicas. Segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA, 2021), o benzo[a]pireno, frequentemente utilizado como composto indicador de contaminação HPAs, é classificado pela IARC como cancerígeno para humanos (Grupo 1). Nesse sentido, a adoção de técnicas como a SPME, que reduzem o manuseio de solventes e extratos concentrados, contribui para práticas analíticas mais seguras e alinhadas às recomendações de saúde pública.

Dessa forma, ao considerar não apenas os impactos ambientais, mas também aspectos operacionais, econômicos e de segurança ocupacional, a SPME consolida-se como uma técnica compatível com os princípios centrais da Química Verde, tais como a redução do uso de solventes, a miniaturização, a possibilidade de automação e a segurança do analista. Segundo García *et al.* (2021), a técnica destaca-se como uma alternativa eficiente aos métodos convencionais de preparo de amostras para a análise de compostos orgânicos voláteis. Esses atributos

contribuem para a consolidação da SPME como uma abordagem mais sustentável quando comparada às técnicas clássicas de extração.

A análise dos estudos por matriz evidencia padrões recorrentes na escolha das técnicas de extração. Manousi e Zachariadis (2020) ressaltam que, embora métodos convencionais como *Soxhlet* e LLE ainda sejam amplamente utilizados como referência, sua aplicação em análises ambientais modernas é cada vez mais questionada devido ao elevado consumo de solventes, à complexidade operacional e à baixa compatibilidade com automação. Nesse contexto, a SPME surge não apenas como alternativa, mas como evolução natural das estratégias de preparo de amostras para HPAs.

#### 4.5. Comparação crítica entre técnicas convencionais e a SPME como técnica alinhada com a Química Analítica Verde(QAV)

A SPME se destaca como uma alternativa sustentável e eficiente em comparação com métodos tradicionais como *Soxhlet* e LLE. Esses aspectos são sistematizados de forma comparativa no Quadro 3, que sintetiza as principais diferenças entre a SPME e os métodos convencionais.

Quadro 3- Comparação entre técnicas de extração de HPAs

| <b>Critério</b>           | <b>Extração<br/><i>Soxhlet</i></b> | <b>Líquido-<br/>Líquido (LLE)</b> | <b>SPME</b>                                         |
|---------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| <b>Volume de Solvente</b> | > 150mL                            | Moderado / Alto                   | Zero ou Mínimo                                      |
| <b>Tempo de Extração</b>  | 6 a 24 horas                       | 1 a 3 horas                       | 15 a 60 minutos                                     |
| <b>Complexidade</b>       | Etapas<br>múltiplas/Filtração      | Risco de<br>emulsão               | Etapa única                                         |
| <b>Matrizes</b>           | Limitada<br>Sólidos                | Restrita<br>Líquidas              | Versátil<br>Sólidos /Líquidos                       |
| <b>Custo por Amostra</b>  | Alto<br>(reagentes/descarte)       | Moderado                          | Baixo a médio e longo<br>prazo (fibra reutilizável) |
| <b>Química Verde</b>      | Baixa adesão                       | Moderada<br>adesão                | Alta adesão                                         |

Fonte: Elaborado pelos autores.

De forma geral, os estudos analisados demonstram que, independentemente da matriz ambiental, a SPME apresenta desempenho analítico comparável aos métodos convencionais, porém com vantagens adicionais relacionadas à redução do uso de solventes, menor tempo de análise e menor geração de resíduos, aspectos que reforçam seu alinhamento com os princípios da Química Verde.

