



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Karine Oliveira Garcia

Determinação de compostos heterocíclicos poliaromáticos sulfurados e nitrogenados em matrizes aquosas e de resíduos sólidos provenientes da indústria do petróleo com extração em ponteira descartável com uma nova fase extratora seguido de GC-MS

Florianópolis
2021

Karine Oliveira Garcia

Determinação de compostos heterocíclicos poliaromáticos sulfurados e nitrogenados em matrizes aquosas e de resíduos sólidos provenientes da indústria do petróleo com extração em ponteira descartável com uma nova fase extratora seguido de GC-MS

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutora em Química Analítica.
Orientador: Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira, Dr.

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Garcia, Karine Oliveira

Determinação de compostos heterocíclicos poliaromáticos sulfurados e nitrogenados em matrizes aquosas e de resíduos sólidos provenientes da indústria do petróleo com extração em ponteira descartável com uma nova fase extratora seguido de GC-MS / Karine Oliveira Garcia ; orientador, Luiz Augusto dos Santos Madureira, 2021.

122 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Química. 2. DPX. 3. PASH. 4. PANH. 5. RESÍDUO SÓLIDO. I. Madureira, Luiz Augusto dos Santos. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Karine Oliveira Garcia

Determinação de compostos heterocíclicos poliaromáticos sulfurados e nitrogenados em matrizes aquosas e de resíduos sólidos provenientes da indústria do petróleo com extração em ponteira descartável com uma nova fase extratora seguido de GC-MS

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Josias de Oliveira Merib
UFCSPA

Prof^a. Dr^a. Vera L. A. F. Bascuñan
UFSC

Prof. Dr. Fernando J. S. de Oliveira
PETROBRAS

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke
UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Química Analítica.

Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
Orientador

Florianópolis, 2021.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Elpidio e Marijane, à minha irmã, Marcelle, e ao meu querido Gilberto, por todo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Marijane e Elpidio, agradeço pelo amor, apoio, incentivo aos estudos, ajuda financeira, consolo em momentos de tristeza, enfim, por tudo que fazem e representam para mim, foram os melhores pais do mundo. À minha irmã, Marcelle, por todo amor, incentivo e apoio. Obrigada por sempre acreditarem e me motivarem a nunca desistir dos meus sonhos, mesmo de longe. Sem dúvida, isto foi e sempre será muito importante em minha vida. Amo muito vocês!

Ao meu querido Gilberto, sobretudo pela paciência, carinho e apoio. Agradeço por estar ao meu lado durante essa etapa, me aconselhando e acalmando sempre que precisei, sua presença tornou os desafios mais leves. Amo você!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Madureira, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, confiança, dedicação na orientação, apoio, paciência e principalmente por todos os ensinamentos transmitidos ao longo desses anos. Meu muito obrigada!

Aos queridos amigos que a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) me proporcionou ao longo desses anos, Ana, Anna Crema, Leila, Leticia, Marina e Sângela. Obrigada por dividirem momentos que guardarei com muito carinho e saudades. Em especial, à Morgana, por toda sua dedicação, atenção e ensinamentos.

Aos colegas, ex-colegas e amigos do Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica pelo convívio diário e auxílio em diversos momentos. Especialmente, à Leila e Marina, por todas as contribuições, compartilharem diariamente conhecimentos científicos e enfrentar diversos obstáculos da pesquisa. Muito obrigada!

Às ex-alunas do TCC, Sara e Cris, pela oportunidade de auxiliá-las durante uma etapa importante em suas trajetórias acadêmica. Agradeço pelas discussões e aprendizagem que vocês me proporcionaram.

A todos os professores do Departamento de Química da UFSC, pela contribuição para minha formação profissional e para a pesquisa. Principalmente, ao Prof. Dr. Eduardo Carasek pela colaboração, incentivo e contribuição neste trabalho. À Prof^ª. Dr^ª. Hérica Magosso, pela colaboração com o material sorvente. Ao Prof. Dr. Gustavo Micke, por disponibilizar o uso do laboratório e equipamentos. Ao Prof. Dr. Adailton Bortoluzzi, pelas análises de difração de raios-X (XDR). À Prof^ª. Dr^ª. Tatiane Maranhão, pelas análises de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Ao Prof. Dr. Miguel Soriano pela ajuda com a interpretação dos dados de espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR).

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e Núcleo de Pesquisas em Materiais Cerâmicos e Compósitos (CERMAT Cerâmica) da UFSC pelo auxílio com as análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Aos colegas do Departamento de Química da UFSC, Idejan e Natália pelo auxílio e realização das análises termogravimétricas (TGA). À Juliana, pela ajuda com as análises de SEM. Principalmente, ao Otávio, por toda a ajuda com o preparo do material sorvente, colaboração e atenção sempre que eu precisei.

A todos os funcionários da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC pelo convívio e auxílio em diversos momentos. Principalmente, ao Nico, pelas análises elementares CHN.

À Rede de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química, situado na Faculdade de Farmácia e Centro de Nanotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelas análises de NMR.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC pelo ensino de qualidade e estrutura disponibilizada.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo e à Petrobrás pelo suporte financeiro.

A todos, que mesmo não citados, mas que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho, me acompanhando durante todo o doutorado, fazendo parte deste momento, meus sinceros agradecimentos.

*“Eu sou aquela mulher
a quem o tempo muito ensinou.
Ensinou a amar a vida
e não desistir da luta,
recomeçar na derrota,
renunciar a palavras
e pensamentos negativos.
Acreditar nos valores humanos
e ser otimista.
(Cora Coralina)*

RESUMO

Os compostos heterocíclicos policíclicos aromáticos contendo enxofre (PASH) ou nitrogênio (PANH) em suas estruturas químicas são grupos bem conhecidos de componentes de petróleo. Tais compostos têm sido associados a atividades tóxicas, mutagênicas e/ou carcinogênicas, mesmo quando presentes em concentrações muito baixas em resíduos da indústria petroquímica. Sendo assim, dois métodos simples e eficientes utilizando quantidades reduzidas de solventes foram empregados para a determinação de PASH e PANH. O objetivo deste estudo foi desenvolver dois métodos de preparação de amostras para extrair os PASH presentes em amostras aquosas e de resíduos sólidos lixiviados e os PANH presentes em amostras de resíduos sólidos pela técnica de extração em ponteira descartável (DPX) aliado a GC-MS. As fases extratoras foram sintetizadas e caracterizadas por análise elementar CHN, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectrometria de ressonância magnética nuclear e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. A fim de melhorar a eficiência da extração, parâmetros como solvente de dessorção, força iônica, ciclos de extração e dessorção foram otimizados para a determinação de PASH em amostras aquosas e de resíduos sólidos lixiviados. Enquanto que, para a determinação dos PANH, a eficiência e a seletividade da extração foram avaliadas utilizando o branco de resíduo sólido petroquímico previamente limpo em banho ultrassônico e fortificado com solução padrão de PANH. A solução foi mantida sob agitação por 2h (750 rpm). Os melhores solventes de extração e dessorção foram avaliados separadamente. Para os PANH, a etapa de extração foi auxiliada por ultrassom e, em seguida, o extrato orgânico passou pela DPX. As fases extratoras foram previamente condicionadas com acetona (PASH) e hexano (PANH), sendo 3 ciclos de 30 segundos. Utilizou-se material sorvente (20 mg) com 6 e 5 ciclos para extração de 30 e 10 segundos para os PASH e PANH, respectivamente. Para dessorção, foram otimizados 6 e 5 ciclos de 30 e 60 segundos para os PASH e PANH, respectivamente. Entre os solventes avaliados, a acetona foi escolhida como melhor solvente de dessorção para os PASH, enquanto o hexano e a mistura de diclorometano:acetato de etila (1:1) foram escolhidos como os melhores solventes de extração e dessorção dos PANH, respectivamente. Os valores obtidos para os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) são adequados para a determinação de PASH e PANH em amostras aquosas e de resíduos sólidos lixiviados. Os parâmetros de precisão e exatidão dos métodos mostraram resultados satisfatórios, fornecendo recuperações relativas de 74,6-131,2% para PASH de amostras de água de lagoa, 72,7-118,0% para amostras de resíduos sólidos lixiviados e 79,5-117,3% para PANH em amostras de resíduos sólidos. Os valores de RSD para os PASH variaram entre 0,3%-9,2%, nas amostras de lagoa, e entre 3,8%-19,4% para o lixiviado dos resíduos sólidos. Para os PANH, em resíduos sólidos, a precisão intradia variou entre 1,4-18,4% e a precisão interdia variou entre 8,6-19,7%. Os resultados demonstram que os métodos propostos representam uma alternativa promissora para a determinação de PASH em amostras aquosas e de resíduos sólidos lixiviados e PANH em amostras de resíduos sólidos.

Palavras-chave: DPX. PASH. PANH. ÁGUA. RESÍDUO SÓLIDO.

ABSTRACT

Aromatic polycyclic heterocyclic compounds containing sulfur (PASH) or nitrogen (PANH) in their chemical structures are well-known groups of petroleum components. Such compounds have been associated with toxic, mutagenic and/or carcinogenic activities, even when present in very low concentrations in residues from the petrochemical industry. Therefore, two simple and efficient methods using reduced amounts of solvents were used to determine PASH and PANH. The aim of this study was to develop two sample preparation methods to extract the PASH present in aqueous samples and leached of the solid waste and the PANH present in solid waste samples by the disposable pipette extraction technique (DPX) combined with GC-MS. The extraction phases were synthesized and characterized by elemental CHN analysis, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. In order to improve the extraction efficiency, parameters such as desorption solvent, ionic strength, extraction and desorption cycles were optimized for the determination of PASH in aqueous and leached solid waste samples. While, for the determination of the PANH, the efficiency and selectivity of the extraction were evaluated using the blank of solid petrochemical residue previously cleaned in an ultrasonic bath and fortified with a standard PANH solution. The solution was kept under stirring for 2 hours (750 rpm). The best extraction and desorption solvents were evaluated separately. For the PANH, the extraction step used ultrasound-assisted extraction and then the organic extract passed through DPX. The extraction phases were previously conditioned with acetone (PASH) and hexane (PANH), with 3 cycles of 30 seconds. Sorbent material (20 mg) with 6 and 5 cycles were used to extract 30 and 10 seconds for PASH and PANH, respectively. For desorption, 6 and 5 cycles of 30 and 60 seconds were optimized for PASH and PANH, respectively. Among the evaluated solvents, acetone was chosen as the best desorption solvent for PASH, whereas the hexane and the mixture of dichloromethane:ethyl acetate (1:1) were chosen as the best solvents for extraction and desorption of the PANH, respectively. The values obtained for the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) are adequate for the determination of PASH and PANH in aqueous samples and leached of the solid residues. The precision and accuracy parameters of the methods showed satisfactory results, providing relative recoveries of 74.6-131.2% for PASH of lagoon water samples, 72.7-118.0% for leached solid waste samples and 79, 5-117.3% for PANH in solid waste samples. The RSD values for the PASH varied between 0.3%-9.2%, in the lagoon water samples, and between 3.8%-19.4% for the leachate of the solid waste. For PANH in solid waste, the intraday precision varied between 1.4-18.4% and the interday precision varied between 8.6-19.7%. The results demonstrate that the proposed methods represent a promising alternative for the determination of PASH in aqueous samples and leachate of the solid waste and PANH in solid waste samples.

Keywords: DPX. PASH. PANH. WATER. SOLID WASTE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de compostos heterocíclicos sulfurados policíclicos aromáticos (a) tiofeno, (b) benzotiofeno e (c) dibenzotiofeno.	30
Figura 2. Exemplos de compostos heterocíclicos nitrogenados policíclicos aromáticos (a) acridina (b) dibenzopirrolidina.	31
Figura 3. Extração em ponteira descartável (DPX).	33
Figura 4. Representação esquemática da extração em ponteira descartável (DPX).	35
Figura 5. Representação gráfica do planejamento composto central para a otimização de: (a) duas variáveis ($\alpha=1,41$) e (b) três variáveis ($\alpha=1,68$). (●) pontos do design fatorial, (○) pontos axiais e (□) ponto central.	38
Figura 6. Pontos experimentais para geração de planejamentos para ajuste de modelos quadráticos: (a) planejamento Doehlert para duas variáveis e (b) três planejamentos Doehlert para otimização de três variáveis gerados pela projeção do sólido geométrico cubooctaedro no plano.	40
Figura 7. Pontos experimentais mínimos para modelagem de misturas ternárias e quaternárias: (a e e) modelo linear, (b e f) modelo quadrático, (c e g) modelo cúbico especial, (d e h) modelo cúbico completo e (i) modelo cúbico especial com um termo de quarta ordem.	42
Figura 8. Cromatogramas obtidos após extração com DPX em condições otimizadas, com íons selecionados m/z : 74, 147, 148, 149, 189, 197, 198, 199, 211 212, 213, 234 e 235: (a) uma amostra de água da lagoa fortificada com mix de PASH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) e (b) uma amostra de lixiviado do resíduo sólido fortificado com mix de PASH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). Condições experimentais: Condicionamento com 700 μL de água ultrapura (3 ciclos - 30 s), 700 μL de amostra fortificada com mix de PASH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), 6 ciclos de extração (30 s), 20 mg de 8-HQ imobilizado com Pd^{II} como fase sorvente, dessorção com 200 mL de acetona (6 ciclos - 30 s).	48
Figura 9. Diagrama do procedimento empregado para a síntese da fase extratora 8-HQ-Pd...	50
Figura 10. Reação proposta para síntese da fase 8-HQ.	54
Figura 11. Curvas termogravimétricas da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ-Pd.	55
Figura 12. Micrografias SEM obtidas com a sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II} em ampliações de (A) 1000x, (B) 500x, (C) 250x e (D) 100x.	56
Figura 13. EDS da sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II}	57

Figura 14. Espectros de ^{29}Si e ^{13}C NMR. (a) Comparação dos espectros de NMR de ^{29}Si da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Pd^{II} . (b) Comparação dos espectros de ^{13}C NMR da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Pd^{II}	59
Figura 15. Gráfico de barras para otimização do solvente de dessorção. Condições experimentais: 700 μL de água ultrapura fortificada com 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de mistura de PASH, 5 ciclos de 30 s para a extração, 20 mg de 8-HQ imobilizado com Pd^{II} como fase sorvente, dessorção com 200 μL de metanol, 5 ciclos de dessorção de 30 s (cada experimento foi realizado em triplicata).....	61
Figura 16. Otimização das condições de extração e dessorção através de um planejamento composto central. A superfície de resposta mostrada em (a) representa a otimização da etapa de extração e a otimização da etapa de dessorção e as superfícies de resposta mostradas em (b) e (c) representam a otimização do efeito da adição de sal. Condições experimentais: 700 μL de água ultrapura enriquecida com 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 4-metildibenzotiofeno, ciclos de 30 s para a extração, 20 mg de 8-HQ imobilizado com Pd^{II} como fase sorvente, dessorção com 200 μL de metanol, ciclos de dessorção de 30 s.	63
Figura 17. Representação esquemática do processo completo de extração DPX.	64
Figura 18. Gráfico de barras para avaliar o desempenho da DPX comparando as fases extratoras: C_{18} , sílica gel e 8-HQ-Pd. Condições experimentais: 700 μL de água ultrapura fortificada com 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de mistura de PASH, 5 ciclos de 30 s para a extração, 20 mg de material sorvente, dessorção com 200 μL de metanol, 5 ciclos de dessorção de 30 s (cada experimento foi realizado em triplicata).....	68
Figura 19. Cromatogramas com a mistura de PASH e PAH na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ após extração com DPX em condições otimizadas, sem a presença dos PAH. (a) modo <i>fullscan</i> e (b) modo SIM com íons selecionados <i>m/z</i> : 74, 147, 148, 149, 189, 197, 198, 199, 211 212, 213, 234 e 235.	70
Figura 20. Amostras de resíduos sólidos petroquímicos (amostras 1, 2 e 3) e borra de petróleo (amostras 4, 5 e 6) fornecidos por uma unidade de hidroprocessamento de petróleo.	74
Figura 21. Cromatograma obtido após extração com DPX em condições otimizadas, com íons selecionados <i>m/z</i> : 89, 102, 128, 129, 151, 178, 179, 227, 228, 229, 279 e 280 no resíduo sólido petroquímico fortificado com a mistura de PANH na concentração de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$	75
Figura 22. Esquema demonstrativo do processo de fortificação do resíduo sólido.	78
Figura 23. Diagrama esquemático da extração assistida por ultrassom usado neste estudo. ...	79
Figura 24. Curvas termogravimétricas da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ-Cu.	85

Figura 25. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para (a) sílica gel pura, (b) material onde a 8-HQ está ligada a sílica gel (sílica gel 8-HQ) e (c) material onde a 8-HQ está ligada à sílica gel e ao Cu ^{II} (8-HQ-Cu). Ampliação da imagem de 2500 vezes.....	86
Figura 26. Espectros de EDS obtidos para área analisada dos materiais (a) sílica gel 8-HQ e (b) 8-HQ-Cu.	87
Figura 27. Espectros de ²⁹ Si e ¹³ C NMR. (a) Comparação dos espectros de NMR de ²⁹ Si da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Cu ^{II} . (b) Comparação dos espectros de ¹³ C NMR da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Cu ^{II}	88
Figura 28. Superfície ternária <i>Simplex-lattice</i> obtida para otimização do solvente de extração. Condições experimentais: fortificação da matriz 1µg g ⁻¹ ; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; 5 ciclos de 30 s para extração; 5 ciclos de 30 s para dessorção e acetonitrila usada na dessorção.	90
Figura 29. Superfície ternária <i>Simplex-lattice</i> obtida para otimização do solvente de dessorção. Condições experimentais: fortificação da matriz 1µg g ⁻¹ ; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; 5 ciclos de 30 s para extração com n-hexano; 5 ciclos de 30 s para dessorção.	91
Figura 30. Superfície de resposta obtida pelo planejamento <i>Doehlert</i> para otimização do número de ciclos e tempo de extração. Condições experimentais: fortificação da matriz 1µg g ⁻¹ ; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; solvente de extração n-hexano; 5 ciclos de 30 s para dessorção e solvente de dessorção acetato de etila:diclorometano (50:50; v v ⁻¹).	92
Figura 31. Superfície de resposta obtida pelo planejamento <i>Doehlert</i> para otimização do número de ciclos e tempo de dessorção. Condições experimentais: fortificação da matriz 1µg g ⁻¹ ; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; 5 ciclos de dessorção, com n-hexano, de 10 segundos cada ciclo; solvente de dessorção acetato de etila:diclorometano (50:50; v v ⁻¹).	93
Figura 32. Cromatograma de uma amostra de borra de petróleo (amostra 4) analisada com o método proposto para determinação de PANH utilizando DPX com 8-HQ-Cu aliada a GC-MS. (a) Cromatograma da amostra 4, no modo SIM monitorando as m/z: 279; 280 durante o tempo de 44-47 min. (b) Cromatograma da amostra 4, no modo SIM monitorando as m/z: 89; 139; 151; 166; 167; 178; 179; 180 durante o tempo de 26-30 min. (c) Cromatograma da amostra 4, no modo SIM monitorando as m/z: 102; 128; 129 durante o tempo de 15-20 min. (d) Cromatograma da amostra 4 no modo <i>fullscan</i> . (e), (f) e (g) Zoom dos cromatogramas (a), (b) e (c) respectivamente.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar do óleo cru típico.	25
Tabela 2. Dados de geração de resíduos sólidos perigosos de alguns segmentos.	26
Tabela 3. Matriz de experimentos para o planejamento composto central utilizando DPX. ...	52
Tabela 4. Análise por ICP-MS do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao paládio.	57
Tabela 5. Análise elementar do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao paládio.	58
Tabela 6. Parâmetros do método analítico obtidos para o método proposto para a determinação de PASH em amostras de água e resíduo sólido lixiviado por DPX associada ao GC-MS.	66
Tabela 7. Matriz de experimentos para o planejamento de misturas <i>Simplex-lattice</i> utilizado para otimização do solvente ou mistura de solventes na etapa de extração assistida por ultrassom.	80
Tabela 8. Matriz de experimentos para o planejamento de misturas <i>Simplex-lattice</i> utilizado para otimização do solvente ou mistura de solventes na etapa de dessorção líquida.	82
Tabela 9. Matriz de experimentos para o planejamento <i>Doehlert</i> utilizado para otimização dos ciclos e tempo de extração e dessorção.	83
Tabela 10. Análise elementar do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao Cu ^{II}	86
Tabela 11. Análise por ICP-MS do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao cobre.	87
Tabela 12. Parâmetros do método analítico obtidos para o método proposto para a determinação de PANH em amostras de resíduo sólido por DPX associada ao GC-MS.	95
Tabela 13. Concentrações de PANH encontradas em amostras de resíduo sólido e borra de petróleo.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- BT – Benzotiofeno
- CCD – Planejamento composto central (do inglês, Central Composite Design)
- CHN – Carbono, Hidrogênio e Carbono
- CHNS/O – Carbono, Hidrogênio e Carbono, Enxofre, Oxigênio
- DBT – Dibenzotiofeno
- DLLME – Microextração líquido-líquido dispersiva (do inglês, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction)
- DPX – Extração em ponteira descartável (do inglês, *Disposable Pipette Extraction*)
- EI – Ionização por elétrons (do inglês, Electron Ionization)
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, Energy Dispersive Spectroscopy)
- ESI-MS – Espectrometria de massa com ionização por electrospray (do inglês, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*)
- DOE – Design de experimento (do inglês, Design of experiments)
- GC-MS – Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (do inglês, *Gas Chromatography Mass Spectrometry*)
- HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*)
- ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
- LEC – Cromatografia de troca de ligante (do inglês, Ligand Exchange Chromatography)
- LOD – Limite de detecção (do inglês, *Limit Of Detection*)
- LOQ – Limite de quantificação (do inglês, *Limit Of Quantification*)
- MMA – Ministério do Meio Ambiente
- m/z – Razão massa/carga (do inglês, *Mass-to-charge ratio*)
- NMR – Espectrometria de ressonância magnética nuclear (do inglês *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*)
- NSO – Nitrogênio, Enxofre, Oxigênio
- PAH – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PANH – Heterocíclicos nitrogenados policíclicos aromáticos (do inglês *Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocycles*)

PASH – Heterocíclicos sulfurados policíclicos aromáticos (do inglês *Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles*)

PCB – Bifenilas policloradas (do inglês, *Polychlorinated Biphenyls*)

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

RSD - Desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)

RSM – Superfície de resposta (do inglês, *Response Surface Methodology*)

SDVB – Estireno divinilbenzeno

SEM – Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *Scanning Electron Microscopy*)

SIM – Monitoramento de íons selecionado (do inglês, *Selected Ion Monitoring*)

SPE – Extração em fase sólida (do inglês *Solid Phase Extraction*)

SPME – Microextração em fase sólida (do inglês, *Solid Phase Microextraction*)

TGA – Análise termogravimétrica (do inglês *Thermogravimetric Analysis*)

XRD – Difração de raios-X (do inglês *X-Ray Diffraction*)

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO.....	21
1.1	OBJETIVOS.....	24
1.1.1	Objetivos Gerais.....	24
1.1.2	Objetivos Específicos.....	24
2	CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1	PETRÓLEO.....	25
2.2	RESÍDUOS SÓLIDOS.....	26
2.3	LIXIVIAÇÃO.....	28
2.4	HETEROCÍCLICOS SULFURADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	29
2.5	HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	31
2.6	PREPARO DE AMOSTRA.....	32
2.7	OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA.....	36
2.7.1	Planejamento Composto Central.....	37
2.7.2	Planejamento Doehlert.....	39
2.7.3	Planejamento de misturas.....	40
2.8	PARÂMETROS DE MÉRITO.....	43
3	CAPÍTULO III. UM PROCEDIMENTO VERDE USANDO EXTRAÇÃO EM PONTEIRA DESCARTÁVEL PARA DETERMINAR HETEROCÍCLICOS SULFURADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA E RESÍDUOS SÓLIDOS PETROQUÍMICOS.....	46
3.1	INTRODUÇÃO.....	46
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.2.1	Reagentes e materiais.....	46
3.2.2	Instrumentação.....	47
3.2.3	Síntese do material sorvente.....	49
3.2.4	Caracterização da fase sorvente.....	50

3.2.5	Otimização do procedimento DPX.....	51
3.2.6	Otimizações do solvente de dessorção e número de ciclos de extração/dessorção 51	
3.2.7	Lixiviação do resíduo sólido.....	53
3.2.8	Garantia de qualidade/controle de qualidade do método e aplicação	53
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
3.3.1	Síntese e caracterização do sorvente.....	53
3.3.2	Otimização do solvente de dessorção	60
3.3.3	Otimização dos ciclos de extração e dessorção.....	61
3.3.4	Parâmetros analíticos e aplicação	65
3.4	CONCLUSÃO.....	71
4	CAPÍTULO IV. MÉTODO VERDE PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS POR EXTRAÇÃO EM PONTEIRA DESCARTÁVEL EM RESÍDUOS SÓLIDOS PETROQUÍMICOS	73
4.1	INTRODUÇÃO.....	73
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
4.2.1	Reagentes e materiais	73
4.2.2	Instrumentação	74
4.2.3	Síntese do material sorvente	76
4.2.4	Caracterização da fase sorvente	76
4.2.5	Preparo da matriz fortificada.....	77
4.2.6	Procedimento de extração.....	78
4.2.7	Otimização do solvente de extração	80
4.2.8	Otimizações da DPX.....	81
4.2.8.1	<i>Condições fixadas inicialmente</i>	<i>81</i>
4.2.8.2	<i>Otimização do solvente de dessorção.....</i>	<i>81</i>
4.2.8.3	<i>Otimização dos ciclos e tempo de extração/dessorção</i>	<i>82</i>

4.2.9	Avaliação da metodologia analítica e aplicação.....	83
4.2.9.1	<i>Parâmetros analíticos.....</i>	83
4.2.9.2	<i>Precisão e exatidão.....</i>	84
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
4.3.1	Avaliação e caracterização do sorvente	84
4.3.2	Otimização do solvente de extração	89
4.3.3	Otimização dos parâmetros da DPX.....	90
4.3.3.1	<i>Solvente de dessorção.....</i>	90
4.3.3.2	<i>Otimização do número de ciclos e tempo de extração</i>	<i>91</i>
4.3.3.3	<i>Otimização do número de ciclos e tempo de dessorção.....</i>	<i>93</i>
4.3.4	Parâmetros analíticos e aplicação	94
4.4	CONCLUSÃO.....	99
5	CAPÍTULO V. CONCLUSÃO FINAL E PERSPECTIVAS	101
6	CAPÍTULO VI. PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	102
	REFERÊNCIAS	103
	APÊNDICE A – Estrutura molecular, classe, peso molecular e logP dos analitos estudados nesse trabalho.	114
	APÊNDICE B – Mapa da área de estudo apresentando os pontos de amostragem (SL01, SL02, SL03 e SL04).	116
	APÊNDICE C – Fragmentos utilizados para a identificação dos PASH.	116
	APÊNDICE D – Parâmetros operacionais do ICP-MS para a determinação de Pd e Cu.....	117
	APÊNDICE E – Difractogramas de raios-X. (a) Sílica gel e (b) Sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II}.	118
	APÊNDICE F – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA.....	119
	APÊNDICE G – Fragmentos utilizados para a identificação dos PANH.....	119
	APÊNDICE H – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do solvente de extração.	120

APÊNDICE I – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do solvente de dessorção.	120
APÊNDICE J – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do número de ciclos e tempo de extração.	121
APÊNDICE K – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do número de ciclos e tempo de dessorção.	122

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma mistura extremamente complexa de compostos orgânicos com predominância de alcanos, naftenos, monoaromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH), esteranos, hopanos, e componentes contendo enxofre e nitrogênio (SPEIGHT, 2006; SPEIGHT, 2016). Além disso, a biodegradabilidade dos compostos heterocíclicos policíclicos aromáticos contendo nitrogênio e enxofre compreendem uma parte pouco explorada, mas não menos importante (MEYER; STEINHART, 2000), pois muitos heterocíclicos nitrogenados policíclicos aromáticos (PANH), e heterocíclicos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH), foram relatados por mostrar as atividades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas, mesmo quando presentes em baixas concentrações (BLEEKER *et al.*, 1999; MEYER; STEINHART, 2000; YANG *et al.*, 2013; LUNDSTEDT *et al.*, 2014; ANDERSSON; ACHTEN, 2015). Em especial, os PANH a partir da fração de base de alcatrão de carvão e de óleos de alcatrão contribuem consideravelmente para a mutagenicidade dos óleos de alcatrão (MEYER; STEINHART, 2000, apud POSTERIORMENTE *et al.*, 1983).

O enxofre é frequentemente o heteroelemento mais abundante no petróleo bruto, que pode apresentar teores de enxofre variando de 0,05-14% em massa (BEENS; TIJSEN, 1997; YANG *et al.*, 2013; DA SILVEIRA *et al.*, 2017). Para o nitrogênio, os níveis presentes em combustíveis fósseis e associados à parte orgânica dos materiais brutos encontram-se geralmente próximo de 0,5%, mas maior (1-2%) em óleos de xisto e carvão (BURCHILL; HEROD; PRITCHARD, 1983; DA LUZ; GONSALVES; AUCÉLIO, 2009; DA LUZ *et al.*, 2014; DA CUNHA *et al.*, 2016).

Os PASH são conhecidos por serem uma importante classe química dos compostos organossulfurados em petróleo. Portanto, na última década surgiu um crescente interesse em PASH por diversas razões como, por exemplo, por causarem corrosão em oleodutos e envenenamento catalítico (JAPES; PENASSA; ANDERSSON, 2009; YANG *et al.*, 2013). Durante a combustão de combustíveis que contêm enxofre, dióxido de enxofre é produzido, o que causa problemas ambientais globais, por exemplo, chuva ácida (YANG *et al.*, 2013). Além disso, o interesse em PASH é também devido às potenciais propriedades mutagênicas e/ou carcinogênicas que esses compostos apresentam (MEYER; STEINHART, 2000; YANG *et al.*, 2013; IARC, 2013; ANDERSSON; ACHTEN, 2015), as suas fotorreações na fase aquosa após derramamentos de óleo, metabolismo microbiano e seu potencial como possíveis indicadores

para a maturidade de óleos brutos e suas rochas geradoras (MEYER; STEINHART, 2000; YANG *et al.*, 2013).

Segundo Machado (2011), a concentração de PASH e seus alquil derivados permitem obter informações sobre parâmetros importantes, como por exemplo, a respeito da maturidade de um óleo bruto. Chakhmakhchev, Suzuki e Takayama (1997) avaliaram a maturidade de óleos através da razão entre metildibenzotiofenos (concentração do 1-metildibenzotiofeno em relação ao 2+3 e 4-metildibenzotiofeno), onde podemos observar que tal parâmetro foi introduzido devido a facilidade na medida e por demonstrar boa correlação com a maturidade de óleos brutos (CHAKHMAKHCHEV; SUZUKI; TAKAYAMA, 1997). O 1-metildibenzotiofeno (termodinamicamente mais estável) é enriquecido em relação ao 2+3 e 4-metildibenzotiofeno (menos estáveis) durante o processo de maturação de um óleo (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ 2006; YANG *et al.*, 2016). Andersson, Hegazi e Roberz (2006) utilizam esta informação como um indicador para a profundidade do petróleo onde a razão 1-metildibenzotiofeno/outras metildibenzotiofeno varia sistematicamente com a profundidade.

