

Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soils using ultrasonic agitation, heater/mini condenser tube and gaseous chromatography

Angelita Aparecida Ribeiro da Silva¹; Ilza Lobo²; Carmen L. B. Guedes²; Jurandir Pereira Pinto³

Resumo

O aumento do número de postos de combustíveis no Brasil possibilitou-se também um aumento do risco de contaminação das águas subterrâneas devido aos derramamentos de combustíveis. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), componentes de derivados de petróleo, constituem um grupo de micro poluentes orgânicos, persistentes no ambiente e de elevada capacidade carcinogênica. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de análise de HPAs em solos, e para a quantificação desses componentes usou-se a técnica de cromatografia gasosa com detector de ionização em chama, por meio da otimização e validação das condições cromatográficas e das condições de extração, concentração e purificação de HPAs. Foi obtida uma boa resolução para os 16 HPAs, com tempos de retenção variando de 6,1 a 43,7 minutos. O sistema tubo aquecedor/mini-condensador usado para evaporação do solvente apresentou boa recuperação inclusive para o naftaleno (83%), e com o método de extração por agitação ultra-sônica com diclorometano, obtiveram-se recuperações que variaram de 74 a 104%. O método de análise apresentou-se adequado para quantificação dos 16 HPAs na avaliação do passivo ambiental em postos de combustíveis.

Palavras-chave: HPAs. Solo. Cromatografia. Agitação ultra-sônica.

Abstract

The increase in the number of gas stations in Brazil made it also possible the increase in the risk of underground waters contamination due to fuel spill. The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are petroleum-derived components and constitute a group of organic pollutants which are persistent in the environment and have highly carcinogenic capacity. In this work it was developed a PAHs analysis methodology in soils for quantifying these components, using the gaseous chromatography technique, through the optimization and validation of the chromatographic

¹ Aluna do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais. Universidade Estadual de Londrina - Departamento de Química-CCE, Campus.

² Docentes do Departamento de Química -CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR. E-mail - lobo@uel.br.

³ Técnico do Departamento de Química- CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR.

as well as the extraction, concentration and purification conditions of the PAHs. A good resolution for the sixteen PAHs was obtained, with retention times ranging from 6.1 to 43.7 minutes. The tube-heater/mini condenser system used for the solvent evaporation also showed satisfactory recovery for the naphthalene (83%) as well as the extraction method by ultrasonic agitation with dichloromethane, obtaining recoveries that ranged from 74 to 104%. The analysis method proved to be appropriate for the quantification of the 16 PAHs in the evaluation of the environmental contamination in gas stations.

Key words: PAHs. Soil. Chromatography. Ultrasonic agitation.

Introdução

No Brasil existem cerca de 27.000 postos de combustíveis, os quais podem provocar impacto sobre os recursos aquáticos, principalmente nas águas subterrâneas. Em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras e corrosão (PEREIRA NETTO et al., 2000). Um dos maiores problemas deste tipo de contaminação é atribuído aos HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), componentes de derivados de petróleo, dos quais alguns são muito persistentes no ambiente (SHU et al., 2003). Os HPAs pertencem a um grupo de carcinógenos químicos, formados pela fusão de um ou mais anéis benzênicos condensados (FINE; GRABER; YARON, 1997). As capacidades carcinogênicas e mutagênicas dos diferentes HPAs são significativas para aqueles que possuem mais de quatro anéis aromáticos fundidos e maior para os que têm cinco ou seis anéis. Os HPAs são considerados os principais poluentes do petróleo, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006) e pela Comunidade Européia, sendo 16 deles identificados como os principais carcinogênicos e/ou mutagênicos (Figura 1).

