



**PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO
EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS**



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

**Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de
captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS
para análise de BTEX em águas subterrâneas**

GABRIELA SANTOS CALDEIRA

Belo Horizonte

2020

**Estudo da reprodução na confecção dispositivo de captura IT-FEx com
diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas
subterrâneas**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em Química
de Minas Gerais, no Centro Federal de
Educação Tecnológica de Minas Gerais
como requisito para a obtenção do título de
Mestre.

Área: Química Analítica

Discente: Gabriela Santos Caldeira

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

Belo Horizonte

2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todos os momentos que pude vivenciar e crescer todos os dias da minha vida.

Agradeço a minha família por me dar todo o suporte e apoio para que eu pudesse seguir na minha área, vocês são minha base em tudo.

Agradeço a todos os professores e técnicos do CEFET por me guiarem e me instruírem em todos os momentos. Em especial, gostaria de agradecer ao Prof. Patterson por toda a confiança e por me ensinar a ser uma pesquisadora independente e a valorizar sempre minhas conquistas.

Agradeço a meus amigos por sempre me apoiarem e pelos conselhos nos momentos certos. Em especial agradeço a Adrielly que estava presente neste trabalho que foi realizado em parceria, a Stephanie que sempre escuta e me dá opiniões importantíssimas no trabalho, a Nathália que escutou todos os meus choros e ao Gabriel que sempre foi meu parceiro de mestrado e discutiu sempre todas as nossas ideias de projetos.

No mais, gratidão por todo este percurso que me fez crescer profissionalmente e pessoalmente.

RESUMO

A utilização de métodos analíticos para identificação/quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) é limitada pela complexidade de amostragem/preparação de amostras e equipamentos. A microextração em fase sólida (SPME) representa uma alternativa mais simples, mas possui um alto custo e é frágil. Após o desenvolvimento do dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos, nomeado *Flux Extraction Device in tube* (IT-FEx) protegido sob a patente nº BR1020180731670, um próximo passo importante é o controle do preparo dos dispositivos de captura. Esta metodologia de preparo dos dispositivos de captura deve ser reprodutível e possuir uma relação ideal entre “espessura da fase polimérica/grupo de compostos analisados”. O objetivo desta pesquisa foi avaliar a reprodução da deposição da fase polimérica na confecção do IT-FEX para preparo de amostras em Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM) e aplicar o dispositivo na análise de BTEX em águas subterrâneas. A fase polimérica depositada foi estudada por Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IR). A performance analítica foi testada para amostras de água subterrânea contaminadas com BTEX no equipamento CG-EM. Verificou-se que para a formação de membranas poliméricas de PDMS é necessário um tratamento térmico de 290 °C antes de sua utilização. Verificou-se que nenhum dos dispositivos contendo espessuras diferentes apresentou efeito memória dos analitos BTEX. O IT-FEx LINER200µL apresentou maior repetitividade nos dados obtidos pelas réplicas produzidas e, além disto, maior absorção dos compostos BTEX, sendo o escolhido para validação do método e análise em água subterrânea. Os coeficientes de variação tanto para repetitividade quanto para reprodutibilidade foram abaixo de 12%. As faixas obtidas de LQ e LD para os compostos BTEX foram 53-11 g L⁻¹ e 43-8 ng L⁻¹, respectivamente. A faixa da curva de calibração foi 0,5-450 µg L⁻¹ e a linearidade foi maior que 0,9831. O método foi aplicado com sucesso para análise das amostras dos testes de solubilidade em água subterrânea, sendo que as concentrações de BTEX atingiram valores acima do limite estipulado pela Portaria 2914/2011.

Palavras-chave: GC-MS, Quantificação, BTEX, Amostragem, SPME, PDMS.

ABSTRACT

The use of analytical methods for quantification/identification of BTEX is limited by the complexity of sampling/preparation of samples and equipment. Solid-phase Micro-Extraction (SPME) is a simpler alternative, but it has a high cost and it is fragile. After the development of the device for the capture and concentration of organic compounds, named Flux Extraction Device in Tube (IT-Fex) and protected by patent BR1020180731670 the next important step is to control the preparation of the capture devices. The method of preparation of the capture devices must be reproducible and have an ideal relationship between “polymeric phase thickness/group of analyzed compounds”. The objective of this research was to evaluate the reproduction of the deposition of polymeric phase in the preparation of IT-FEx for sample preparation in GC-MS and apply the device in BTEX on groundwater. The deposited polymeric phase was studied by thermogravimetric analysis (TGA) and infrared spectroscopy (IR). The analytical performance was tested for groundwater samples contaminated with BTEX in the GC-MS equipment. It was found that for the formation of polymeric membranes of PDMS a thermal treatment of 290 °C is necessary before its use in order to eliminate contamination by toluene. None of the devices containing different thicknesses had memory effect of the BTEX analytes. The coefficients of variation for both repeatability and reproducibility were below 12%. The range obtained from LOQ and LOD for the BTEX compounds were 53-11 g L⁻¹ e 43-8 ng L⁻¹, respectively. The range of the calibration curve was 0,5-450 µg L⁻¹ and the linearity was higher than 0,9831. The method was successfully applied for the analysis of samples in solubility tests in groundwater and BTEX concentrations reached values above the limit stipulated by Ordinance 2914/2011.

Keywords: GC-MS, Quantification, BTEX, Sampling, SPME, PDMS.

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CEFET–MG	Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography Mass Spectrometry</i>
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC	<i>High-performance Liquid Chromatography</i>
INTECHLAB	Laboratório de Tecnologias Integradas
IR	<i>Infrared Spectroscopy</i>
IT-FEx	<i>Flux Extration Device in tube</i>
IT-SPME	<i>Solid Phase Microextraction in tube</i>
LC	<i>Liquid Chromatography</i>
OMS	Organização Mundial de Saúde
OTT	<i>Open Tubular Trapping</i>
PDMS	PoliDiMetilSiloxano
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>
TG	Termogravimetria
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tempo demandado por cada etapa de uma análise de compostos orgânicos	1
Figura 2. Modo de utilização da extração de compostos orgânicos voláteis utilizando fibra de SPME e dessorção por GC e HPLC	10
Figura 3. Dispositivo completo para extração utilizando SPME ¹⁰	11
Figura 4. Interação do analito com os diferentes tipos de materiais poliméricos utilizados para compor a fibra de SPME	12
Figura 5. Guia para a escolha do revestimento da fibra de SPME frente a volatilidade e polarizabilidade da fibra ¹⁰	15
Figura 6. Estrutura do monômero do polímero PDMS	16
Figura 7. Tipos de IT-SPME comumente utilizados. (A) Capilar com revestimento polimérico; (B) Capilar embalado com fibras extratoras; (C) Capilar embalado com sorvente; (D) Capilar com embalagem monolítica ³⁵	18
Figura 8. Corte transversal de um dispositivo de amostragem multicanal constituída por sete tubos extratores de polisiloxano	20
Figura 9. Configuração ACIT-SPME para amostragem de poluentes em amostras de água	21
Figura 10. (a) Dimensões do dispositivo CMV. (b) Lâminas de vidro revestidas com revestimento sol-gel de PDMS.	22
Figura 11. Esquema representativo do dispositivo IT-FEX	23
Figura 12. Gráfico representando a quantidade em porcentagem de distribuição de água mundialmente	24
Figura 13. Quantidades de postos de revenda de combustíveis automotivos por região e por bandeira	25
Figura 14. Pluma de contaminação formada com contaminantes dos tanques de armazenamento de combustíveis.....	28

Figura 15. Evolução do número de áreas gerenciadas (contaminadas e reabilitadas) dos cadastros FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais - período de 2007 a 2018 ¹⁷	29
Figura 16. Percentual de áreas gerenciadas (contaminadas e reabilitadas) por atividade econômica - cadastros FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2018 ¹⁷	30
Figura 17. Percentual de ocorrência de grupos de substâncias químicas de interesse nas áreas contaminadas cadastradas pela FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2018	31
Figura 18. Compostos orgânicos e seu percentual nas áreas contaminadas cadastradas pela FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2019 ¹⁷	32
Figura 19. Esquema representativo da extração do polímero das diferentes colas de silicone	38
Figura 20. Esquema representativo do procedimento de deposição do polímero PDMS no liner	39
Figura 21. Esquema representando como foi avaliado o coeficiente de variação de reprodução de cada deposição de volume de PDMS no liner e suas réplicas	40
Figura 22. Esquema representando a produção dos IT-FEx juntamente com o processo de absorção dos compostos no FEx	42
Figura 23. TG (a) e DTG (b) das membranas poliméricas extraídas da cola de silicone branca e transparente secos a temperatura ambiente (ST25°C e SB25°C) e com tratamento térmico (ST290°C e SB290°C).....	45
Figura 24. Espectros obtidos da cola de silicone branca e dos polímeros secos a temperatura ambiente (SB25°C) e com tratamento térmico (SB290°C)	48
Figura 25. Curvas termogravimétricas dos filmes poliméricos da extração do PDMS em triplicata da cola de silicone branca.....	50
Figura 26. Imagens da parede do LINER200µL com o polímero de PDMS em: (I) antes e (II) depois do tratamento térmico de 290 °C por 3horas.	52

Figura 27. Cromatograma dos analitos BTEX após o tempo de 20 min em contato com o LINER200µL no modo de varredura scan.	53
Figura 28. Cromatogramas dos analitos BTEX após o tempo de 20 min em contato com o LINER200µL extraíndo m/z 78 e 91	54
Figura 29. Cromatogramas do BTEX após 20 min em contato com os liners de espessuras diferentes: LINER25µL, LINER70µL e LINER200µL	55
Figura 30. Cromatogramas da segunda dessorção dos dispositivos de captura e concentração de compostos orgânicos LINER25µL, LINER70µL e LINER200µL.	56
Figura 31. Média da triplicata das réplicas da deposição 25 µL da absorção de BTEX 1 mg L ⁻¹	57
Figura 32. Média da triplicata das réplicas da deposição 70 µL da absorção de BTEX 1 mg L ⁻¹	58
Figura 33. Média da triplicata das réplicas da deposição 200 µL da absorção de BTEX 1 mg L ⁻¹	58
Figura 34. Gráfico apresentando os dados dos coeficientes de variação das réplicas de cada deposição para a absorção de compostos BTEX a 1 mg L ⁻¹ . 60	
Figura 35. Cromatogramas dos compostos BTEX obtidos após o contato com o dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos LINER200µL em diferentes modos de injeção cromatográfica: PULSED SPLITLESS e SPLITLESS.....	64
Figura 36. Cinética de absorção dos compostos BTEX no dispositivo LINER200µL nos tempos 5, 10, 15, 20 e 25 min.	66
Figura 37. Valores de integração das áreas dos compostos BTEX para o teste de repetitividade.....	67
Figura 38. Valores de integração das áreas dos compostos BTEX para o teste de reprodutibilidade.....	68
Figura 39. Curvas de Calibração dos compostos BTEX	69