A fonte de um vazamento de óleo pode ser identificada através de uma correlação entre o perfil cromatográfico dos PASH de uma amostra oriunda do vazamento e aquele de uma amostra da fonte suspeita. Apesar de ser relatado que os dibenzotiofenos são degradados microbiana e fotoquimicamente no meio ambiente, sabemos que esses processos são bem mais lentos do que para os PAH correspondentes e, portanto, os PASH podem ser uma classe de compostos mais úteis para estes estudos (MACHADO, 2011). Os PASH também são utilizados nos casos em que padrões de biomarcadores de outras classes de compostos são muito semelhantes para diferenciar entre petróleos diferentes (ANDERSSON; HEGAZI; ROBERZ 2006; LI *et al.*, 2014; FANG *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016).

Os compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo bruto são difíceis de identificar e quantificar: a estrutura substituinte de PASH e o tamanho do anel molecular são semelhantes aos de PAH, normalmente presentes no óleo bruto em concentrações muito maiores e que, portanto, interferem na identificação e quantificação dos PASH (HEGAZI; ANDERSSON, 2007; YANG *et al.*, 2013). Assim como a co-eluição dos PANH podem ser um problema devido ao grande número de isômeros, tanto de carbazóis quanto de acridinas, uma separação entre as frações básica e neutra é necessária para amostras complexas onde essas duas famílias de substâncias ocorrem juntas (VON MÜHLEN *et al.*, 2007; DA LUZ; GONSALVES; AUCÉLIO, 2009; DA SILVA *et al.*, 2014; DA CUNHA *et al.*, 2016).

Vários métodos para a separação e caracterização dos PANH e PASH em petróleo bruto são relatados, porém não têm sido bem sucedido no isolamento de alguns compostos. Sendo assim, métodos cromatográficos convencionais requerem melhorias no processo tais como: redução no tempo de preparo da amostra e na quantidade de solvente tóxico utilizado. Como consequência, mais atenção está sendo dada para o desenvolvimento de procedimentos de limpeza simples. Nos últimos anos, como alternativa à extração em fase sólida (SPE), a extração em ponteira descartável, conhecida simplesmente por DPX, foi desenvolvida e tem sido comprovada como uma técnica de preparação de amostras rápida, simples, barata e ambientalmente amigável.

Na última década, uma série de investigações evidenciaram os méritos da DPX comparada aos procedimentos de SPE convencionais em diversas aplicações ambientais, incluindo a determinação de pesticidas em frutas e vegetais (GUAN *et al.*, 2010), paládio em resíduos líquidos (JAISON *et al.*, 2012), bifenilas policloradas (PCB) em amostras biológicas de pequeno tamanho (PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013), PASH em óleos brutos marinhos (YANG *et al.*, 2013), explosivos em água (GUAN; STEWART, 2014), desreguladores endócrinos fenólicos (CORAZZA *et al.*, 2017), pesticidas na urina humana (OENNING; MERIB; CARASEK, 2018), contaminantes emergentes em amostras de água de lagos (MORÉS *et al.*, 2019) e contaminantes fecais em amostras de sedimento (MORELLI *et al.*, 2020). Este estudo busca identificar e quantificar PANH e PASH em matrizes aquosas e de resíduos sólidos provenientes da indústria do petróleo, utilizando a técnica de DPX com sílica gel modificada como sorvente para isolar os PANH e PASH, para posterior análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos Gerais

Desenvolver dois métodos analíticos quantitativos simples, eficientes e com reduzido uso de solventes orgânicos capazes de extrair por DPX e determinarem via GC-MS os PASH presentes em amostras de água da lagoa e amostras lixiviadas de resíduos sólidos oriundas da indústria do petróleo e os PANH presentes em amostras de resíduos sólidos e borras de petróleo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar os materiais sorventes para a extração dos compostos PASH e PANH;
- Caracterizar os materiais sorventes por análise elementar CHN, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios-X (XRD), espectrometria de ressonância magnética nuclear (NMR) do carbono 13 (^{13}C) e silício 29 (^{29}Si) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)
- Desenvolver metodologia para extração de PASH e PANH utilizando técnica de DPX com sílica modificada;
- Aplicar técnicas estatísticas de planejamento de experimentos;
- Avaliar a significativa influência e otimizar os parâmetros envolvidos na metodologia proposta, dos quais: solvente de extração, solvente de dessorção, efeito *salting out*, tempo de extração e tempo de dessorção;
- Otimizar o método de quantificação de PASH e PANH por GC-MS, obtendo os parâmetros analíticos de mérito para validar as metodologias propostas como a faixa linear de trabalho, limites de detecção, limites de quantificação, precisão e exatidão;
- Aplicar a metodologia desenvolvida em amostras de água da Lagoa dos Patos, São Lourenço do Sul, RS e em amostras de resíduos de catalisadores provenientes de processos de refino de petróleo.

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo talvez seja a matéria prima mais importante consumida na sociedade moderna, pois ele é responsável por fornecer matérias primas para plásticos e outros produtos, bem como combustível para energia, indústria, aquecimento e transporte. A palavra petróleo, derivada do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) significa literalmente "óleo de rocha" (SPEIGHT, 2002).

O petróleo (também chamado de petróleo bruto) é uma mistura natural de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, que também pode incluir compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos (SPEIGHT, 2002 apud ASTM D-4175). Essa mistura complexa de hidrocarbonetos apresenta uma quantidade bastante significativa de isômeros, com coloração que varia de castanho escuro até o negro (THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2002; FARAH, 2012).

A análise elementar do petróleo é apresentada na Tabela 1 e mostra seus principais constituintes (TISSOT; WELTE, 1984; THOMAS, 2001; SPEIGHT, 2002). O enxofre é o elemento mais abundante depois do carbono e hidrogênio e, muitas vezes, considerado o mais importante pelas refinarias. Todavia, o nitrogênio e os metais traços também têm efeitos prejudiciais nos catalisadores das refinarias e não devem ser desconsiderados por causa da abundância relativa (SPEIGHT, 2002).

Tabela 1. Composição elementar do óleo cru típico.

Elemento	Percentual em Peso (%)
Carbono	83,0 – 87,0
Hidrogênio	11,0 – 14,0
Enxofre	0,06 – 8,0
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 0,2
Metais (Fe, Ni, V, etc.)	até 0,3

Fonte: THOMAS (2001).

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

A indústria do petróleo é classificada como altamente poluente e uma das razões para essa categorização é a geração dos seus resíduos sólidos (MACHADO; TEIXEIRA; VILANI, 2015). Machado, Teixeira e Vilani (2015) também afirmam que a geração de resíduos sólidos é um dos principais componentes dos impactos ambientais produzidos pelas atividades industriais. Sendo assim, ao longo de sua produção devem ser monitorados e controlados.

Segundo a Norma Brasileira ABNT NBR 10004 os resíduos sólidos são classificados quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Para os efeitos desta Norma (ABNT NBR 10004), aplicam-se as seguintes definições:

Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. (ABNT, 10004:2004, p.1)

A lei 12.305/2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), prevê a prevenção e a redução na geração de resíduos (BRASIL, 2010). E o Ministério do Meio Ambiente (MMA) reporta que a quantificação da massa de rejeitos e resíduos sólidos gerados pelas atividades do setor de petróleo e gás natural é bastante difícil devido aos vários processos envolvidos, sua complexidade e diversidade de operações para produção (MMA, 2012). Dados de geração de resíduos sólidos perigosos de alguns segmentos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Dados de geração de resíduos sólidos perigosos de alguns segmentos.

Ano	Exploração e Produção de Petróleo e Gás (toneladas)	Refino (toneladas)	Geração de Energia a partir de Combustíveis Fósseis (toneladas)
2008	34.000	68.000	2.000
2009	39.000	92.000	200
2010	51.000	64.000	600

Fonte: MMA, 2012.

No Brasil, a norma ABNT NBR 10005:2004 regula os procedimentos para obter extrato de lixiviação de resíduos. Portanto, para avaliar o impacto ambiental de resíduos sólidos depositados em aterros, ensaios de lixiviação são realizados a fim de definir a mobilidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes nas suas matrizes (BERNARDO *et al.*, 2009). Os lixiviados são classificados como mistura complexa que podem conter compostos orgânicos voláteis e/ou compostos solúveis em água, das quais a toxicidade e mobilidade podem ser ambientalmente relevantes (BERNARDO *et al.*, 2009; FRENA, 2014). Compostos presentes em resíduos sólidos solúveis e extraíveis em água são considerados biodisponíveis e provavelmente transportados para a água, conseqüentemente, podem ser absorvidos pelas plantas e/ou eventualmente incorporado na cadeia alimentar (MARANHÃO *et al.*, 2013).

A disposição final dos resíduos sólidos necessita de uma tomada de decisão que depende da avaliação prévia inerente a sua composição. Portanto, no Brasil, a classificação de resíduos sólidos é realizada de acordo com a Norma ABNT NBR 10004, que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que possam ser gerenciados adequadamente. Para efeitos da referida norma, os resíduos são classificados em:

Resíduos classe I: resíduos perigosos;

Resíduos classe II: resíduos não perigosos;

Resíduos classe II A: não inertes;

Resíduos classe II B: inertes.

Segundo a Norma ABNT NBR 10004, os resíduos classe I (perigosos) são aqueles que em função a sua periculosidade apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente ou apresentem características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade. Resíduos classe II A (resíduo não perigosos e não inertes) são resíduos que não apresentam propriedades que se enquadrem como resíduos perigosos e resíduos classe II B podendo apresentar propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Já os resíduos classe II B (não perigosos, inertes) são aqueles que submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 10004:2004).

No setor petróleo e gás, os resíduos sólidos perigosos típicos são as borras oleosas, os catalisadores exaustos e os sólidos originados nos sistemas de controle da poluição atmosférica. As borras oleosas apresentam em sua composição uma série de compostos químicos, tais como os asfaltenos, resinas e os PAH. Os catalisadores de exaustão apresentam em sua composição química uma matriz de sílica ou alumina, impregnada com alguns metais tóxicos. Enquanto que os sólidos gerados nos sistemas de controle da poluição apresentam material orgânico retido, como hidrocarbonetos, cinzas e outros materiais particulados (MMA, 2012).

Nos resíduos sólidos provenientes da indústria petrolífera é possível encontrar os compostos PAHN e os PASH, onde o enxofre presente no petróleo bruto (BEENS; TIJSEN, 1997; YANG *et al.*, 2013; DA SILVEIRA *et al.*, 2017) é encontrado na forma de sulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos (SPEIGHT, 2002; SPEIGHT, 2016). O nitrogênio presente em combustíveis fósseis está associado à parte orgânica dos materiais brutos, assim como o petróleo bruto, em óleos de xisto e carvão (BURCHILL; HEROD; PRITCHARD, 1983; DA LUZ; GONSALVES; AUCÉLIO, 2009; DA LUZ *et al.*, 2014; DA CUNHA *et al.*, 2016). Grande parte do nitrogênio, oxigênio e enxofre está associada às resinas e asfaltenos e, portanto, muitas vezes são coletivamente denominados compostos NSO polares (KILLOPS; KILLOPS, 2005).

Assim, todo material proveniente da indústria petrolífera que não se tem soluções viáveis para seu tratamento ou utilização é definido como um resíduo sólido. Estes resíduos necessitam ser classificados por serem tóxicos e para determinação de certos contaminantes precisam passar por um processo de lixiviação. Desse modo, é possível verificar qual o tratamento e destino final poderá ser dado ao resíduo.

2.3 LIXIVIAÇÃO

O procedimento de lixiviação de resíduos sólidos é descrito na Norma ABNT NBR 10005, na qual a lixiviação é definida como sendo o processo para a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. Sendo assim, para que se determine a quantidade de compostos tóxicos em resíduos sólidos, a norma determina que sejam feitas as análises em ensaios de lixiviação.

Os compostos de PASH são moléculas de natureza hidrofóbica com tendência a acumular em sedimentos e tecidos animais. Entretanto, devido aos efeitos tóxicos ao meio

ambiente e à saúde humana, a aplicação da norma brasileira (ABNT, 10004:2004) para avaliar a presença de PASH em resíduos petroquímicos é de grande importância. Para resíduos sólidos, a normativa brasileira estabelece um limite máximo de compostos orgânicos nos extratos obtidos em ensaios de lixiviação. Apesar de não fazer parte da lista da ABNT NBR 10004 de contaminantes orgânicos tóxicos, é importante avaliar possíveis fontes de contaminação por PASH.

2.4 HETEROCÍCLICOS SULFURADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

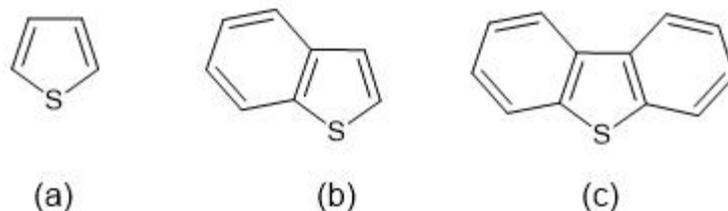
A contaminação do sedimento marinho por resíduo de petróleo representa um problema ambiental e, portanto, é de extrema importância dar atenção aos contaminantes provenientes do petróleo, tais como os compostos heterocíclicos policíclicos aromáticos, presentes no ambiente marinho. A biodegradabilidade dos PASH ainda é pouco explorada, mas não menos importante (MEYER; STEINHART, 2000), pois muitos PASH já foram estudados para mostrar as atividades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas, mesmo quando presentes em baixas concentrações (MEYER; STEINHART, 2000; LIANG *et al.*, 2006; HEGAZI; ANDERSSON, 2007; YANG *et al.*, 2013; IARC, 2013; ANDERSSON; ACHTEN, 2015).

Os compostos orgânicos de enxofre são os constituintes não-hidrocarbônicos mais abundantes no petróleo e o teor de enxofre dos combustíveis de petróleo contribui para a formação de dióxido de enxofre (SO₂) (HEGAZI; ANDERSSON; EL-GAYAR, 2003; LIANG *et al.*, 2006). Uma grande fração do enxofre orgânico em combustíveis como o diesel ocorre como estruturas aromáticas, especialmente como homólogos alquilados de PASH, sendo os benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus homólogos alquilados os compostos orgânicos mais abundantes no combustível para motores a diesel (LIANG *et al.*, 2006). Recentemente, um interesse crescente tem sido focado em PASH podendo alguns desses compostos apresentarem potenciais indicadores da origem e maturidade dos óleos brutos (HEGAZI, ANDERSSON; EL-GAYAR, 2003; YANG *et al.*, 2013).

Segundo Al-Zahrani, Basheer e Htun (2014), tiofenos e benzotiofenos (Figura 1), são compostos PASH (Apêndice A), constituídos de um único heteroátomo de enxofre endocíclico, encontrados entre os mais de duzentos compostos constituintes do petróleo bruto, composto por cerca de 0,01–3% de enxofre no óleo bruto. Tais compostos de enxofre são responsáveis por causarem problemas drásticos ao meio ambiente, como a chuva ácida, e também podem

acarretar efeitos adversos no processo de refino de petróleo, como oxidação das tubulações e envenenamento catalítico (YANG *et al.*, 2013).

Figura 1. Exemplos de compostos heterocíclicos sulfurados policíclicos aromáticos (a) tiofeno, (b) benzotiofeno e (c) dibenzotiofeno.



Fonte: Autoria própria (2020).

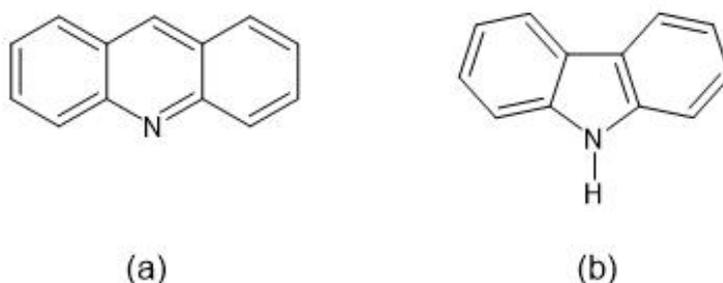
Diversas técnicas analíticas para determinação e caracterização dos PASH em petróleo bruto são reportadas, dentre elas a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) (HEGAZI; ANDERSSON; EL-GAYAR, 2003; ZENG *et al.*, 2006; HEGAZI; ANDERSSON, 2007; MACHADO; CARAMÃO; ZINI, 2011; MOUSTAFA; ANDERSSON, 2011; YANG *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2013a; MACHADO *et al.*, 2013b; AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014; DA SILVEIRA *et al.*, 2017). Hegazi e Andersson (2007) relatam que por se tratar de uma matriz complexa, GC-MS apresenta algumas limitações para a determinação de PASH em investigações ambientais geoquímicas e petroquímicas se as amostras não forem pré-tratadas. Portanto, para a determinação e quantificação dos PASH são realizadas etapas de tratamento prévio mais complexo.

Para a remoção de compostos de enxofre em combustíveis (não diretamente em óleos brutos) é realizada a técnica de extração líquido-líquido com acetona, etanol e ácido fórmico, porém a eficiência da extração destes solventes é baixa devido à remoção simultânea de hidrocarbonetos (AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014). Atualmente há relatos, na literatura, de técnicas mais amigáveis ao meio ambiente, incluindo microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), extração em fase sólida (SPE) e extração em ponteiros descartáveis (DPX), sendo técnicas utilizadas de acordo com a literatura para a determinação de compostos de enxofre em petróleo bruto (SAMANIDOU *et al.*, 2011; YANG *et al.*, 2013; AL-ZAHRANI; BASHEER; HTUN, 2014; BORDIN *et al.*, 2016).

2.5 HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os PANH (Apêndice A) que apresentam um único heteroátomo de nitrogênio endocíclico podem ser divididos em duas classes: as acridinas, contendo um anel de piridina e os carbazóis, contendo um anel pirrol (Figura 2) (CARLSSON; ÖSTMAN, 1997).

Figura 2. Exemplos de compostos heterocíclicos nitrogenados policíclicos aromáticos (a) acridina (b) dibenzopirrolidina.



Fonte: Autoria própria (2020).

Uma fonte de PANH é a pirossíntese durante a combustão incompleta de matéria orgânica contendo nitrogênio, sendo assim, detectados em partículas do ar urbano, na fumaça do tabaco e exaustão de automóveis. Outras fontes de PANH são produtos petrolíferos, como o petróleo bruto e destilado de petróleo de alta ebulição, bem como alcatrão de hulha e óleo de xisto (CARLSSON; ÖSTMAN, 1997; BLEEKER *et al.*, 2002; DA SILVA *et al.*, 2014; DA CUNHA *et al.*, 2016; ALVES *et al.*, 2017).

De acordo com Siemers e seus colaboradores foi relatado que o átomo de nitrogênio dentro da estrutura do anel de carbono leva ao aumento da solubilidade em água em comparação com seus hidrocarbonetos homocíclicos homólogos amplamente estudados (SIEMERS *et al.*, 2017). Por exemplo, o antraceno possui uma solubilidade em água de aproximadamente $0,23 \mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto que a solubilidade do PANH correspondente, a acridina, é de $200\text{-}300 \mu\text{mol L}^{-1}$ a 25°C , indicando que é possível encontrar PANH em água de rio apesar de existirem poucas informações sobre a ocorrência e fontes de PANH nas águas superficiais (SIEMERS *et al.*, 2017).

O grande interesse em estudar os PANH é devido apresentarem efeitos mutagênicos e/ou carcinogênicos (CARLSSON; ÖSTMAN, 1997; BLEEKER *et al.*, 1999; MEYER; STEINHART, 2000; BLEEKER *et al.*, 2002; IARC, 2013; ANDERSSON; ACHTEN, 2015). Segundo Carlsson e Östman (1997) e Bleeker *et al.* (2002), os PANH com dois e três anéis são

na sua maioria classificados como mutagênicos enquanto que os compostos com quatro ou mais anéis aromáticos são provavelmente cancerígenos. Estes efeitos biológicos mostram-se interessantes, tanto do ponto de vista laboral e ambiental. Em geral, acridinas têm uma maior atividade mutagênica que carbazóis, sendo a sua atividade mutagênica comparável aos PAH (CARLSSON; ÖSTMAN, 1997). Devido à sua atividade biológica, é de interesse o desenvolvimento de métodos de análise, a fim de identificar e quantificar PANH no ambiente.

Amostras ambientais, contendo PANH, são consideradas misturas complexas, devido à grande quantidade de isômeros, causando problemas de co-eluição quando utilizadas as técnicas de separação cromatográfica. Assim, a análise química de PANH exige uma separação do grupo acridina e de carbazóis, a fim de facilitar a identificação bem como a quantificação. PANH do tipo acridinas são ligeiramente básicas devido ao par de elétrons não compartilhado do nitrogênio que não participam na deslocalização aromática. Em PANH do tipo carbazóis, o par de elétrons não compartilhado é incorporado no orbital molecular aromático π dando a estes PANH propriedades ácidas fracas. Portanto, técnicas de separação cromatográfica que tenham vantagens da diferença nas propriedades de ácido-base, capacidade para formar ligações de hidrogênio e polaridade podem ser usados para a separação entre os dois grupos (CARLSSON; ÖSTMAN, 1997).

2.6 PREPARO DE AMOSTRA

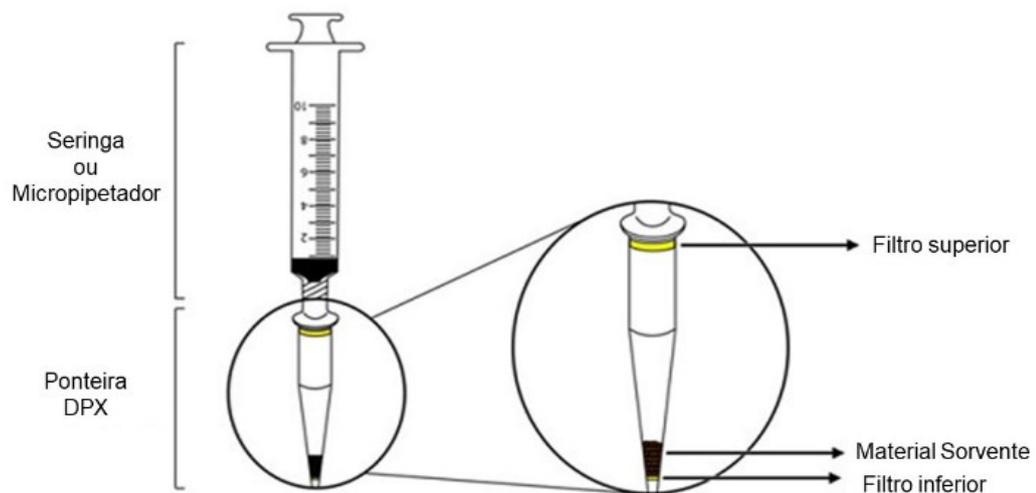
Nos últimos anos, notáveis avanços nas técnicas de preparo de amostras e na instrumentação analítica vêm sendo observados. Além de favorecer a seletividade e detectabilidade, a instrumentação analítica moderna tem proporcionado o desenvolvimento de rápidos métodos analíticos, permitindo alta frequência analítica (PINTO; QUEIROZ, 2015; YANG *et al.*, 2013; CORAZZA *et al.*, 2017; OENNING; MERIB; CARASEK, 2018; MORÉS *et al.*, 2019; MORELLI *et al.*, 2020).

O preparo da amostra é a primeira e mais laboriosa etapa na análise cromatográfica. Geralmente, a etapa do preparo da amostra requer 80% do tempo total da análise e, de forma simples, visa o isolamento seletivo dos analitos, a eliminação de grande parte dos componentes endógenos (interferentes) da matriz da amostra, além de concentrar os analitos, quase sempre presente em níveis de traços (SAUNDERS *et al.*, 2009).

A técnica DPX surgiu como uma técnica de extração mais limpa em relação às clássicas de análise, como por exemplo a extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) (PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013; PINTO; QUEIROZ, 2015). Portanto, podemos destacar a DPX como sendo uma nova estratégia de preparo de amostra, visando à simplificação, a miniaturização e minimização do uso de solventes orgânicos (PINTO; QUEIROZ, 2015).

DPX é uma técnica de extração em fase sólida, desenvolvida pelo pesquisador William Brewer (Universidade da Carolina do Sul, EUA), e consiste de uma ponteira padrão de pipeta (1 mL ou 5 mL) modificada, na qual é colocada uma fase sorvente, a fim de desenvolver novos métodos, onde uma pequena quantidade de sorvente está contida livremente em seu interior entre dois filtros (LAMBERT, 2009; BREWER, 2014; PINTO; QUEIROZ, 2015; BORDIN *et al.*, 2015; BORDIN *et al.*, 2016). Um dos filtros é colocado na extremidade inferior e outro na extremidade superior da ponteira. O primeiro tem como finalidade proporcionar uma barreira permeável que permita a passagem livre dos fluídos em qualquer direção (aspiração/dispensação), ao mesmo tempo em que retém a fase extratora. O segundo, colocado na extremidade superior, impede a passagem de qualquer material sólido ou fluído para o interior da pipeta, assegurando a não contaminação da mesma e a retenção do sorvente (Figura 3) (LAMBERT, 2009; PINTO; QUEIROZ, 2015).

Figura 3. Extração em ponteira descartável (DPX).



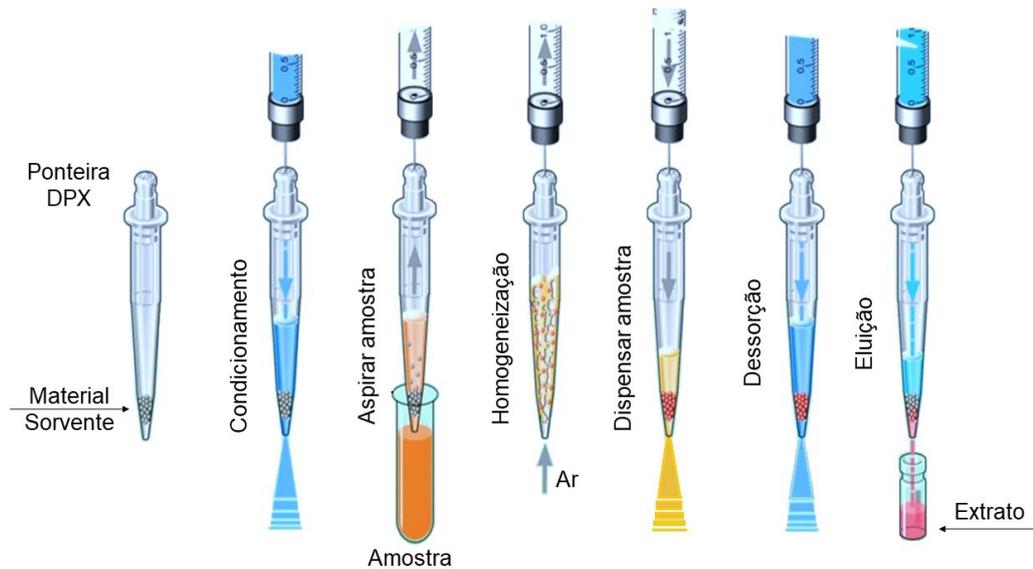
Fonte: Adaptado de (BORDIN *et al.*, 2016).

O fato do sorvente estar contido livremente na ponteira, permite o fluxo bidirecional (aspirar ou dispensar) dos fluidos, acelerando o processo de extração. As ponteiras DPX podem ser facilmente acopladas a uma seringa de polipropileno ou micropipeta, podendo a extração ser realizada manualmente para pequenos lotes de amostras ou em casos de laboratórios com grande volume de amostras, sistemas automatizados já encontram-se disponíveis no mercado (LAMBERT, 2009; PINTO; QUEIROZ, 2015).

Embora a DPX seja uma técnica derivada da SPE, a eficiência de extração baseia-se no tempo de equilíbrio de sorção entre as soluções de amostra e o sorvente dispersivo. Consequentemente, esse processo não depende da taxa de fluxo de amostra. Além disso, o formato miniaturizado para DPX resulta em menores volumes de solvente de eluição do que a técnica SPE convencional (PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013).

A Figura 4 ilustra um experimento de extração por DPX. Inicialmente a fase extratora é condicionada com um solvente apropriado para ativação dos sítios de ligações. Esta etapa, em alguns casos, não se faz necessária. Após o condicionamento, a amostra líquida (ou extrato) é aspirada para o interior da ponteira e misturada à fase extratora por meio da entrada de ar através da ponta da ponteira. A subsequente aspiração de ar resulta em uma completa mistura da amostra com a fase extratora formando uma suspensão, e permitindo assim uma rápida e eficiente extração. Essa etapa requer otimização, visto que a eficiência da extração está baseada no equilíbrio de sorção, ou seja, no tempo de contato do analito com a fase extratora. Normalmente, após 30 s, a amostra já pode ser dispensada. Após esta etapa, finalmente um solvente de eluição adequado é aspirado para o interior da ponteira, seguido da aspiração de ar, várias vezes, de forma a assegurar a completa dessorção dos analitos adsorvidos. O extrato obtido contendo o solvente e os analitos são dispensados em um frasco, pronto para análise (LAMBERT, 2009; PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013; PINTO; QUEIROZ, 2015).

Figura 4. Representação esquemática da extração em ponteira descartável (DPX).



Fonte: Adaptado de (GERSTEL, 2017).

A extração DPX é usada na análise ambiental, forense e resíduos em alimento (GUAN *et al.*, 2010; JAISON *et al.*, 2012; PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013; YANG *et al.*, 2013; GUAN; STEWART, 2014; CORAZZA *et al.*, 2017; OENNING; MERIB; CARASEK, 2018; MORÉS *et al.*, 2019). No entanto, há poucos relatos na literatura sobre o uso de extração de DPX como um método de preparação de amostra contendo resíduo de petróleo.

A DPX tem sido utilizada em amostras ambientais para a análise de diferentes compostos de interesse, com bons resultados. Segundo Guan e Stewart (2014) foi realizada a determinação de explosivos ligeiramente polares e não polares na água usando DPX e HPLC. Acetonitrila foi utilizada para o condicionamento e para a eluição dos analitos com ponteiras de DPX contendo estireno divinilbenzeno (SDVB). As recuperações variaram 69,76-98,99% (GUAN; STEWART, 2014).

Jaison e colaboradores (2012) usaram ponteiras descartáveis DPX com sorvente C-18 para a determinação de Pd em resíduos líquidos. A determinação Pd foi realizada através de análise por espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) com um analisador de tempo de voo e quadrupolo. Nenhuma etapa de condicionamento foi utilizada para a fase estacionária e o complexo de Pd foi eluído da fase estacionária utilizando metanol. O método de extração proporcionou bons e precisos resultados (JAISON *et al.*, 2012).

Na determinação de PCB em amostras de tecidos biológicos, Pena-Abaurrea, De La Torre e Ramos (2013) usaram extração assistida por ultrassom seguido de purificação com ponteiros de DPX. O método mostrou recuperações variando entre 85 e 123%, com desvio padrão relativo (RSD) em geral inferior a 14% (PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013).

Yang e colaboradores (2013) isolaram PASH a partir de petróleo bruto coletado no mar utilizando a técnica de μ -SPE, onde sílica gel 8-hidroxiquinolina impregnada com cloreto de paládio foi utilizada como material sorvente, em seguida foram identificados e quantificados por GC-MS. As recuperações para os PASH variaram de 81,5–92,1%. Os resultados comprovaram que a μ -SPE acoplado com CG-MS é uma ferramenta promissora para a determinação quantitativa de PASH em óleos brutos, especialmente para as amostras que apresentam baixas concentrações de PASH (YANG *et al.*, 2013).