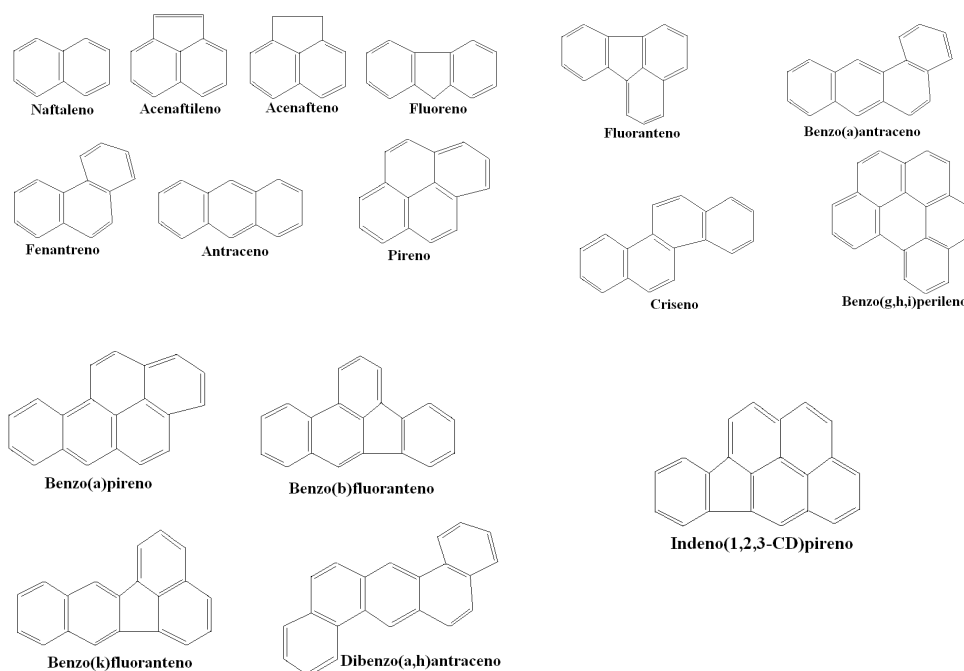


Figura 1. Estrutura molecular dos 16 HPAs mais importantes segundo Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. A/EPA).
Fonte: Pereira Netto et al. (2000).

No processo de identificação do passivo ambiental de postos de combustíveis, exigência dos órgãos ambientais para proteção da água subterrânea, é necessária a quantificação dos hidrocarbonetos aromáticos, dentre eles os HPAs. Com o objetivo de monitorar os HPAs em solos de postos de combustíveis para identificação do passivo ambiental foi desenvolvida e validada uma metodologia para quantificação de HPAs em solos. As etapas críticas na análise de contaminantes orgânicos são extração, purificação e concentração dos analitos da amostra sólida. Na extração de HPAs de matrizes sólidas (solo, sedimento ou lodo), podem ser aplicados diferentes métodos, como o tradicional Soxhlet, ou os mais modernos, como extração acelerada com solvente, extração com fluido supercrítico ou extração com microondas (SHU et al., 2003; MERINO; RUBIO; PÉREZ-BENDITO, 2002; SHU; LAI, 2001). O método tradicional por Soxhlet envolve grande consumo de solvente e considerável gasto de tempo, enquanto os métodos mais modernos requerem equipamentos sofisticados e caros. A técnica de extração com solvente e agitação ultra-sônica também pode ser utilizada para esse fim, com a vantagem de menor consumo de solvente e não requerer equipamentos de alto custo. Essa técnica de extração (agitação ultra-sônica) requer menor consumo de solvente e tempo, quando comparada à agitação em mesa agitadora. Na concentração do extrato orgânico, por meio da evaporação do solvente, são frequentemente usados o evaporador rotativo ou fluxo de nitrogênio, nos quais a perda dos HPAs mais leves é um problema apresentado por estes métodos (SCHWAB et al., 1999). No presente trabalho, foram otimizadas: a metodologia de análise de HPAs por cromatografia gasosa/detector de ionização em chama (U.S. EPA-método 8100), a extração com diclorometano em ultra-som (U.S. EPA-Método 3550B), a purificação em coluna de sílica gel (U.S. EPA-Método 3630C) e a concentração por meio da evaporação do solvente empregando um tubo aquecedor acoplado a um minicondensador. Este método de concentração é simples, rápido, barato e

conveniente para a troca de solvente, quando necessária.

Materiais e Métodos

Padrões

Solução padrão certificada (SUPELCO) dos 16 HPAs, nas concentrações (ig/mL): benzo(a)pireno 96,3; antraceno 98,6; fenantreno 98,7; indeno(1,2,3CD)pireno 98,8; benzo(k)fluoranteno 99,1; criseno 99,1; benzo(a)antraceno 102; pireno 102; benzo(g,h,i)perileno 197; dibenzo(a,h)antraceno 197,1; fluoranteno 197,1; benzo(b)fluoranteno 197,3; naftaleno 982; acenafteno 988; acenaftileno 197,2; fluoreno 197,7. Padrões individuais de 8 HPAs: naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno (SIGMA CHEMICAL CO.). Para os testes de recuperação e precisão foi preparada uma solução estoque dos 8 HPAs (naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno), em diclorometano (DCM) grau analítico (QUIMEX), nas seguintes concentrações 60; 92; 132; 24; 80; 56; 92 e 24 ppm respectivamente.