Figura 40. Resultados da concentração de BTEX das amostras subterrâneas após o tempo de exposição com o biodiesel S10.....	73
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição das fibras de SPME comercializadas com seus tipos de mecanismos de sorção e polaridade	13
Tabela 2. Faixa de pH e temperatura recomendadas para cada tipo de revestimento das fibras de SPME	14
Tabela 3. Comparação de fibras SPME com a configuração IT-SPME.....	19
Tabela 4. Características físico-químicas dos compostos BTEX	33
Tabela 5. Valores das temperaturas analisadas da TG e DTG dos polímeros secos a temperatura ambiente (ST25°C e SB25°C) e com tratamento térmico (ST290°C e SB290°C)	46
Tabela 6. Coeficientes de variação da triplicata das duas réplicas das deposições 25, 70 e 200 µL	59
Tabela 7. Valores da integração da área e as larguras das bases dos picos cromatográficos dos compostos BTEX para os diferentes modos de injeção..	64
Tabela 8. Coeficientes de variação para os testes de repetitividade e reprodutibilidade para os compostos BTEX	68
Tabela 9. Comparação do IT-FEx LINER200µL com dispositivos similares de SPME para compostos BTEX	71

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVOS.....	7
2.1.Objetivo geral	7
2.2.Objetivos específicos	7
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1.Microextração em Fase Sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i> – SPME)....	9
3.1.1.1.Tipos de revestimento utilizados em SPME	11
3.1.1.2.Polidimetilsiloxano (PDMS).....	16
3.1.2.Configuração IT-SPME e OTT	17
3.2.Água subterrânea	23
3.3.Contaminação de águas subterrâneas por tanques de combustíveis	27
3.4.Principais contaminantes	30
3.4.1.Compostos BTEX.....	32
3.5.Identificação/Quantificação de compostos em água subterrânea	34
3.6.Técnicas de extração para compostos BTEX	34
4.METODOLOGIA	37
4.1.Preparo da solução de Polidimetilsiloxano (PDMS) a partir da cola de silicone	37
4.2.Caracterização do polímero PDMS das diferentes colas de silicone.....	38
4.2.1.Análise termogravimétrica (TG).....	38
4.2.2.Espectroscopia na região do Infravermelho	38
4.3Deposição do polímero PDMS no liner	39
4.4.Padrão	40
4.5.Parâmetros de análise GC-MS	40

4.6. Estudo da reprodução dos IT-FEx e escolha da melhor espessura para captura/concentração de BTEX	41
4.7. Validação do método de análise	42
4.8. Amostras contaminadas com BTEX	43
5. Extração e Caracterização do PDMS	45
5.1. Caracterização do PDMS da extração das diferentes colas de silicone .	45
5.2. Repetibilidade da Extração de PDMS da cola de silicone branca	49
6. Estudo da espessura ideal para absorção de BTEX e da reprodução dos IT-FEX.....	52
6.1. Estudo da espessura ideal para absorção de compostos BTEX	52
6.2. Estudo da reprodução dos IT-FEX.....	57
7. Otimização e Validação do método de Quantificação de BTEX no GC-MS..	63
7.1. Otimização do método de análise	63
7.2. Validação do método de análise	65
8. Aplicação do método desenvolvido em amostras de água subterrânea contaminadas com BTEX.....	73
9. CONCLUSÕES	76
10. REFERÊNCIAS.....	79

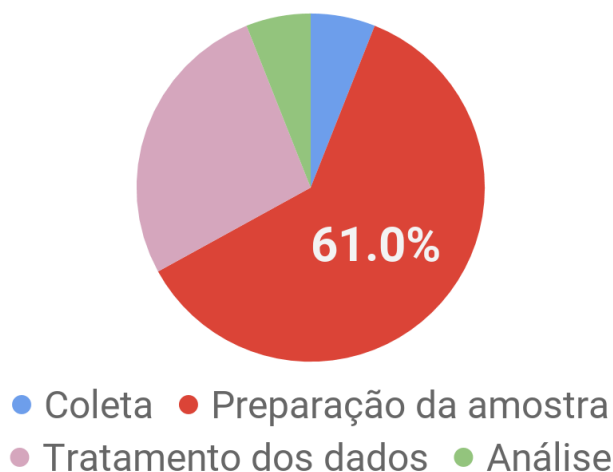
**Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com
diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas
subterrâneas**

Capítulo 1 - Introdução

1. INTRODUÇÃO

Uma análise de compostos orgânicos usualmente demanda a realização de várias etapas. São elas: coleta, preparação da amostra, análise e tratamento de dados. Dentre essas, o preparo da amostra tem notável importância, visto que é o estágio em que é demandado o maior tempo e onde se encontra o maior investimento econômico. Nesta etapa, muitas vezes se realizam diluições, extração/concentração dos analitos, separação de interferentes, dentre outros processos importantes que dependem do estado da amostra ¹. É apresentado na **Figura 1** um gráfico de tempo demandado em cada análise, feito por um estudo da *Agilent Technologies*. Em amostras que contenham analitos em concentrações traços é necessário, em várias situações, realizar o processo de extração/concentração.

Figura 1. Tempo demandado por cada etapa de uma análise de compostos orgânicos



As técnicas mais utilizadas para extração de compostos orgânicos são extração em fase sólida e extração líquido/líquido. Entretanto, cada vez mais é necessário o uso de técnicas que visam menor desperdício, menor consumo de reagentes tóxicos e uso consciente de energia ²⁻⁴.

A técnica de Microextração em Fase Sólida (*Solid Phase Microextraction* – SPME) é uma das técnicas mais utilizadas mundialmente, na extração/pré-concentração de compostos orgânicos voláteis ^{4,5}. Tal técnica baseia-se na utilização de fibras poliméricas para adsorção de compostos orgânicos presentes em fases gasosas ou aquosas. O criador dessa técnica, que vem

sendo utilizada desde 1990, foi Janusz Pauliszyn. Além do dispositivo SPME, o pesquisador também desenvolveu toda a fundamentação teórica frente a esta técnica. A extração dos analitos ocorre por meio de revestimentos absorventes/adsorventes que são suportados em dispositivos com variadas configurações geométricas, como hastes, fibras, barras magnéticas, tubos e capilares ^{6, 7}.

Dentre as diferentes composições dos revestimentos o PoliDiMetilSiloxano (PDMS) é um dos materiais mais versáteis para ser utilizado, visto que a variação da espessura pode acarretar uma captura de compostos orgânicos de diferentes massas moleculares.

O revestimento de polidimetilsiloxano utilizado em fibras de SPME é composto por polímeros que pertencem à família dos organosilicones ⁸. Os silicones são polímeros heterogêneos, quimicamente inertes, cuja cadeia principal apresenta uma sequência alternada de átomos de oxigênio e de silício com um ou mais grupos orgânicos ligados a cada silício ^{2,3,8,9}. No caso do PDMS, os grupos orgânicos ligados ao silício são grupos metila. As fibras de SPME com revestimentos de PDMS são comercializadas em três espessuras, sendo 7, 30 e 100 µm, e a escolha dessas se dá em virtude do tamanho dos analitos ¹⁰.

Uma variação da técnica é o dispositivo de captura tubular aberto (*Open Tubular Trapping* – OTT) que se caracteriza pela amostragem dinâmica ao longo de extratores capilares com dessorção no GC ^{11,12}. Essa variação de configuração da técnica clássica de SPME consiste em revestir microcapilares e tubos com materiais absorventes ou adsorventes, extrair analitos de matrizes aquosas ou gasosas e dessorver o conteúdo extraído em equipamentos de cromatografia líquida ou gasosa. Porém, este tipo de dispositivo ainda se encontra em fase de pesquisa e desenvolvimento, não apresentando itens comerciais disponíveis no mercado para utilização em laboratórios de pesquisa e ensino ¹¹.

Em 2018, o grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Integradas (INTECHLAB) do CEFET-MG, desenvolveu um dispositivo denominado *Flux Extration Device in tube* (IT-FEx) ¹³. Tal dispositivo está protegido sob a patente nº BR1020180731670 sendo um dispositivo para amostragem e pré-

concentração de compostos orgânicos presentes em solução aquosa ou gasosa, constituído por um dispositivo pertencente aos cromatógrafos, o *liner*, revestido internamente com fase polimérica de PDMS. Tal dispositivo foi aplicado em moléculas de polaridades diferentes, apresentando altos níveis de repetibilidade e reprodutibilidade estatísticas.

As principais vantagens desse dispositivo, quando comparado às fibras SPME, foram o prolongamento da vida útil e redução de custos operacionais. Em trabalhos anteriores do mesmo grupo de pesquisa, o polímero foi aplicado no *liner*, como revestimento, a partir da técnica *spincasting*, usando um equipamento desenvolvido especificamente para essa aplicação. O dispositivo contendo o polímero apresentou-se eficiente para a concentração de analitos presentes em matriz aquosa a serem analisados por GC-MS ¹³. O IT-FEX foi preparado apenas com extração do polímero da cola de silicone transparente. Pelo fato de no mercado atual existir uma variedade de colas de silicones, faz-se necessário verificar se é possível realizar a extração do PDMS em diferentes colas de silicone, aumentando a disponibilidade de recurso para a produção do IT-FEX revestido com PDMS.

Para testar a eficiência do dispositivo, foi firmada uma parceria com grupo de pesquisa do Departamento de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte – MG, para realizar a aplicação em amostras de água subterrânea.