2.7 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Atualmente, a pesquisa científica tem promovido grandes avanços em todos os campos da ciência, gerando uma gama crescente de dados e informações, sendo que para a devida exploração e o correto entendimento, a aplicação de ferramentas estatísticas torna-se indispensável (PEREIRA-FILHO; POPPI; ARRUDA, 2002). Assim, de acordo com alguns autores, é possível conciliar a aplicação destas ferramentas estatísticas a métodos analíticos, onde o termo otimização tem sido comumente usado e refere-se a melhorar o desempenho de um sistema, um processo ou um produto, a fim de obter a melhor resposta possível (BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017).

Na maioria dos casos, os processos de otimização de variáveis experimentais são realizados através de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez (univariada), o que, de maneira geral, não necessariamente corresponde às condições que levam ao ótimo verdadeiro, em razão da frequência com que as variáveis se apresentam altamente correlacionadas (PERALTA-ZAMORA; DE MORAIS; NAGATA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007). Embora a otimização univariada ainda seja empregada trivialmente, segundo Bezerra *et al.* (2008) o design de experimento (DOE) tem sido crescentemente aplicado na otimização de métodos analíticos a fim de melhorar suas características analíticas, tornando-o mais sensível, eficiente, preciso e exato.

Nos últimos anos, as otimizações de procedimentos analíticos por técnicas multivariadas têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento, entre eles a área da química (PERALTA-ZAMORA; DE MORAIS; NAGATA, 2005; TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Desta forma, a otimização multivariada é mais rápida, econômica e eficaz que a tradicional otimização univariada, além de permitir que as variáveis estudadas sejam otimizadas simultaneamente (FRENA, 2014; NOVAES *et al.*, 2017). Além disso, destaca-se a redução no número de experimentos, resultando em um menor consumo de reagentes e menor tempo de trabalho em laboratório (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; PERALTA-ZAMORA; DE MORAIS; NAGATA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007; FRENA, 2014).

Dentre as técnicas multivariadas usadas em otimização analítica, destaca-se a metodologia de superfície de resposta (RSM) por causa de sua alta eficiência, poder de modelagem e capacidade de exploração dos sistemas estudados (BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017). A RSM é uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas baseadas na configuração de uma equação polinomial aos dados experimentais, que deve descrever o comportamento de um conjunto de dados com o objetivo de fazer previsões estatísticas. Isto pode ser bem aplicado quando uma resposta ou um conjunto de respostas de interesse são influenciados por várias variáveis. O objetivo é otimizar simultaneamente os níveis dessas variáveis para atingir o melhor desempenho do sistema (BEZERRA *et al.*, 2008; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

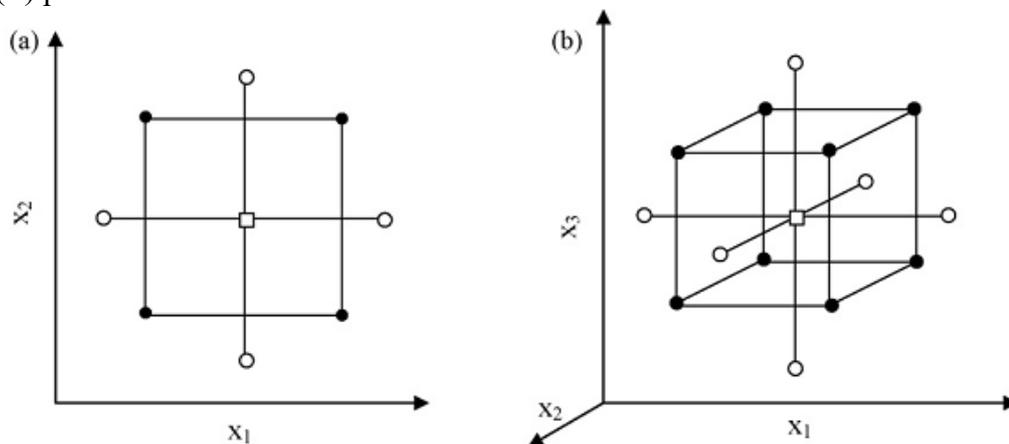
Para a construção de superfícies de respostas de forma a identificar a região de melhor desempenho do sistema, destacam-se o planejamento composto central (CCD), o Doehlert e o Box-Benken, sendo algumas das classes de planejamentos mais utilizadas para ajustar modelos quadráticos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017). Além disso, são empregados os experimentos de mistura, onde os fatores são os componentes ou ingredientes de uma mistura e, conseqüentemente, seus níveis não são independentes (MONTGMERY, 2012).

2.7.1 Planejamento Composto Central

Os planejamentos compostos centrais (CCD) foram apresentados por Box e Wilson em 1951 como uma evolução dos planejamentos 3^3 , que necessitavam de muitos experimentos para um pequeno número de fatores, mesmo para planejamentos fracionários (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017). Este planejamento é

formado pela combinação de três partes: (1) um planejamento fatorial de dois níveis fracionário ou completo, (2) pontos axiais, de um planejamento em estrela, no qual os pontos estão a uma distância α do centro e (3) um ponto central (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; TEÓFILO; FERREIRA, 2006; BEZERRA *et al.*, 2008; FRENA, 2014; NOVAES *et al.*, 2017). A Figura 5 ilustra a representação gráfica do planejamento composto central para a otimização de duas e três variáveis.

Figura 5. Representação gráfica do planejamento composto central para a otimização de: (a) duas variáveis ($\alpha=1,41$) e (b) três variáveis ($\alpha=1,68$). (●) pontos do design fatorial, (○) pontos axiais e (□) ponto central.



Fonte: (BEZERRA *et al.*, 2008).

De acordo com Bezerra *et al.* (2008), o planejamento composto central apresenta as seguintes características:

- Requer número de experimentos de acordo com a Equação 3:

$$N = k^2 + 2k + C_p \quad (3)$$

Onde:

k : corresponde ao número de variáveis ou fatores e

C_p : representa o número de replicatas do ponto central;

- Os valores de α dependem do número de variáveis e podem ser calculados pela Equação 4:

$$\alpha = 2^{(k-p)/4} \quad (4)$$

Onde:

Para duas, três e quatro variáveis, os valores são, respectivamente: 1,41; 1,68 e 2,00;

- Todos os fatores são estudados em cinco níveis ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$).

Na área de química analítica, o planejamento composto central tem sido amplamente utilizado em técnicas analíticas, incluindo as técnicas cromatográficas (FRENA *et al.*, 2014; PUSCH, 2016; PINTO; FRENA; MADUREIRA, 2017). A utilização de planejamentos multivariados é considerada uma ferramenta estatística bastante importante para avaliação e investigação de metodologias e processamento de dados.

2.7.2 Planejamento Doehlert

Proposto por David H. Doehlert em 1970, o planejamento Doehlert consiste em uma alternativa prática e econômica em relação aos outros planejamentos de segunda ordem (BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017). Este planejamento descreve para duas variáveis um domínio circular, esférico para três variáveis e hiperesférico para mais de três variáveis, acentuando a uniformidade das variáveis estudadas no domínio experimental (BEZERRA *et al.*, 2008; NOVAES *et al.*, 2017). Apesar de suas matrizes não serem roteáveis como os planejamentos CCD e o BoxBenken, por exemplo, algumas vantagens como a alta eficiência e a necessidade de um menor número de experimentos são apresentadas pelo planejamento Doehlert (BEZERRA *et al.*, 2008; FRENA *et al.*, 2014; NOVAES *et al.*, 2017).

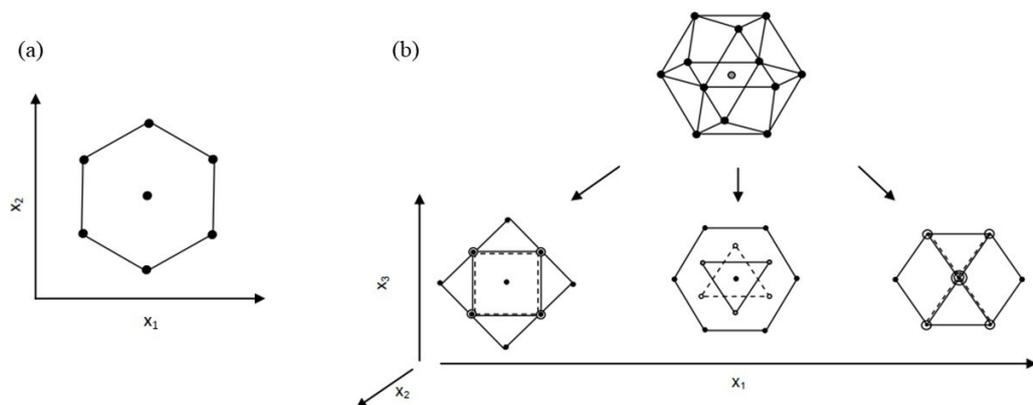
Segundo Bezerra *et al.* (2008), Frena *et al.* (2014) e Novaes *et al.* (2017) outras principais características do planejamento Doehlert são:

- (1) O número de experimentos necessários para aplicação do planejamento é calculado de acordo com a Equação 3;
- (2) Cada variável é estudada em um número diferente de níveis, característica importante quando se tem interesse em estudar uma variável em um maior ou menor número de níveis, como por exemplo quando algumas variáveis apresentam restrições, tais como custo e/ou restrições experimentais;
- (3) Apresentam uma distribuição uniforme entre os intervalos dos níveis;
- (4) O deslocamento da matriz experimental para outra região experimental pode ser alcançado utilizando pontos adjacentes anteriores.

Para duas variáveis, o planejamento Doehlert consiste em um hexágono regular, formado a partir de seus vértices mais o ponto central (BEZERRA *et al.*, 2008; FRENA *et al.*, 2014; NOVAES *et al.*, 2017). A Figura 6a mostra algumas possibilidades de deslocamento das condições experimentais originais.

Para três variáveis, este planejamento é representado por um sólido geométrico chamado cubooctaedro, que pode gerar diferentes matrizes experimentais, dependendo do formato do plano projetado (BEZERRA *et al.*, 2008; FRENA *et al.*, 2014; NOVAES *et al.*, 2017). A Figura 6b apresenta três projeções planas que geram diferentes matrizes experimentais na otimização de três variáveis.

Figura 6. Pontos experimentais para geração de planejamentos para ajuste de modelos quadráticos: (a) planejamento Doehlert para duas variáveis e (b) três planejamentos Doehlert para otimização de três variáveis gerados pela projeção do sólido geométrico cubooctaedro no plano.



Fonte: Adaptado de (Novaes *et al.*, 2017)

O uso do planejamento Doehlert vem sendo difundido na área da química analítica de forma crescente e positiva, sendo aplicado em alguns trabalhos recentes como determinação de compostos desreguladores endócrinos fenólicos (CORAZZA *et al.*, 2017), pesticidas na urina humana (OENNING; MERIB; CARASEK, 2018) associados a DPX e GC-MS e contaminantes emergentes em amostras de água de lagos (MORÉS *et al.*, 2019) utilizando DPX e cromatografia líquida (LC).

2.7.3 Planejamento de misturas

Segundo Novaes *et al.* (2018) o desempenho de um experimento é influenciado por suas variáveis sendo essas classificadas em variáveis de processo ou variáveis de mistura. As variáveis de processo requerem a combinação independente de seus níveis livre de restrições relativas à proporção (MONTGOMERY, 2012; NOVAES *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2020).

No entanto, as variáveis de misturas, ao contrário, dependem das proporções dos seus componentes (MONTGOMERY, 2012; NOVAES *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2020).

De acordo com Montgomery (2012) e Bezerra *et al.* (2020) a soma das proporções de todos os componentes de uma mistura deve sempre ser igual a 100%. Assim, para qualquer mistura do componente q , pode ser representada pela Equação 5:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad (5)$$

Onde:

x_i : representa a proporção do *iésimo* componente.

A Equação 5 mostra que os níveis das variáveis que compõem esse tipo de projeto são dependentes e que, para especificar a composição das misturas dos componentes q , é necessário apenas fixar as proporções de $k - 1$ componentes. Por exemplo, para três componentes, se a proporção de x_1 e x_2 é estabelecida, então a proporção de x_3 deve ser $100 - (x_1 + x_2)$.

Além do mais, para a seleção do experimento de mistura apropriado é necessário considerar algumas questões como a viabilidade e os custos envolvidos na sua execução, a eficácia, o número de variáveis e as interações estudadas, bem como a complexidade do experimento (BEZERRA *et al.*, 2020). Existem dois tipos de planejamentos de misturas comumente usados, são eles o *Simplex-lattice* e o *Simplex-centroid* (MONTGOMERY, 2012; BEZERRA *et al.*, 2020).

O planejamento *Simplex-lattice* foi proposto por Scheffé, em 1958, para a modelagem de misturas (BEZERRA *et al.*, 2020). Este tipo de planejamento considera-se correspondente ao projeto fatorial para variáveis de processo no sentido de que pontos experimentais são obtidos nas extremidades do domínio experimental e, por mais de dois níveis, eles são espaçados igualmente, juntamente com as coordenadas que representam as variáveis (NOVAES *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2020).

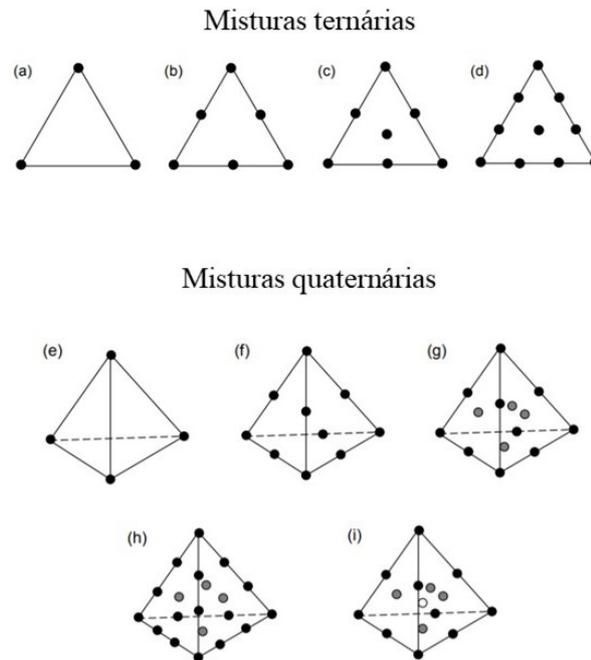
Este planejamento de mistura depende de uma estrutura do tipo (k, m) para k componentes para o ajuste de um polinômio de grau m , onde $m-1$ pontos experimentais podem ser igualmente espaçados entre os níveis 0 e 1 de acordo com a Equação 6:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, \frac{m-1}{m} \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, k \quad (6)$$

Portanto, para realizar o ajuste de uma equação de primeiro grau, utiliza-se apenas os níveis 0 e 1 (Figura 7a e 7e). Para um modelo de segundo grau ($m = 2$) adota-se os níveis 0, 1/2 e 1 (Figura 7b e 7f) e para um modelo cúbico ($m = 3$) utiliza-se os níveis 0, 1/3, 2/3 e 1 (Figura 7d e 7h). Para casos que necessitem ajustar um polinômio de k componentes e m graus, o número de pontos experimentais para um planejamento completo é dado pela Equação 7:

$$\binom{m+k-1}{m} = \frac{(m+k-1)!}{(k-1)!m!} \quad (7)$$

Figura 7. Pontos experimentais mínimos para modelagem de misturas ternárias e quaternárias: (a e e) modelo linear, (b e f) modelo quadrático, (c e g) modelo cúbico especial, (d e h) modelo cúbico completo e (i) modelo cúbico especial com um termo de quarta ordem.



Fonte: Adaptado (NOVAES *et al.*, 2018)

Ainda assim, são apresentadas algumas desvantagens para o planejamento *Simplex-lattice*. Na medida que o grau de polinômio aumenta, este planejamento demanda um grande número de pontos experimentais, tornando-se mais trabalhosa sua aplicação (NOVAES *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2020). Além disso, os coeficientes do modelo matemático ajustado são calculados com base em dados experimentais onde estão envolvidos apenas pontos correspondentes a componentes puros e misturas binárias. Assim, tendo como exemplo misturas terciárias, essa característica faz com que as contribuições sejam subestimadas (NOVAES *et al.*, 2018; BEZERRA *et al.*, 2020).

2.8 PARÂMETROS DE MÉRITO

A determinação de PANH e PASH em resíduo sólido requer um método analítico de grande capacidade de separação a fim de identificar o maior número possível de substâncias. Portanto, é essencial que os estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo que a variação da faixa de concentração e os tipos de amostras sejam adequados (RIBANI *et al.*, 2004).

No Brasil, há duas agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). Estes órgãos disponibilizam guias para o procedimento de validação de métodos analíticos, respectivamente, a Resolução ANVISA RE nº 899, de 29/05/2003 (BRASIL, RE nº 899, 2003) e o documento INMETRO DOQ-CGCRE-008, de agosto/20016 (INMETRO, 2016).

Os procedimentos a serem validados diferem de acordo com os detalhes da análise a ser efetuada e os parâmetros de desempenho analítico devem ser baseados na intenção do uso do método (LANÇAS, 2004). Embora não haja consenso sobre quais parâmetros devem ser incluídos em um processo de validação de um método analítico, os parâmetros normalmente encontrados para validação de métodos de separação são: seletividade; linearidade e faixa de aplicação; precisão; exatidão; limite de detecção; limite de quantificação e robustez (RIBANI *et al.*, 2004).

A seletividade corresponde à capacidade de o método em determinar o analito de interesse de maneira inequívoca na presença de outros componentes da matriz (LANÇAS, 2004). A seletividade pode ser obtida de várias maneiras, em uma delas avalia-se a seletividade comparando a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com esta substância (padrão), sendo que, nesse caso, nenhum interferente deve eluir no tempo de retenção da substância de interesse, que deve estar bem separada dos demais compostos presentes na amostra (RIBANI *et al.*, 2004). Se a seletividade não for assegurada, a linearidade, a tendência e a precisão estarão seriamente comprometidas (INMETRO, 2016).

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação. A estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada através da regressão linear. Além dos coeficientes de regressão a e b , também é possível obter, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de

correlação (r) ou pelo coeficiente de determinação (r^2), que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados (LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 (BRASIL, RE nº 899, 2003) e o INMETRO um valor acima de 0,90 (INMETRO, 2003).

A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do limite de quantificação. No limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição (INMETRO, 2016).

O limite de quantificação (LOQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental, enquanto que o limite de detecção (LOD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. O LOQ pode ser considerado como o primeiro ponto da curva analítica ou 10 vezes a razão entre o desvio padrão (σ) do menor ponto da curva de calibração e o coeficiente angular da curva (a) enquanto que o LOD é 3 vezes essa razão (LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004). A seguir, são apresentadas as equações referente ao LOD (Equação 1) e LOQ (Equação 2).

$$LOD = 3,3 \frac{\sigma}{a} \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \frac{\sigma}{a} \quad (2)$$

A precisão é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra, e pode ser estimada através do desvio padrão relativo (RSD). A precisão em validação de métodos é considerada em três níveis diferentes: repetitividade; precisão intermediária; reprodutibilidade. A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Os processos mais utilizados para avaliar a exatidão de um método são: materiais de referência; comparação de métodos; ensaios de recuperação; adição padrão (RIBANI *et al.*, 2004).

Os ensaios de recuperação são os mais comuns devido à dificuldade em se obterem material de referência certificado, visto que, para algumas aplicações, nem existem. Os valores obtidos são expressos em termos de porcentagem da quantidade medida da substância em relação à quantidade adicionada na matriz (branco ou placebo), considerando um determinado número de ensaios (RIBANI *et al.*, 2004).

Segundo a Associação Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas (GARP), os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente estão entre 70 e 120%, com uma precisão associada $< 20\%$. Ainda assim, dependendo da complexidade analítica e da amostra, os valores aceitáveis podem variar entre 50 a 120%, com precisão de até $\pm 15\%$ (RIBANI *et al.*, 2004).

A robustez de um método mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Diz-se que um método é robusto quando ele não é afetado por uma modificação pequena em seus parâmetros. A robustez de um método cromatográfico é avaliada, por exemplo, pela variação de parâmetros como a programação da temperatura, natureza do gás de arraste em GC, bem como o tempo de extração, agitação, etc. As mudanças introduzidas refletem as alterações que podem ocorrer quando um método é transferido para outros laboratórios, analistas ou equipamentos (LANÇAS, 2004; RIBANI *et al.*, 2004).

CAPÍTULO III. UM PROCEDIMENTO VERDE USANDO EXTRAÇÃO EM PONTEIRA DESCARTÁVEL PARA DETERMINAR HETEROCÍCLICOS SULFURADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA E RESÍDUOS SÓLIDOS PETROQUÍMICOS

3.1 INTRODUÇÃO

Para esse estudo foi sintetizado um material sorvente e utilizado para a extração de compostos heterocíclicos sulfurados policíclicos aromáticos (PASH). Pela primeira vez foi utilizada a técnica de extração em ponteira descartável (DPX) para determinação de PASH em amostras de água e lixiviado de resíduos petroquímicos sólidos. Uma grande vantagem em usar a técnica de DPX é a possibilidade de modificação da estrutura da fase extratora de acordo com a necessidade, com isso, extrações mais seletivas podem ser alcançadas. Para este estudo, o material sorvente sintetizado foi caracterizado. Parâmetros como solvente de extração, ciclos de extração e dessorção e a influência do sal na extração foram otimizados utilizando modelos univariados e também multivariados. Os parâmetros analíticos de mérito foram determinados para os compostos em estudo, sendo também realizados ensaios de recuperação relativa dos analitos em amostras reais de água da Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil e amostras lixiviadas de resíduos sólidos proveniente de uma unidade de hidrocessamento de petróleo.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Reagentes e materiais

Um total de quatro amostras de águas superficiais foram coletadas usando garrafas de vidro âmbar limpas. As amostras foram coletadas na Lagoa dos Patos, no Rio Grande do Sul, Brasil, próximo de uma marina em uma região com tráfego de embarcações (Apêndice B). Essas amostras foram mantidas sob refrigeração e extraídas até três dias após a coleta. Três amostras contendo resíduos petroquímicos fornecidos por uma unidade de hidrocessamento de petróleo foram submetidas ao procedimento de lixiviação, conforme descrito na Norma Brasileira (ABNT NBR 10005:2004).

Acetona (Panreac, Barcelona, CT, Espanha), acetato de etila (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), n-hexano (Tedia, Fairfield, CA, EUA), metanol (Tedia, Fairfield, CA, EUA) e

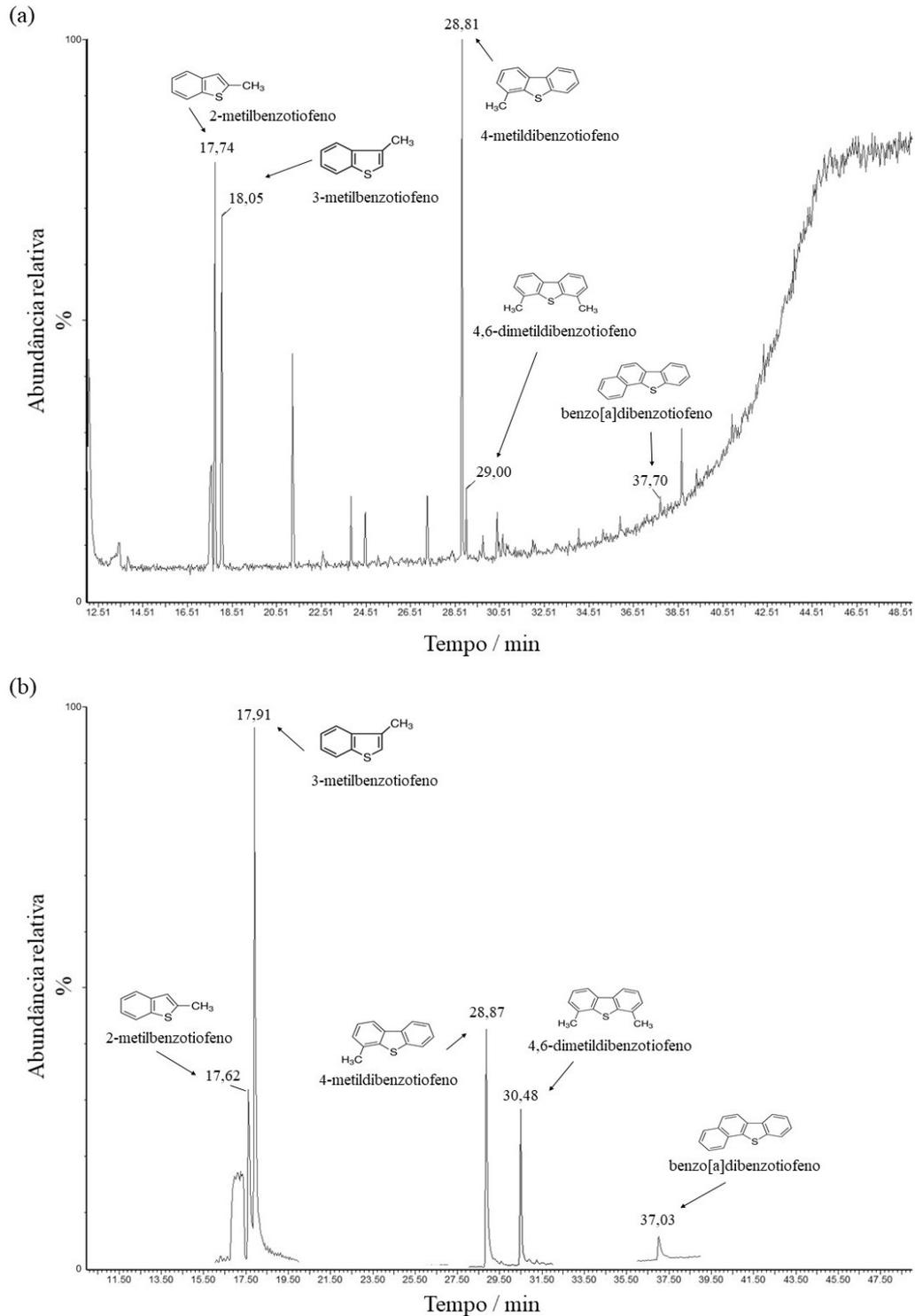
tolueno (J.T.Baker, Mallinckrodt, NJ, EUA) de grau cromatográfico foram utilizados como solventes. Ácido acético (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) de grau analítico e água deionizada de alta pureza (Milli-Q Millipore Bedford, MA, EUA) foram utilizados para preparar a solução de extração (pH 2,88), conforme recomendado pelo ABNT NBR 10005/2004. Soluções de tampão a pH $4,00 \pm 0,02$ (Nuclear, Diadema, SP, Brasil) e pH $7,00 \pm 0,02$ (Synth, Diadema, SP, Brasil) foram utilizadas para a calibração do medidor de pH. Sílica gel com diâmetro de partícula 70-230 mesh (Merck, Darmstadt, HE, Alemanha), 3-aminopropiltrimetoxissilano (Sigma-Aldrich, Hong Kong, China), 8-hidroxiquinolina (Merck, Darmstadt, HE, Alemanha), paraformaldeído (Sigma-Aldrich, Steinheim, NW, Alemanha), cloreto de paládio (II) (Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e álcool etílico foram reagentes de grau analítico. Os padrões PASH (Aldrich, St. Louis, MO, EUA) utilizados foram o 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, benzo[a]dibenzotiofeno, 2-metilbenzotiofeno e 3-metilbenzotiofeno (Apêndice A).

As ponteiras descartáveis para extração (1 mL, sem material adsorvente) foram adquiridas na DPX Labs (Columbia, SC, EUA).

3.2.2 Instrumentação

O procedimento analítico foi conduzido em um sistema GC-MS composto pelos instrumentos GC Clarus 680 e MS Clarus SQ8 (Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA). As separações foram realizadas usando uma coluna capilar Elite-5MS (Perkin Elmer, Shelton, CT, EUA), sendo a fase estacionária constituída por 95% de polidimetilsiloxano e 5% de grupos fenila (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, espessura de filme de 0,25 μm) sob as seguintes condições: temperatura do injetor 250 °C (modo splitless; 1 min); programa de temperatura do forno a partir de 40 °C (mantido por 4 min), aumentando de 6 °C min^{-1} até 300 °C (mantido por 5 min). A interface GC-MS e a temperatura da fonte de ionização foram definidas em 250 °C e 200 °C, respectivamente. O hélio (99,999% de pureza) foi utilizado como gás carreador a um fluxo de 1,0 mL min^{-1} . A ionização por MS foi operada no modo de ionização por elétrons (EI) a 70 eV. A análise foi realizada no modo de monitoramento de íons selecionado (SIM), usando os íons listados no Apêndice C. A Figura 8 mostra os cromatogramas obtidos após extração com DPX utilizando condições otimizadas, com íons selecionados, para determinação de PASH em água de lagoa fortificada (Figura 8a) e no lixiviado fortificado (Figura 8b).

Figura 8. Cromatogramas obtidos após extração com DPX em condições otimizadas, com íons selecionados m/z : 74, 147, 148, 149, 189, 197, 198, 199, 211, 212, 213, 234 e 235: (a) uma amostra de água da lagoa fortificada com mix de PASH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) e (b) uma amostra de lixiviado do resíduo sólido fortificado com mix de PASH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). Condições experimentais: Condicionamento com $700 \mu\text{L}$ de água ultrapura (3 ciclos - 30 s), $700 \mu\text{L}$ de amostra fortificada com mix de PASH ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), 6 ciclos de extração (30 s), 20 mg de 8-HQ imobilizado com Pd^{II} como fase sorvente, dessorção com 200 mL de acetona (6 ciclos - 30 s).

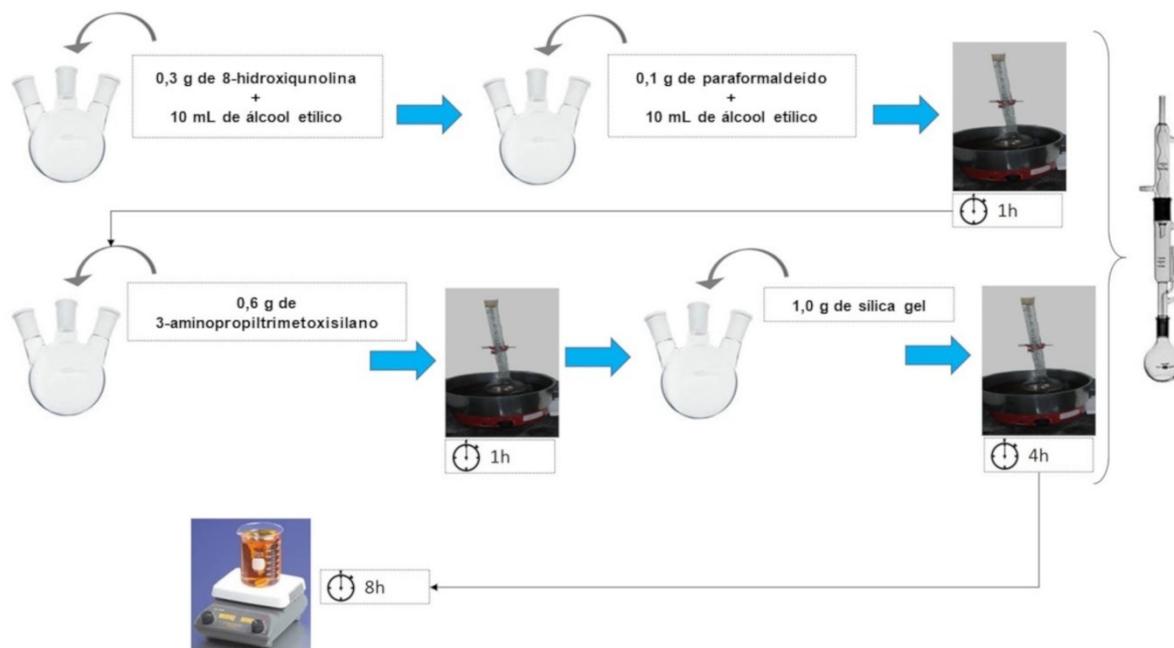


3.2.3 Síntese do material sorvente

O material sorvente foi sintetizado de acordo com Yang *et al.* (2013), onde a sílica é modificada e impregnada com cloreto de paládio servindo como um material sorvente para extração de PASH. Para o preparo da fase extratora (8-HQ-Pd) foram realizadas duas etapas. Primeiramente, aproximadamente 0,3 g (2,1 mmol) de 8-hidroxiquinolina foram pesados e dissolvidos em 10 mL de etanol, enquanto eram levemente aquecidos (em banho de glicerina a 60 °C) utilizando um condensador *Allihn*. O volume foi então preparado para 20 mL e foram adicionados 0,1 g (3,3 mmol) de paraformaldeído reagindo por 1 hora, seguidos por 0,6 mL (3,4 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxissilano reagindo por mais 1 hora. O último passo consistiu na adição de 1,0 g de sílica pura, previamente seca em mufla por 3 horas à 160 °C. A mistura foi aquecida durante aproximadamente 4 horas com agitação, totalizando o tempo de 6 horas, formando a fase denominada 8-HQ.