Condições Cromatográficas

A separação dos 16 HPAs em mistura foi otimizada em um cromatógrafo a gás (SHIMADZU 17 A) acoplado a um detector de fotoionização de chamas (DIC), usando uma coluna DB1 (100% Siloxano), 30m x 0,25mm x 0,25µm (J&W SCIENTIFIC). Foi estabelecida a melhor condição: temperatura inicial a 100 °C e 100 °C a 5,0 °C min⁻¹ até 300 °C. Injetor a 200 °C, modo splitless; volume de injeção 2 µL; Detector: 300 °C - Composição da chama 30:1 (ar sintético: hidrogênio); Gás de arraste: N₂ a 1,0 mL min⁻¹.

Curvas de referência

Por diluição (10.000, 5.000, 2.000, 1.000 e 500 vezes) em diclorometano, a partir da solução padrão

certificada (SUPELCO) dos 16 HPAs, foram obtidas 5 soluções para construção da curva de referência. A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa, usando área do pico cromatográfico. As análises foram realizadas em duplicata, nas condições cromatográficas estabelecidas na otimização do método, utilizando o método de referência publicado pela Agência de Proteção Ambiental (U.S. EPA Método 8100).

Precisão e limites de quantificação (LQ)

A precisão do método foi obtida por meio de análises em triplicatas da mistura padrão dos 16 HPAs em diferentes concentrações e calculando os coeficientes de variação para cada HPA. Os valores de limites de quantificação de cada HPA foram obtidos através de análises e diluições sucessivas (1:50, 1:100, 1:200, 1:500 e 1:1000) da solução padrão certificada com diclorometano e calculados considerando cinco vezes o sinal do ruído cromatográfico.

Evaporação do solvente (tubo aquecedor/mini-condensador)

A concentração dos HPAs no extrato orgânico, por meio da evaporação do diclorometano, foi realizada em um tubo de vidro (tubo aquecedor) imerso em água aquecida a 65 °C em chapa de aquecimento e acoplado num mini-sistema de condensação. A precisão e recuperação foram realizadas adicionando no tubo: 3 mL da solução contendo os 8 HPAs (concentrações citadas no preparo dos padrões) e mais 21 mL de DCM, os quais foram evaporados a aproximadamente 1 mL. Após a evaporação, foram transferidos a um balão volumétrico de 2 mL, completado com DCM e analisado por CG-DIC nas condições Cromatográficas estabelecidas. A precisão e recuperação dos HPAs nesse processo foram avaliadas determinando o desvio padrão e a % de recuperação dos HPAs através das concentrações (áreas) inicial e final.

Amostra de solo usada na validação do método de extração dos HPAs – caracterização e contaminação (Spike):

Uma amostra de solo argiloso, coletado no IAPAR (Instituto Agrônomo do Paraná) em Londrina, foi usada para otimizar o método de extração de HPAs do solo. Este solo foi caracterizado como argiloso (72% argila; 10% silte e 18% areia); 1,58% de matéria orgânica; superfície específica 85,2 m²g⁻¹; capacidade de troca catiônica (CTC) 11,9 c.mol kg⁻¹; pH 4,38; ponto de carga zero (PCZ) 4,38 e constituído predominantemente pelos argilo-minerais caulinita e óxidos de ferro (MOURIÑO; LOBO, 2006). A contaminação desse solo foi realizada adicionando 0,50 mL de solução com a mistura de oito HPAs (nas concentrações citadas no preparo) a dois gramas de solo (spiking).

Extração dos HPAs do solo

A extração dos HPAs foi desenvolvida e otimizada usando agitação ultra-sônica e DCM, de acordo com o método EPA 3550B. Foram testados diferentes volumes de solvente, massa de solo e tempo de agitação ultra-sônica. Para avaliar a recuperação dos HPAs na extração, foi usada a amostra de solo anteriormente caracterizado e contaminado no laboratório com 8 HPAs (spiking). Foram estabelecidas as seguintes condições: em um tubo de centrífuga de 50 mL (de vidro e com tampa), cerca de 2,0 gramas de solo contaminado com 8 HPAs foram submetidas a três extrações consecutivas com 8 mL de DCM, por 3 minutos de agitação ultra-sônica (Ultra-som Lajem Sonic) e 5 minutos de centrifugação (Centrifuga Excelsa II). A precisão do método de extração foi avaliada quanto a repetibilidade e a recuperação dos HPAs determinada por meio das concentrações (áreas) final e inicial.