Tais amostras possuem uma relevância científica, visto que, nos últimos anos, o governo brasileiro vem implementando medidas de inserção de biodiesel em óleo diesel, de acordo com o programa de lei (nº 11.097/2005) que legislava a inserção de 12% de biodiesel até o ano de 2020 no óleo diesel ¹⁴. Tal inserção possui várias vantagens, visto que é uma energia alternativa frente a utilização de combustíveis fósseis, bem como auxilia na diminuição da poluição ambiental por ser considerada verde (sem ou com poucos constituintes do enxofre). Entretanto, é necessário se avaliar minuciosamente como tal mistura poderá se comportar, pois as propriedades da nova mistura se comportarão de forma diferente da anterior e podem afetar diretamente as águas subterrâneas ^{15,16}.

Segundo a Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) os principais contaminantes de água subterrânea frente a poluição por tanques de armazenamento de combustíveis são os hidrocarbonetos e metais ¹⁷. Os compostos orgânicos que são encontrados em maiores frequências nas áreas contaminadas são os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) ¹⁷.

Os BTEX são compostos pouco solúveis em água, sendo o benzeno o mais tóxico. Sua exposição aos seres humanos a concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb), por curtos períodos de tempo, acarretam o surgimento de leucemia e é classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como potente agente carcinogênico¹⁸. Os outros compostos BTEX também causam efeitos deletérios à saúde humana, mesmo em concentrações baixas, diminuindo a atividade do sistema nervoso central. Além disso, podem provocar depressão da medula óssea e, por serem compostos com alta toxicidade, sua exposição em concentrações mais altas pode causar a morte dos indivíduos que entrarem em contato com tais compostos. ^{18,19}.

Diante de tais efeitos à saúde humana, as legislações de cada país são muito restritivas frente aos compostos BTEX. Nos EUA, a concentração permitida para padrão de potabilidade de água para todos os compostos BTEX é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. No Brasil, a Portaria nº 2914 de 2011, que rege sobre controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano sobre o padrão de potabilidade, tem como limites de concentrações Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos de 5, 170, 200 e $300 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente ²⁰.

Existem várias técnicas utilizadas para a análise de BTEX em água. O método padrão é o *Purge and Trap* ²¹. No entanto, trata-se de uma técnica que demanda gases de alta pureza, tornando-a mais cara e menos acessível. Várias outras técnicas foram utilizadas para quantificação de BTEX, como extração líquido-líquido e SPME ²²⁻²⁴. Estas duas últimas técnicas são técnicas muito utilizadas em laboratórios, entretanto, a extração líquido-líquido utiliza um grande volume de solventes e a técnica de SPME possui uma fragilidade maior em seu dispositivo.

À vista disso, o dispositivo IT-FEX se torna relevante visto que, diante destes dois aspectos, é favorecida a sua utilização por conseguir realizar a análise de BTEX diretamente em contato com a amostra de água subterrânea e ser um dispositivo robusto. Além destas vantagens, no preparo do dispositivo o PDMS é obtido por meio de uma extração de cola de silicone, deixando-o mais acessível e com menor preço. Assim, tem proveitos suficientes para ser aplicado em quantificação de BTEX em águas subterrâneas.

**Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com
diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas
subterrâneas**

Capítulo 2 - Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi comparar a extração de PDMS de diferentes colas de silicone e em conjunto avaliar a reprodução da deposição da fase polimérica na confecção do IT-FEx para preparo de amostras em GC-MS e aplicar o dispositivo na análise de BTEX em águas subterrâneas

2.2. Objetivos específicos

- A. Avaliar a diferença da extração do PDMS de colas de silicone transparentes e colas de silicone brancas por Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (IR).
- B. Analisar a extração do polímero PDMS da cola de silicone branca frente a sua repetibilidade.
- C. Avaliar a influência de diferentes deposições da solução de PDMS no dispositivo IT-FEx e sua reprodução de confecção, para análise de compostos BTEX em Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrometria de Massas (GC-MS).
- D. Validar a metodologia de análise no GC-MS utilizando a melhor espessura do IT-FEX com revestimento de PDMS para captura de compostos BTEX.
- E. Aplicar o método validado de extração e análise para captura de compostos BTEX em amostras de água subterrâneas contaminadas.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na condução de uma análise, de seu início até a etapa de emissão de um laudo, há várias etapas envolvidas que são: amostragem, preparo da amostra, identificação/quantificação, tratamento dos dados e emissão do laudo. Quando os analitos se encontram em amostras aquosas, a etapa de preparo de amostras torna-se imprescindível, devendo ser realizada como estágio anterior à injeção no equipamento ^{6,10}.

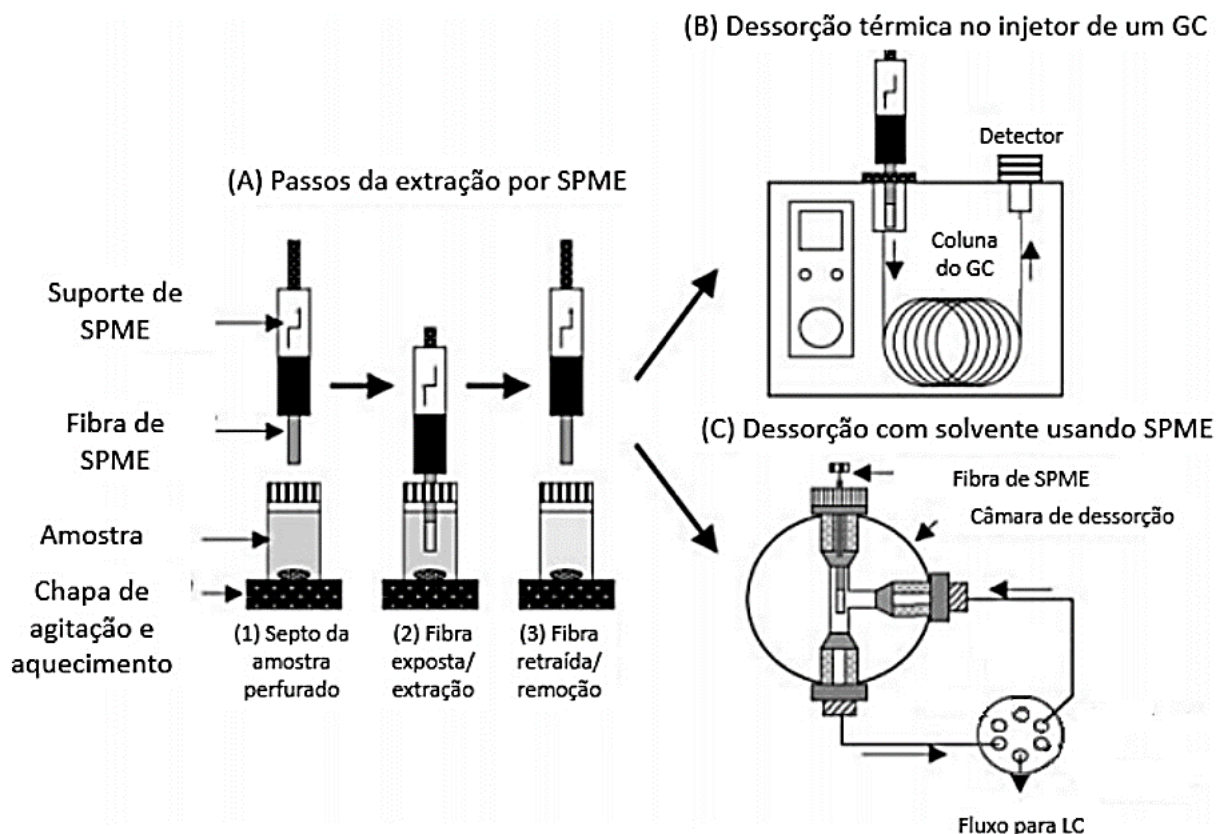
O preparo de amostras é a etapa em que é necessário realizar um condicionamento do analito de modo que este se torne passível de ser quantificado no equipamento escolhido, de forma precisa. Nesta etapa, muitas vezes se realizam diluições, extração/concentração dos analitos, separação de interferentes, dentre outros processos importantes e que dependem do estado da amostra. Assim, esta etapa é a que demanda maior tempo de toda análise e, além disso, é onde se encontra o maior investimento econômico, por ser necessária a utilização de outros equipamentos, vidrarias e reagentes. Em amostras que contenham analitos em concentrações traços é necessário, em várias situações, realizar o processo de extração/concentração ¹.

3.1. Microextração em Fase Sólida (*Solid Phase Microextraction* – SPME)

A Microextração em Fase Sólida (*Solid Phase Microextraction* – SPME) é uma das técnicas mais utilizadas mundialmente na extração/pré-concentração de compostos orgânicos voláteis ⁷. Tal técnica baseia-se na utilização de fibras poliméricas para adsorção de compostos orgânicos presentes em fases gasosas ou aquosas. O criador desta técnica, que vem sendo utilizada desde 1990, foi Janusz Pauliszyn. Além da criação do dispositivo SPME, ele também realizou toda a fundamentação teórica frente a esta técnica ^{12–28}.

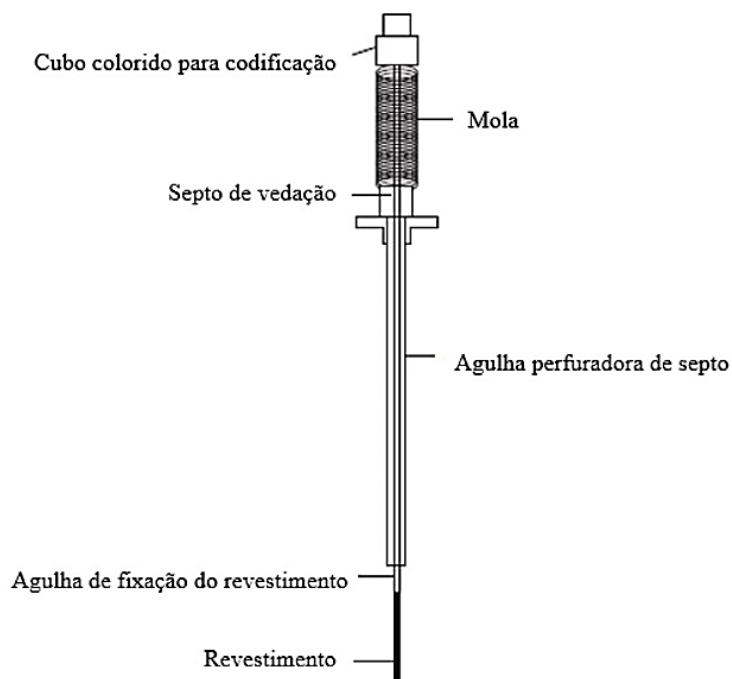
É apresentado na **Figura 2** o modo de utilização da extração de compostos orgânicos voláteis utilizando fibra de SPME e dessorção por GC e HPLC ^{28,29}.