A fase 8-HQ foi seca a 100 °C por 2 horas, lavada com etanol, via *Soxhlet* por 24 horas, e posteriormente seca à temperatura ambiente. A seguir, o material sorvente 8-HQ foi ainda tratado com 150 mL de uma solução aquosa de cloreto de paládio (0,01 mol L⁻¹) sob agitação por 8 h para obter sílica gel 8-HQ imobilizada com Pd^{II}, denominada fase 8-HQ-Pd. O material sólido foi então decantado e lavado com água deionizada. A Figura 9 apresenta as etapas para a síntese da fase extratora 8-HQ-Pd.

Figura 9. Diagrama do procedimento empregado para a síntese da fase extratora 8-HQ-Pd.



3.2.4 Caracterização da fase sorvente

Para a caracterização do material sorvente (8-HQ-Pd), a análise termogravimétrica (TGA) foi realizada sob fluxo de nitrogênio em um analisador termogravimétrico da Shimadzu TGA-50 (Quioto, Japão), operando da temperatura ambiente a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A morfologia do sorvente 8-HQ-Pd foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). O sorvente foi disperso em fita dupla face sobre um suporte de alumínio e coberto com uma fina película de ouro. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio Hitachi TM 3030 (Tóquio, Japão), acoplado a um detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os espectros de ressonância magnética nuclear (NMR) de ²⁹Si e ¹³C foram obtidos usando um espectrômetro Varian VNMRS (Palo Alto, CA, USA) operando a uma frequência de 400 MHz e os desvios químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm). Para a análise de difração de raios-X (XRD), os experimentos foram realizados utilizando amostras em pó à temperatura ambiente, com um Bruker DDR Phaser XRD (Carlsruhe, BW, Alemanha) com uma fonte de cobre.

A análise elementar CHN consiste em determinar, de forma quantitativa a porcentagem por massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra. A análise foi realizada

em um analisador elementar CHNS/O da Perkin Elmer (Baltimore, MD, EUA) modelo 2400 Séries II.

As determinações de paládio presente no material sorvente (8-HQ-Pd) e no sobrenadante resultante da lavagem da 8-HQ-Pd foram analisados em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da Perkin Elmer (Thornhill, ON, Canadá), modelo SCIEX ELAN 6000. A fase 8-HQ-Pd e o sobrenadante resultante da lavagem da fase 8-HQ-Pd foram submetidas ao processo de digestão. Todas as amostras sólidas foram aferidas até 25 mL com água deionizada. Após, foram coletados 2 mL de cada amostra líquida aferidas até 11 mL com água deionizada. As medidas foram realizadas através do monitoramento dos isótopos ^{106}Pd . O gás argônio com uma pureza de 99,996% foi utilizado como o gás principal, auxiliar e gás nebulizador no ICP-MS. As condições de operação do ICP-MS estão resumidas no Apêndice D.

3.2.5 Otimização do procedimento DPX

As extrações foram realizadas utilizando 700 μL de água ultrapura enriquecida com uma mistura de padrão na concentração de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. O volume da amostra foi mantido constante em 700 μL para permitir uma mistura dinâmica satisfatória entre a fase sorvente (8-HQ-Pd) e a amostra aquosa dentro da ponteira (capacidade de 1 mL), na qual a massa do material sorvente foi fixada em 20 mg para evitar aglutinação. Para a etapa de dessorção, o volume de solvente orgânico foi mantido constante (200 μL). O tempo de cada ciclo de extração/dessorção foi fixado em 30 segundos. Os experimentos foram realizados em uma única alíquota e cada ciclo representa uma aspiração da amostra. Esses parâmetros foram estabelecidos com base em estudos relatados anteriormente nos quais a DPX foi utilizada como a técnica de preparação da amostra (YANG *et al.*, 2013; PENA-ABAURREA; DE LA TORRE; RAMOS, 2013; GUAN; STEWART, 2014; BORDIN *et al.*, 2016; CORAZZA *et al.*, 2017).

3.2.6 Otimizações do solvente de dessorção e número de ciclos de extração/dessorção

A eficiência do solvente de dessorção foi otimizada usando um método univariado e os solventes utilizados foram a acetona, acetato de etila, n-hexano, metanol e tolueno. Neste procedimento, foram empregados 200 μL para cada solvente avaliado e 5 ciclos de dessorção para a mesma alíquota.

Antes de realizar as extrações, a fase sorvente (8-HQ-Pd) foi condicionada aplicando 5 ciclos com metanol e 3 ciclos com água ultrapura. A otimização do número de ciclos de extração (de 1 a 11) e de dessorção (de 1 a 11) foi realizada com uma estratégia multivariada, utilizando um planejamento composto central (CCD). Cinco níveis de cada variável foram estudados, incluindo um ponto central em triplicata. Amostras em branco também foram avaliadas. Os procedimentos estatísticos foram realizados com o programa de computador Statistica 6.0® (StatSoft, Tulsa, OK, EUA). O número de ciclos de extração foi otimizado com 700 µL de água ultrapura enriquecida com 4-metildibenzotiofeno ($5 \mu\text{g L}^{-1}$). O número de ciclos de dessorção foi otimizado usando 200 µL de metanol. A influência da força iônica na eficiência de extração foi avaliada variando a concentração de NaCl de 0 a 25% (m v^{-1}). A Tabela 3 apresenta a matriz de experimentos para o CCD utilizando DPX.

Tabela 3. Matriz de experimentos para o planejamento composto central utilizando DPX.

Experimentos	Extração (Ciclos)	Eluição (Ciclos)	NaCl (% - m v^{-1})
1	3	3	5
2	3	9	20
3	9	3	20
4	9	9	5
5*	6	6	12,5
6	3	3	20
7	3	9	5
8	9	3	5
9	9	9	20
10*	6	6	12,5
11	1	6	12,5
12	11	6	12,5
13	6	1	12,5
14	6	11	12,5
15	6	6	0
16	6	6	25
17*	6	6	12,5

*Experimentos realizados em triplicata.

3.2.7 Lixiviação do resíduo sólido

O processo de lixiviação foi realizado de acordo com o procedimento recomendado na Norma Brasileira (ABNT NBR 10005:2004). Em resumo, para uma alíquota de amostra de 12,5 g, 250,0 mL da solução extratora apropriada contendo 0,57% ($v v^{-1}$) ácido acético glacial a pH $2,88 \pm 0,05$. Esta solução é adequada para a extração de compostos voláteis. A mistura foi submetida a agitação em rotação de 30 ± 2 rpm com agitador apropriado (TE-743, Tecnal, Piracicaba, SP, Brasil) por 18 horas à temperatura ambiente. Após esse procedimento, o lixiviado estava pronto para análise.

3.2.8 Garantia de qualidade/controle de qualidade do método e aplicação

A garantia da qualidade/controle da qualidade do método foi efetuada através da obtenção dos principais parâmetros de mérito, especificamente, intervalo linear, coeficiente de correlação e limites de detecção e quantificação (LOD e LOQ). O LOD foi definido como sendo 3 vezes a razão do desvio padrão (s) do ponto mais baixo na curva analítica para o coeficiente angular da curva (a) enquanto o LOQ foi definido como sendo 10 vezes essa razão. A precisão foi avaliada como o desvio padrão relativo de três análises replicadas e a exatidão por meio de testes de recuperação relativa.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

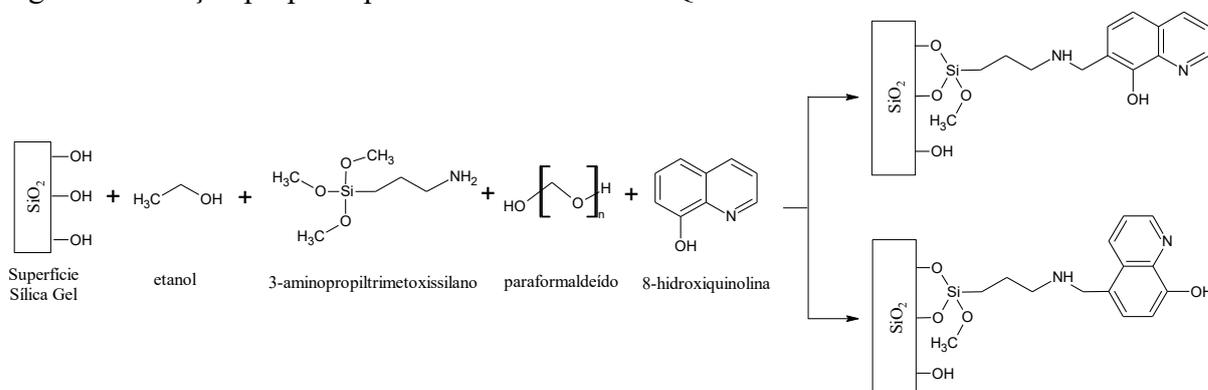
3.3.1 Síntese e caracterização do sorvente

O preparo da fase 8-HQ-Pd foi realizado em duas etapas. Inicialmente, o sorvente é previamente ancorado na superfície da sílica aminada por uma reação de Mannich, formando a fase 8-HQ, como ilustrado na Figura 10. Esta rota relativamente simples foi selecionada para este estudo, visto que a fase 8-HQ é considerada útil para aplicações de metais quelantes (YANG *et al.*, 2013).

O 3-aminopropiltrimetoxissilano pode ser imobilizado na superfície da sílica gel por um, dois ou três grupos silanóis. Além disso, a 8-hidroxiquinolina, após a reação com o etanol, pode ser imobilizada nas posições orto e para (Figura 10). A segunda etapa consistiu na adição

da solução de cloreto de paládio em meio aquoso a fase 8-HQ, formando a fase final denominada de 8-HQ-Pd.

Figura 10. Reação proposta para síntese da fase 8-HQ.



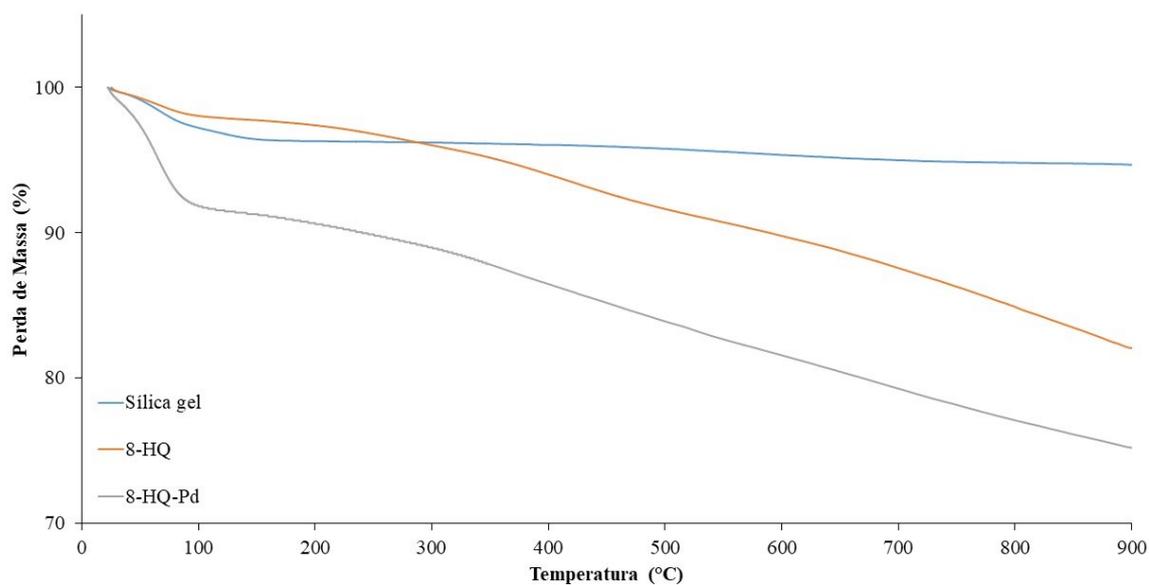
O tempo de extração é consideravelmente reduzido nesta técnica em comparação com outras técnicas. Por exemplo, técnicas pré-fractionadas usando cromatografia de troca de ligante (LEC) (ZENG *et al.*, 2006; MACHADO *et al.*, 2013a; BJERK *et al.*, 2016), SPE (GIMENO *et al.*, 2002) e microextração em fase sólida (SPME) (KANAN *et al.*, 2012; AHAD *et al.*, 2020) podem ser desvantajosas devido ao tempo mais longo para pré-concentração e dessorção e também, no caso de LEC e SPE, alto consumo de solventes, que são desvantagens significativas na análise de grandes conjuntos de amostras. Além disso, os ligantes de enxofre apresentam uma afinidade excepcional para Pd^{II}. Assim, o Pd^{II} na composição do sorvente permite a separação seletiva dos PASH dos PAH e também elimina a etapa de descomplexação, uma vez que o Pd^{II} está quimicamente ligado à superfície da sílica.

Para avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados, foi feita a análise termogravimétrica (TGA). Na Figura 11 são apresentadas as curvas termogravimétricas para a sílica gel, 8-HQ e 8-HQ-Pd.

A curva TGA para o material sorvente 8-HQ-Pd mostrou duas regiões de temperatura diferentes. A perda total de matéria orgânica foi de aproximadamente 20%. Na região de temperatura de 25 a 150 °C há um pico bem definido com perda de massa em torno de 8%, correspondente, predominantemente, a dessorção de água fisicamente adsorvida na estrutura do material, sendo observado para todas as curvas entre 25 ° e 100 °C. A principal perda de massa para a fase 8-HQ-Pd ocorreu entre 250 e 700 °C, onde foi observado um segundo pico representando 12% da massa total. Como pode ser observado na Figura 11, a curva referente à sílica gel, mostra uma perda de massa constante iniciando em 150 °C, que é devida as reações

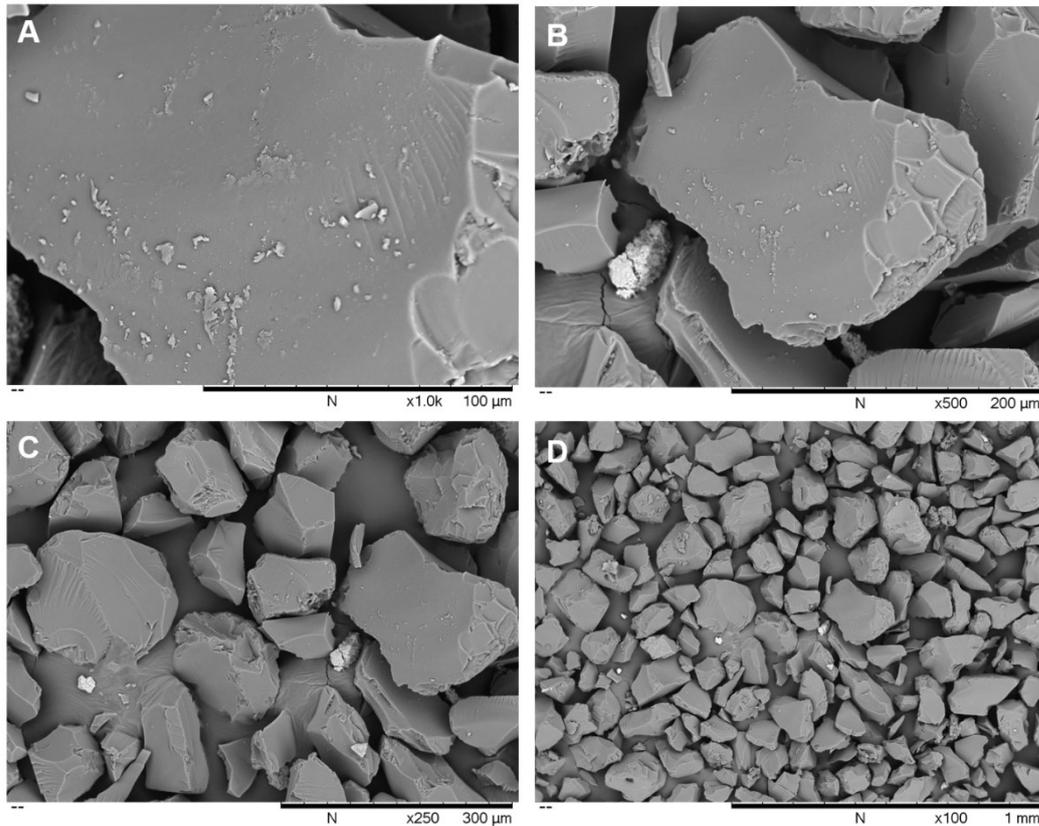
de desidroxilação, com conversão de grupos silanóis em siloxanos (BJERK, 2016). Esse processo também deve ser considerado para todos demais materiais.

Figura 11. Curvas termogravimétricas da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ-Pd.

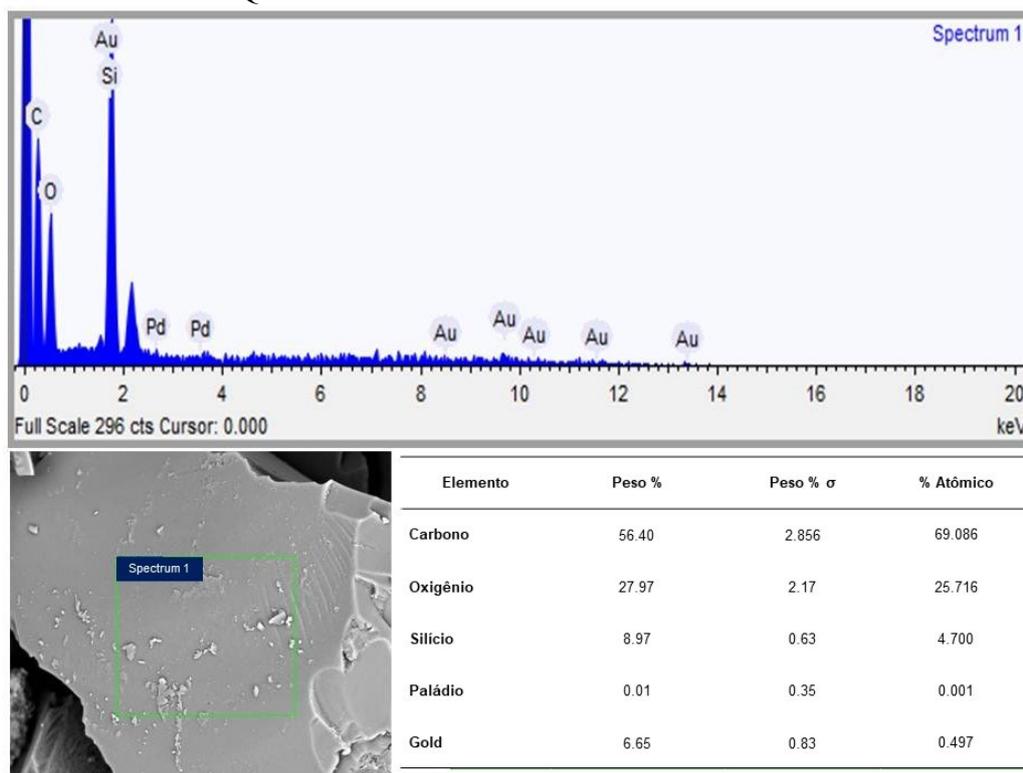


A fim de caracterizar estruturalmente a sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II} (8-HQ-Pd) foi realizada microscopia eletrônica de varredura (SEM). A imagem SEM mostrada na Figura 12 confirma a estrutura irregular esperada para o material sintetizado.

Figura 12. Micrografias SEM obtidas com a sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II} em ampliações de (A) 1000x, (B) 500x, (C) 250x e (D) 100x.



A partir da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), pode-se observar a presença de aproximadamente 0,01%, em massa, de Pd adsorvido na estrutura do material. Vale ressaltar que a quantidade de carbono observada nesta análise é um pouco maior do que o esperado, isso provavelmente se deve ao fato da fita utilizada na preparação da amostra ser feita de carbono e por isso, não pode ser mais precisa em a massa do Pd adsorvido. (Figura 13).

Figura 13. EDS da sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II}.

A análise por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) confirmou a presença de paládio no material sorvente. Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações de paládio encontradas para 8-HQ e 8-HQ-Pd no material sorvente e no sobrenadante de ambos materiais sintetizados indicando que 92,5% do paládio adicionado inicialmente foi impregnado ao material sorvente.

Tabela 4. Análise por ICP-MS do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao paládio.

Material	Sobrenadante	Material sintetizado
8-HQ (mg L ⁻¹)	0,01	0,02
8-HQ-Pd (mg L ⁻¹)	10,76	147,67

A análise elementar CHN, descrita na Tabela 5, apresenta os percentuais em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente na sílica gel e nas fases 8-HQ e 8-HQ-Pd, assim como a razão 8-HQ-Pd/8-HQ. A razão 8-HQ-Pd/8-HQ indica que há uma relação estequiométrica 1:1

É possível observar na Tabela 5 um aumento na massa de carbono e nitrogênio do material 8-HQ em relação à sílica pura. Essa diferença é atribuída aos carbonos e nitrogênios

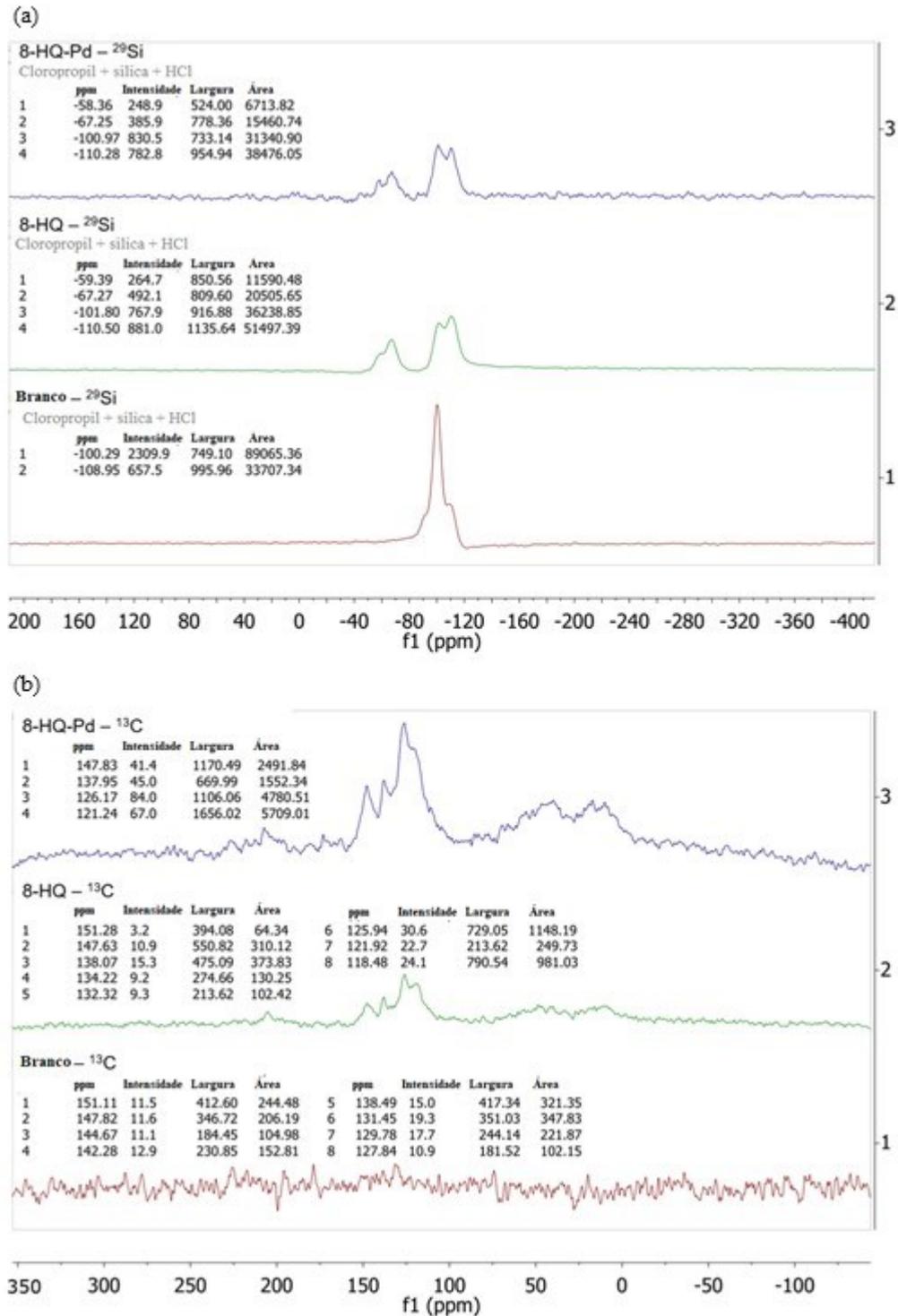
ancorados na sílica a partir do 3-aminopropiltrimetoxissilano e 8-hidroxiquinolina, indicando que ocorreu a funcionalização da sílica. O mesmo é observado para o material 8-HQ-Pd, com um aumento de cerca de 15% de carbono e 14% de nitrogênio comparado ao material 8-HQ.

Tabela 5. Análise elementar do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao paládio.

Átomo	Sílica gel % em massa	8-HQ % em massa	8-HQ-Pd % em massa	8-HQ-Pd/8-HQ
Carbono	0,27	14,48	17,18	1,2
Hidrogênio	1,01	1,47	1,81	1,2
Nitrogênio	0,18	2,40	2,79	1,2

Como técnica complementar, foi realizada análise de NMR de estado sólido para confirmar a modificação da sílica gel após a síntese. Com base nos espectros de ^{29}Si , pode-se observar que o 8-HQ foi quimicamente ligado à sílica gel, uma vez que as bandas de -59 e -65 ppm, características de organossilano, estão presentes nas análises realizadas após a reação com a sílica comercial (Figura 14a) (WINIARSKI *et al.*, 2017). De acordo com os espectros ^{13}C , bandas referentes à incorporação de 8-HQ também podem ser observadas na análise final do material (Figura 14b).

Figura 14. Espectros de ^{29}Si e ^{13}C NMR. (a) Comparação dos espectros de NMR de ^{29}Si da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Pd^{II} . (b) Comparação dos espectros de ^{13}C NMR da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Pd^{II} .



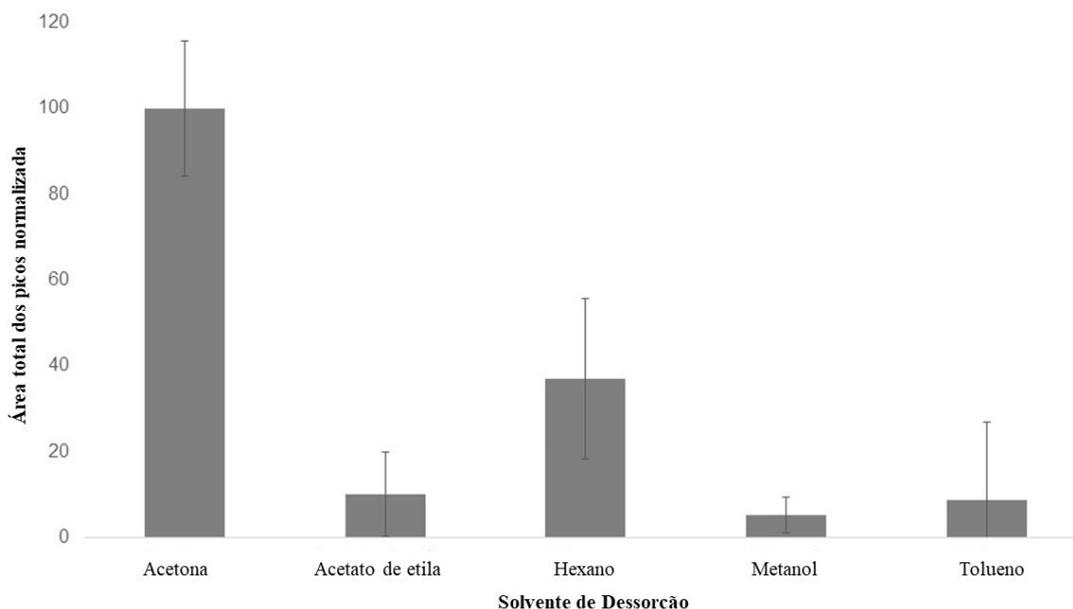
Usando a análise de difração de raios-X (XRD), a característica amorfa da 8-HQ-Pd foi observada. No entanto, nenhuma diferença significativa foi detectada com a pequena quantidade de PdCl₂ adicionada, indicando a alta dispersão na matriz amorfa de sílica (Apêndice E).

Pelos resultados das análises de caracterização pode-se observar a presença de Pd no material sorvente e sua estrutura. Assim, essas análises foram consideradas satisfatórias para a caracterização do material sorvente.

3.3.2 Otimização do solvente de dessorção

A otimização da condição de dessorção foi realizada primeiramente para garantir que os analitos fossem eficientemente dessorvidos da fase sorvente (8-HQ-Pd) para evitar qualquer efeito de memória. Foram avaliados os seguintes solventes: acetona, acetato de etila, n-hexano, metanol e tolueno. A Figura 15 apresenta a área total do pico normalizada e as respectivas barras de desvio padrão relativos aceitáveis para a variação dos cinco analitos para cada solvente. Podemos observar que a melhor resposta foi alcançada com acetona, eluindo uma maior quantidade de todos os analitos em comparação com os demais solventes, possivelmente devido à maior solubilidade dos analitos.

Figura 15. Gráfico de barras para otimização do solvente de dessorção. Condições experimentais: 700 μL de água ultrapura fortificada com 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de mistura de PASH, 5 ciclos de 30 s para a extração, 20 mg de 8-HQ imobilizado com Pd^{II} como fase sorvente, dessorção com 200 μL de metanol, 5 ciclos de dessorção de 30 s (cada experimento foi realizado em triplicata).

