

## Validação e eliminação do efeito matriz na análise de COVs em água do mar utilizando *headspace* e cromatografia gasosa (HS-GC-PID-FID)

Márcia V. F. de Andrade (IC), Lincoln D. M. de Oliveira (PG), Rozane V. Marins (PQ), Rivelino M. Cavalcante (PQ). ([rivelino@labomar.ufc.br](mailto:rivelino@labomar.ufc.br))

Instituto de Ciências do Mar-LABOMAR, UFC, Laboratório de Biogeoquímica Costeira - Setor de Análise Orgânicos.

Palavras Chave: *headspace*, COVs, cromatografia gasosa, análise de água do mar

### Introdução

Devido principalmente ao acoplamento de técnicas de extração com as de detecção, somente nas duas últimas décadas, estudos da distribuição e impactos de compostos orgânicos voláteis (COVs) em ambientes estuarinos e oceânicos, em níveis de detecção estão ocorrendo. COVs representa uma classe de substâncias orgânicas caracterizada principalmente pela alta volatilidade sob as condições ambientais (ponto de ebulição abaixo de 150 °C ou pressão de vapor acima de 0,01 kPa)<sup>1</sup>. São compostos extensivamente emitidos para o meio ambiente por fontes industriais e considerados nocivos (efeitos neurotóxicos e carcinogênicos) mesmo em baixas concentrações<sup>2</sup>. Entretanto, existe uma grande escassez de metodologia aplicada à determinação de COVs em matrizes aquosas ambientais salinas, como as águas encontradas em ambientes estuarinos e marinhos. Tendo em vista as dificuldades analíticas e os baixos níveis exigidos pelas legislações governamentais, o objetivo deste estudo é produzir um protocolo analítico simples, sensível e que elimine também o efeito matriz, utilizando a técnica de *headspace* e a cromatografia gasosa (HS-GC) para a determinação de COVs em água do mar.

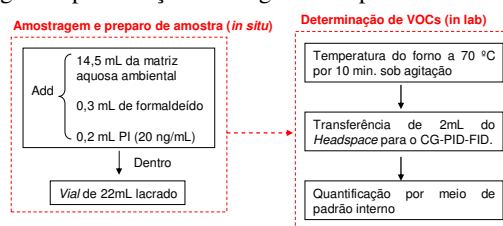
### Resultados e Discussão

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (modelo Triplus HS-Trace GC Ultra), com detectores PID e FID em série, da marca Thermo. Foi criado um protocolo analítico, avaliando a limpeza do material utilizado, validação das melhores condições do módulo de amostragem por *headspace* (forno de aquecimento e braço robótico), eliminação do efeito promovido pela matriz ambiental e otimização da separação cromatográfica. O estudo foi realizado em função da eficiência de recuperação (ER) em triplicata, utilizando padronização interna e avaliação das principais figuras de méritos.

A melhor ER observada para os COVs estudados, utilizando HS-GC-PID-FID, foi nas seguintes condições: 70°C (temperatura de aquecimento); 10 min. (tempo de incubação) e 15 mL (volume de amostra) (Fig. 1). Não foi verificada influência da matriz, por meio da variação da salinidade (10, 25 e

36) e pH (6,8; 7,6 e 8,4) na ER nos COVs estudados, demonstrando que o procedimento pode ser aplicado para águas de rio, estuário e marinha. Outro efeito matriz responsáveis pela subestimação dos níveis de COVs é a degradação microbológica<sup>1</sup>. Foi testado a acetona e o formaldeído (3, 6 e 8%) como modificador de matriz. A adição de formaldeído (3%) foi suficiente para eliminar o efeito da atividade microbológica sem alterar a ER dos COVs estudados, não sendo usado a acetona devido à mesma co-eluir com o benzeno.

Fig. 1. Representação do diagrama do protocolo analítico



A repetibilidade do método cromatográfico variou de 5,62 a 9,63 % (análise quantitativa) e de 0,02 a 0,19 % (análise qualitativa), estimada a partir do coeficiente de correlação (CV). A sensibilidade e limite de detecção (LOD), estimada em função dos dados da curva de calibração, mostrou que o detector FID apresenta maior sensibilidade para a maioria dos COVs, com LOD variando de 0,22 (benzeno) a 7,48 (tolueno) ng/mL.

### Conclusões

O protocolo analítico desenvolvido é constituído de duas etapas rápidas com fácil preparo de amostra (amostragem *in situ*) seguido da determinação no laboratório. O procedimento é eficiente para detectar os analitos de interesse em níveis de ng/mL com satisfatória sensibilidade e precisão do método, atendendo as legislações ambientais brasileiras e internacionais.

### Agradecimentos

Petrobrás, INCT-transferência de materiais continente-oceano, CNPq.

<sup>1</sup> Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M., Imrodem, D.M., Environmental organic chemistry. A Wiley-Interscience, New York, 1993.

<sup>2</sup> IARC (International Agency for Research on Cancer). <http://www.iarc.fr>, acessada em novembro 2008.