Figura 2. Modo de utilização da extração de compostos orgânicos voláteis utilizando fibra de SPME e dessorção por GC e HPLC



Fonte: Kataoka H., 2002.

O modo de utilização consiste no aquecimento ou não da amostra contendo os analitos e posterior exposição da fibra (contendo o revestimento adequado à amostra) diretamente na amostra (Figura 2A). Após o tempo de equilíbrio do sistema, os compostos de interesse são adsorvidos pela fibra e o dispositivo é inserido no cromatógrafo a gás, para que haja a dessorção dos analitos no injetor, permitindo que estes sejam posteriormente analisados pelo equipamento (Figura 2B). Para dessorção em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatograph* – HPLC), é necessária uma câmara de dessorção auxiliar para posteriormente permitir que o solvente de análise carregue os compostos para a coluna do equipamento (Figura 2C). É apresentado na **Figura 3** o dispositivo completo para extração utilizando SPME.

Figura 3. Dispositivo completo para extração utilizando SPME ¹⁰

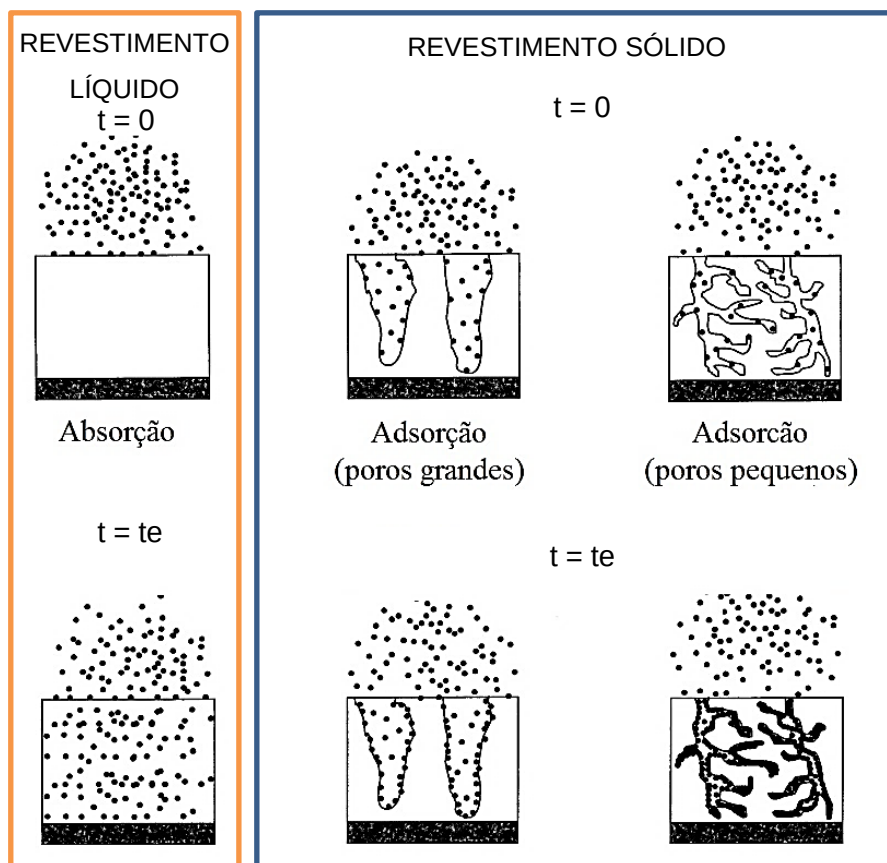
Fonte: Pawliszyn, J, 2017.

A técnica de extração utilizando SPME possui como benefícios a diminuição da utilização de solventes, quando comparada a outras técnicas clássicas. Outra vantagem é que pode ser seletiva, dependendo da característica do polímero da fibra ^{7,10}. Neste sentido, devido ao fato de o dispositivo ser relativamente pequeno, há a possibilidade de realizar análises *in situ*, o que torna o procedimento mais flexível ¹. Como o mecanismo de extração depende do equilíbrio da fase extratora com a amostra, um dos parâmetros mais importantes, neste caso, é a escolha do revestimento.

3.1.1.1. Tipos de revestimento utilizados em SPME

As fibras de SPME possuem como fase extratora materiais poliméricos com diferentes composições. Diante da composição do polímero, o tipo de mecanismo de sorção utilizado se difere, pois, tais polímeros podem se comportar como sorventes líquidos ou sólidos ¹⁰. É demonstrado na **Figura 4** uma representação de como ocorre a interação do analito com os diferentes tipos de materiais poliméricos utilizados para compor a fibra de SPME ³⁰.

Figura 4. Interação do analito com os diferentes tipos de materiais poliméricos utilizados para compor a fibra de SPME



Fonte: PAWLISZYN J., 2012 (adaptado pela autora)

Como mostrado na **Figura 4**, o transporte de analitos da matriz para a fibra ocorre de forma diferente para materiais poliméricos sólidos e em líquidos ^{10,31}. Em materiais considerados líquidos, o equilíbrio envolvido está relacionando a absorção de analitos, ou seja, os analitos nos materiais poliméricos líquidos penetram em todo o revestimento, havendo a solvatação dos analitos, por meio líquido do revestimento. Com revestimentos líquidos mais finos, o tempo para que o equilíbrio do sistema seja atingindo, pode variar de segundos a minutos ^{6,30}. Neste sentido, a espessura da camada polimérica torna-se um parâmetro importante de escolha para a captura e concentração de compostos orgânicos.

Em materiais poliméricos sólidos, por sua vez, o equilíbrio envolvido está relacionando a adsorção de analitos, ou seja, o analito fica retido na superfície do material. Há uma diferenciação de acordo com sua porosidade, visto que isso diminuiu o coeficiente de difusão em seu interior frente aos analitos ^{10,30}. Tais

revestimentos sólidos podem ser seletivos de acordo com os tamanhos dos poros, visto que compostos orgânicos voláteis terão sua adsorção dificultada por revestimentos sólidos de poros menores ³⁰.

A característica do revestimento ser absorvente ou adsorvente é um dos fatores importantes para a escolha do revestimento ideal para extração/pré-concentração de compostos orgânicos voláteis ¹.

Outros parâmetros notáveis são polaridade, composição do polímero e espessura (para aqueles que são comercializados em diferentes espessuras). As fibras atualmente comercializadas estão representadas na **Tabela 1**, bem como seus mecanismos de extração e polaridade.

Tabela 1. Composição das fibras de SPME comercializadas com seus tipos de mecanismos de sorção e polaridade

Tipo de fibra	Polaridade	Mecanismo de sorção
7 µm PDMS	Apolar	Absorvente
30 µm PDMS	Apolar	Absorvente
100 µm PDMS	Apolar	Absorvente
85 µm PA	Polar	Absorvente
60 µm PEG (Carbowax)	Bipolar	Adsorvente
15 µm Carboxen Z-PDMS	Bipolar	Adsorvente
65 µm PDMS-DVB	Bipolar	Adsorvente
55 µm/30 µm DVB/Carboxen-PDMS	Bipolar	Adsorvente
85 µm Carboxen-PDMS	Bipolar	Adsorvente

Fonte: PAWLISZYN J., 2012 (Adaptado pela autora).

Verifica-se na **Tabela 1** que cada fibra possui uma polaridade e isso muda de acordo com sua composição polimérica. O parâmetro polaridade é um determinativo na figura de mérito seletividade, uma vez que há uma seleção de

compostos orgânicos que não serão tão atraídos pela fibra escolhida, assim as que possuem característica de polar/apolar terão maior afinidade com compostos orgânicos que possuem mesma semelhança nesta propriedade. Algumas fibras são consideradas basicamente em sua instância como bipolares, ou seja, podem atrair compostos polares e apolares ^{10,31}. Souza, P. P. (2009) realizou o preparo da amostra com fibras de poliacrilato e conseguiu capturar uma infinidade de compostos em cachaças brasileiras, polares e apolares, confirmando a justificativa de que as fibras podem ser consideradas bipolares ³².

Além da polaridade e do mecanismo de sorção, outros dois parâmetros importantes na escolha do revestimento da fibra a ser utilizada são o pH e as temperaturas recomendadas para utilização da fibra. É apresentado na **Tabela 2** a faixa de pH e temperatura recomendada para cada tipo de revestimento das fibras de SPME.

Tabela 2. Faixa de pH e temperatura recomendada para cada tipo de revestimento das fibras de SPME

Tipo de fibra	Faixa de pH	Temperatura de operação (°C)	Temperatura máxima (°C)
7 µm PDMS	2-10	200-300	300
30 µm PDMS	2-11	200-300	300
100 µm PDMS	2-11	200-320	320
85 µm PA	2-11	200-320	320
60 µm PEG	2-9	200-240	250
65 µm PDMS-DVB	2-11	200-270	270
55 µm/30 µm DVB/Carboxen-PDMS	2-11	230-270	270
85 µm Carboxen-PDMS	2-11	250-320	320

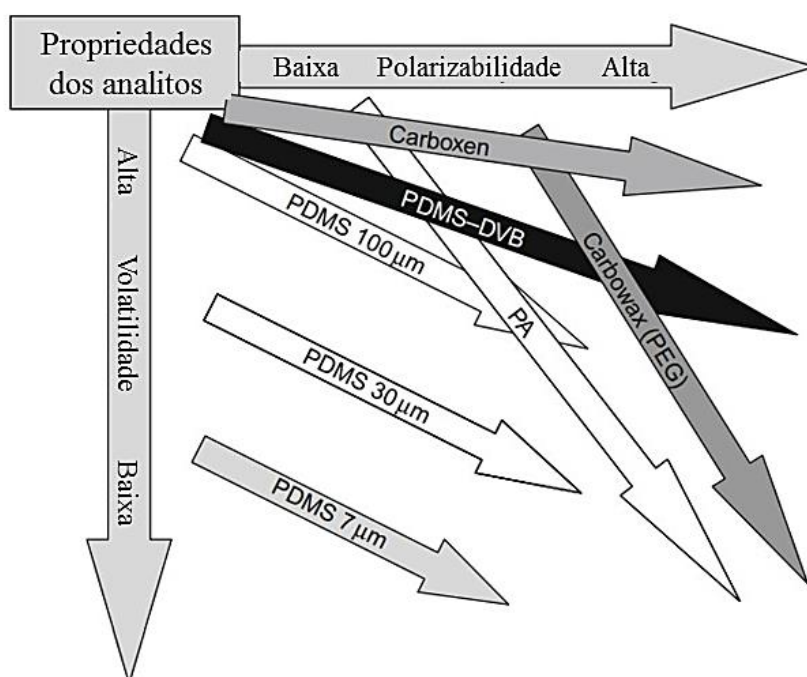
Fonte: PAWLISZYN J., 2012 (Adaptado pela autora).