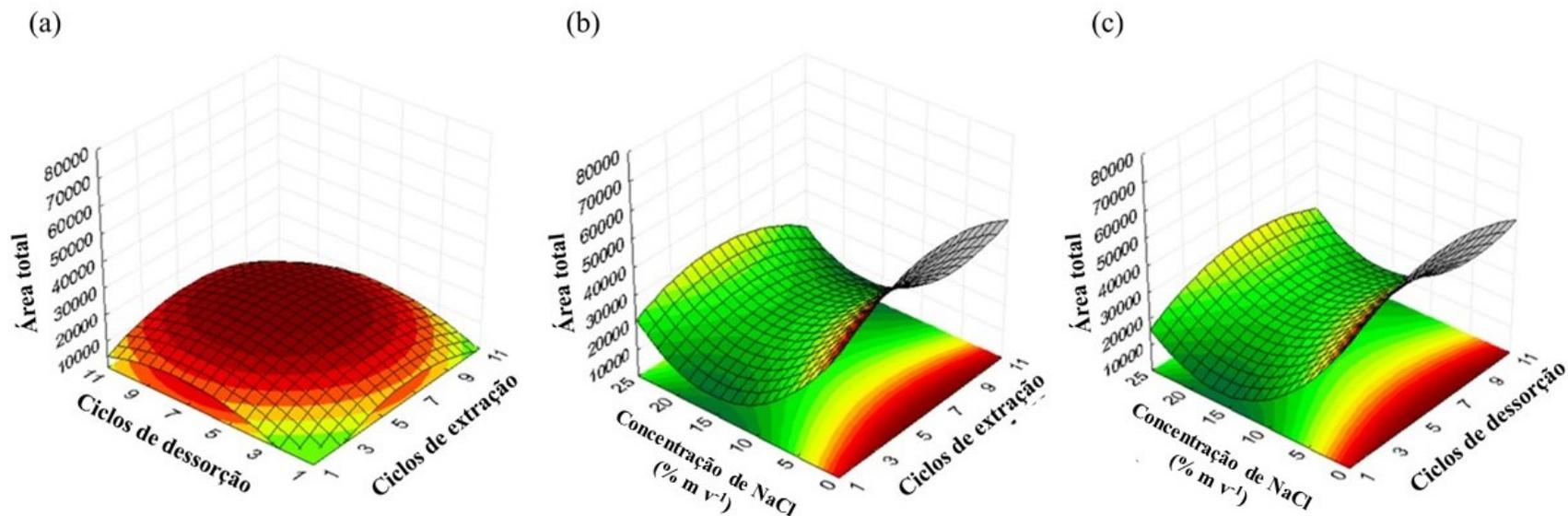


3.3.3 Otimização dos ciclos de extração e dessorção

Um planejamento composto central (CCD) foi realizado para otimizar os ciclos de extração e dessorção, bem como a porcentagem de NaCl a ser adicionada. O número de ciclos pode influenciar na eficiência com que os analitos são dessorvidos da fase extratora (8-HQ-Pd) para o solvente de dessorção. Esta etapa é importante para garantir que nenhum efeito residual atrapalhe o procedimento analítico. Nessa avaliação, as respostas cromatográficas foram monitoradas com a aplicação de 1 a 11 ciclos de dessorção nas condições previamente otimizadas. Seis ciclos foram suficientes para atingir a maior eficiência de dessorção. A Figura 16 mostra que as áreas dos picos aumentam quando os ciclos de 1 a 5 são avaliados. O resultado pode estar relacionado ao equilíbrio de sorção não alcançado (PINTO; QUEIROZ, 2015). De 7 a 11 ciclos de dessorção, as áreas dos picos diminuíram possivelmente devido a re-extração por parte da fase extratora. Como a mesma alíquota é usada durante o procedimento de dessorção, quanto mais ciclos foram realizados (de 7 a 11), é provável que esteja ocorrendo uma readsorção de parte dos analitos. Seis ciclos de dessorção foram escolhidos como condição otimizada. Os

dados referentes às equações das superfícies e à tabela ANOVA estão dispostos no Apêndice F deste documento.

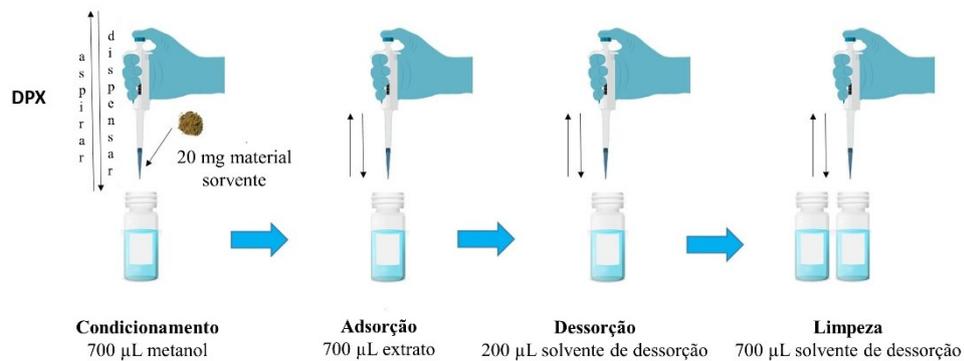
Figura 16. Otimização das condições de extração e dessorção através de um planejamento composto central. A superfície de resposta mostrada em (a) representa a otimização da etapa de extração e a otimização da etapa de dessorção e as superfícies de resposta mostradas em (b) e (c) representam a otimização do efeito da adição de sal. Condições experimentais: 700 μL de água ultrapura enriquecida com 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de 4-metildibenzotiofeno, ciclos de 30 s para a extração, 20 mg de 8-HQ imobilizado com Pd^{II} como fase sorvente, dessorção com 200 μL de metanol, ciclos de dessorção de 30 s.



Em muitos casos, a adição de NaCl causa o efeito de *salting out*, reduzindo a solubilidade dos analitos na água, facilitando sua extração (GILART *et al.*, 2013; GUAN; STEWART, 2014). O efeito da adição de sal na eficiência de extração foi avaliado variando-se a quantidade de cloreto de sódio de 0 a 25% ($m v^{-1}$). A Figura 16 mostra o efeito negativo da presença de sal nas eficiências de extração e dessorção e a melhor resposta analítica foi obtida sem NaCl. Os estudos de Yu, Yao e Hu (2009) também demonstraram efeito negativo para o NaCl no procedimento de extração, corroborando com nossos resultados, provavelmente devido à polaridade relativamente baixa apresentada pelos PASH.

O experimento foi realizado com um analito para avaliar o número de ciclos de extração e dessorção. Testes subsequentes incluindo todos os analitos foram realizados para verificar possíveis interferências durante a adsorção (competição entre os analitos). Os resultados da extração DPX indicaram que os analitos foram adsorvidos/dessorvidos sem interferência de um com o outro. Uma representação esquemática do processo geral de DPX é demonstrada na Figura 17.

Figura 17. Representação esquemática do processo completo de extração DPX.



Fonte: Autoria própria (2020).

3.3.4 Parâmetros analíticos e aplicação

A Tabela 6 mostra os parâmetros analíticos de mérito obtidos para as condições otimizadas do método utilizando a curva analítica construída a partir de amostras de água da lagoa, variando de 10-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ com coeficientes de correlação maiores que 0,9854 para curvas analíticas de padrão externo, e maiores que 0,9863 para curvas analíticas fortificadas com padrões no lixiviado. Com base nas curvas analíticas com água da lagoa, os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para os PASH encontrados variaram entre 1,0 e 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 3,1 e 8,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que para o PASH no lixiviado o LOD e LOQ variaram de 0,1 a 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de 0,2 a 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. As diferenças nos valores de LOD e LOQ são devidas ao efeito da matriz causado pelo material particulado em suspensão encontrado nas amostras de água da lagoa. A faixa linear está de acordo com os valores limites propostos pela ABNT NBR 10004/2004 para PAH.

Tabela 6. Parâmetros do método analítico obtidos para o método proposto para a determinação de PASH em amostras de água e resíduo sólido lixiviado por DPX associada ao GC-MS.

Analitos	Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coeficiente de Correlação	LOD		LOQ		Níveis de Concentração fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precisão (RSD, %) (n=3)		Recuperação ^c (%)		
			($\mu\text{g L}^{-1}$)									
2-metilbenzotiofeno	10 – 100	0,9972 ^a	0,9870 ^b	1,3 ^a	0,9 ^b	4,0 ^a	2,7 ^b	10,0	7,6 ^a	19,4 ^b	114,1 ± 9,9 ^a	113,5 ± 22,8 ^b
								50,0	4,7 ^a	7,3 ^b	124,2 ± 11,6 ^a	72,7 ± 8,8 ^b
3-metilbenzotiofeno	10 – 100	0,9977 ^a	0,9967 ^b	1,0 ^a	0,1 ^b	3,1 ^a	0,3 ^b	10,0	1,6 ^a	12,9 ^b	74,6 ± 13,3 ^a	105,0 ± 4,0 ^b
								50,0	3,2 ^a	1,8 ^b	102,1 ± 13,1 ^a	90,6 ± 1,9 ^b
4-metildibenzotiofeno	10 – 100	0,9982 ^a	0,9956 ^b	2,9 ^a	0,1 ^b	8,8 ^a	0,2 ^b	10,0	3,7 ^a	6,1 ^b	121,3 ± 3,3 ^a	100,0 ± 1,1 ^b
								50,0	0,7 ^a	1,5 ^b	114,2 ± 19,3 ^a	86,7 ± 1,9 ^b
4,6-dimetildibenzotiofeno	10 – 100	0,9890 ^a	0,9898 ^b	2,1 ^a	0,3 ^b	6,3 ^a	0,9 ^b	10,0	1,3 ^a	11,5 ^b	131,2 ± 2,1 ^a	118,0 ± 2,4 ^b
								50,0	9,1 ^a	5,9 ^b	115,6 ± 8,1 ^a	77,6 ± 5,9 ^b
benzo[a]dibenzotiofeno	10 – 100	0,9854 ^a	0,9863 ^b	2,4 ^a	2,5 ^b	7,4 ^a	7,7 ^b	10,0	9,2 ^a	13,9 ^b	127,3 ± 5,7 ^a	100,0 ± 5,4 ^b
								50,0	0,3 ^a	3,8 ^b	78,3 ± 0,2 ^a	93,4 ± 4,1 ^b

^a: em amostra de água;

^b: no lixiviado do resíduo sólido.

^cPASH recuperado ± desvio padrão (n=3)

LOD: limite de detecção

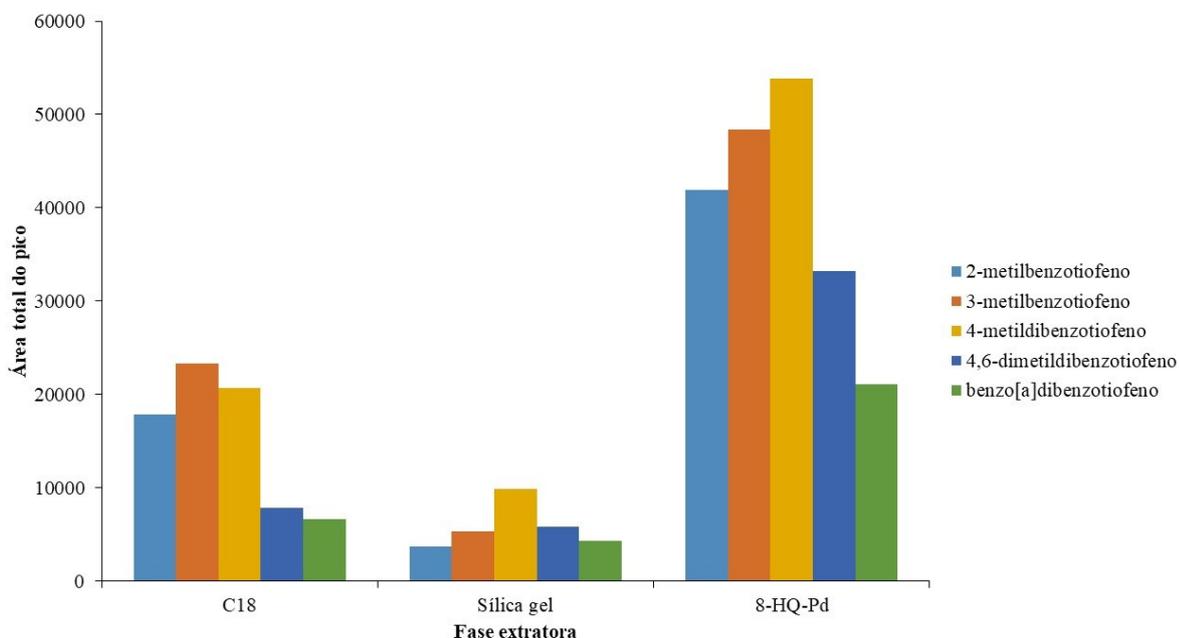
LOQ: limite de quantificação

A precisão e exatidão do método foram avaliadas usando amostras de água da lagoa coletadas na Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil, e extrato lixiviado de amostras de resíduos sólidos provenientes de uma unidade de hidroprocessamento de petróleo. Neste procedimento, as amostras foram enriquecidas com os padrões PASH em dois níveis de concentração diferentes (10,0 e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). A fim de determinar a precisão intradia do método, análises em triplicatas de três amostras independentes foram realizadas nesses dois níveis de concentração, resultando em valores de RSD entre 0,3 e 9,2% para as amostras de água da lagoa e 3,8 a 19,4% em amostras lixiviadas de resíduos sólidos.

A exatidão do método foi estimada com base na recuperação média dos analitos nas amostras enriquecidas. Em média, as recuperações foram satisfatórias para as amostras de água (entre 74,6 e 131,2%) e para as amostras lixiviadas de resíduos sólidos (72,7 e 118,0%). Os altos valores de recuperação observados nas amostras de água da lagoa podem ser atribuídos à presença de material em suspensão, resultando em efeitos de matriz. Porém, para o extrato de lixiviado o método atual demonstra alta seletividade para os PASH, uma vez que outros constituintes orgânicos usualmente encontrados podem ser coextraídos para a classificação do resíduo petroquímico.

O desempenho da DPX usando 8-HQ-Pd como material sorvente foi comparado com os resultados obtidos com outros dois sorventes (sílica gel e C_{18}) nas mesmas condições otimizadas. A quantidade total de analitos extraídos com 8-HQ-Pd foi maior em comparação com C_{18} e sílica gel, com fatores de dois e sete, respectivamente. Os dados referentes a avaliação do desempenho da DPX utilizando diferentes fase extratora são apresentados na Figura 18.

Figura 18. Gráfico de barras para avaliar o desempenho da DPX comparando as fases extratoras: C₁₈, sílica gel e 8-HQ-Pd. Condições experimentais: 700 µL de água ultrapura fortificada com 500 µg L⁻¹ de mistura de PASH, 5 ciclos de 30 s para a extração, 20 mg de material sorvente, dessorção com 200 µL de metanol, 5 ciclos de dessorção de 30 s (cada experimento foi realizado em triplicata).



Gimeno e coautores relataram a separação de PASH e PAH em amostras de água do mar e sedimentos usando cromatografia líquida de alta eficiência com fluorescência e ionização química à pressão atmosférica com detecção por espectrometria de massa obtendo LOD muito menor (GIMENO *et al.*, 2002). No entanto, em seu estudo não foram usados isômeros como analitos e tinham massas moleculares muito distintas, tornando a separação mais eficiente sem coeluição (GIMENO *et al.*, 2002). Um estudo semelhante foi relatado por Yu, Yao e Hu (2009) usando HPLC para a determinação de PASH e PAH em amostras de água e solo de lago, onde nenhum composto isomérico foi analisado.

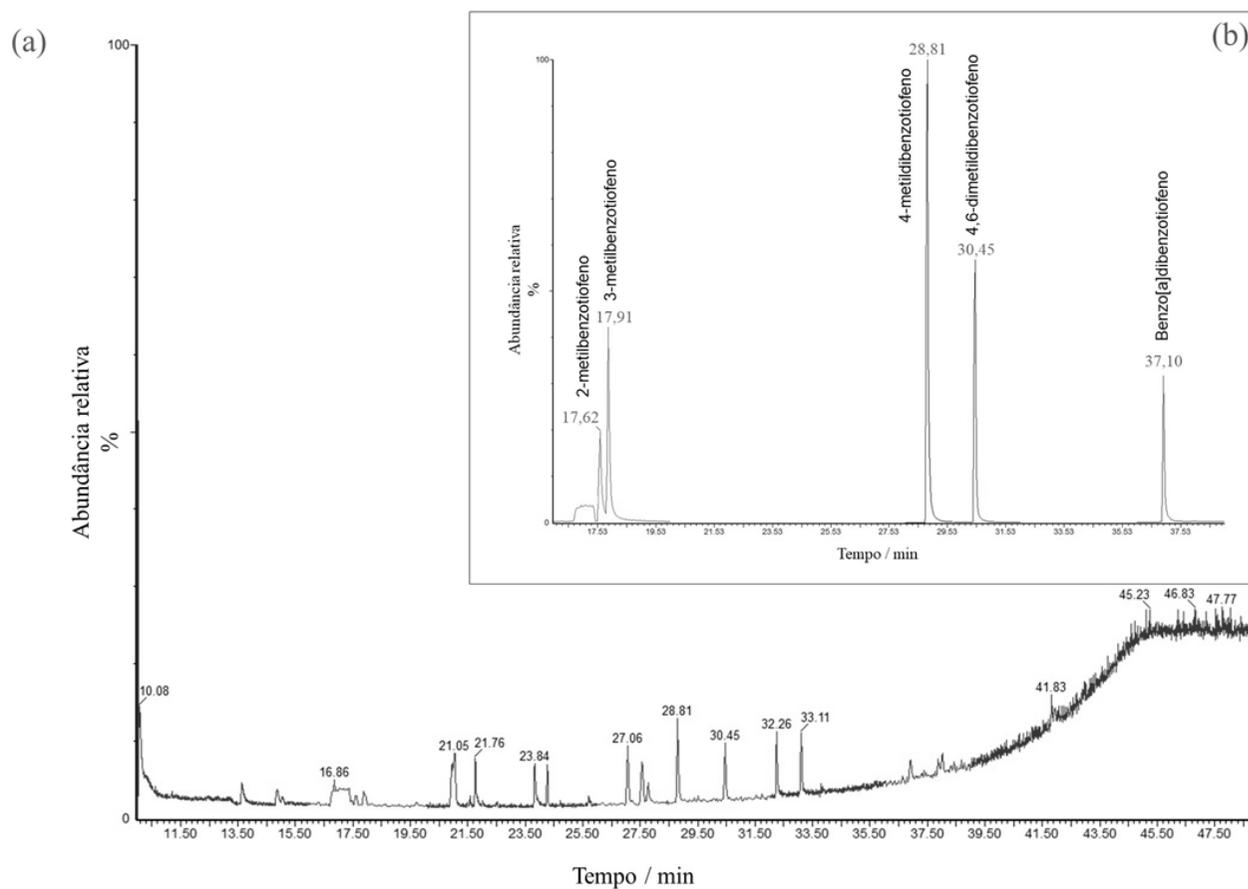
Neste estudo, o uso da fase extratora 8-HQ-Pd tem a vantagem de eliminar os PAH parentais e seus derivados alquilados durante a extração por DPX permitindo a análise do PASH sem interferências (Figura 19). A etapa de sorção visa minimizar interferentes e geralmente é realizada com fases estacionárias contendo metais como o Pd^{II} que apresenta grande afinidade com o enxofre. Os metais podem ser adsorvidos fisicamente (ANDERSSON, 2001; BJERK *et al.*, 2016) ou coordenados a grupos quelantes de superfícies de sílica organofuncionalizadas. O metal mais utilizado em uma cromatografia de troca de ligante é o Pd^{II}, por ser considerado

mais seletivo e eficiente para compostos orgânicos de enxofre (PYELL; SCHOBER; STORK, 1997; MACHADO *et al.*, 2013a; MACHADO *et al.*, 2013b; BJERK *et al.*, 2016).

Yang *et al.* (2013) relatam a separação de PASH e PAH em amostras de petróleo bruto utilizando material sorvente semelhante ao utilizado nesse estudo, porém a grande vantagem do presente estudo é o uso de menor quantidade de material sorvente (20 mg), a utilização de solventes não clorados, além de eliminar a etapa de pré-extração, visando atender os princípios da química analítica verde (ANASTAS, 1999; GAŁUSZKA; MIGASZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2013).

O desempenho da DPX utilizando a fase 8-HQ-Pd foi avaliado na presença de uma mistura de 16 HPA com concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados indicaram não haver interferência dos PAH na determinação dos PASH. Comparado a outros métodos, o presente estudo tem a vantagem de utilizar menos de 2 mL de solvente e é realizado em apenas uma etapa, tornando-se uma alternativa ambientalmente correta para o preparo de amostras. Além disso, com menor manipulação da amostra, o método permite reduzir a exposição a amostras contaminadas, diminuindo os riscos à saúde do analista (GIMENO *et al.*, 2002; YU; YAO; HU, 2009; KANAN *et al.*, 2012). A Figura 16 mostra o cromatograma do método para uma mistura de PASH e PAH.

Figura 19. Cromatogramas com a mistura de PASH e PAH na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ após extração com DPX em condições otimizadas, sem a presença dos PAH. (a) modo *fullscan* e (b) modo SIM com íons selecionados m/z : 74, 147, 148, 149, 189, 197, 198, 199, 211, 212, 213, 234 e 235.



O método foi aplicado a quatro amostras de águas superficiais coletadas em uma lagoa próxima a uma marina e três amostras de resíduos sólidos de uma unidade de hidrocessamento de petróleo. Vários PAH foram encontrados no lixiviado dos resíduos de petróleo e três PASH, 3-metilbenzotiofeno, 4-metilbenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno foram detectados acima do LOD. Um grande número de compostos orgânicos pode estar presente em resíduos sólidos perigosos gerados na indústria do petróleo. Eles podem ser formados durante o processo de craqueamento do petróleo. Assim, considerando que esses resíduos petroquímicos são uma boa fonte de energia e muitas vezes são incinerados, a determinação de PASH no lixiviado de resíduos sólidos é de grande importância e deve fazer parte dos requisitos regulamentares. Na análise da água de lagoa foram encontrados dois PASH (3-metilbenzotiofeno e 2-metilbenzotiofeno) em todas as amostras coletadas com concentrações entre os valores LOD e LOQ. A presença de PASH pode estar associada ao tipo de combustível geralmente empregado nos motores dos barcos.

Dificuldades para separar PASH de PAH são relatadas devido à sua similaridade na estrutura e problemas de coeluição durante a análise cromatográfica (ZENG *et al.*, 2006; HEGAZI; ANDERSSON, 2007; YANG *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2013a). Os resultados alcançados com a metodologia proposta demonstraram que DPX pode ser seletivo para PASH aplicados a amostras reais, mesmo na presença de outros compostos orgânicos. Além disso, tem um baixo custo com menos tempo de preparação de amostra e quantidade de solvente em comparação com outros métodos analíticos para a determinação de PASHs em matriz aquosa (GIMENO *et al.*, 2002; YU; YAO; HU, 2009; KANAN *et al.*, 2012) e amostra de petróleo bruto (ZENG *et al.*, 2006; HEGAZI; ANDERSSON, 2007; YANG *et al.*, 2013; MACHADO *et al.*, 2013a; BJERK *et al.*, 2016).

3.4 CONCLUSÃO

Neste estudo, a fase extratora 8-HQ-Pd foi usada como um sorvente alternativo para a técnica de extração DPX. O procedimento fornece bons resultados quando a técnica de microextração é aplicada na detecção de baixas concentrações de PASH em amostras aquosas e resíduos sólidos. A metodologia desenvolvida buscou utilizar uma fase extratora alternativa, visto a complexidade da amostra. Esta metodologia foi testada em amostras reais de água coletadas na Lagoa dos Patos, Rio Grande do Sul, Brasil e em amostras lixiviadas de resíduos sólidos provenientes de uma unidade de hidrocessamento de petróleo. A DPX oferece abordagens mais versáteis para enriquecimento de analito e limpeza simultânea. O

procedimento é prático e de fácil execução, demandando menor tempo do que os métodos clássicos, mesmo quando realizado manualmente. Em resumo, a DPX é uma técnica de preparação de amostra simples, rápida e barata, que representa um procedimento promissor para a separação e identificação de PASH em amostras de água de matrizes distintas.

CAPÍTULO IV. MÉTODO VERDE PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS POR EXTRAÇÃO EM PONTEIRA DESCARTÁVEL EM RESÍDUOS SÓLIDOS PETROQUÍMICOS

4.1 INTRODUÇÃO

Os compostos heterocíclicos nitrogenados policíclicos aromáticos (PANH) são um grupo bem conhecido de componentes do petróleo. Diversos PANHs têm sido associados a atividades tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas, mesmo quando presentes em pequenas concentrações (BLEEKER *et al.*, 1999; MEYER; STEINHART, 2000; LUNDSTEDT *et al.*, 2014). Apesar da grande importância, devido à complexidade da mistura de petróleo, as técnicas analíticas ainda enfrentam o desafio de isolar e pré-concentrar a fração PANH antes das análises cromatográficas e espectrométricas de massa. Para contornar este problema, a técnica de extração em ponteira descartável (DPX) foi empregada com sucesso para a pré-concentração. Este estudo tem como objetivo desenvolver e otimizar a técnica DPX utilizando como material sorvente sílica gel funcionalizada com cobre para o isolamento de seis PANH (quinolina, benzo[h]quinolina, acridina, fenantridina, carbazol e dibenzo[a, j]acridina) seguido de análise GC-MS. As principais etapas desse estudo foram: o preparo da fase extratora, a caracterização da fase, o desenvolvimento de método para extração dos PANH por DPX, otimização dos parâmetros envolvidos na metodologia proposta, validação e aplicação do método. Para a realização das otimizações, modelos multivariados foram utilizados. Os parâmetros analíticos de mérito foram determinados para os compostos em estudo, sendo também realizados ensaios de recuperação relativa dos analitos em amostras reais de resíduos sólidos proveniente de uma unidade de hidrocessamento de petróleo.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Reagentes e materiais

Um total de três amostras contendo resíduos sólidos petroquímicos e três amostras de borra de petróleo foram fornecidos por uma unidade de hidrocessamento de petróleo para análise. Na Figura 20 é possível verificar as características dos resíduos sólidos.

Figura 20. Amostras de resíduos sólidos petroquímicos (amostras 1, 2 e 3) e borra de petróleo (amostras 4, 5 e 6) fornecidos por uma unidade de hidrocessamento de petróleo.



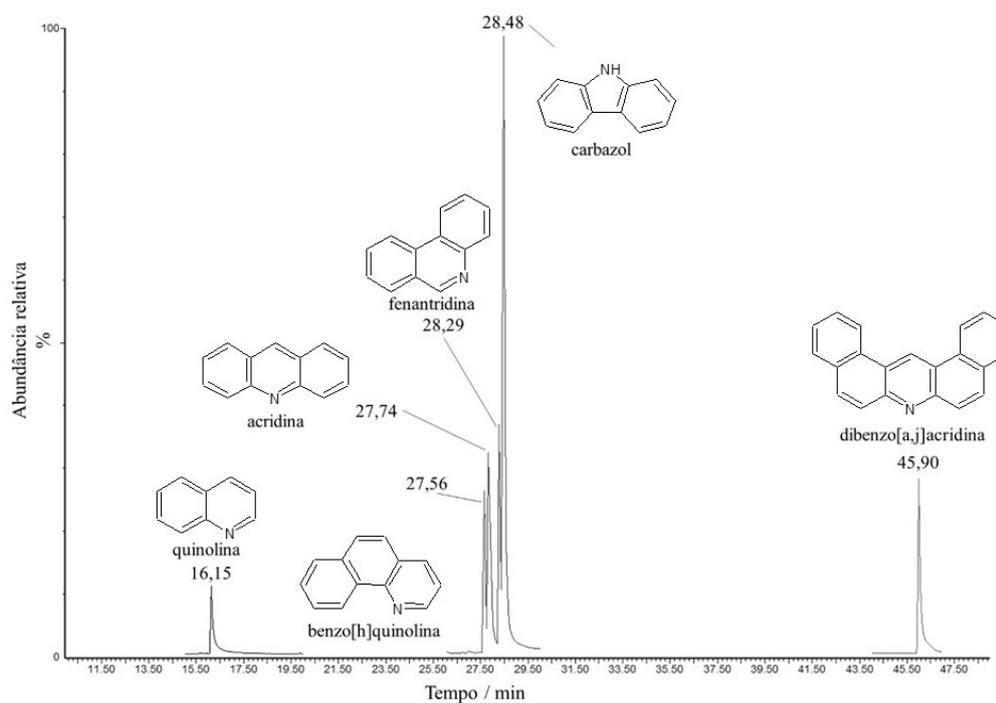
Acetato de etila (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), acetonitrila, diclorometano, n-hexano e metanol (Tedia, Fairfield, CA, EUA) de grau cromatográfico foram utilizados como solventes. Sílica gel com diâmetro de partícula 70-230 mesh (Merck, Darmstadt, HE, Alemanha), 3-aminopropiltrimetoxissilano (Sigma-Aldrich, Hong Kong, China), 8-hidroxiquinolina (Merck, Darmstadt, HE, Alemanha), paraformaldeído (Sigma-Aldrich, Steinheim, NW, Alemanha), cloreto de cobre (II) (Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e álcool etílico foram reagentes de grau analítico. Os padrões PANH (Aldrich, St. Louis, MO, EUA) utilizados foram a quinolina, benzo[h]quinolina, acridina, fenantridina, carbazol e dibenzo[a, j]acridina (Apêndice A). As ponteiros descartáveis para extração (1 mL, sem material adsorvente) foram adquiridas na DPX Labs (Columbia, SC, EUA).

4.2.2 Instrumentação

As análises de PANH foram conduzidas em um sistema GC-MS composto pelos instrumentos GC Clarus 680 e MS Clarus SQ8 (PerkinElmer, Shelton, CT, EUA). As separações foram realizadas usando uma coluna capilar SLB-5ms (Supelco, Bellefonte, PA, EUA), sendo a fase estacionária constituída por 95% de polidimetilsiloxano e 5% de grupos fenila (30m, 0,25mm de diâmetro interno, espessura de filme 0,25 μm) sob as seguintes condições: temperatura do injetor 250 °C (modo splitless; 1 min); programa de temperatura do forno a partir de 40 °C (mantido por 4 min), aumentando de 6 °C min^{-1} até 300 °C (mantido por 5 min). A interface GC-MS e a temperatura da fonte de ionização foram definidas em 250 °C e 200 °C, respectivamente. O hélio (99,999% de pureza) foi utilizado como gás carreador a um fluxo de 1,0 mL min^{-1} . A ionização por MS foi operada no modo de ionização por elétrons (EI)

a 70 eV. A análise foi realizada no modo de monitoramento de íons selecionado (SIM), usando os íons listados no Apêndice G. A Figura 21 mostra o cromatograma obtido após a extração com DPX utilizando condições otimizadas, com íons selecionados, para determinação de PANH em resíduo sólido.

Figura 21. Cromatograma obtido após extração com DPX em condições otimizadas, com íons selecionados m/z : 89, 102, 128, 129, 151, 178, 179, 227, 228, 229, 279 e 280 no resíduo sólido petroquímico fortificado com a mistura de PANH na concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$.



4.2.3 Síntese do material sorvente

A sílica modificada com 8-hidroxiquinolina (8-HQ) foi sintetizada de acordo com Zheng *et al.* (2006) e então impregnada com cloreto de cobre servindo como material sorvente para extração de PANH. Para a síntese do material sorvente, aproximadamente 0,3 g (2,1 mmol) de 8-hidroxiquinolina (8-HQ) foram pesados e dissolvidos em 10 mL de etanol, enquanto eram levemente aquecidos (em banho de glicerina a 60 °C) utilizando um condensador *Allihn*. O volume foi então preparado para 20 mL e foram adicionados 0,1 g (3,3 mmol) de paraformaldeído reagindo por 1 hora, seguidos por 0,6 mL (3,4) de 3-aminopropiltrimetoxisilano reagindo por mais 1 hora. O último passo consistiu na adição de 1,0 g de sílica pura, previamente seca em mufla por 3 horas à 160 °C. A mistura foi aquecida durante aproximadamente 4 horas com agitação, totalizando o tempo de 6 horas, formando a fase denominada 8-HQ.