Purificação dos extratos orgânicos em coluna de sílica gel

Na purificação dos extratos orgânicos, com o objetivo de eliminar os interferentes (hidrocarbonetos alifáticos - HA), foram testadas diferentes quantidades de sílica-gel (MERCK) e diferentes volumes de solventes com diferentes polaridades (n-hexano (MERCK) e DCM. Uma coluna de vidro (comprimento 160 mm e diâmetro 8 mm), previamente descontaminada com metanol, foi empacotada com uma pequena porção de lã de vidro umedecida com n-hexano, três gramas de sílica-gel (calcinação a 120 °C por 24 horas) em DCM e cerca de um centímetro de sulfato de sódio da (Synth) (previamente seco) também em DCM para retirada da umidade do extrato orgânico. Em seguida eluíram-se 25 mL de n-hexano para troca do solvente, mantendo o fluxo de solvente constante para evitar rachaduras na sílica. Para otimização e validação da purificação (eliminação dos HA) com a coluna de sílica foram usados: (1) a mistura dos 8 HPAs e (2) um extrato orgânico com uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos extraídos de um solo contaminado com diesel e gasolina, previamente analisados por CG-DIC. Foram adicionados 0,5 mL dessa mistura (extrato do solo contaminado por combustível e solução padrão contendo a mistura de 8 HPAs, ambos em n-hexano), por meio da coluna de sílica gel recém-preparada. Os hidrocarbonetos alifáticos foram eluídos com 15 mL de n-hexano e em seguida os HPAs foram eluídos com 25 mL de DCM/n-hexano (5:1). As frações foram concentradas (no sistema tubo aquecedor/minicondensador), seus volumes completados para 2 mL e os HPAs foram analisados por CG/DIC nas condições estabelecidas. A recuperação de cada HPA foi determinada pelas concentrações dos HPAs antes e após a purificação, através da seguinte equação: % recuperação = $(X' \times 100) / X$, onde X' é a concentração após a purificação e X é a concentração antes da purificação.

Resultados e Discussão

Nas condições desenvolvidas por CG-DIC, foi obtida uma boa resolução para os 16 HPAs em mistura (Figura 2), com tempos de retenção variando de 6,1 a 43,7 minutos. Observa-se que os HPAs com menores tempo de retenção são referentes aos HPAs de menor massa molecular, caracterizados também por serem os mais voláteis e de maior solubilidade em água. Os HPAs com menores tempo de retenção (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno e fenantreno) também apresentaram uma maior sensibilidade, se comparados aos HPAs eluídos posteriormente.

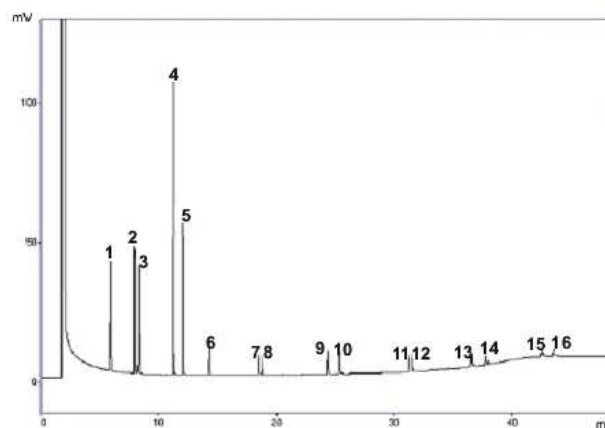


Figura 2. Separação dos 16 HPAs da mistura padrão por CG-DIC, na diluição 1:500. A ordem de eluição dos HPAs é a seguinte: naftaleno (1), acenaftileno (2), acenafteno (3), fluoreno (4), fenantreno (5), antraceno (6), fluoranteno(7), pireno (8), benzo(a)antraceno (9), criseno (10), benzo(b)fluoranteno (11), benzo(k)fluoranteno (12), benzo(a)pireno (13), dibenzo(a,h) antraceno (14), benzo(ghi)perileno (15), indeno[1,2,3-cd]perileno (16).