As variáveis pH e temperatura de operação são parâmetros importantes de serem avaliados, visto que os materiais poliméricos sofrem degradações, se não forem respeitados tais limites de utilização. Mesmo que as faixas de pH das fibras comercializadas sejam amplas, as amostras podem se encontrar em pH diferentes do que o recomendado para utilização nessas fibras, sendo necessário um ajuste de pH na faixa recomendada, a fim de que estas não sejam danificadas ^{22,31}.

A temperatura de operação dependerá também dos analitos a serem dessorvidos. Assim, é necessário atentar-se à temperatura necessária para dessorver todos os analitos do revestimento escolhido e realizar a verificação de se essa temperatura está dentro da faixa recomendada.

É representado na **Figura 5** um guia para a escolha do revestimento da fibra de SPME frente à volatilidade e polaridade da fibra. No entanto, para cada analito que será analisado é necessário realizar um estudo prévio das fibras e verificar a disponibilidade em laboratório.

Figura 5. Guia para a escolha do revestimento da fibra de SPME frente a volatilidade e polaridade da fibra ¹⁰



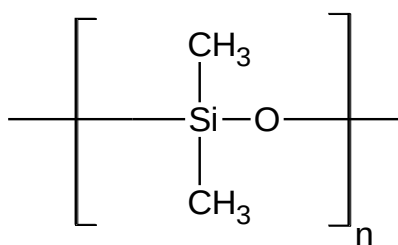
Fonte: PAWLISZYN J., 2012 (Adaptado pela autora)

Dentre os revestimentos de fibras comercializados, o polidimetilsiloxano (PDMS) é um dos materiais mais versáteis para ser utilizado, visto que diante de sua espessura é capaz de capturar compostos orgânicos de diferentes massas moleculares.

3.1.1.2. Polidimetilsiloxano (PDMS)

O revestimento de polidimetilsiloxano utilizado em fibras de SPME é composto por polímeros que pertencem à família dos organosilicones. Os silicones são polímeros heterogêneos, quimicamente inertes, cuja cadeia principal apresenta uma sequência alternada de átomos de oxigênio e de silício com um ou mais grupos orgânicos ligados a cada átomo de silício ^{3,9}. No caso do PDMS, os grupos orgânicos ligados ao silício são grupos metila. É demonstrado na **Figura 6** a estrutura do monômero do polímero PDMS.

Figura 6. Estrutura do monômero do polímero PDMS



Fonte: Autoria própria.

O polímero PDMS antes da aplicação de mecanismos de reticulação (vulcanização) possui características como: densidade de 0,97 g cm⁻³, temperatura de transição vítrea de -125 °C e baixa resistência mecânica, sendo considerado um material termoplástico, ou seja, quando resfriado se enrijece e quando aquecido se torna menos viscoso. Quando o polímero passa pelos processos de reticulação, este se encontra inerte, com alta flexibilidade e compressibilidade, estável em uma ampla faixa de temperatura e possuindo baixa reatividade química ^{2,9,10,33,34}. Além disso, pode ser formado por 15 a 1000 unidades monoméricas apresentadas na **Figura 6** e diante da versatilidade na inserção de compostos, outras propriedades como viscosidade podem ser afetadas diretamente ^{2,9}.

Além das propriedades citadas, verifica-se na literatura baixa resistência a substâncias ácidas e alcalinas, transparência óptica, resistência ao envelhecimento, permeabilidade a gases e superfície naturalmente hidrofóbica^{8,33}.

Diante das técnicas de formação de membranas poliméricas, existem os métodos sol-gel e de inversão de fases. No método sol-gel, a formação do filme ocorre pela formação de uma suspensão coloidal de sílica denominada sol, por um processo de hidrólise catalisada por um precursor, podendo ser um alcóxido de metal ou semi-metal. Esta suspensão coloidal de sílica, estando em condições ideais, cresce e se junta, formando um gel. A fibra de sílica tratada sob exposição de luz gera um filme quimicamente ligado.

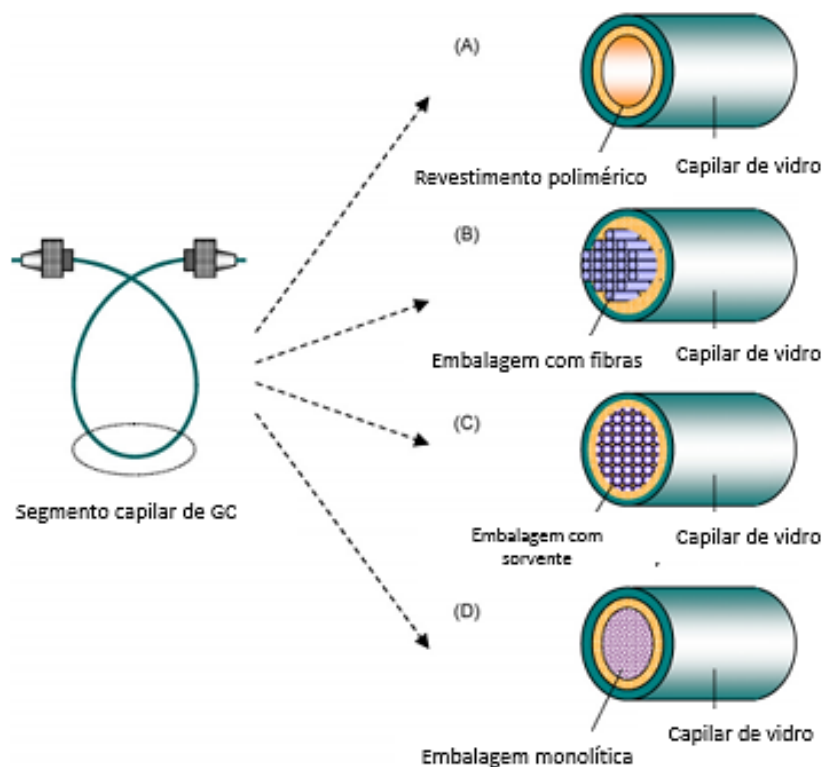
No método de inversão de fases, ocorre primeiramente a extração do PDMS de um material, por meio de um solvente orgânico apropriado. Após a extração, coloca-se a solução em temperatura ambiente ou sob tratamento térmico e ocorre, então, a indução da separação do polímero causada pela volatilização do solvente orgânico utilizado.

Além da configuração de fibras SPME, existe também a configuração SPME em tubo (*in-tube* SPME – IT-SPME) que contém suas variações e vantagens se comparado às fibras de SPME.

3.1.2. Configuração IT-SPME e OTT

A configuração IT-SPME foi uma das primeiras técnicas de SPME que foi desenvolvida para miniaturização, automação, alto desempenho, acoplamento *on-line* em equipamentos analíticos e redução do consumo de solventes^{11,25,35}. É representado na **Figura 7** os tipos de IT-SPME comumente utilizados.

Figura 7. Tipos de IT-SPME comumente utilizados. (A) Capilar com revestimento polimérico; (B) Capilar embalado com fibras extratoras; (C) Capilar embalado com sorvente; (D) Capilar com embalagem monolítica ³⁶



Fonte: Kataoka H., 2011.

A utilização de fibras comerciais SPME, assim como todo o desenvolvimento do formalismo físico-matemático realizado por Pawliszyn contribuíram para que este tipo de extração se consolidasse como método para extração em substituição à utilização de IT-SPME, que surgiu anteriormente. Porém, no campo da pesquisa, as técnicas de extração tubulares e capilares ainda são bastante utilizadas, pois as aplicações dessa configuração, principalmente para LC e HPLC, são muito vastas ^{12,29}. Esse quadro denota a necessidade de que mais estudos sejam realizados para que dispositivos extratores com configurações tubulares e capilares sejam desenvolvidos e comercialmente disponibilizados.

É apresentado na **Tabela 3** uma comparação de fibras SPME com a configuração IT-SPME ²⁸.

Tabela 3. Comparação de fibras SPME com a configuração IT-SPME

	Fibra SPME	IT-SPME
Dispositivo SPME	As fibras SPME comercialmente disponíveis são limitadas.	Colunas capilares comerciais com uma vasta gama de fases estacionárias estão disponíveis.
Área de extração	Superfície externa da fibra	Superfície interna da coluna capilar
Tempo de Equilíbrio	30-60 min (dependendo dos compostos)	10-15 min (dependendo dos compostos)
Dessorção	Expor a fibra na câmara de dessorção preenchida com a fase móvel ou coluna capilar com solvente adicional.	Carrear um solvente de dessorção ou fase móvel em coluna capilar

Fonte: KATAOKA H., 2002 (adaptado pela autora).

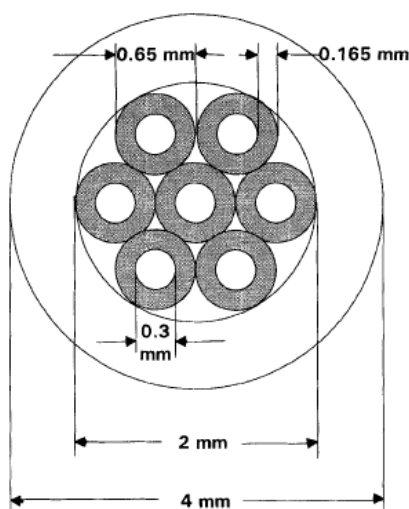
Segundo Moliner-Martinez *et.al.* (2015), os autores consideram que IT-SPME (SPME em tubo) é a configuração de SPME que apresenta capilares extratores revestidos com acoplamento em cromatografia líquida (LC) e que o OTT (armadilhas tubulares abertas) é a configuração que apresenta capilares extratores revestidos com acoplamento em cromatografia gasosa (GC). Este estudo é uma revisão que retrata vários trabalhos relacionados à configuração IT-SPME, no entanto, dentre todos os trabalhos, a configuração com acoplamento para GC ainda não é tão estudada, tendo poucos trabalhos na literatura ^{12,28}.