A fase 8-HQ foi seca a 100 °C por 2 horas, lavada com etanol, via *Soxhlet* por 24 horas, e posteriormente seca à temperatura ambiente. A seguir, o material sorvente 8-HQ foi ainda tratada com 150 mL de uma solução aquosa de cloreto de cobre (0,01 mol L⁻¹) sob agitação por 8 horas para obter sílica gel 8-HQ impregnada com Cu^{II}, denominada fase 8-HQ-Cu. O material sólido foi então decantado e lavado com água deionizada.

4.2.4 Caracterização da fase sorvente

A caracterização do material sorvente (8-HQ-Cu) foi realizada utilizando a análise termogravimétrica (TGA) sob fluxo de nitrogênio (50 mL min⁻¹) em um analisador termogravimétrico da Shimadzu (Quioto, Japão), modelo TGA-50, operando da temperatura ambiente a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A morfologia do sorvente 8-HQ-Cu foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). O sorvente foi disperso em fita dupla face sobre um suporte de alumínio e coberto com uma fina película de ouro. As micrografias foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (Tóquio, Japão), modelo JSM-6390LV, acoplado a um detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As determinações de cobre presente no material sorvente (8-HQ-Cu) e no sobrenadante resultante da lavagem da 8-HQ-Cu foram analisados em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da PerkinElmer (Thornhill, ON,

Canadá), modelo SCIEX ELAN 6000. A fase 8-HQ-Cu e o sobrenadante resultante da lavagem da fase 8-HQ-Cu foram submetidas ao processo de digestão. Todas as amostras sólidas foram aferidas até 25 mL com água deionizada. Após, foram coletados 2 mL de cada amostra líquida aferidas até 11 mL com água deionizada. As medidas foram realizadas através do monitoramento dos isótopos ^{63}Cu . O gás argônio com uma pureza de 99,996% foi utilizado como o gás principal, auxiliar e gás nebulizador no ICP-MS. As condições de operação do ICP-MS estão resumidas no Apêndice D.

A análise de XRD, os experimentos foram realizados utilizando amostras em pó à temperatura ambiente, com um Bruker DDR Phaser XRD (Carlsruhe, BW, Alemanha) com uma fonte de cobre. Para a análise elementar CHN consiste em determinar, de forma quantitativa a porcentagem por massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra. A análise foi realizada em um analisador elementar CHNS/O da PerkinElmer (Baltimore, MD, EUA) modelo 2400 Séries II.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (NMR) de ^{29}Si e ^{13}C foram obtidos usando um espectrômetro Varian VNMRS (Palo Alto, CA, USA) operando a uma frequência de 400 MHz e os desvios químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm).

4.2.5 Preparo da matriz fortificada

Os resíduos sólidos usados como matriz foram oriundos de uma unidade de hidroprocessamento de petróleo e passaram por processos de limpeza. Para a limpeza, o resíduo sólido foi extraído em banho ultrassônico com frequência de 25 kHz, modelo USC 1450 (Unique, Indaiatuba, SP, Brasil), com uma solução de diclorometano:metanol (2:1) durante 30 minutos, o sobrenadante foi descartado e o procedimento realizado quatro vezes. Em seguida, as amostras de resíduos sólidos foram deixadas durante 48 horas, em uma capela, a temperatura ambiente para evaporar o solvente e após foram maceradas.

Para o processo de fortificação dos resíduos sólidos, diferentes quantidades de uma mistura contendo os seis padrões de PANH ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) foram adicionadas ao resíduo sólido previamente limpo. O mesmo foi coberto por solvente e mantido sob agitação magnética a 750 rpm, por duas horas. Após a agitação magnética o frasco foi mantido em repouso por 24 horas para a melhor interação dos analitos com o resíduo sólido. Após este período, o frasco foi aberto, em capela e temperatura ambiente, até a evaporação total do solvente. Um esquema do processo de fortificação do resíduo sólido é demonstrado na Figura 22.

Figura 22. Esquema demonstrativo do processo de fortificação do resíduo sólido.



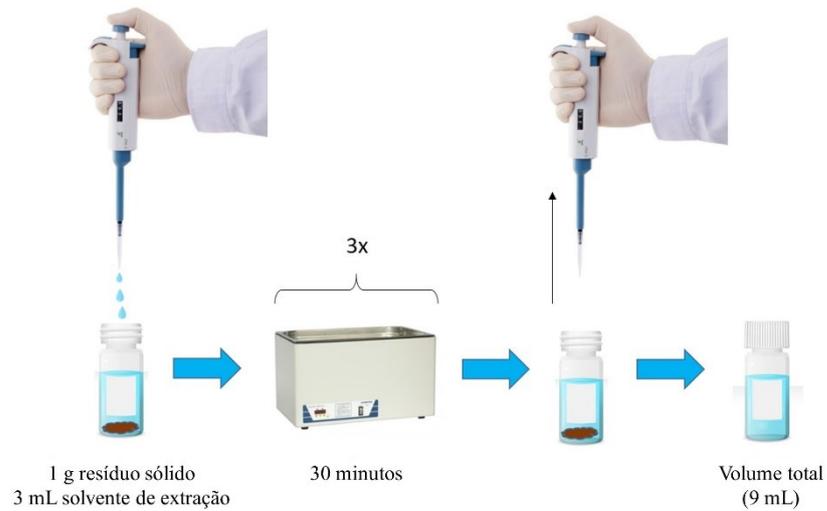
Fonte: Autoria própria (2020).

Esses resíduos sólidos previamente limpos e fortificados foram utilizados para a otimização do método e para a avaliação do desempenho da metodologia. Para testes de recuperação, a fortificação foi realizada conforme o padrão e a concentração desejada para estudo, onde a matriz utilizada foi amostras de resíduos sólidos de petróleo brutas, ou seja, sem realizar a limpeza prévia.

4.2.6 Procedimento de extração

Antes das amostras passarem pela DPX, os resíduos sólidos previamente fortificados foram extraídos por ultrassom, modelo USC 1450 (Uinique, Indaiatuba, SP, Brasil), com frequência de 25 kHz. Para as extrações foram pesados 1 g de resíduo sólido em um frasco de 20 mL e adicionados 3 mL de solvente orgânico (a ser otimizado). Após, o frasco foi levado ao ultrassom por 30 minutos e em seguida foi aguardada a decantação do resíduo sólido. O sobrenadante foi retirado e o procedimento realizado em triplicata. Um diagrama esquemático para o procedimento de extração de PANH em amostras de resíduos sólidos é mostrado na Figura 23.

Figura 23. Diagrama esquemático da extração assistida por ultrassom usado neste estudo.



Fonte: Autoria própria (2020).

O volume total do extrato foi dividido em alíquotas de 700 μL (de acordo com o número de ciclos de extração otimizados para a DPX). A ponteira de DPX (capacidade de 1 mL) foi recheada com 20 mg de material sorvente (8-HQ-Cu) e submetida a etapa de condicionamento com 700 μL de hexano e na sequência passa pelos ciclos de extração (número e tempo dos ciclos a ser otimizados). Em seguida, 200 μL de solvente orgânico (a ser otimizado) foram utilizados na etapa de dessorção (ciclos e tempo foram otimizados). O volume aspirado durante a extração por DPX é sempre maior que o volume da alíquota a fim de garantir que ocorra a entrada de ar facilitando que a fase extratora se disperse no extrato/solvente de dessorção.

4.2.7 Otimização do solvente de extração

A eficiência do solvente de extração foi otimizada usando um método multivariado e os solventes utilizados foram o acetato de etila, n-hexano e metanol. Neste procedimento, foi realizado um planejamento de misturas *Simplex-lattice*, gerando um total de nove experimentos, sendo seis experimentos com um ponto central realizado em triplicata. A partir dos resultados obtidos foi elaborada a construção de uma superfície ternária *Simplex-lattice* em função das proporções dos solventes e a média geométrica das áreas correspondentes às respostas dos analitos. Os procedimentos estatísticos foram realizados com o programa de computador Statistica 6.0® (StatSoft, Tulsa, OK, EUA). As proporções dos solventes utilizadas em cada experimento se encontram resumidas na Tabela 7.

Tabela 7. Matriz de experimentos para o planejamento de misturas *Simplex-lattice* utilizado para otimização do solvente ou mistura de solventes na etapa de extração assistida por ultrassom.

Experimentos	Hexano (%)	Metanol (%)	Acetato de etila (%)
1	100		0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	50	0
5	50	0	50
6	0	50	50
7*	33,33	33,33	33,33
8*	33,33	33,33	33,33
9*	33,33	33,33	33,33

*Experimentos realizados em triplicata.

Para esta otimização, 1 g de resíduo sólido, fortificado com mix de padrões de PANH $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, foi adicionado a um frasco (20 mL) juntamente com 3 mL de solvente. O frasco foi submetido a 30 minutos de banho ultrassônico. Em seguida, o sobrenadante foi retirado com uma pipeta de Pasteur. O procedimento foi realizado em triplicata. Após, aplicou-se o procedimento da DPX nas seguintes condições: 20 mg de material sorvente (8-HQ-Cu), condicionamento com 700 μL do mesmo solvente usado para a extração (3 ciclos de 30 s), 700 μL do extrato proveniente da extração assistida por ultrassom (5 ciclos de 30 s) e para dessorção 200 μL de acetonitrila (5 ciclos de 30 s).

4.2.8 Otimizações da DPX

4.2.8.1 Condições fixadas inicialmente

O propósito do trabalho foi desenvolver uma metodologia que utilizasse métodos analíticos verdes, onde alguns fatores como redução de resíduos e solventes químicos são de extrema importância. Sendo assim, nesse trabalho optou-se por utilizar ponteiras de DPX sem material sorvente. Portanto, a ponteira escolhida foi da DPX Labs (Columbia, SC, EUA) de 1 mL, preenchida com 20 mg de fase extratora, 8-HQ-Cu, ideal para a extração de compostos PANH.

Tendo em vista limites de quantificação baixos, o volume de dessorção foi fixado em 200 μL , sendo esta quantidade suficiente para cobrir a massa de material sorvente (20 mg) durante a etapa de dessorção, pois quanto menor o volume de solvente de dessorção, maior a concentração do analito no extrato e conseqüentemente menores limites serão atingidos. O volume da amostra também foi fixado em 700 μL , neste caso, refere-se as alíquotas separadas a partir do volume total de extrato proveniente da extração assistida por ultrassom.

4.2.8.2 Otimização do solvente de dessorção

O solvente de dessorção escolhido também foi avaliado por meio do planejamento de misturas *Simplex-lattice* onde os experimentos foram conduzidos com diferentes proporções de solventes (Tabela 8). Os solventes avaliados foram acetato de etila, diclorometano e metanol. As condições de extração e dessorção foram descritas na secção 4.2.7.

Tabela 8. Matriz de experimentos para o planejamento de misturas *Simplex-lattice* utilizado para otimização do solvente ou mistura de solventes na etapa de dessorção líquida.

Experimentos	Diclorometano (%)	Metanol (%)	Acetato de etila (%)
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	50	0
5	50	0	50
6	0	50	50
7*	33,33	33,33	33,33
8*	33,33	33,33	33,33
9*	33,33	33,33	33,33

*Experimentos realizados em triplicata.

4.2.8.3 Otimização dos ciclos e tempo de extração/dessorção

Para a escolha do melhor número de ciclos e tempo de equilíbrio de extração foram realizados nove experimentos com o planejamento *Doehlert*. Nesses experimentos foram variados o número de ciclos de extração de 1 a 5 ciclos e o tempo de equilíbrio de 10 a 60 segundos, conforme apresentado na Tabela 9. As condições da etapa de dessorção foram constituídas de 5 ciclos, por 30 segundos, com 200 μ L do solvente otimizado na secção 4.2.8.2.

A otimização do número de ciclos e tempo de equilíbrio de dessorção também foram realizados com o planejamento *Doehlert*, resultando em nove experimentos, na qual a matriz de experimentos apresenta a mesma variação para o número de ciclos de dessorção (1-5 ciclos) e para o tempo de equilíbrio de dessorção (10-60 segundos). O planejamento foi executado conforme a matriz descrita na Tabela 9. As condições de extração e dessorção foram de acordo com as otimizações anteriores.

Tabela 9. Matriz de experimentos para o planejamento *Doehlert* utilizado para otimização dos ciclos e tempo de extração e dessorção.

Experimentos	Número de ciclos	Tempo (s)
1	1	13,5
2	1	56,5
3	5	13,5
4	5	56,5
5	3	10,0
6	3	60,0
7*	3	35,0
8*	3	35,0
9*	3	35,0

*Experimentos realizados em triplicata.

4.2.9 Avaliação da metodologia analítica e aplicação

4.2.9.1 Parâmetros analíticos

Os parâmetros analíticos foram obtidos por meio de curvas de calibração padrão externa na matriz. As curvas foram construídas a partir da adição de padrões analíticos utilizando concentrações de 10 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os PANH quinolina, benzo[h]quinolina, acridina, fenantridina e carbazol e de 10 a 700 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o PANH dibenzo[a,j]acridina. A extração dos analitos foi realizada em triplicata, utilizando as condições otimizadas (Secções 4.2.7 e 4.2.8), e a identificação e quantificação dos analitos foi realizada por GC-MS. Os resultados foram avaliados individualmente, para cada analito, sendo avaliada a área do pico cromatográfico correspondente. Os parâmetros avaliados através da curva analítica foram coeficiente de correlação linear, limite de quantificação (LOQ), limite de detecção (LOD), recuperação relativa e precisões intradia e interdia. O LOD foi definido como sendo 3 vezes a razão do desvio padrão (s) do ponto mais baixo na curva analítica para o coeficiente angular da curva (a) enquanto o LOQ foi definido como sendo 10 vezes essa razão.

4.2.9.2 Precisão e exatidão

Os ensaios de precisão e exatidão foram realizados em amostra de resíduo sólido petroquímicos fortificados com concentrações conhecidas, em triplicata, de acordo com a metodologia proposta neste estudo. A precisão foi calculada através do desvio padrão relativo dos ensaios intradia e interdía, considerando valores menores que 20% como critério de aceitação. A exatidão foi expressa pela recuperação relativa por meio da resposta analítica de cada analito aplicada na equação da reta. O método de extração proposto foi aplicado na determinação de elementos-traço em amostras de resíduos sólidos petroquímicos e borras de petróleo fornecidos por uma unidade de hidrocessamento de petróleo.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Avaliação e caracterização do sorvente

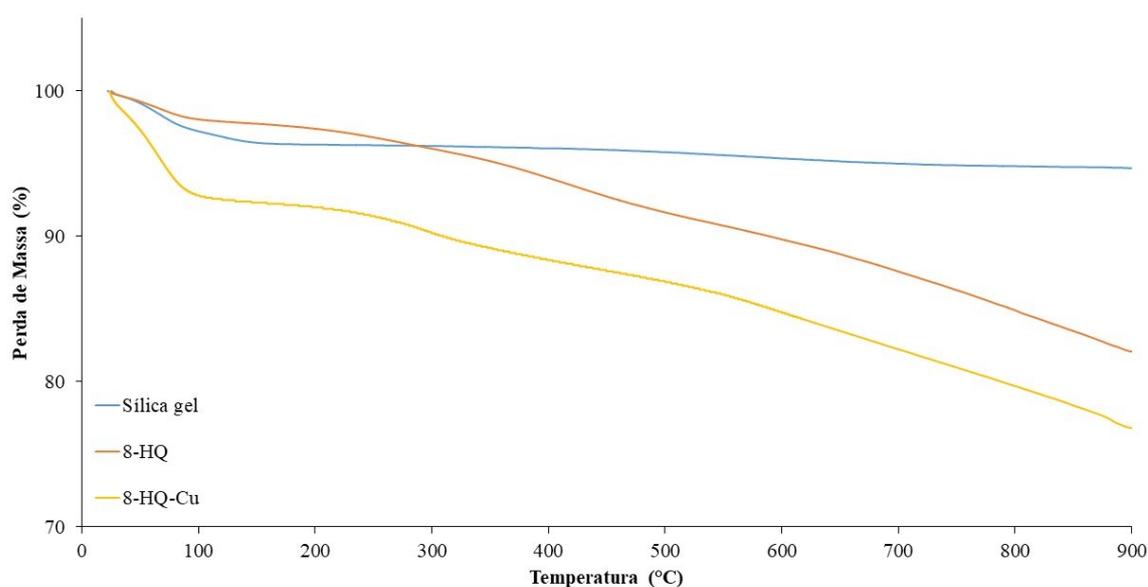
A escolha da fase extratora é uma etapa fundamental para o processo de separação dos analitos de interesse. Visto que, íons metálicos de transição (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}) são classificados como ácidos intermediários e formam ligações de coordenação estáveis com bases intermediárias (principalmente átomos de nitrogênio aromático) (BRESOLIN; MIRANDA; BUENO, 2009), a escolha do íon Cu^{II} no preparo do material sorvente foi essencial no processo de separação dos PANH.

A caracterização do material sorvente (8-HQ-Cu) foi realizada por análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a estabilidade térmica do material. As curvas termogravimétricas para a sílica gel, 8-HQ e 8-HQ-Pd são apresentadas na Figura 24. Na região de temperatura de 25 a 250 °C corresponde predominantemente a dessorção de água fisicamente adsorvida na estrutura do material, sendo observado para todas as curvas. A curva referente à sílica gel, mostra uma perda de massa constante iniciando em 250 °C, que é devida as reações de desidroxilação, com conversão de grupos silanóis em siloxanos (BJERK, 2016). Esse processo também deve ser considerado para todos demais materiais.

Conforme observado na Figura 24, a curva referente a fase 8-HQ-Cu, obtida pela TGA, apresentou duas regiões distintas de temperatura, com perda total de aproximadamente 23% de matéria orgânica. Na região de 25 a 250 °C a perda de massa, em torno de 8%, corresponde ao solvente (álcool etílico) utilizado na síntese do material sorvente e à eliminação de água

adsorvida. Já na região entre 250 e 700 °C, onde ocorreu a principal perda de massa, foi observado um segundo pico representando 15% da massa total. Esta perda corresponde à eliminação da água intercalada e à desidroxilação das matrizes inorgânicas. A perda de massa das fases 8-HQ e 8_HQ-Cu foram superiores à observada para a sílica gel devido à organofuncionalização.

Figura 24. Curvas termogravimétricas da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ-Cu.



A análise elementar CHN apresenta os percentuais em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente na sílica gel e nas fases 8-HQ e 8-HQ-Cu, assim como a razão entre os valores encontrado para ambos (Tabela 10). A razão 8-HQ-Cu/8-HQ indica que há uma relação estequiométrica 1:1.

É possível observar na Tabela 10 um aumento na massa de carbono e nitrogênio do material 8-HQ em relação à sílica pura. Essa diferença é atribuída aos carbonos e nitrogênios ancorados na sílica a partir do 3-aminopropiltrimetoxissilano e 8-hidroxiquinolina, indicando que ocorreu a funcionalização da sílica. O mesmo é observado para o material 8-HQ-Cu, com um aumento de cerca de 3,8% de carbono e 2,1% de nitrogênio comparado ao material 8-HQ.

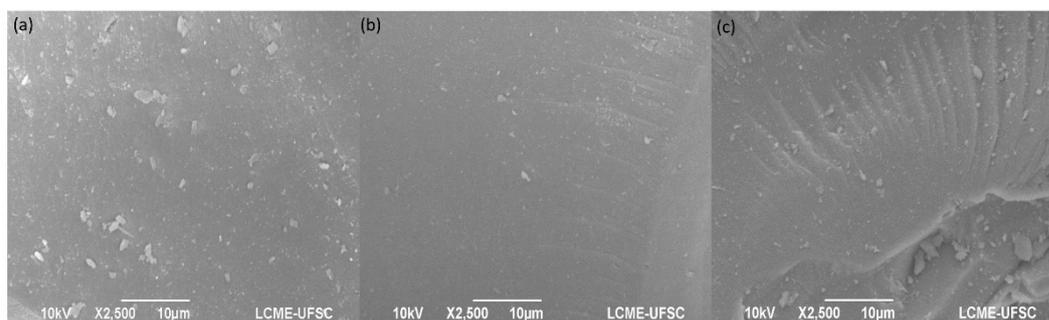
Tabela 10. Análise elementar do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao Cu^{II} .

Átomo	Sílica gel % em massa	8-HQ % em massa	8-HQ-Cu % em massa	8-HQ-Cu/8-HQ
Carbono	0,27	14,48	15,03	1,0
Hidrogênio	1,01	1,47	1,05	0,7
Nitrogênio	0,18	2,40	2,45	1,0

O grau de funcionalização foi calculado atingindo o valor de 1,0 mmol de grupos orgânicos ancorados por grama de sílica, indicando um grau de recobrimento do substrato satisfatório.

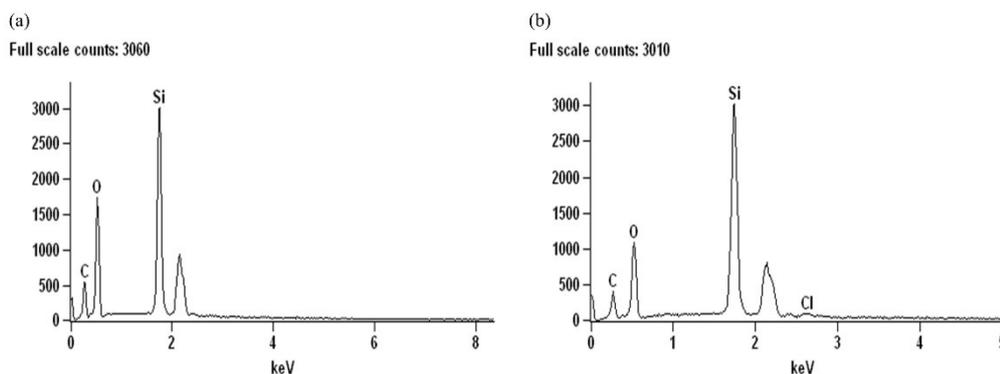
A sílica gel pura e os materiais sílica gel 8-HQ e 8-HQ-Cu foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM), conforme a Figura 25, com o objetivo de verificar a estrutura superficial destes materiais. Foram detectadas algumas variações morfológicas. Na matriz de sílica pura (Figura 25a) foi possível observar uma superfície lisa com pontos brancos, enquanto que as imagens dos materiais sílica gel 8-HQ (Figura 25b) e 8-HQ-Cu (Figura 25c) apresentam ranhuras na superfície. Tais ranhuras podem ser atribuídas ao atrito entre as partículas, que ocorreu durante a reação com a agitação mecânica. Na 8-HQ-Cu, além das ranhuras, surgiram pequenas partículas fragmentadas.

Figura 25. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura para (a) sílica gel pura, (b) material onde a 8-HQ está ligada a sílica gel (sílica gel 8-HQ) e (c) material onde a 8-HQ está ligada à sílica gel e ao Cu^{II} (8-HQ-Cu). Ampliação da imagem de 2500 vezes.



Através da análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) não foi possível identificar a presença de cobre no material sorvente (8-HQ-Cu). Ainda assim, a partir do espectro de EDS (Figura 26) observa-se a presença de 1,89 % (em massa) de cloro no material 8-HQ-Cu (Figura 26b) enquanto que a sílica gel 8-HQ (Figura 26a) não foi detectado cloro. A presença de cloro é indicativo da adição de cloreto de cobre durante a reação.

Figura 26. Espectros de EDS obtidos para área analisada dos materiais (a) sílica gel 8-HQ e (b) 8-HQ-Cu.



A confirmação da presença de cobre no material sorvente (8-HQ-Cu) foi através da análise por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As concentrações de cobre encontradas para 8-HQ e 8-HQ-Cu no material sorvente e no sobrenadante, de ambos materiais sintetizados, são apresentadas na Tabela 11. Podemos observar que apenas 28% do cobre foi impregnado ao material sorvente.

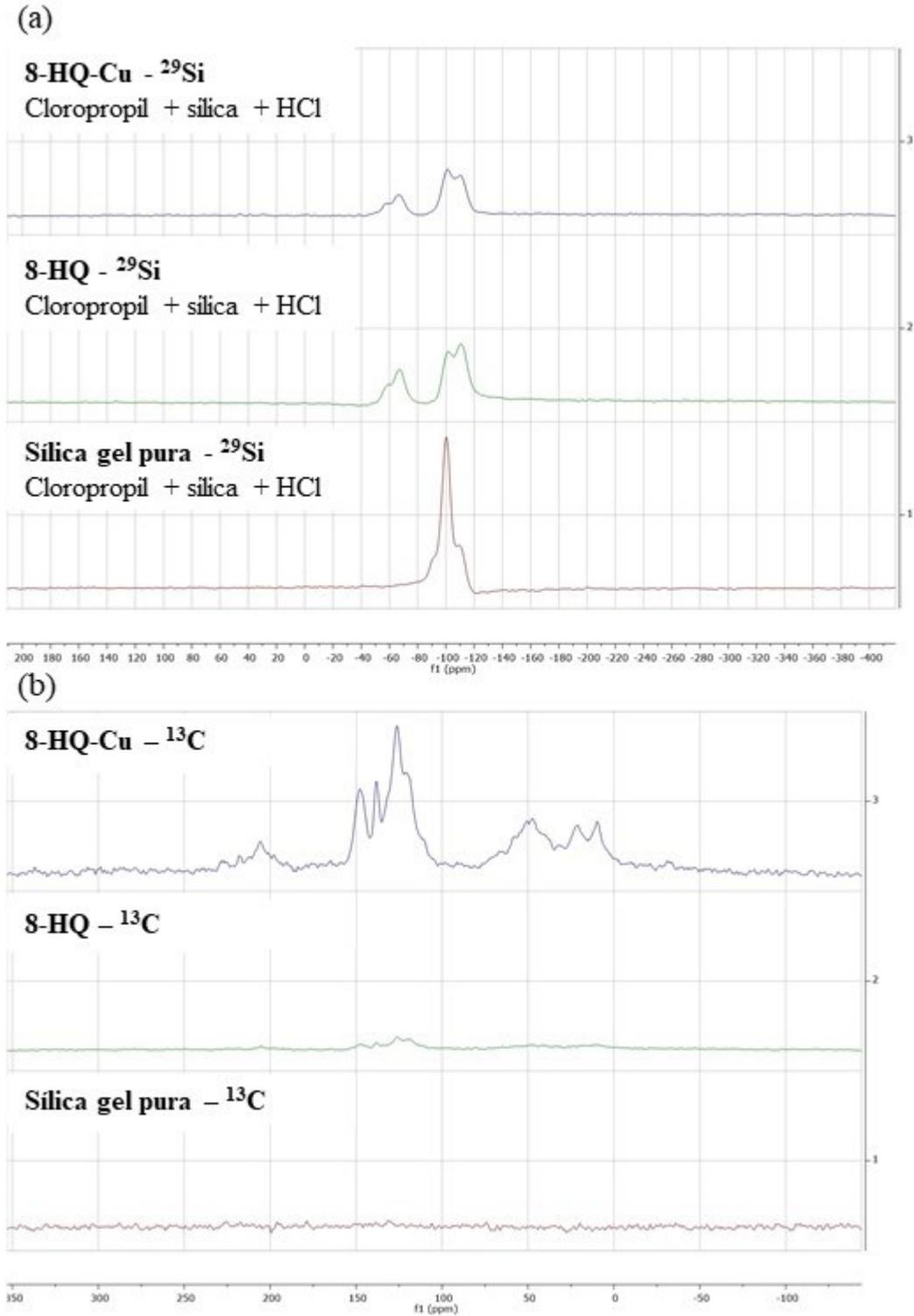
Tabela 11. Análise por ICP-MS do material 8-HQ ligado à sílica gel e do material 8-HQ ligado à sílica gel e ao cobre.

Material	Sobrenadante	Material sintetizado
8-HQ (mg L ⁻¹)	n.d.	0,02
8-HQ-Cu (mg L ⁻¹)	41,31	16,23

n.d. = não detectado

A análise de NMR de estado sólido foi utilizada como técnica complementar para confirmar a modificação da sílica gel após a síntese. Com base nos espectros de ²⁹Si, pode-se observar que o 8-HQ foi quimicamente ligado à sílica gel, uma vez que as bandas de -59 e -65 ppm, características de organossilano, estão presentes nas análises realizadas após a reação com a sílica comercial (Figura 27a) (WINIARSKI *et al.*, 2017). De acordo com os espectros ¹³C, bandas referentes à incorporação de 8-HQ também podem ser observadas na análise final do material (Figura 27b).

Figura 27. Espectros de ^{29}Si e ^{13}C NMR. (a) Comparação dos espectros de NMR de ^{29}Si da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Cu^{II} . (b) Comparação dos espectros de ^{13}C NMR da sílica gel, 8-HQ e 8-HQ imobilizado com Cu^{II} .



Como técnica adicional, a análise de difração de raios-X (XRD) foi aplicada para observar a característica amorfa da 8-HQ-Cu. No entanto, nenhuma diferença significativa foi detectada com a quantidade de CuCl_2 adicionada. Sendo assim, o cobre adicionado, mesmo em pequena quantidade, apresentou alta dispersão na matriz amorfa de sílica.

As análises realizadas foram consideradas satisfatórias para a caracterização do material sorvente. Visto que, os resultados das análises de caracterização permitiram observar a presença de Cu no material sorvente e sua estrutura.

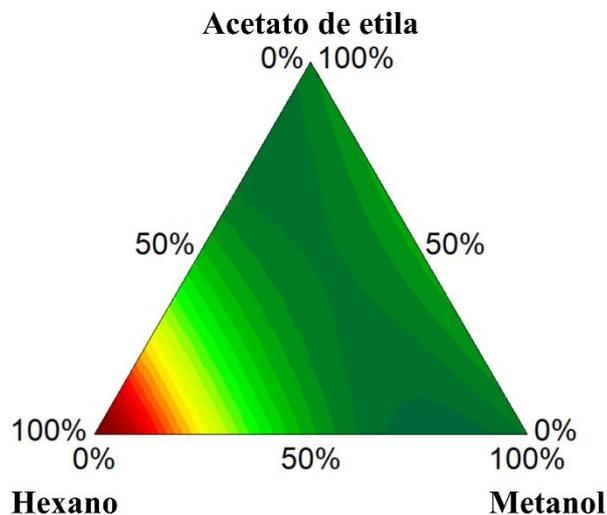
4.3.2 Otimização do solvente de extração

A escolha do solvente de extração é de extrema importância para o desenvolvimento da metodologia analítica, pois o solvente interage diretamente com o analito de interesse. Portanto, a otimização da condição de extração assistida por ultrassom foi realizada primeiramente para garantir que os analitos fossem eficientemente desorvidos do resíduo sólido. Além disso, o solvente de extração precisa ter uma boa interação com o material sorvente para que ocorra uma adsorção efetiva dos analitos na fase extratora da DPX.

Os solventes orgânicos utilizados para extração assistida por ultrassom foram escolhidos de acordo com os solventes comumente utilizados em extrações de PANH. Assim, três solventes com diferentes forças cromatográficas foram considerados, a fim de avaliar a interação dos analitos. Além disso, avaliar os solventes de acordo com seus desempenhos durante a extração dos 6 PANH.

A superfície ternária *Simplex-lattice* (Figura 28), obtida através do modelo matemático quadrático aplicado para interpretação dos dados, mostra uma tendência no aumento da resposta analítica entre proporções de solventes próxima a 100% (v v^{-1}) de n-hexano. O coeficiente de determinação gerado pela matriz quadrática foi de 0,9713, indicando que os dados estão ajustados ao modelo matemático. Os resultados obtidos apresentados na superfície triangular utilizaram a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos dos analitos. Os dados referentes às equações das superfícies e à tabela ANOVA estão dispostos no Apêndice H deste documento.