Em águas de aeroportuário, Sulej-Suchomska *et al.* (2016) demonstraram que a aplicação de HS-SPME permite a determinação eficiente de HPAs com eliminação do uso de solventes orgânicos, destacando que métodos convencionais são trabalhosos e demandam grandes volumes de solventes, além de múltiplas etapas de preparo da amostra. De forma semelhante, no estudo voltado à análise de HPAs em águas de sistemas de lavagem de gases, Garcia-Gómez *et al.* (2024) compararam a HS-SPME-GC-MS/MS com técnicas tradicionais, como LLE, em que observam a exigência de maior consumo de amostra e solventes por essas metodologias convencionais e evidencia a SPME como uma alternativa mais limpa, rápida e com baixos limites de detecção. Já o estudo conduzido por Araujo *et al.* (2019) para matrizes sólidas, demonstrou que a HS-SPME-GC/MS constitui uma alternativa eficiente aos métodos tradicionais de extração de HPAs em sedimentos, como *Soxhlet* e extrações assistidas por solventes organoclorados, reduzindo o número de etapas analíticas, o tempo de preparo da amostra e a geração de resíduos, o que justifica seu maior alinhamento com os princípios da Química Verde.

Ressalta-se que, mesmo sendo altamente vantajosa, a aplicação contínua da SPME em laboratórios serviço enfrenta desafios como o custo inicial de equipamentos e fibras (segundo fornecedores, preço aproximado médio a partir de R\$5.000,00 a unidade de fibra), treinamento específico e a sistemas cromatográficos acoplados. No entanto, estudos de custo-benefício indicam que a economia em solventes, descarte de resíduos e ganho em produtividade compensam o investimento inicial em médio prazo (GEBARA *et al.*, 2013; TOFFOLI; LANÇAS, 2015).

## 5. CONCLUSÕES

A SPME oferece vantagens significativas sobre as técnicas convencionais em tempo, consumo de solventes, sensibilidade e segurança ao analista, configurando-se como uma excelente opção para o monitoramento ambiental. Um diferencial determinante é a elevada autonomia do método, por ser facilmente automatizada e

acoplada diretamente a sistemas cromatográficos, minimizando a manipulação excessiva e o erro humano, garantindo maior reprodutibilidade. Atualmente, órgãos de referência internacional já autorizam e incentivam seu uso oficial, como a ISO 17943:2016 e a *EPA* (METHOD 8272), que validam a robustez da técnica para o controle de contaminantes. No cenário nacional, a adoção dessa tecnologia garante que as empresas e instituições atendam com precisão aos padrões de qualidade exigidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005. Apesar das limitações de custo inicial, a pressão dos órgãos fiscalizadores, do Estado e da sociedade civil por práticas sustentáveis, posiciona a SPME em total alinhamento com a Química Analítica Verde. Ao unir autonomia operacional, conformidade legal e alta eficiência, a SPME consolida-se como a técnica de escolha para o monitoramento de HPAs, sendo essencial o contínuo aprimoramento em busca da excelência analítica e da preservação ambiental."

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, R. S.; ZUIN ZEIDLER, V. G. **A química verde e sustentável: dos princípios à inserção na educação química**. Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias, v. 24, n. 1, p. 208–229, 2025. Disponível em: [https://reec.webs.uvigo.es/volumenes/volumen24/REEC\\_24\\_01\\_11\\_ex2073\\_904.pdf](https://reec.webs.uvigo.es/volumenes/volumen24/REEC_24_01_11_ex2073_904.pdf). Acesso em: 20 dez. 2025.
- ARAUJO, F. M. et al. **Eco-friendly Headspace solid-phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment samples**. Chromatographia, v. 82, n. 11, p. 1577–1586, 2019.
- BIANCHI, F. et al. **Development of a metal–organic framework coated solid-phase microextraction fiber for enhanced extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water**. Journal of Chromatography A, v. 1610, p. 460541, 2020.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