A OTT pode ter como configuração não só uma coluna capilar, mas também um tubo de diferentes composições revestido com uma fase polimérica.

Em 1996, Ortner e Rohwer, desenvolveram um sistema de amostragem de poluentes orgânicos no ar por meio da extração dos analitos por tubos de borracha de silicone em uma configuração multicanal. Os pesquisadores inseriram tubos de polisiloxano de 0,65 mm de diâmetro externo e 0,30 mm de diâmetro interno em tubos abertos de quartzo de 105 mm de comprimento, que

serviram como dispositivos amostradores multicanais. Esses dispositivos apresentaram as configurações MC3 e MC8, sendo cada um composto por três e oito tubos extratores internos, respectivamente ³⁷. É representado na **Figura 8** o sistema de amostragem de poluentes orgânicos em uma configuração multicanal.

Figura 8. Corte transversal de um dispositivo de amostragem multicanal constituída por sete tubos extratores de polisiloxano



Fonte: Ortner, E. K.; Rohwer, E. R, 1996.

Os dispositivos foram condicionados a 280 °C e conectados a bombas geradoras de gás. O gás padrão era constituído por tolueno, naftaleno, 1,2,4-trimetilbenzeno, α -metilestireno, 2-metilnaftaleno e 2,6-dimetilnaftaleno. Após a extração dos compostos, os dispositivos foram inseridos no injetor de um cromatógrafo gasoso para quantificação das espécies químicas, apresentando resultados promissores da técnica ³⁷.

Outro dispositivo com estrutura multicanal para uma técnica de preparo rápido de amostras foi desenvolvido por, Yan *et. al.* (2012), utilizando um dispositivo capilar para microextração em fase sólida denominado *Array capillary in-tube solid-phase microextraction* (ACIT-SPME). Esse dispositivo foi empregado na extração direta de poluentes orgânicos em amostras de água. O dispositivo ACIT-SPME consistiu em um cartucho formado por um liner estrangulado utilizado em cromatografia gasosa de 4 mm de diâmetro interno, preenchido com 19 tubos capilares de vidro de 0,5 mm de diâmetro interno e

revestidos com PDMS ³⁸. É representado na **Figura 9** o ACIT-SPME para amostragem de poluentes em amostras de água.

Figura 9. Configuração ACIT-SPME para amostragem de poluentes em amostras de água



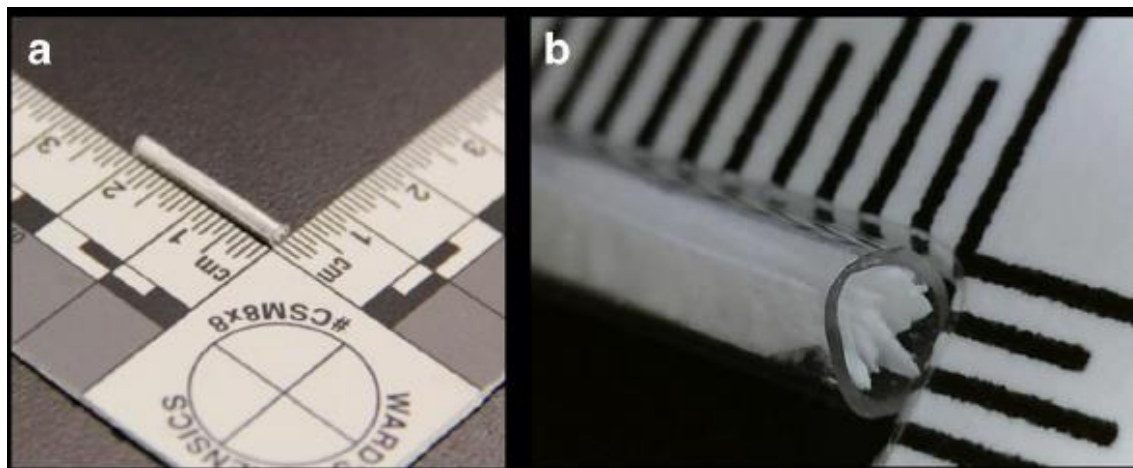
Fonte: Yan, X., 2012.

Utilizou-se um liner estrangulado preenchido por capilares de vidro de 33 mm de comprimento. Os capilares de vidro foram ativados em solução de NaOH 1 mol L⁻¹ durante 4 horas, seguido de desativação em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ por 30 minutos. Após esse procedimento, os capilares foram lavados em água pura e secos em um forno de GC a 100 °C ³⁸.

A grande área superficial da fase de extração do cartucho ACIT-SPME melhorou o processo dinâmico de transferência de analitos entre a amostra e a fase de extração. Após a extração os analitos, estes foram dessorvidos termicamente no interior de um GC-FID. Nesse estudo, o método ACIT-SPME foi desenvolvido usando PDMS como fase de extração e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's) como analitos modelo ³⁸.

O dispositivo capilar para microextração de voláteis (CMV) foi desenvolvido por Fan e Almirall em 2014, sendo um tubo de vidro de 2 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno, com lâminas de vidro internas revestidas com solução sol-gel de PDMS. O CMV foi testado com vapores de nitroglicerina, 2-4-dinitrotolueno e difenilamina. É representado na **Figura 10** o dispositivo CMV desenvolvido ³⁹.

Figura 10. (a) Dimensões do dispositivo CMV. (b) Lâminas de vidro revestidas com revestimento sol-gel de PDMS.



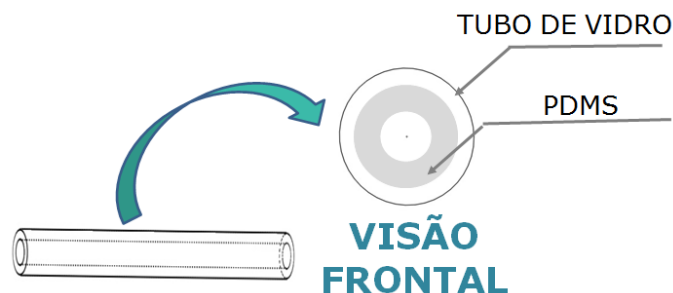
Fonte: FAN, W.; ALMIRALL, J., 2014.

Em 2018, o grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Integradas (INTECHLAB) do CEFET-MG, desenvolveu um dispositivo denominado como nome comercial *Flux Extration Device in tube* (IT-FEX). Tal dispositivo está protegido sob a patente nº BR1020180731670 com o título “Dispositivo revestido internamente com fase polimérica absorvente para captura e pré-concentração de compostos orgânicos em solução”. O IT-FEX é constituído por um dispositivo pertencente aos cromatógrafos, o *liner*, revestido internamente com uma camada fina de fase polimérica de PDMS ¹³. O IT-FEX fora aplicado em moléculas de polaridade diferentes apresentando altos níveis de repetibilidade e reprodutibilidade estatísticas. A patente relata em seu escopo o seguinte resumo:

“A presente inovação é uma nova configuração física de IT-SPME acoplado ao cromatógrafo gasoso (GC), apresentando-se como um dispositivo para amostragem e pré-concentração de compostos orgânicos presentes em solução aquosa ou gasosa. Apresenta elevada resistência, baixo custo de produção e configuração compatível com o interior de cromatógrafos gasosos, o que facilita seu uso e a manipulação.”

É demonstrado na **Figura 11** esquematicamente o dispositivo IT-FEX mostrando a camada polimérica de PDMS internamente ao liner.

Figura 11. Esquema representativo do dispositivo IT-FEX



Esse dispositivo fora concebido pelo fato dos outros dispositivos OTT terem como escopo a síntese do material polimérico utilizado para elaborar a fase extratora, o que aumenta os custos de produção. Nos outros dois dispositivos apresentados, contemplando os OTT faz-se o preenchimento interno dos tubos com capilares e tiras de vidro, o que também acrescenta outro custo adicional com a aquisição de materiais durante a confecção dos dispositivos. Além disso, um inconveniente ao se utilizar tubos preenchidos com capilares ou tiras é o aumento do volume de revestimento, fator que pode dificultar a dessorção completa dos analitos no injetor do cromatógrafo gasoso, diminuindo assim a reprodutibilidade do método ¹³.

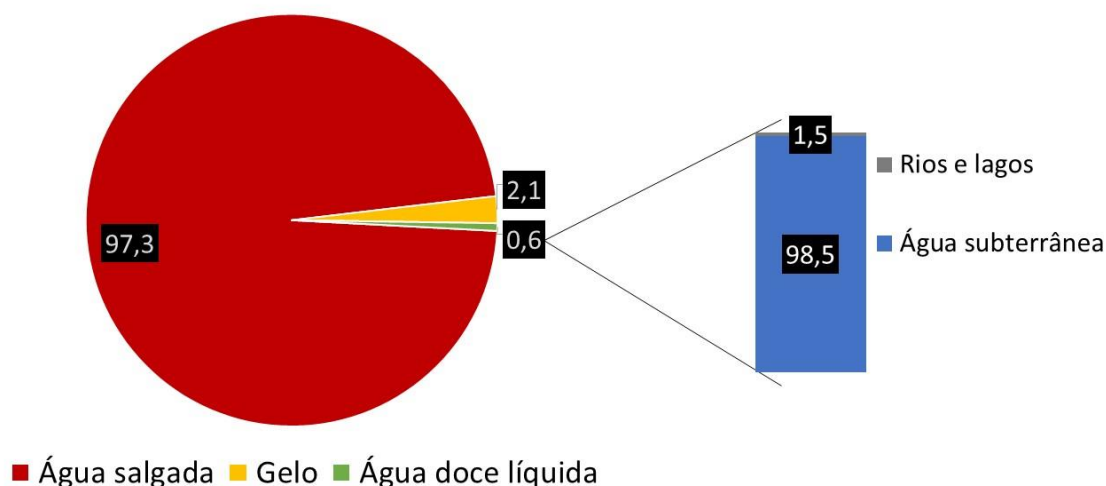
Além de ser robusto, possuir baixo custo e ser compatível com o interior de cromatógrafos gasosos o IT-FEX permite que sejam feitas análises de amostras aquosas de difícil preparo. Um exemplo de amostra que é complexa, mas que possui grande interesse no segmento ambiental é a água subterrânea.