Figura 28. Superfície ternária *Simplex-lattice* obtida para otimização do solvente de extração. Condições experimentais: fortificação da matriz $1\mu\text{g g}^{-1}$; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; 5 ciclos de 30 s para extração; 5 ciclos de 30 s para dessorção e acetoneitrila usada na dessorção.



Através da resposta analítica observada, o n-hexano foi escolhido como solvente de extração. O desempenho observado para o n-hexano na extração pode ser justificado por sua cadeia linear de átomos de carbono, caracterizada como apolar, que proporciona uma melhor interação com os analitos hidrofóbicos. Visto que, a presença do anel aromático diminui a polaridade das moléculas de PANH.

4.3.3 Otimização dos parâmetros da DPX

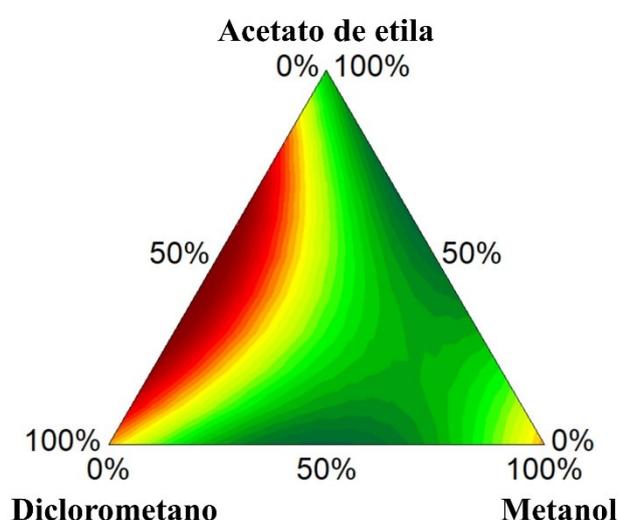
4.3.3.1 Solvente de dessorção

A otimização da condição de dessorção foi realizada logo após a determinação do solvente de extração a fim de garantir que os analitos fossem eficientemente dessorvidos da fase sorvente evitando qualquer efeito memória. Nesta etapa, um planejamento *Simplex-lattice* foi escolhido para avaliar os solventes acetato de etila, diclorometano e metanol bem como a misturas desses solventes em relação a interação com os analitos e seus desempenhos durante a extração dos 6 PANH. Os experimentos foram realizados em cinco alíquotas ($700\mu\text{L}$ cada), com 1 ciclo para a aspiração do solvente, totalizando 5 ciclos.

Os resultados atingidos são apresentados em uma superfície ternária *Simplex-lattice* (Figura 29) usando a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos dos analitos e obtido por meio do modelo matemático quadrático aplicado para interpretação dos dados. Por

meio da superfície triangular gerada, foi observada uma tendência de melhor resposta analítica utilizando a mistura na proporção de 50:50 ($v v^{-1}$) de acetato de etila:diclorometano como solvente de dessorção. O coeficiente de determinação gerado pela matriz quadrática foi de 0,9582, indicando que os dados estão ajustados ao modelo matemático. Os dados referentes às equações das superfícies e à tabela ANOVA estão dispostos no Apêndice I deste documento.

Figura 29. Superfície ternária *Simplex-lattice* obtida para otimização do solvente de dessorção. Condições experimentais: fortificação da matriz $1\mu g g^{-1}$; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; 5 ciclos de 30 s para extração com n-hexano; 5 ciclos de 30 s para dessorção.



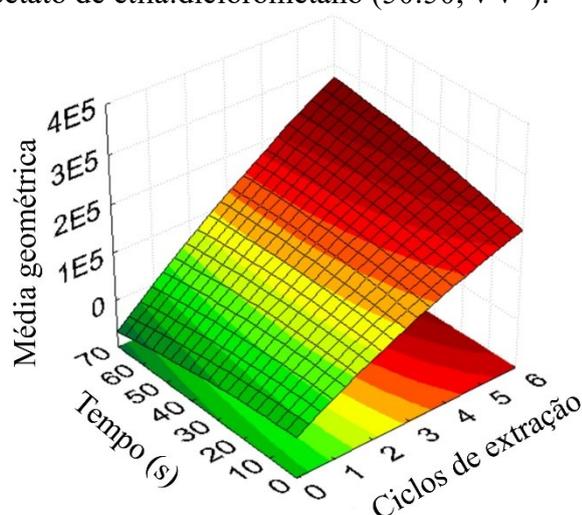
De acordo com a superfície triangular (Figura 29) obtida foi observado que a mistura de acetato de etila:diclorometano (50:50; $v v^{-1}$) como solvente de dessorção, foi capaz de interagir com os analitos de modo a estabelecer um equilíbrio entre a fase extratora e o solvente orgânico de dessorção. Portanto, permitindo a passagem dos analitos extraídos para o solvente orgânico para posterior análise cromatográfica.

4.3.3.2 Otimização do número de ciclos e tempo de extração

Nesta otimização foi avaliada a etapa de extração, variando-se o número de ciclos de extração e o tempo de equilíbrio da amostra com a fase extratora, visando-se a maior eficiência de extração. O resultado para este estudo foi alcançado com uma otimização multivariada através do planejamento *Doehlert*. A superfície de resposta (Figura 30) foi gerada utilizando a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos dos analitos. Como resultado, uma

função quadrática com coeficiente de determinação igual 0,8959 foi obtida, o que representa um resultado bastante satisfatório para esse tipo de superfície de resposta, mostrando que os dados estão ajustados ao modelo matemático. Os dados referentes às equações das superfícies e à tabela ANOVA estão dispostos no Apêndice J deste documento.

Figura 30. Superfície de resposta obtida pelo planejamento *Doehlert* para otimização do número de ciclos e tempo de extração. Condições experimentais: fortificação da matriz $1\mu\text{g g}^{-1}$; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; solvente de extração n-hexano; 5 ciclos de 30 s para dessorção e solvente de dessorção acetato de etila:diclorometano (50:50; v v⁻¹).



Através da superfície de resposta gerada, foi observada uma tendência de melhor resposta analítica utilizando 5 ciclos de extração, visto que ao aumentar o número de ciclos ocorre um aumento significativo no valor de média geométrica de todos os analitos. Isso se deve à aspiração de uma nova alíquota de amostra a cada ciclo de extração. Já para os diferentes tempos de extração a resposta analítica não foi afetada (Figura 30). Portanto, foi escolhido o tempo de 10 segundos cada ciclo, pois se mostrou o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre a fase sortiva e o solvente orgânico de extração, resultando em um desempenho satisfatório para adsorver os seis analitos estudados. Portanto, as condições otimizadas de extração foram compostas por 5 ciclos de extração de 10 s cada, utilizando 700 μL de uma nova alíquota de amostra em cada ciclo.

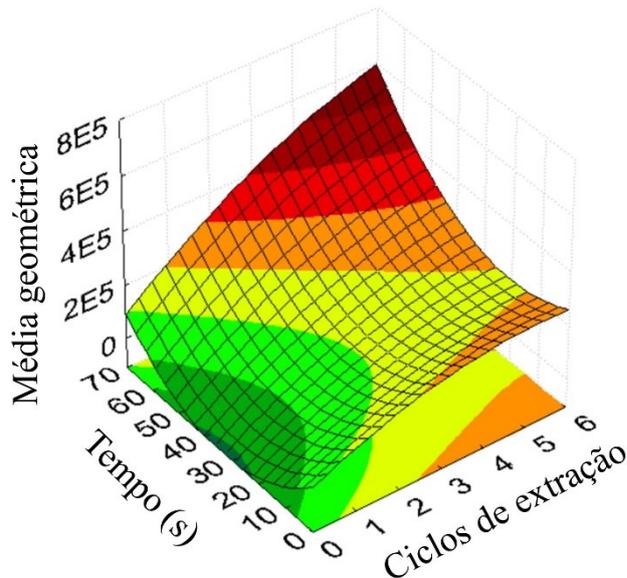
Segundo Morelli (2019) a etapa de dispersão do material sorvente na amostra é a mais importante, mas o tempo de contato da fase extratora e da amostra não é determinante. Visto que, em alguns trabalhos já publicados, a resposta analítica não é afetada pelo tempo de extração. Por exemplo, há casos em que o tempo de extração não é levado em consideração, apenas o número de ciclos (GUAN *et al.*, 2010; CHAVES *et al.*, 2015). Em outros casos, foi

fixado um valor mínimo de tempo de extração (SCHEIDWEILER *et al.*, 2016; MAFRA *et al.*, 2018). Sendo assim, a dispersão que ocorre entre a amostra e fase sortiva, durante a aspiração da amostra, pode ser o suficiente para que o equilíbrio de sorção seja atingido, logo justifica o menor tempo de extração.

4.3.3.3 Otimização do número de ciclos e tempo de dessorção

Para avaliar a etapa de dessorção, o número de ciclos de extração e o tempo de equilíbrio da amostra com a fase extratora foram variados. A determinação destes dois parâmetros de dessorção foi alcançada com uma otimização multivariada. Os resultados obtidos são apresentados em uma superfície de resposta (Figura 31), gerada a partir de um planejamento *Doehlert*, usando a média geométrica das áreas dos picos cromatográficos dos analitos e obtido por meio do modelo matemático quadrático aplicado para interpretação dos dados. A matriz quadrática gerou um coeficiente de determinação igual a 0,9770, indicando que os dados estão ajustados ao modelo matemático. Os dados referentes às equações das superfícies e à tabela ANOVA estão dispostos no Apêndice K deste documento.

Figura 31. Superfície de resposta obtida pelo planejamento *Doehlert* para otimização do número de ciclos e tempo de dessorção. Condições experimentais: fortificação da matriz $1\mu\text{g g}^{-1}$; 20 mg de 8-HQ-Cu como fase sorvente; 5 ciclos de dessorção, com n-hexano, de 10 segundos cada ciclo; solvente de dessorção acetato de etila:diclorometano (50:50; v v^{-1}).



De acordo com a superfície de resposta gerada, foi observada uma tendência de melhor resposta analítica com o aumento do número de ciclos de extração, visto que ocorre um aumento significativo no valor de média geométrica de todos os analitos. Portanto, 5 ciclos de extração foi o número selecionado para aumentar o rendimento da análise. Para o tempo de dessorção, foi observado que ao aumentar o tempo de dessorção de cada ciclo melhorou a resposta analítica. Sendo assim, 60 s foi o tempo de dessorção escolhido para cada ciclo, pois mostrou ser o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre a fase extratora e o solvente orgânico de dessorção, melhorando o desempenho da etapa de dessorção e eluindo os seis analitos estudados para posterior análise cromatográfica. Portanto, as condições otimizadas da etapa de dessorção foram compostas por 5 ciclos de dessorção de 60 segundos cada, utilizando 200 μL de uma única alíquota de amostra.

4.3.4 Parâmetros analíticos e aplicação

Os parâmetros analíticos de mérito obtidos para as condições otimizadas do método utilizando a curva analítica construída a partir de resíduo sólido fortificado são apresentados na Tabela 12. A curva analítica com faixa linear variando de 10-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, apresentou coeficientes de correlação maiores que 0,9933 para curvas analíticas de padrão fortificadas com padrões no resíduo sólido. Para o dibenzo[a,j]acridina, a faixa linear apresentou boa linearidade de 10 a 700 $\mu\text{g L}^{-1}$, com coeficiente de correlação igual a 0,9955. Com base nas curvas analíticas com matriz fortificada, os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para os PANH encontrados variaram entre 0,1 e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,3 e 7,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 12. Parâmetros do método analítico obtidos para o método proposto para a determinação de PANH em amostras de resíduo sólido por DPX associada ao GC-MS.

Analitos	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Coeficiente de correlação	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Níveis de Concentração fortificado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Precisão	Precisão	Recuperação (%)
						intradia (RSD, %) (n=3)	interdia (RSD, %) (n=9)	
Quinolina	10-1000	0,9987	0,3	1,0	10	15,3	14,0	110,8
					400	9,5	11,2	79,5
					1000	11,5	11,0	88,5
Benzo[h]quinolina	10-1000	0,9933	0,3	1,0	10	17,9	15,4	85,2
					400	2,8	14,2	84,7
					1000	6,2	13,4	94,6
Acridina	10-1000	0,9955	0,4	1,2	10	13,7	18,3	90,3
					400	8,7	13,1	85,7
					1000	16,5	9,9	88,0
Fenantridina	10-1000	0,9944	0,1	0,3	10	5,6	10,7	96,0
					400	10,2	13,5	85,7
					1000	10,5	11,8	92,6
Carbazol	10-1000	0,9968	0,1	0,3	10	14,8	8,6	89,6
					400	17,1	19,7	99,5
					1000	16,8	16,6	109,8
Dibenzo[a,j]acridina	10-700	0,9955	2,5	7,7	10	18,4	17,5	87,0
					400	5,5	15,5	117,3
					700	1,4	15,5	95,4

LOD: limite de detecção

LOQ: limite de quantificação

A precisão e exatidão do método foram avaliadas usando amostras de resíduos sólidos provenientes de uma unidade de hidrocessamento de petróleo. Neste procedimento, as amostras foram enriquecidas com os padrões PANH em três níveis de concentração diferentes (10,0, 400,0 e 1000,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). A fim de determinar a precisão intradia e interdia do método, análises em triplicatas de três amostras independentes foram realizadas nesses três níveis de concentração. Para os resultados de precisão intradia os valores de RSD variaram entre 1,4 e 18,4% e a precisão interdia os valores variaram entre 8,6 a 19,7% em amostras de resíduos sólidos.

A exatidão do método foi estimada com base na recuperação média dos analitos nas amostras enriquecidas. Como resultado, as recuperações para as amostras de resíduo sólido apresentaram valores entre 79,5 e 117,3%. Os valores de recuperação observados nas amostras de resíduo sólido mostraram que o método atual demonstra alta seletividade para os seis analitos de PANH estudados, uma vez que outros constituintes orgânicos usualmente encontrados podem ser coextraídos para a classificação do resíduo petroquímico.

Neste estudo, o uso da fase extratora 8-HQ-Cu tem a vantagem de eliminar os PAH parentais e seus derivados alquilados durante a extração por DPX permitindo a análise do PANH sem interferências. A etapa de sorção visa minimizar interferentes e foi realizada com fases estacionárias contendo metal Cu^{II} que apresenta grande afinidade com o nitrogênio. Os metais podem ser adsorvidos fisicamente ou coordenados a grupos quelantes de superfícies de sílica organofuncionalizadas (ANDERSSON, 2001; BJERK *et al.*, 2016).

Além de escolher um sorvente capaz de separar os PANH de forma seletiva, o uso da 8-HQ-Cu aliada a DPX foi crucial para alcançar menor tempo de extração e baixo consumo de solventes. Sendo assim, apresentou vantagens em relação a outras técnicas, como por exemplo a SPE (DA LUZ; GONSALVES; AUCÉLIO, 2009; DA LUZ *et al.*, 2014; SIEMERS *et al.*, 2015; DA LUZ *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2018), que quando aplicada na análise de grandes conjuntos de amostras, apresentam desvantagens significativas quanto o tempo de pré-concentração e dessorção e a quantidade de solvente consumido durante as extrações.

O método foi aplicado a três amostras de resíduos sólidos e três amostras de borra de petróleo fornecidas por uma unidade de hidrocessamento de petróleo. A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos para as amostras reais de resíduo sólido e borra de petróleo utilizando o método proposto otimizado para determinação de PANH por GC-MS.

Tabela 13. Concentrações de PANH encontradas em amostras de resíduo sólido e borra de petróleo.

Analitos	Amostra 1 ^a (µg L ⁻¹)	Amostra 2 ^a (µg L ⁻¹)	Amostra 3 ^a (µg L ⁻¹)	Amostra 4 ^b (µg L ⁻¹)	Amostra 5 ^b (µg L ⁻¹)	Amostra 6 ^b (µg L ⁻¹)
Quinolina	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo[h]quinolina	<LOQ	14,1	14,1	71,2	24,8	40,0
Acridina	<LOD	<LOD	<LOD	40,9	27,4	35,9
Fenantridina	<LOD	<LOD	<LOD	114,4	76,0	82,5
Carbazol	<LOD	<LOD	<LOD	74,0	47,0	45,3
Dibenzo[a,j]acridina	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ

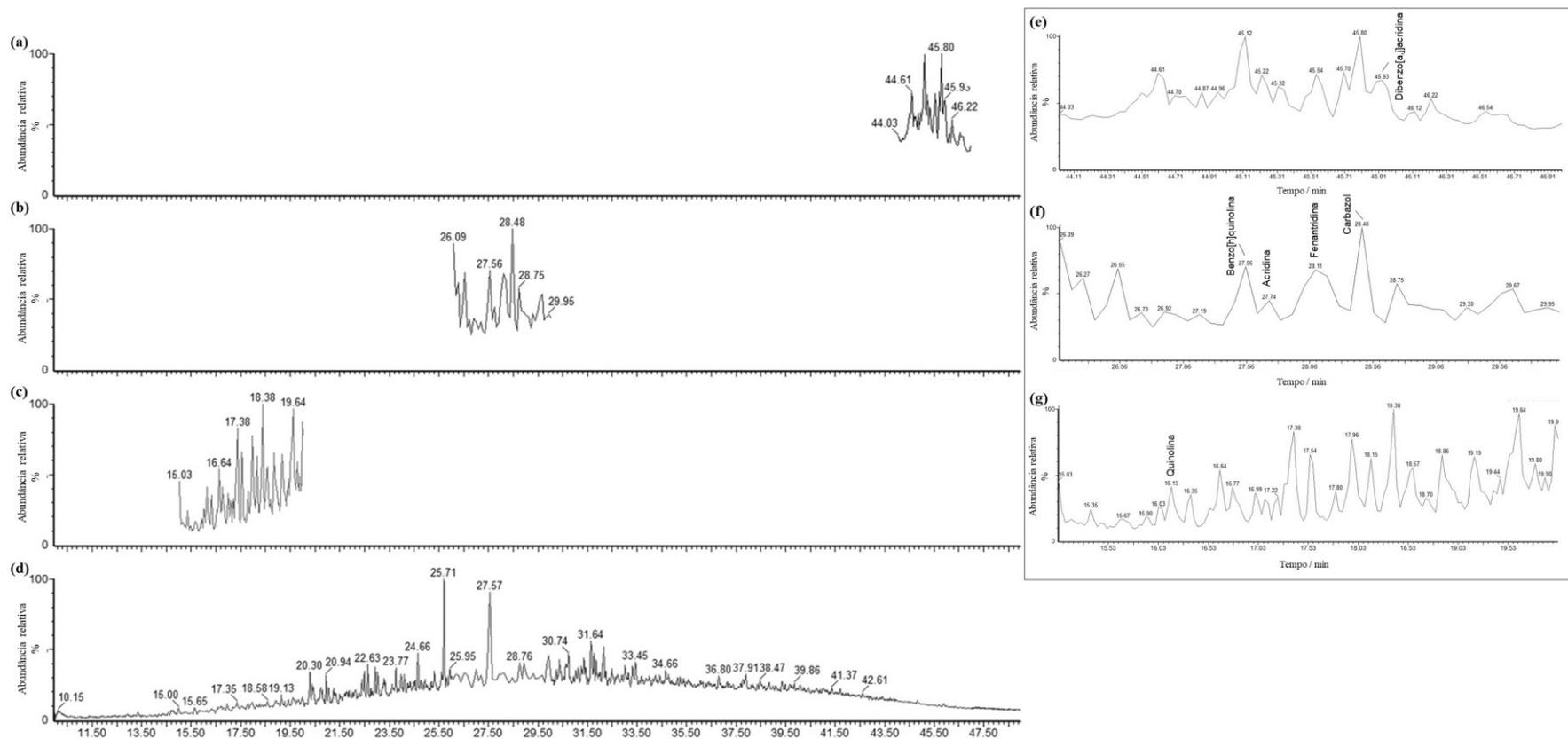
^a Amostras de resíduo sólido.

^b Borra de petróleo.

De acordo com os resultados encontrados para as amostras de resíduo sólido analisadas, verificamos que a benzo[h]quinolina foi encontrada com concentração igual 14,1 µg L⁻¹ para as amostras 2 e 3. Os analitos carbazol e dibenzo[a,j]acridina não foram detectados, devido seus valores de concentração apresentarem-se menores que os valores de LOD. A quinolina foi detectada para as todas as amostras de resíduo sólido e borra de petróleo, porém seus valores de concentração encontram-se entre o LOD e LOQ. Verificamos que para as

análises realizadas para determinação de PANH em borra de petróleo, a presença de vários PANH foi constatada. Os analitos benzo[h]quinolina, acridina, fenantridina e carbazol foram encontrados nas três amostras de borra de petróleo analisadas com valores de concentração entre 24,8 e 71,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, 27,4 e 40,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, 76,0 e 114,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, 45,3 e 74,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O dibenzo[a,j]acridina foi detectada para as amostras 5 e 6 (borra de petróleo), porém seus valores de concentração encontram-se entre o LOD e LOQ. Na Figura 32 é possível visualizar um cromatograma do método desenvolvido aplicado em uma amostra de borra de petróleo (amostra 4).

Figura 32. Cromatograma de uma amostra de borra de petróleo (amostra 4) analisada com o método proposto para determinação de PANH utilizando DPX com 8-HQ-Cu aliada a GC-MS. (a) Cromatograma da amostra 4, no modo SIM monitorando as m/z : 279; 280 durante o tempo de 44-47 min. (b) Cromatograma da amostra 4, no modo SIM monitorando as m/z : 89; 139; 151; 166; 167; 178; 179; 180 durante o tempo de 26-30 min. (c) Cromatograma da amostra 4, no modo SIM monitorando as m/z : 102; 128; 129 durante o tempo de 15-20 min. (d) Cromatograma da amostra 4 no modo *fullscan*. (e), (f) e (g) Zoom dos cromatogramas (a), (b) e (c) respectivamente.



Visto que, um grande número de compostos orgânicos pode estar presente em resíduos sólidos perigosos gerados na indústria petroquímica. Eles podem ser formados durante o processo de craqueamento do petróleo. Assim, considerando que esses resíduos petroquímicos são uma boa fonte de energia e muitas vezes são incinerados, a determinação de PANH nos resíduos sólidos é de grande importância e deve fazer parte dos requisitos regulamentares.

Os resultados alcançados com a metodologia proposta demonstraram que DPX pode ser seletivo para PANH aplicados a amostras reais, mesmo na presença de outros compostos orgânicos. Além disso, tem um baixo custo com menos tempo de preparação de amostra e quantidade de solvente em comparação com outros métodos analíticos para a determinação de PANH em amostra de matrizes complexas (BRULIK; SIMEK; VOOGT, 2013; ZHANG *et al.*, 2018; IDOWU *et al.*, 2020).

4.4 CONCLUSÃO

A metodologia analítica otimizada neste estudo explorando a técnica de extração por DPX aliada a 8-HQ-Cu apresentou resultados promissores para a determinação de PANH em amostras de resíduos sólidos e borra de petróleo. A fase extratora proposta foi utilizada pela primeira vez como sorvente alternativo para a técnica de extração DPX fornecendo bons resultados quando a técnica de microextração é aplicada na detecção de baixas concentrações de PANH em amostras. A metodologia desenvolvida também apresentou vantagens frente às técnicas de extração SPE, como a redução de solventes orgânicos, apenas 13,5 mL de solvente orgânico são utilizados durante todo o processo de extração e dessorção, e baixo volume de amostra. Além, do uso de análises multivariadas para otimização de parâmetros de extração e dessorção que possibilitam a redução do número de experimentos. Essas características tornam a técnica bastante atrativa e de fácil aplicação, com bom custo benefício e vantagens de acordo com os conceitos de química analítica verde. Os resultados apresentados em relação às curvas analíticas de 6 PANH apresentaram boa linearidade e correlação entre as concentrações em toda a faixa linear de trabalho para todos os analitos avaliados, com valores de coeficiente de correlação maiores ou igual 0,9933. Os limites de detecção alcançados variaram entre 0,1 e 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de quantificação entre 0,3 e 7,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Foram obtidos valores apreciáveis de recuperações para todos os analitos variando entre 79,5 e 117,3 %. A aplicação do método proposto em amostra de resíduo sólido e borra de petróleo fornecidos por unidade de hidroprocessamento de petróleo, foi capaz de identificar o composto benzo[h]quinolina em duas

amostras de resíduo sólido na concentração de $14,1 \mu\text{g L}^{-1}$, e nas três amostras de borra de petróleo, já os analitos acridina, fenantridina e carbazol foram identificados nas três amostras de borra de petróleo em concentrações variando entre $24,8$ e $114,4 \mu\text{g L}^{-1}$. A DPX oferece abordagens mais versáteis para enriquecimento de analito e limpeza simultânea. O procedimento é fácil de usar e envolve menos trabalho e menos tempo do que os métodos clássicos. Em resumo, a DPX é uma técnica de preparação de amostra simples, rápida e barata, que representa um procedimento promissor para a separação e identificação de PANH em amostras de resíduos sólidos. Por fim, visa-se a aplicação desta metodologia analítica otimizada em diferentes matrizes ambientais.

CAPÍTULO V. CONCLUSÃO FINAL E PERSPECTIVAS

A proposta da utilização de materiais sorventes a base de sílica gel funcionalizada com 8-hidroxiquinolina e ancorada a um metal de transição apresentou resultados bastante satisfatórios quando comparada aos métodos tradicionais de extração. Os resultados mostraram que o modo de extração tem influência muito pronunciada na eficiência de uma metodologia, devendo ser rigorosamente estudado e otimizado de acordo com as características da matriz e principalmente dos analitos em questão. A utilização da DPX, além de apresentar fácil aplicação e grande poder de concentração dos analitos, proporciona análises extremamente baratas e com reduzido impacto ambiental.

Com o procedimento da DPX proposto neste trabalho foram obtidas boas eficiências de extração para todos os compostos analíticos avaliados. A síntese e a utilização das fases extratoras para DPX também apresentaram excelentes resultados. Ainda, quando aliada a GC-MS, permitiram extrações e determinações muito eficientes, eliminando interferentes com estruturas muito semelhantes, tais como os PAH que em geral é um grande problema relatado. A performance da fase extratora foi bastante satisfatória, possibilitando o uso do material sorvente por mais de 100 ciclos de extração sem prejuízo na eficiência de extração, desta forma, revelando a alta capacidade de extração dos materiais sintetizados.

Como perspectiva, a utilização de métodos alternativos, assim como novas fases extratoras merecem uma atenção maior, visto que podem ser aplicados em diversos tipos de matrizes ambientais. Ainda, salientando a grande importância da utilização de metodologias consideradas verdes dentro da química analítica ambiental, sempre buscando reduzir o impacto ambiental e exposição do analista de maneira eficaz e economicamente viável.

CAPÍTULO VI. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo:

A green procedure using disposable pipette extraction to determine polycyclic aromatic sulfur heterocycles in water samples and solid petrochemical residues. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32(2), p. 277-286, 2021. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200178>> Acesso em: 03 de setembro de 2020.

Apresentação de trabalhos em congressos:

Application of 8-HQ-Cu silica gel using DPX for the determination of PANHs in petrochemical solid residues. XVII COLACRO, Aracaju/SE, 2019. (Apresentação oral e pôster)

Desarrollo de la metodología “verde” de preparación de muestras para la determinación de compuestos aromáticos heterocíclicos de azufre. XII LASEAC, Manizales, Colômbia, 2017. (Pôster)

REFERÊNCIAS

ALVES, C. A.; VICENTE, A. M.; CUSTÓDIO, D.; CERQUEIRA, M.; NUNES, T.; PIO, C.; LUCARELLI, F.; CALZOLAI, G.; NAVA, S.; DIAPOULI, E.; ELEFThERIADIS, K.; QUEROL, X.; BANDOWE, B. A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 494-504, 2017.

AHAD, J. M. E.; MACDONALD, R. W.; PARROTT, J. L.; YANG, Z.; ZHANG, Y.; SIDDIQUE, T.; KUZNETSOVA, A.; RAUERT, K.; GALARNEAU, E.; STUDABAKER, W. B.; EVANS, M.; MCMASTER, M. E.; SHANG, D. Polycyclic aromatic compounds (PACs) in the Canadian environment: A review of sampling techniques, strategies and instrumentation. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 114988, 2020.

AL-ZAHRANIA, I.; BASHEERA, C.; HTUN, T. Application of liquid-phase microextraction for the determination of sulfur compounds in crude oil and diesel. **Journal of Chromatography A**, v. 1330, p. 97-102, 2014.

ANASTAS, P. T.; Green Chemistry and the Role of Analytical Methodology Development. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 3, p. 167-175, 1999.

ANDERSSON, Jan T. Separation methods in the analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles, In: **Handbook Analytical Separation**, 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. p. 75-98.

ANDERSSON, J. T.; ACHTEN, C. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 35, p. 1-25, 2015.

ANDERSSON, J. T.; HEGAZI, A. H.; ROBERZ, B. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, p. 891-905, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004** – Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005** – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006** – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BEENS, J.; TIJSSSEN, R. The characterization and quantitation of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD. **Journal of High Resolution Chromatography**, v. 20, n. 3, p. 131-137, 1997.

BERNARDO, M. S.; GONÇALVES, M.; LAPA, N.; BARBOSA, R.; MENDES, B.; PINTO, F.; GULYURTLU, I. Determination of aromatic compounds in eluates of pyrolysis solid residues using HS-GC-MS and DLLME-GCMS. **Talanta**, v. 80, p.104-108, 2009.

BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; NOVAES, C. G.; DE JESUS, R. M.; SOUZA FILHO, H. R.; ARAÚJO, S. A.; ALVES, J. P. S. Application of mixture design in analytical chemistry. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104336, 2020.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E., OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, p. 965-977, 2008.

BJERK, Thiago Rodrigues. **Otimização de ferramentas analíticas para extração e análise de componentes presentes em baixas concentrações em matrizes complexas**. 2016. 142 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

BJERK, T. R.; MENEZES, E. W.; PEREIRA, M. B.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A.; Silver bonded to silica gel applied to the separation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in heavy gas oil. **Journal of Chromatography A**, v. 1470, n. 28, p. 104-110, 2016.

BLEEKER, E. A. J.; VAN DER GEEST, H. G.; KLAMER, H. J. C.; DE VOOGT, P.; WIND, E.; KRAAK, M. H. S. Toxic and genotoxic effects of azaarenes: isomers and metabolites. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 13, p. 191-203, 1999.

BLEEKER, E. A. J.; WIEGMAN, S.; DE VOOGT, P.; KRAAK, M.; LESLIE, H. A.; DE HAAS, E.; ADMIRAAL, W. Toxicity of azaarenes. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 173, p. 39-83, 2002.

BORDIN, D. C. M.; ALVES, M. N. R.; DE CAMPOS, E. G.; DE MARTINIS, B. S. Disposable pipette tips extraction: Fundamentals, applications and state of the art. **Journal of Separation Science**, v. 39, n. 6, p. 1168-1172, 2016.

BORDIN, D. C. M.; MONEDEIRO, F. F. S. S.; DE CAMPOS, E. G.; ALVES, M. N. R.; BUENO, L. H. P.; DE MARTINIS, B. S. Técnicas de preparo de amostras biológicas com interesse forense. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 2, 125-143, 2015.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 02 ago. 2010. Disponível em: <

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; JUNIOR, A. A. S.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de bio sorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como bio sorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, 548-553, 2007.

BRASIL. RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "**Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**". Órgão emissor: ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fdc6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b> Acesso em 08 de setembro de 2020.