- BRITO, Jean Carlos Borges; MARTINS, Dalton Lopes. **Revisão sistemática da literatura na Ciência da Informação: uma descrição detalhada dos passos metodológicos**. Logeion: Filosofia da Informação, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, p. 57–73, set. 2019/fev. 2020. Disponível em: <https://revista.ibict.br/finif/article/view/5285>. Acesso em: 13 dez. 2025.
- CETESB- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – . **HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**. São Paulo: CETESB, 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2020/11/HPAs-Hidrocarbonetos-Polici%CC%81clicos-Aroma%CC%81ticos.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2025.
- EPA (Method 3510C)-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Method 3510C: Liquid-Liquid Extraction**. Washington, DC, 2014.
- EPA (Method 3540C)-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Method 3540C: Soxhlet Extraction**. Washington, DC, 2014.
- GARCIA-GÓMEZ, E. et al. **Headspace solid-phase microextraction coupled to GC-MS/MS for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylated derivatives in scrubber water**. Journal of Chromatography A, v. 1725, p. 463472, 2024.
- GARCÍA , Yesenia Mendoza et al. **Extração e análise de compostos orgânicos voláteis por SPME-HS e GC-MS: um breve referencial teórico**. In: MELO, Júlio Onésio Ferreira de (org.). Ciências Agrárias: o avanço da ciência no Brasil. Guarujá: Editora Científica, 2021. v. 1, p. 68-83. DOI: 10.37885/210504640.
- GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. **The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic**. TrAC – Trends in Analytical Chemistry, v. 50, p. 78–84, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.010>. Acesso em: 05 jan. 2025.
- GALVÃO, Cristina Maria; RICARTE, Ivan Luiz Marques. **Revisão integrativa da literatura: conceitos, métodos e aplicações**. Revista de Enfermagem da UFSM, Santa Maria, v. 9, e1, 2019.
- GEBARA , S. S. et al. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por microextração em fase sólida**. Química Nova, v. 36, n. 7, p. 1030–1037, 2013.

- IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water.** IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, v. 101, 2013. Disponível em: <https://publications.iarc.fr/125>. Acesso em: 06 jan. 2025
- INCA-INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER – . Ambiente, trabalho e câncer. Rio de Janeiro: INCA, 2021.
- ISO 17943:2016-INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 17943:2016 Water quality — Determination of volatile organic compounds in water — Method using head-space solid-phase microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).** Geneva: ISO, 2016.
- KATAOKA, Hiroyuki. Applications of solid-phase microextraction and related techniques. *Molecules*, Basel, v. 30, n. 4, p. 827, 2025. DOI: 10.3390/molecules30040827
- LORD, H.; PAWLISZYN, J. **Microextraction of drugs.** *Journal of Chromatography A*, v. 902, n. 1, p. 17–63, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00836-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00836-0). Acesso em: 05 jan. 2025.
- LOURENÇO, R. A.; TANIGUCHI, S.; SILVA, J.; DIAS, P. S.; BÍCEGO, M. C. **Comparação entre técnicas de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em tecidos hepático e adiposo de tetrápodes marinhos e avaliação da heterogeneidade dos tecidos.** *Química Nova*, v. 42, n. 2, p. 197–205, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170327. Acesso em: 05 jan. 2025.
- MANOUSHI, N.; ZACHARIADIS, G. A. **Recent advances in the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples.** *Molecules*, v. 25, n. 9, p. 2182, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules25092182>. Acesso em: 06 jan. 2025.
- MENEZES, Helvécio Costa; CARDEAL, Zenilda de Lourdes. **Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry method.** *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, v.

1218, n. 21, p. 3300–3305, 2011. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.105>

MERCK. Solid phase microextraction (SPME): **fiber selection guide**. Darmstadt: Merck KGaA, 2025. Disponível em:  
<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/spme?focus=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=spme&type=product>. Acesso em: 20 dez. 2025.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. **Liquid-phase microextraction for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons: A review**. TrAC – Trends in Analytical Chemistry, v. 29, n. 1, p. 1–14, 2010. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.10.003>. Acesso em: 06 jan. 2025.

SULEJ-SUCHOMSKA, A. M. et al. **Solid phase microextraction–comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry: a new tool for determining PAHs in airport runoff water samples**. Analytical Methods, v. 8, n. 22, p. 4504–4512, 2016.

TOFFOLI, A. L.; LANÇAS, F. M. **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.

UKALSKA-JARUGA, A.; SMRECZAK, B. **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and factors affecting their bioavailability**. Environmental Pollution, v. 259, 113898, 2020.

US EPA(Method 8272) - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA). **Method 8272: Semivolatile organic compounds by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2007.