3.2. Água subterrânea

A água é um recurso natural que é utilizado não só para consumo, mas em quase todos os processos e etapas industriais. A água para o consumo humano situa-se em uma parcela de 0,6% de toda a água disponível mundialmente. Desses 0,6%, apenas 1,5% são de água doce líquida de rios e lagos, o restante são as águas subterrâneas ^{40,41}. É representado na **Figura 12**

o gráfico referente da quantidade, em porcentagem, de distribuição de água mundialmente.

Figura 12. Gráfico representando a quantidade em porcentagem de distribuição de água mundialmente



Neste gráfico, observa-se como é pequena a porcentagem de água disponível para o consumo humano. Verifica-se que apenas 1,5% da água doce líquida disponível está concentrada em rios e lagos, que estão sendo cada dia mais contaminados pelo homem. Assim a água subterrânea que é maior porcentagem (98,5%), dentro da fatia de água doce líquida, tem assumido grande relevância como fonte de abastecimento agrícola, industrial e doméstico⁴⁰. Acima das águas subterrâneas se encontra a matriz porosa que é o solo.

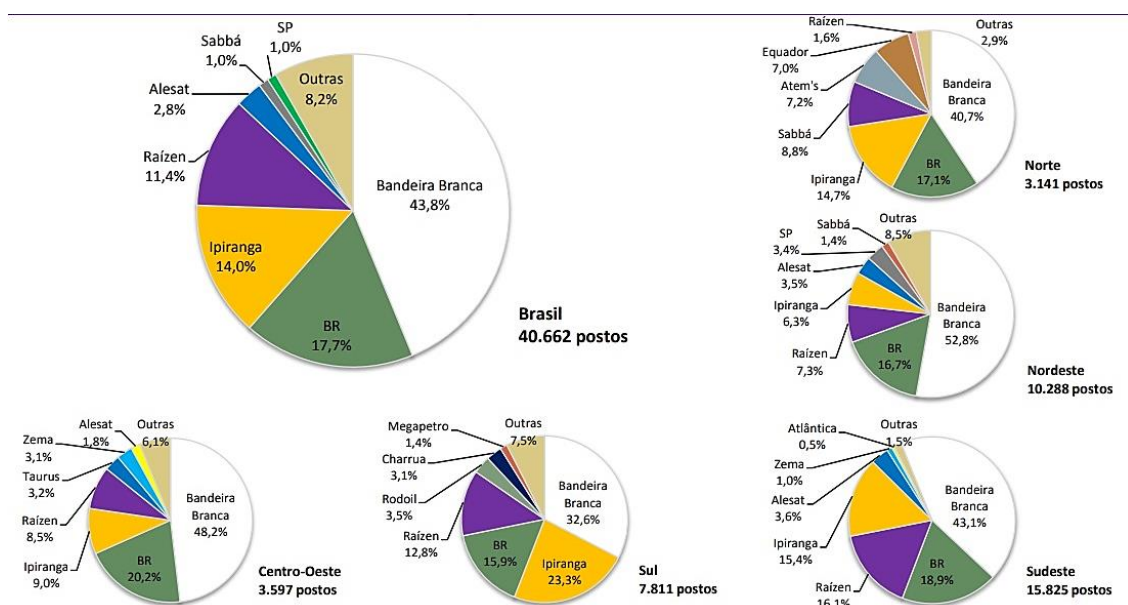
O solo é uma matriz ambiental de grande importância ecológica, por ser um recurso necessário para sobrevivência humana, para produção agrícola e expansão territorial. Esse uso intensivo do solo, associado à utilização abusiva de pesticidas, fertilizantes, além das contribuições provocadas pelos despejos de lixiviados de aterros sanitários e derramamento de combustíveis têm comprometido a qualidade deste recurso, responsável pelos ciclos biogeoquímicos^{42, 43}.

Uma das preocupações acerca da contaminação do solo é porque este compartimento é uma matriz porosa e permeável. Portanto, os contaminantes ali depositados podem, além de se acumularem no local, mobilizarem-se até

atingirem os lençóis freáticos por meio de mecanismos físicos, químicos ou biológicos. E assim, como consequência, provocar a contaminação da água subterrânea, podendo posteriormente chegar aos reservatórios de água destinados ao abastecimento humano, industrial ou para irrigação agrícola ⁴³. Uma das fontes contaminadoras das águas subterrâneas são os tanques de armazenamento de combustíveis que podem estar corroídos ¹⁴.

No Brasil, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), existem 40662 postos de revendedores de combustíveis automotivos, sendo que no Sudeste se encontra a maior concentração destes, com 39%. É apresentado na **Figura 13** as quantidades de postos de revenda por região e por bandeira ¹⁴. Considerando-se uma média de 4 tanques de abastecimento por posto (gasolina, gasolina aditivada, etanol e diesel), existem cerca de 162648 tanques de abastecimento. A validade dos tanques é de , em média, 25 anos, sendo que muitos foram instalados em meados de 1970 ^{44, 45}. Por terem sido construídos nesta época, são constituídos de aço sem películas protetoras, ou seja, podem apresentar indícios de corrosão, o que os tornam riscos potenciais à contaminação das águas subterrâneas ^{45, 46}.

Figura 13. Quantidades de postos de revenda de combustíveis automotivos por região e por bandeira



Fonte: ANP, 2019.

Dentre os combustíveis, o diesel é largamente utilizado e possui em sua composição a presença de vários hidrocarbonetos como: hidrocarbonetos aromáticos (HPAs), alcanos, cicloalcanos, além de contaminantes que vêm sendo estudados na catálise na remediação ambiental como quinolina, tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno ^{47,48,49}.

Diante de toda a problemática que o diesel possui, perante as concentrações de enxofre e nitrogênio que acarretam poluição ambiental, a maioria dos países implementou políticas de redução destes compostos no diesel, além de promover políticas de inserção do biodiesel em proporções estipuladas ^{50,51}. A inserção do biodiesel ao diesel apresenta várias vantagens, visto que é uma energia alternativa frente à utilização de combustíveis fósseis, bem como, auxilia na diminuição da poluição ambiental por ser considerado verde, sem ou com poucos constituintes do enxofre ^{52,53,54}. Além disso, o biodiesel é considerado um combustível parcialmente biodegradável por possuir cadeias de carbono menores, sendo mais fáceis de serem degradadas por microorganismos ^{55,56}.

No ano de 2016, o Brasil implementou o programa de lei (13.263/2016) que legisla a inserção 12% de biodiesel no ano de 2020 no óleo diesel e para essa proporção de biodiesel no óleo diesel tem-se os combustíveis B12. Além dessa lei, em alguns veículos como rodoviários, ferroviários e para abastecimento industrial e agrícola, pode ser utilizada uma porcentagem de até 30% de biodiesel na mistura, segundo a resolução nº 30 da Agência Nacional do Petróleo ¹⁴.

Mediante as vantagens da inserção do biodiesel ao óleo diesel, é necessário notar como o ambiente pode sofrer com tais mudanças, visto que as propriedades da nova mistura se comportarão de forma diferente da anterior ¹⁵. Propriedades como mobilidade em solos e lençóis subterrâneos, solubilidade e a possível biodegradação do biodiesel são alguns dos fatores que podem ser influenciados por esta mistura, tornando-se necessário um estudo da presença dos contaminantes dessas misturas no ambiente ¹⁶.

3.3. Contaminação de águas subterrâneas por tanques de combustíveis

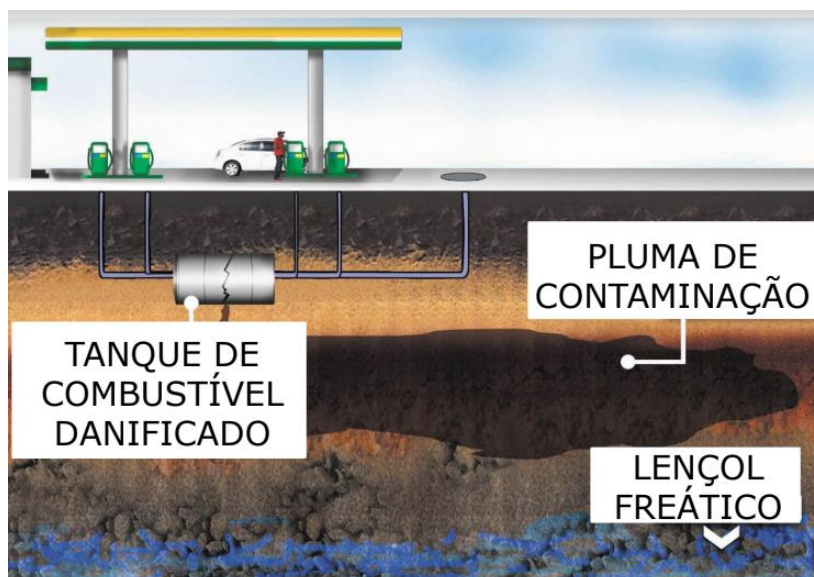
O estudo de contaminação de águas subterrâneas e do solo é de difícil compreensão, uma vez que, além das propriedades do local passível de contaminação, tem-se as propriedades físico-químicas da mistura biodiesel-óleo diesel, o que muitas vezes se distancia de predições teóricas ^{40,51,52}.

Como uma tentativa de simulação de contaminação, leva-se em consideração o modo como o poluente se comporta em relação as suas propriedades físico-químicas que são solubilidade, massa molecular e coeficientes de distribuição óleo/água, devido a contaminação ocorrer na interação de dois sistemas óleo e água ¹⁶.

Uma das propriedades importantes neste estudo é a solubilidade. Os contaminantes presentes na mistura biodiesel-óleo diesel que possuem baixa solubilidade em água, nas lâminas superficiais da água, podem se dissolver gradualmente nas águas subterrâneas, chegando a concentrações maiores que o estipulado pelas legislações vigentes de cada país ¹⁶. No entanto, um outro processo que ocorre é a evaporação destes compostos, resultando em variações de suas concentrações ao longo do curso da água. Na ocorrência destes dois processos, há a formação de plumas de contaminação que seguem o fluxo de água, contaminando todo o aquífero. Em ambientes subterrâneos, essas plumas se encontram confinadas, sendo dificultado o processo de evaporação dos contaminantes ^{16,17}. É representado na **Figura 14** um esquema da formação da pluma de contaminação.