BRESOLIN, I. T. L.; MIRANDA, E. A.; BUENO, S. M. A. Cromatografia de afinidade por íons metálicos imobilizados (IMAC) de biomoléculas: aspectos fundamentais e aplicações tecnológicas. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p.1288-1296, 2009.

BREWER, W. Pipette tips for extraction, sample collection and sample cleanup and methods for their use. **Google Patents**, 2014.

BRULIK, J.; SIMEK, Z.; DE VOOGT, P. A new liquid chromatography–tandem mass spectrometry method using atmospheric pressure photo ionization for the simultaneous determination of azaarenes and azaarones in Dutch river sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1294, p. 33-40, 2013.

BURCHILL, P.; HEROD, A. A.; PRITCHARD, E. Determination of nitrogen—sulphur mixed heteroatomic compounds and sulphur heterocycles in an anthracene oil. **Journal of Chromatography A**, v. 242, n. 1, p. 65-76, 1982.

CARLSSON, H.; ÖSTMAN, C. Clean-up and analysis of carbazole and acridine type polycyclic aromatic nitrogen heterocyclics in complex sample matrices. **Journal of Chromatography A**, v. 790, p. 73-82, 1997.

CHAKHMAKHCHEV, A.; SUZUKI, M.; TAKAYAMA, K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 7-8, p. 483-489, 1997.

CHAVES, A. R.; MOURA, B. H. F.; CARIS, J. A.; RABELO, D.; QUEIROZ, M. E. C. The development of a new disposable pipette extraction phase based on polyaniline composites for the determination of levels of antidepressants in plasma samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1399, p. 1-7, 2015.

CORAZZA, G.; MERIB, J.; MAGOSSO, H. A.; BITTENCOURT, O. R.; CARASEK, E. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1513, p. 42-50, 2017.

DA CUNHA, A. L. M. C.; SÁ, A.; MELLO, S. C.; VÁSQUEZ-CASTRO, Y. E., LUNA, A. S.; AUCELIO, R. Q. Determination of nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in diesel and gas oil by reverse-phase high performance liquid chromatography using introduction of sample as detergentless microemulsion. **Fuel**, v. 176, p. 119-129, 2016.

DA LUZ, E. R.; GONSALVES, T. F.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of basic azaarenes in aviation kerosene by solid-phase extraction and HPLC-fluorescence detection. **Journal of Separation Science**, v. 32, p. 2058-2065, 2009.

DA LUZ, E. R.; DE SOUZA, C. F.; SÁ, A.; DA CUNHA, A. L. M. C.; FRANCO, C. F. J.; MELLO, S. C. M.; AUCELIO, R. Q. Capillary zone electrophoresis separation of azaarenes with sensitive UV absorption photometric detection after cationic solid phase extraction and field amplified sample stacking. **Fuel**, v. 129, p. 20-26, 2014.

DA SILVA, J. M.; MACHADO, M. E.; MACIEL, G. P. S.; DAL MOLIN, D.; CARAMÃO, E. B. Speciation of nitrogen-containing compounds in an unfractionated coal tar sample by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1373, p. 159-168, 2014.

DA SILVEIRA, G. D.; HOINACKI, C. K.; GOULARTE, R. B.; DO NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; CRAVO, M.; LEITE, L. F. M.; DE CARVALHO, L. M. A cleanup method using solid phase extraction for the determination of organosulfur compounds in petroleum asphalt cements. **Fuel**, v. 202, p. 206-215, 2017.

FANG, R.; WANG, T.-G.; LI, M.; XIAO, Z.; ZHANG, B.; HUANG, S.; SHI, S.; WANG, D.; DENG, W. Dibenzothiophenes and benzo[b]naphthothiophenes: Molecular markers for tracing oil filling pathways in the carbonate reservoir of the Tarim Basin, NW China. **Organic Geochemistry**, v. 91, p. 68-80, 2016.

FARAH, Marco Antônio. **Petróleo e seus Derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 261 p.

FRENA, Morgana. **Avaliação da qualidade dos sedimentos por meio de biomarcadores geoquímicos e elementos-traço em amostras do estuário do rio itajaí-açu e determinação de contaminantes em matrizes de resíduos sólidos**. 2014. 220 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

FRENA, M.; OLIVEIRA, C. R.; SILVA, C. A. da; MADUREIRA, L. A. S.; AZEVEDO, D. A. Photochemical degradation of diesel oil in water: a comparative study of different photochemical oxidation processes and their degradation by-products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1372-1379, 2014.

GAŁUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z.; NAMIEŚNIK, J. The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. **Trends in Analytical chemistry**. v. 50, p. 78-84, 2013.

GERSTEL **Disposable Pipette Extraction**. Research Institute for Chromatography. Disponível em: <http://www.richrom.com/en_GB/pages/show/id/56> Acesso em: 05 de julho de 2017.

GILART, N.; CORMACK, P. A. G.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F.; FONTANALS, N. Preparation of a polar monolithic coating for stir bar sorptive extraction of emerging contaminants from wastewaters. **Journal of Chromatography A**, v. 1295, p. 42-47, 2013.

GIMENO, R. A.; ALTELAAR, A. F. M.; MARCE, R. M.; BORRULL, F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles by high-performance liquid chromatography with fluorescence and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry detection in seawater and sediment samples **Journal of Chromatography A**, v. 958, 141-148, 2002.

GUAN, H.; BREWER, W. E.; GARRIS, S. T.; MORGAN, S. L. Disposable pipette extraction for the analysis of pesticides in fruit and vegetables using gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 12, p. 1867-1874, 2010.

GUAN, H.; STEWART, K. Determination of Explosives in Water Using Disposable Pipette Extraction and High Performance Liquid Chromatography. **Analytical Letters**, v. 47, n. 8, p. 1434-1447, 2014.

HEGAZI, A. H.; ANDERSSON, J. T.; EL-GAYAR, M. S. Application of gas chromatography with atomic emission detection to the geochemical investigation of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian crude oils. **Fuel Processing Technology**, v. 85, p. 1-19, 2003.

HEGAZI, A. H.; ANDERSSON, J. T. Limitations to GC-MS Determination of Sulfur-Containing Polycyclic Aromatic Compounds in Geochemical, Petroleum, and Environmental Investigations. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 3375-3384, 2007.

IDOWU, O.; SEMPLE, K. T.; RAMADASS, K.; O'CONNOR, W.; HANSBRO, P.; THAVAMAN, P. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives in soils of an industrial heritage city of Australia. **Science of the Total Environment**, v. 699, 134303, 2020.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos** – DOQ-CGCRE-008 – Revisão: 1. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf> Acesso em: 05 de julho de 2017.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Orientação sobre validação de métodos analíticos analíticos** – DOQ-CGCRE-008 – Revisão: 5. Disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>
Acesso em: 28 de abril de 2020.

JAISON, P. G.; KUMAR, P.; TELMORE, V. M.; AGGARWAL, S. K. Electrospray ionisation mass spectrometric studies for the determination of palladium after pre-concentration by disposable pipette extraction. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 26, p. 1971-1979, 2012.

JAPES, A.; PENASSA, M.; ANDERSSON, J. T. Analysis of Recalcitrant Hexahydrodibenzothiophenes in Petroleum Products Using a Simple Fractionation Process. **Energy Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2143-2148, 2009.

KANAN, R.; LE FLOCH, S.; ANDERSSON, J. T.; LE MENACH, K.; BUDZINSKI, H. Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles (PASHs) and Alkylated Derivatives from Seawater using Solid-phase Microextraction (SPME)-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), **Proceedings of the Thirty-fifth AMOP Technical Seminar on Environmental Contamination and Response**, Environment Canada, Ottawa, ON, pp. 928-940, 2012.

KILLOPS, Stephen D.; KILLOPS, Vanessa J. **Introduction to organic geochemistry**. 2^a ed. Malden: Blackwell Publishing, 2005. 406p.

LAMBERT, S. Disposable pipette tip extraction-leaner, greener sample preparation. **Chromatography Today**, v. 2, p. 12-14, 2009.

LANÇAS, Fernando Mauro. **Validação de métodos cromatográficos de análise**, São Carlos. RiMa, 2004. 62p.

LI, M.; WANG, T.-G.; SHI, S.; LIU, K.; ELLIS, G. S. Benzo[b]naphthothiophenes and alkyl dibenzothiophenes: Molecular tracers for oil migration distances. **Marine and Petroleum Geology**, v.57, p. 403-417, 2014.

LIANG, F.; LU, M.; BIRCH, M. E.; KEENER, T. C.; LIU, Z. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, p. 145-153, 2006.

LUNDSTEDT, S.; BANDOWE, B. A. M.; WILCKE, W.; BOLL, E.; CHRISTENSEN, J. H.; VILA, J.; GRIFOLL, M.; FAURE, P.; BIACHE, C.; LORGEUX, C.; LARSSON, M.; IRGUM, K. F.; IVARSSON, P.; RICCI, M. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 57, p. 83-92, 2014.

MACHADO, C. J. S.; TEIXEIRA, B. M.; VILANI, R. M. Análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos e a indústria do petróleo. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 35, p. 181-193, 2015.

MACHADO, Maria Elisabete. **Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente**. 2011. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MACHADO, M. E.; BREGLES, L. P.; MENEZES, E. W.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. Comparison between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1274, p. 165-172, 2013.

MACHADO, M. E.; MENEZES, E. W.; BREGLES, L. P.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. Palladium(II) chemically bonded to silica surface applied to the separation and identification of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in heavy oil. **Journal of Separation Science**, v. 36, n. 9-10, p. 1636-1643, 2013.

MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A. Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3200-3207, 2011.

MAFRA, G.; SPUDEIT, D.; BROGNOLI, R.; MERIB, J.; CARASEK, E. Expanding the applicability of cork as extraction phase for disposable pipette extraction in multiresidue analysis of pharmaceuticals in urine samples. **Journal of Chromatography B**, v. 1102-1103, p. 159-166, 2018.

MARANHÃO, T. A.; SILVA, J. S. A.; ANDRADE, R. M.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; DE OLIVEIRA, F. J. S.; CURTIUS, A. J. Determination of As and Hg in acetic acid extract by vapor generation coupled to atomic spectrometry for solid waste classification. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 139-146, 2013.

MEYER, S.; STEINHART, H. Effects of heterocyclic PAHs (N, S, O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil / compost mixture. **Chemosphere**, v. 40, p. 359-367, 2000.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**, Brasília, 2012. Disponível em:
<https://sinir.gov.br/images/sinir/Arquivos_diversos_do_portal/PNRS_Revisao_Decreto_280812.pdf> Acesso em: 03 de maio de 2020.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments**, 8ª ed., New York: John Wiley and Sons, 2012. p. 752.

MORELLI, Diogo Cherem. **Extração assistida por ultrassom e em ponteira descartável para a determinação de contaminantes fecais em amostras de sedimentos por GC-MS.** 2019. 74 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

MORELLI, D. C., MENDES, L. D., CARASEK, E., MADUREIRA, L. A. S. Ultrasound-assisted and disposable pipette extraction for the determination of faecal contaminants in sediment samples by GC-MS. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1782393>> Acesso em: 06 de janeiro 2021.

MORÉS, L.; SILVA, A. C.; MERIB, J.; DIAS, A. N.; CARASEK, E. A natural and renewable biosorbent phase as a low-cost approach in disposable pipette extraction technique for the determination of emerging contaminants in lake water samples. **Journal of Separation Science**, v. 42, n. 7, p. 1404-1411, 2019.

MOUSTAFA, N.E.; ANDERSSON, J.T. Analysis of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Egyptian petroleum condensate and volatile oils by gas chromatography with atomic emission detection. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 547-555, 2011.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos.** Campinas, SP: Unicamp, 2001. 412 p.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta – Parte I: Variáveis de Processo. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1184-1215, 2017.

NOVAES, C. G.; YAMAKI, R. T.; DE PAULA, V. F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B.; BARRETO, J. A.; VALASQUES, G. S.; BEZERRA, M. A. Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies de Resposta - Parte II: Variáveis de Mistura. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, no prelo, 2018.

OENNING, A. L.; MERIB, J. O.; CARASEK, E. An effective and high-throughput analytical methodology for pesticide screening in human urine by disposable pipette extraction and gas chromatography - mass spectrometry. **Journal of Chromatography B**, v. 1092, p. 459-465, 2018.

PENA-ABAURREA, M.; DE LA TORRE, V. S. G.; RAMOS, L. Ultrasound-assisted extraction followed by disposable pipette purification for the determination of polychlorinated biphenyls in small-size biological tissue samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1317, p. 223-229, 2013.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 246-253, 2002.

PINTO, M.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. Solvent-free method for the determination of lignin-derived phenols in sediments. **Journal of Separation Science**, v. 1, p. 1-7, 2017.

PINTO, M. A. L.; QUEIROZ, M. E. C. Extração em ponteiras descartáveis: fundamentos teóricos e aplicações. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 2, p. 101-108, 2015.

PUSCH, Jéssica Maria Espurio. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de marcadores químicos de contaminação fecal em amostras de sedimento**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

PYELL, U.; SCHOBBER, S.; STORK, G. Ligand-exchange chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles on a chelating silica gel loaded with palladium (II) or silver (I) cations. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 359, p. 538-541, 1997.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDINS, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SAMANIDOU, V.; KOVATSI, L.; FRAGOU, D.; RENTIFIS, K. Novel strategies for sample preparation in forensic toxicology. **Bioanalysis**, v. 3, n. 17, p. 2019-2046, 2011.

SAUNDERS, K. C.; GHANEM, A.; HON, W. B.; HILDER, E. F.; HADDAD, P. R. Separation and sample pre-treatment in bioanalysis using monolithic phases: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 652, n. 1-2, p. 22-31, 2009.

SCHEIDWEILER, K. B.; NEWMeyer, M. N.; BARNES, A. J.; HUESTIS, M. A. Quantification of cannabinoids and their free and glucuronide metabolites in whole blood by disposable pipette extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1453, p. 34-42, 2016.

SIEMERS, A. K.; PALM, W. U.; FAUBEL, C.; MÄNZ, J. S.; STEFFEN, D.; RUCK, W. Sources of nitrogen heterocyclic PAHs (N-HETs) along a riverine course. **Science of the Total Environment**, v. 590-591, p. 69-79, 2017.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley and Sons, 2002. p. 464.

SPEIGHT, James G. **Handbook of Petroleum Refining**. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2016. p. 789.

SPEIGHT, James G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2006. p. 984.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271 p.

TISSOT, Bernard P; WELTE, Dietrich H. **Petroleum Formation and Occurrence**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. p. 728.

VON MÜHLEN, C.; DE OLIVEIRA, E. C.; MORRISON, P. D.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. Qualitative and quantitative study of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil using comprehensive two-dimensional gas chromatography with nitrogen phosphorus detection. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 18, p. 3223-3232, 2007.

WINIARSKI, J. P.; DE BARROS, M. R.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L. Electrochemical reduction of sulfite based on gold nanoparticles/silsesquioxane-modified electrode. **Electrochimica Acta**, v. 251, p. 522-531, 2017.

World Health Organization - International Agency for Research on Cancer (IARC). "Heterocycles Bitumens and Bitumen Emissions, and Some N- and S-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 103** (2013).

YANG, B.; HOU, W.; ZHANG, K.; WANG, X. Application of solid-phase microextraction to the determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in Bohai Sea crude oils. **Journal of Separation Science**, v. 36, p. 2646-2655, 2013.

YANG, L.; LI, M.; WANG, T.-G.; SHI, Y. Dibenzothiophenes and benzonaphthothiophenes in oils, and their application in identifying oil filling pathways in Eocene lacustrine clastic reservoirs in the Beibuwan Basin, South China Sea. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 1026-1036, 2016.

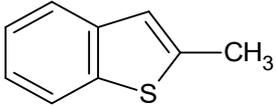
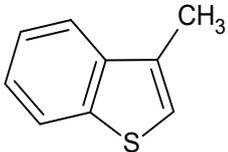
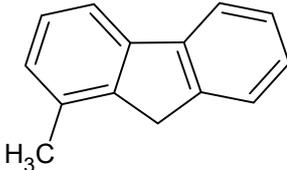
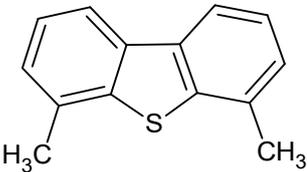
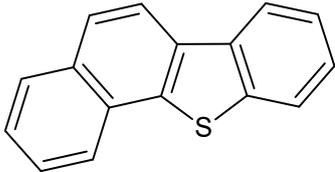
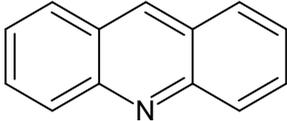
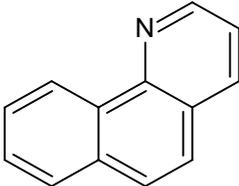
Yu, C.; Yao, Z.; Hu, B. Preparation of polydimethylsiloxane/-cyclodextrin/divinylbenzene coated "dumbbell-shaped" stir bar and its application to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles compounds in lake water and soil by high performance liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 641, p. 75-82, 2009.

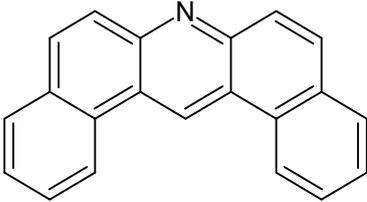
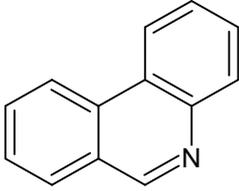
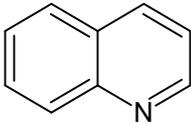
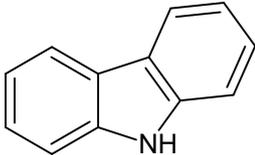
ZENG, X.; LIN, J.; LIU, J.; YANG, Y.. Speciation Distribution of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Crude Oil. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1546-1550, 2006.

ZHANG, G.; YANG, C.; SERHAN, M.; KOIVU, G.; YANG, Z.; HOLLEBONE, B.; LAMBERT, P.; BROWN, C. E. Chapter Three - Characterization of Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Heterocycles in Crude Oils and Refined Petroleum Products. **Advances in Marine Biology**, v. 81, p. 59-96, 2018.

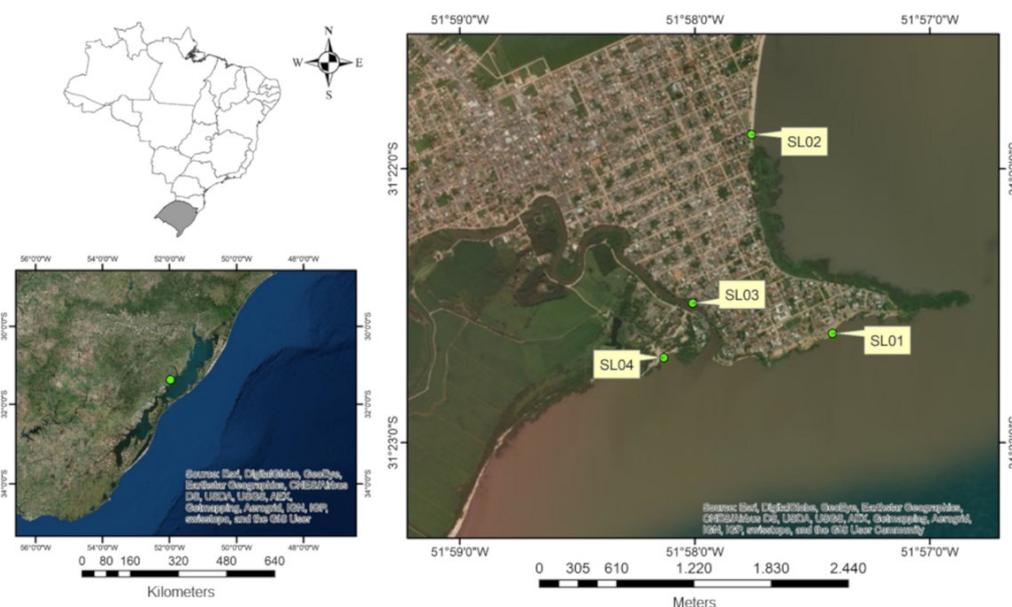
ZHENG, W.; MIAO, J.; LEE, F. S. C.; XIAORU, W. Synthesis of 8-hydroxyquinoline Bonded Silica (SHQ) and Its Application in Flow Injection-inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis of Trace Metals in Seawater. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 34, n. 4, 459-463, 2006.

APÊNDICE A – Estrutura molecular, classe, peso molecular e logP dos analitos estudados nesse trabalho.

Analito	Estrutura molecular	Peso Molecular	logP
PASH			
2-metilbenzotiofeno		148,23	3,13
3-metilbenzotiofeno		148,23	3,28
4-metildibenzotiofeno		198,29	4,61
4,6-dimetildibenzotiofeno		212,32	5,01
Benzo[a]dibenzotiofeno		234,32	5,37
PANH			
Acridina		179,22	3,17
benzo[h]quinolina		179,22	3,10

dibenzo[a,j]acridina		279,34	6,09
Fenantridina		179,22	3,58
Quinolina		129,16	1,94
Carbazol		167,21	3,47

APÊNDICE B – Mapa da área de estudo apresentando os pontos de amostragem (SL01, SL02, SL03 e SL04).



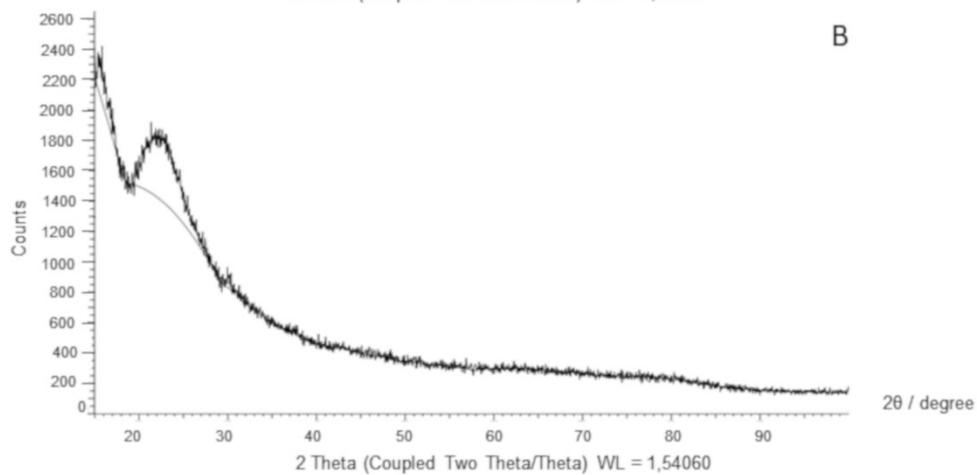
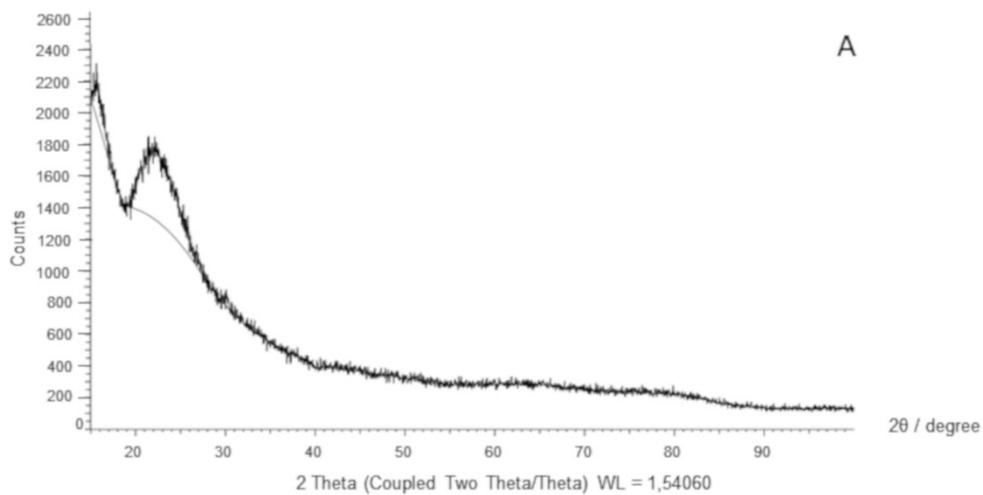
APÊNDICE C – Fragmentos utilizados para a identificação dos PASH.

Analitos	Fragmentos (<i>m/z</i>)
2-metilbenzotiofeno	147; 148; 149; 74
3-metilbenzotiofeno	147; 148; 149; 74
4-metildibenzotiofeno	198; 197; 199
4,6-dimetildibenzotiofeno	212; 211; 105; 197
benzo[a]dibenzotiofeno	234; 235; 189

APÊNDICE D – Parâmetros operacionais do ICP-MS para a determinação de Pd e Cu.

Parâmetros	Valores
Potência RF (W)	1100
Vazão de gás Principal (L min ⁻¹)	15,0
Vazão de gás Secundário (L min ⁻¹)	1,0
Vazão de gás do Nebulizador (L min ⁻¹)	1,09
Cones - Amostrador/ <i>skimmer</i>	Ni
Medida do sinal	Peak Hopping
Varreduras/leitura	30
Leitura/replicata	1
Replicatas	4
<i>Dwell Time</i> (ms)	50
Modo <i>Auto lens</i>	On
Voltagem do detector de pulso (V)	1600
Voltagem do detector analógico (V)	-2600
Modo de operação do detector	Dual

APÊNDICE E – Difratomogramas de raios-X. (a) Sílica gel e (b) Sílica 8-HQ imobilizada com Pd^{II}.



APÊNDICE F – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA.

Equações das superfícies de resposta:

- (a) $z = -26520,8353 + 9147,6232(x) + 9092,8137(y) - 705,8065(x^2) - 96,9444(x)(y) - 660,4665(y^2)$
- (b) $z = 40991,6279 + 4461,887(x) - 5207,1244(y) - 318,2451(x^2) - 43,7333(x)(y) + 172,9848(y^2)$
- (c) $z = 44161,5496 + 3552,4611(x) - 5594,5002(y) - 259,9278(x^2) + 12,1778(x)(y) + 175,0611(y^2)$

Tabela ANOVA:

ANOVA; Var.: Área total; R-sqr=.75385; Adj.:.43736 (DPX_PASH) 3 factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=123271E3 DV: Área total					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)Ciclos de extração(L)	1,130889E+06	1	1130889	0,009174	0,926379
Ciclos de extração(Q)	1,631957E+08	1	163195732	1,323880	0,287681
(2)Ciclos de dessorção(L)	4,182988E+07	1	41829877	0,339333	0,578487
Ciclos de dessorção(Q)	1,304278E+08	1	130427778	1,058059	0,337883
(3)Concentração de NaCl(L)	9,994905E+08	1	999490544	8,108090	0,024778
Concentração de NaCl(Q)	8,424744E+08	1	842474402	6,834340	0,034698
1L by 2L	6,090050E+06	1	6090050	0,049404	0,830450
1L by 3L	7,746048E+06	1	7746048	0,062838	0,809264
2L by 3L	6,006080E+05	1	600608	0,004872	0,946304
Error	8,628954E+08	7	123270779		
Total SS	3,505502E+09	16			

APÊNDICE G – Fragmentos utilizados para a identificação dos PANH.

Analitos	Fragmentos (m/z)
Acridina	89; 178; 179
benzo[h]quinolina	178; 179; 180
dibenzo[a,j]acridina	279; 280
Fenantridina	151; 178; 179
Quinolina	102; 128; 129
Carbazol	139; 166; 167

APÊNDICE H – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do solvente de extração.

Equações da superfície ternária *Simplex-lattice* obtida para otimização do solvente de extração:

$$v(x,y,z) = 27569,879897514(x) + 1099,0418159313(y) + 1825,3109683377(z) - 43841,155072846(x)(y) - 43263,039330016(x)(z) + 7771,8722220315(y)(z) + 0,$$

Tabela ANOVA:

ANOVA; Var.:Geom. mean (DPX-PANH) 3 Factor mixture design; Mixture total=1,, 9 Runs Sequential fit of models of increasing complexity										
Model	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	367020477	2	183510238	231214352	6	38535725	4,76208	0,057734	0,613506	0,484674
Quadratic	214074192	3	71358064	17140161	3	5713387	12,48963	0,033492	0,971349	0,923597
Total Adjusted	598234829	8	74779354							

APÊNDICE I – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do solvente de dessorção.

Equações da superfície ternária *Simplex-lattice* obtida para otimização do solvente de dessorção:

$$v(x,y,z) = 48635,543456256(x) + 49519,982401558(y) + 22105,250926284(z) - 160304,05295157(x)(y) + 181559,16633419(x)(z) - 101107,37571319(y)(z) + 0,$$

Tabela ANOVA:

ANOVA; Var.:Geom. mean (DPX-PANH) 3 Factor mixture design; Mixture total=1,, 9 Runs Sequential fit of models of increasing complexity										
Model	SS Effect	df Effect	MS Effect	SS Error	df Error	MS Error	F	p	R-Sqr	R-Sqr Adjusted
Linear	5,085158E+08	2	2,542579E+08	3,639282E+09	6	606547079	0,41919	0,675452	0,122599	0,000000
Quadratic	3,465839E+09	3	1,155280E+09	1,734432E+08	3	57814392	19,98256	0,017408	0,958184	0,888491
Total Adjusted	4,147798E+09	8	5,184748E+08							

APÊNDICE J – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do número de ciclos e tempo de extração.

Equações da superfície ternária *Simplex-lattice* obtida para otimização do número de ciclos e tempo de extração:

$$z = -14295,718093314 + 45414,242493314(x) - 1944,9121058594(x^2) - 218,63551357987(y) - 7,7442189361695(y^2) + 331,58140184504(x)(y) + 0,$$

Tabela ANOVA:

ANOVA; Var.:Geom. mean; R-sqr=,89591; Adj.,72243 (DPX-PANH) 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=132118E4 DV: Geom. mean						
Factor	SS	df	MS	F	p	
(1) Tempo (L)	3,290613E+10	1	3,290613E+10	24,90655	0,015472	
Tempo (Q)	1,108262E+08	1	1,108262E+08	0,08388	0,790965	
(2) Ciclos de extração (L)	1,697082E+08	1	1,697082E+08	0,12845	0,743779	
Ciclos de extração (Q)	2,811231E+07	1	2,811231E+07	0,02128	0,893274	
1L by 2L	8,131623E+08	1	8,131623E+08	0,61548	0,489979	
Error	3,963551E+09	3	1,321184E+09			
Total SS	3,807800E+10	8				

APÊNDICE K – Equações das superfícies de resposta e tabela ANOVA obtida para otimização do número de ciclos e tempo de dessorção.

Equações da superfície ternária *Simplex-lattice* obtida para otimização do solvente do número de ciclos e tempo de dessorção:

$$z = 58198,481215631 + 76298,416616076(x) - 7174,3095818956(x^2) - 10587,677251085(y) + 157,98035501766(y^2) + 723,55658615032(x)(y) + 0,$$

Tabela ANOVA:

ANOVA; Var.: Geom. mean; R-sqr=,97699; Adj.: 93865 (DPX-PANH) 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Residual=723314E3 DV: Geom. mean						
Factor	SS	df	MS	F	p	
(1) Tempo (L)	5,490031E+10	1	5,490031E+10	75,90107	0,003183	
Tempo (Q)	1,508004E+09	1	1,508004E+09	2,08485	0,244489	
(2) Ciclo de dessorção (L)	2,162526E+10	1	2,162526E+10	29,89747	0,012024	
Ciclo de dessorção (Q)	1,169897E+10	1	1,169897E+10	16,17412	0,027614	
1L by 2L	3,872058E+09	1	3,872058E+09	5,35322	0,103679	
Error	2,169942E+09	3	7,233141E+08			
Total SS	9,431847E+10	8				