As linearidades para os 16 HPAs foram obtidas na faixa de concentração de 10,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ à 4,31 mg L^{-1} , apresentando coeficientes de correlação variando de 0,99186 a 0,99971. Nas condições de análise estabelecidas, os limites de quantificação (LQ) obtidos para os 16 HPAs com injeção de 4 μL foram: 0,2 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ solo para naftaleno; 20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ solo, para acenafteno, fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo (k) fluoranteno e benzo (a) pireno e indeno (1,2,2-cd) pireno; e 40 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de solo, para

acenaftileno, fluoreno, fluoranteno, benzo(ghi)perileno e dibenzo(a,h)antraceno. Verificou-se que os coeficientes de variância situaram-se entre 0,98 a 10,30 %. Miège, Dugay e Hennion (1998), obtiveram maiores limites de quantificação para HPAs, e esses limites variam entre 0,05 mg Kg⁻¹, para o benzo(k)fluoranteno e 5 mg Kg⁻¹, para o naftaleno, usando extração por Soxhlet e análise por cromatografia líquida e detector com arranjo de diodos.

A recuperação dos 8 HPAs no processo de evaporação do DCM com objetivo de concentrar o extrato orgânico variou de 83 a 109%, e os coeficientes de variação (CV) obtidos situaram-se entre 3,6 a 6,5% (Tabela 1). O sistema tubo aquecedor/mini-condensador apresentou boa recuperação, inclusive para o naftaleno (83%), que, por ser mais leve, é facilmente perdido por volatilização em outros métodos utilizados (SONG et al., 2002).

Tabela 1. Coeficiente de variação (C.V.) e recuperação (%) dos HPAs durante o processo de concentração por evaporação do DCM com o sistema tubo aquecedor/mini-condensador.

HPAs	C.V. (%)	Recuperação (%)
Naftaleno	4,2	83
Fluoreno	3,6	106
Fenantreno	6,5	102
Antaceno	4,9	101
Pireno	5,3	101
Criseno	4,5	109
Dibenzo(a,h)antraceno	5,7	95
Indeno(1,2,3-cd)pireno	3,6	98

A recuperação dos 8 HPAs no método de extração com agitação ultra-sônica e DCM apresentou valores que variaram de 74 a 104% e os coeficientes de variação (CV) de 3,8 a 7,6% (Tabela 2). Esse método, além de simples, rápido e barato, apresentou excelente recuperação e precisão para os 8 HPAs em um solo argiloso, o qual apresenta propriedades que conferem alta capacidade de adsorção. Cabe considerar ainda as características físicas e químicas como: altos valores de área superficial, teor de argila, CTC e matéria orgânica,

bem como a mineralogia, que caracteriza um solo com alta capacidade de adsorção, e conseqüentemente, menor desorção e recuperação durante a extração. A interação dos HPAs com o solo ocorre através da matéria orgânica aderida às partículas do solo e essa interação será maior quanto maior for a superfície de contato. Um estudo realizado para o benzo(a)pireno demonstrou que a argila pode contribuir para um aumento de sorção do solo, provavelmente por causa do aumento da área superficial, que favoreceu a adsorção da matéria orgânica ao argilomineral e a sorção do benzo (a) pireno à matéria orgânica (D'AGOSTINHO; FLUES, 2006; NAPOLA et al., 2006). Menor recuperação foi obtida para os 16 HPAs com extração por Soxhlet, também usando como solvente o DCM, os quais variaram de 50 a 83 % (MIÈGE; DUGAY; HENNION, 1998).

Tabela 2. Coeficiente de variação (C.V.) e recuperação dos HPAs no procedimento de extração com agitação ultra-sônica e diclorometano.

HPAs	C.V. (%)	Recuperação (%)
Naftaleno	5,5	74
Fluoreno	7,6	101
Fenantreno	6,2	102
Antaceno	5,9	104
Pireno	5,1	101
Criseno	3,8	99
Dibenzo(a,h)antraceno	6,7	85
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6,6	88

O método de purificação do extrato orgânico em coluna de sílica gel apresentou boa recuperação variando de 79 a 93% e baixos coeficientes de variação dos 8 HPAs na faixa de 3,6 a 6,9 % (Tabela 3).

Tabela 3. Coeficiente de variação (C.V.) e recuperação dos HPAs no processo de purificação com coluna de sílica gel.

HPAs	C.V. (%)	Recuperação (%)
Naftaleno	5,1	86
Fluoreno	6,8	79
Fenantreno	5,3	87
Antaceno	5,9	90
Pireno	3,6	93
Criseno	3,8	91
Dibenzo(a,h)antraceno	6,7	82
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6,9	80

A purificação em coluna de sílica-gel permitiu uma análise mais confiável dos compostos de interesse, que coeluem juntamente com os hidrocarbonetos interferentes. A utilização deste método permitiu uma boa recuperação dos HPAs, embora o processo não tenha sido de total purificação.

Conclusão

A extração com agitação ultra-sônica é rápida comparada a outros métodos extratores, como o de Soxhlet, de baixo custo e pouco consumo de solvente (24 mL), o que não se observa na extração com mesa agitadora. A análise cromatográfica por CG/DIC apresentou boa resolução e sensibilidade para os 16 HPAs, com bom tempo de análise, em média quarenta e quatro minutos. O método de concentração do extrato orgânico através da evaporação de diclorometano usando o tubo aquecedor adaptado a um mini-condensador é um método simples, barato, no qual permite a troca para um solvente conveniente. Este método apresenta baixa perda para os compostos mais leves como o naftaleno (17 %), resolvendo o freqüente problema de baixa recuperação dos HPAs de 2 ou 3 anéis no uso de evaporador rotativo ou fluxo de nitrogênio. No processo de purificação do extrato orgânico (clean up), observou-se a necessidade de uma coluna bem empacotada, para evitar rachaduras e perdas dos HPAs e conseqüentemente aumentar a recuperação dos hidrocarbonetos. Para tanto, é aconselhável a utilização de uma coluna de pequeno diâmetro (160 mm de comprimento e 8 mm de diâmetro) e pequena quantidade de sílica (3 gramas). O método de análise proposto apresentou sensibilidade adequada (LQ de 0,2 a 40 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ solo) na quantificação dos 16 HPAs para fins de avaliação do passivo ambiental de postos de combustíveis, cujos valores orientadores para determinar a qualidade do solo (uso industrial) variam de 1,3 a 130 mg Kg^{-1} solo (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB, 2005).

Referências

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL-CETESB. Decisão de Diretoria n.º 195-2005- E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/solos/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: 17 Ago. 2006.
- D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição de (K_d) de Benzo(A)pireno em solo por isoterma de sorção. *Química Nova*, São Paulo, v.29, n.4, p.657-661, 2006.
- FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. *Soil Technology*, Amsterdam, v.10, p.133-153, 1997.
- MERINO, F.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Acid-induced cloud point extraction and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental solid samples. *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, v.962, p.1-8, 2002.
- MIEGE, C.; DUGAY, J.; HENNION, M. C. Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for the trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, Amsterdam, v.823, p.219-230, 1998.
- MOURIÑO, R. O.; LOBO, I. Adsorção de herbicidas iônicos (2,4-D e atrazina) em Latossolos Brasileiros. CONGRESO IBEROAMERICANO DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL, 4., 2006, Badajoz (Espanha). *Anais... Badajoz (Espanha): Sifyqa*, 2006. p.325-332.

- NAPOLA, A.; PIZZIGALLO, M. D. R.; DI LEO, P.; SPAGNUOLO, M.; RUGGIERO, P. Mechanochemical approach to remove phenanthrene from a contaminated soil. *Chemosphere, Oxford*, v.0, n.0, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 Set. 2006.
- PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. V. OLIVEIRA, A. S., BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova, São Paulo*, v.23, n.6, p.765-773, 2000.
- SCHWAB, A. P.; SU, J.; WETZEL, S.; PEKAREK, S.; BANKS, M. K. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. *Environmental Science Technology, Easton*, v.33, n.11, p.1940-1945, 1999.
- SHU, Y. Y.; LAI, T. L.; LIN, H. S.; YANG, T. C.; CHANG, C. P. Study of factors affecting the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils using open-vessel focused microwave-assisted extraction. *Chemosphere, Oxford*, v.52, p.1667-1676, 2003.
- SHU, Y. Y.; LAI, T. L. Effect of moisture on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils under atmospheric pressure by focused microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A, Amsterdam*, v.927, p.131-141, 2001.
- SONG, Y. F.; JING, X.; FLEISCHMANN, B.; WILKE, M. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere, Oxford*, v.48, p.993-1001, 2002.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. SW-846 On-line. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>>. Acesso em: 17 Ago. 2006.