Pelo fato de o processo de contaminação ser complexo, a identificação das áreas contaminadas e, por consequência, o seu tratamento, têm sido grandes alvos de estudo e pesquisa, uma vez que os contaminantes podem causar efeitos nocivos à saúde humana ao meio ambiente ¹⁹.

Figura 14. Pluma de contaminação formada com contaminantes dos tanques de armazenamento de combustíveis



Fonte: Holanda, M. B., 2018.

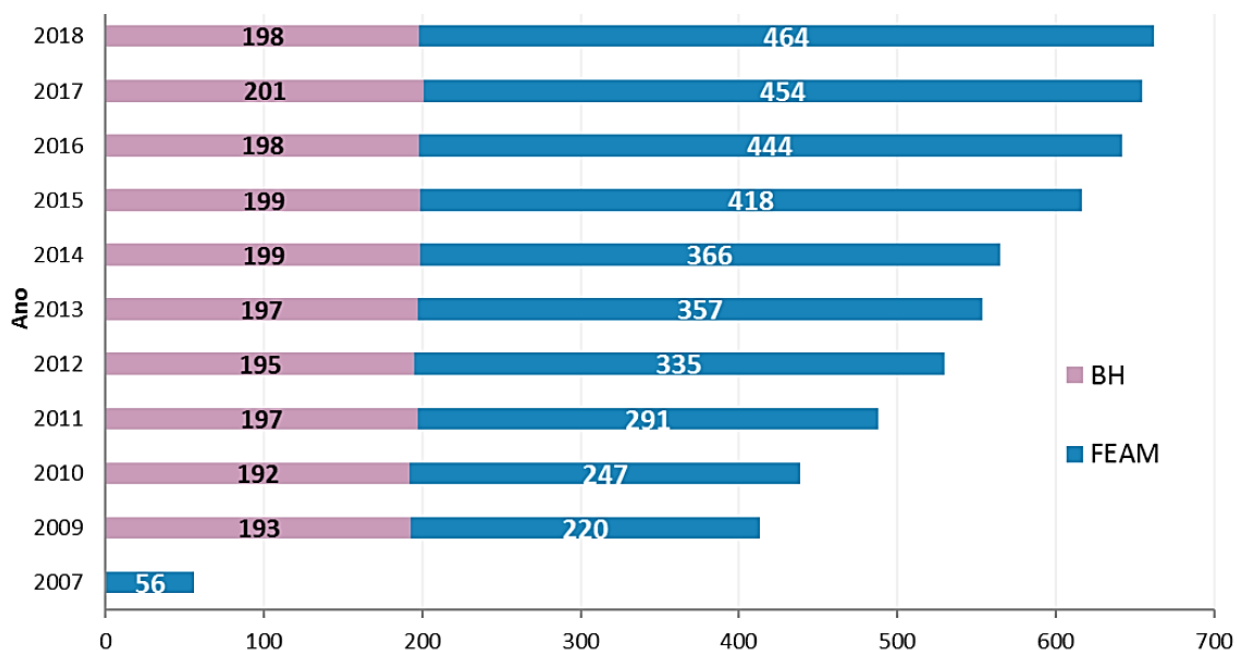
Perante essas possíveis contaminações, no Brasil foram implementadas algumas resoluções que auxiliam na fiscalização e gerenciamento ambiental para as áreas já contaminadas por tanques de armazenamento de combustíveis. No âmbito do gerenciamento ambiental de áreas contaminadas, há a Resolução CONAMA nº 460/2013, que ⁵⁷:

“Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”

Ademais, no estado de Minas Gerais, a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) lança anualmente um inventário de áreas contaminadas e remete quais as principais fontes poluentes das mesmas 17. A

Figura 15 representa a evolução do número de áreas gerenciadas (contaminadas e reabilitadas) dos cadastros FEAM e SMMA/PBH de Minas Gerais no período de 2007 a 2018.

Figura 15. Evolução do número de áreas gerenciadas (contaminadas e reabilitadas) dos cadastros FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais - período de 2007 a 2018



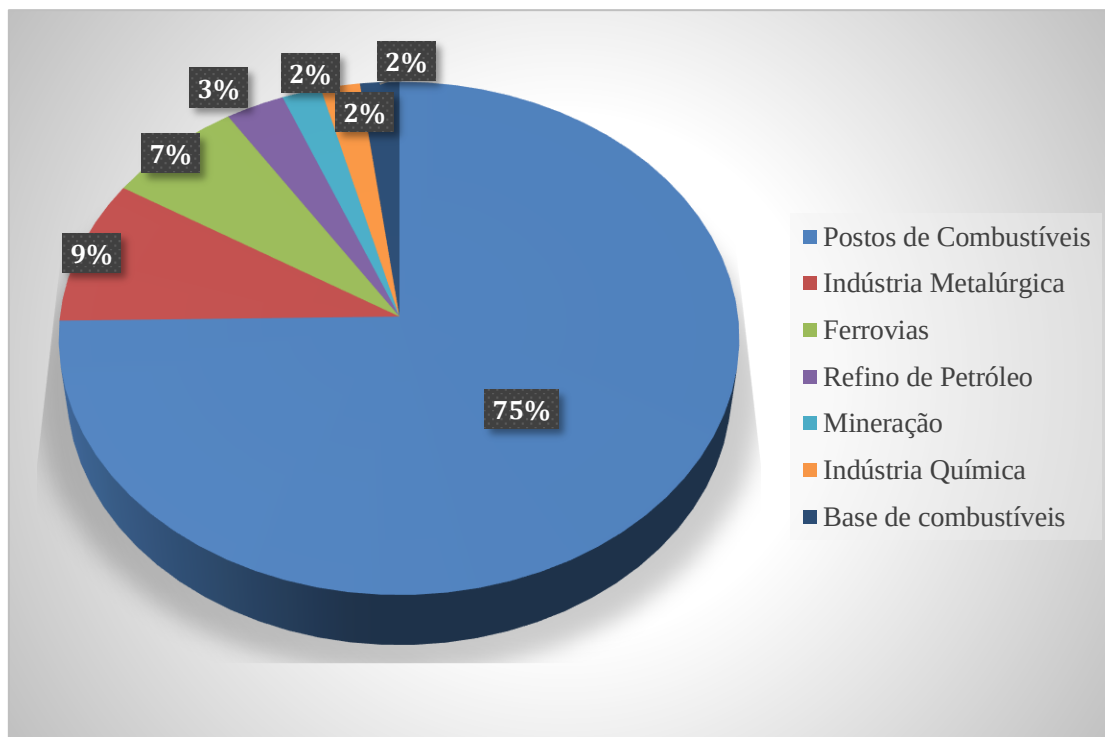
Fonte: FEAM, 2019.

A cada ano, ocorreu um aumento no número de áreas contaminadas/reabilitadas no estado de Minas Gerais. Verifica-se que na cidade de Belo Horizonte os números permaneceram praticamente constantes, no entanto para as demais áreas do estado nota-se o aumento dos casos, verificando que houve uma melhoria na fiscalização. Além de relatar quais são as áreas contaminadas e reabilitadas, o inventário também fornece dados de quais foram as fontes contaminantes.

É representado na

Figura 16 o percentual de áreas gerenciadas (contaminadas e reabilitadas) por atividade econômica, cadastros FEAM e SMMA/PBH em Minas Gerais, 2018.

Figura 16. Percentual de áreas gerenciadas (contaminadas e reabilitadas) por atividade econômica - cadastros FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2018



Fonte: FEAM, 2019 (adaptado pela autora).

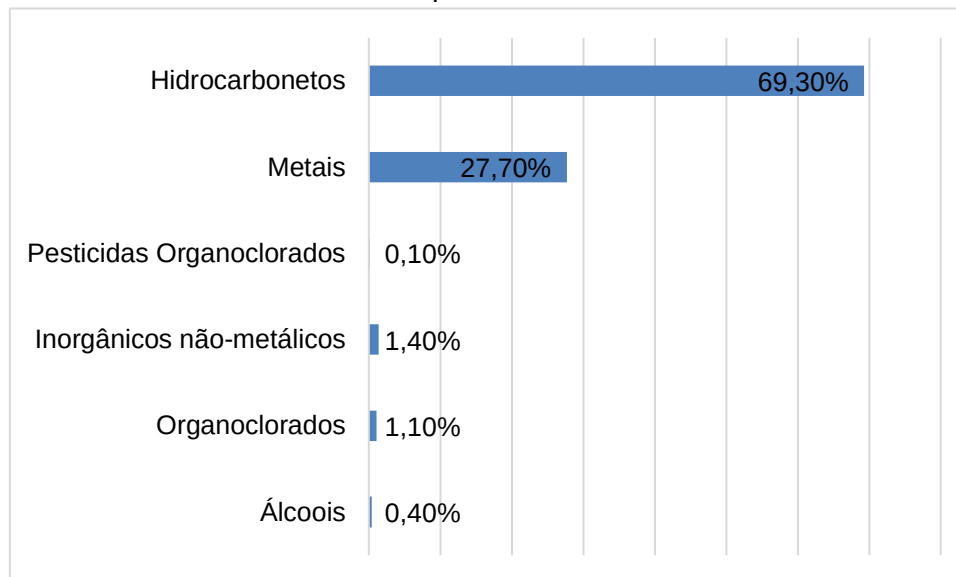
Nota-se pela

Figura 16 que a principal fonte de contaminação são os vazamentos dos postos de combustíveis com 75% de toda a parcela que segundo o inventário, além de afetar o solo, conseguiu contaminar o lençol freático. Tal contaminação é preocupante visto que libera altas quantidades de compostos tóxicos que são carregados para o meio ambiente, sendo imprescindível a verificação de quais são estes compostos contaminantes, bem como suas propriedades.

3.4. Principais contaminantes

Após verificadas quais são as regiões do estado de Minas Gerais mais afetadas e quais são as principais fontes de contaminação, é necessário avaliar quais são os compostos que podem ser determinantes para qualificar uma contaminação por derramamentos de tanques de combustíveis. É apresentado na **Figura 17** o percentual de ocorrência de grupos de substâncias químicas de interesse nas áreas contaminadas cadastradas pela FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2018.

Figura 17. Percentual de ocorrência de grupos de substâncias químicas de interesse nas áreas contaminadas cadastradas pela FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2018

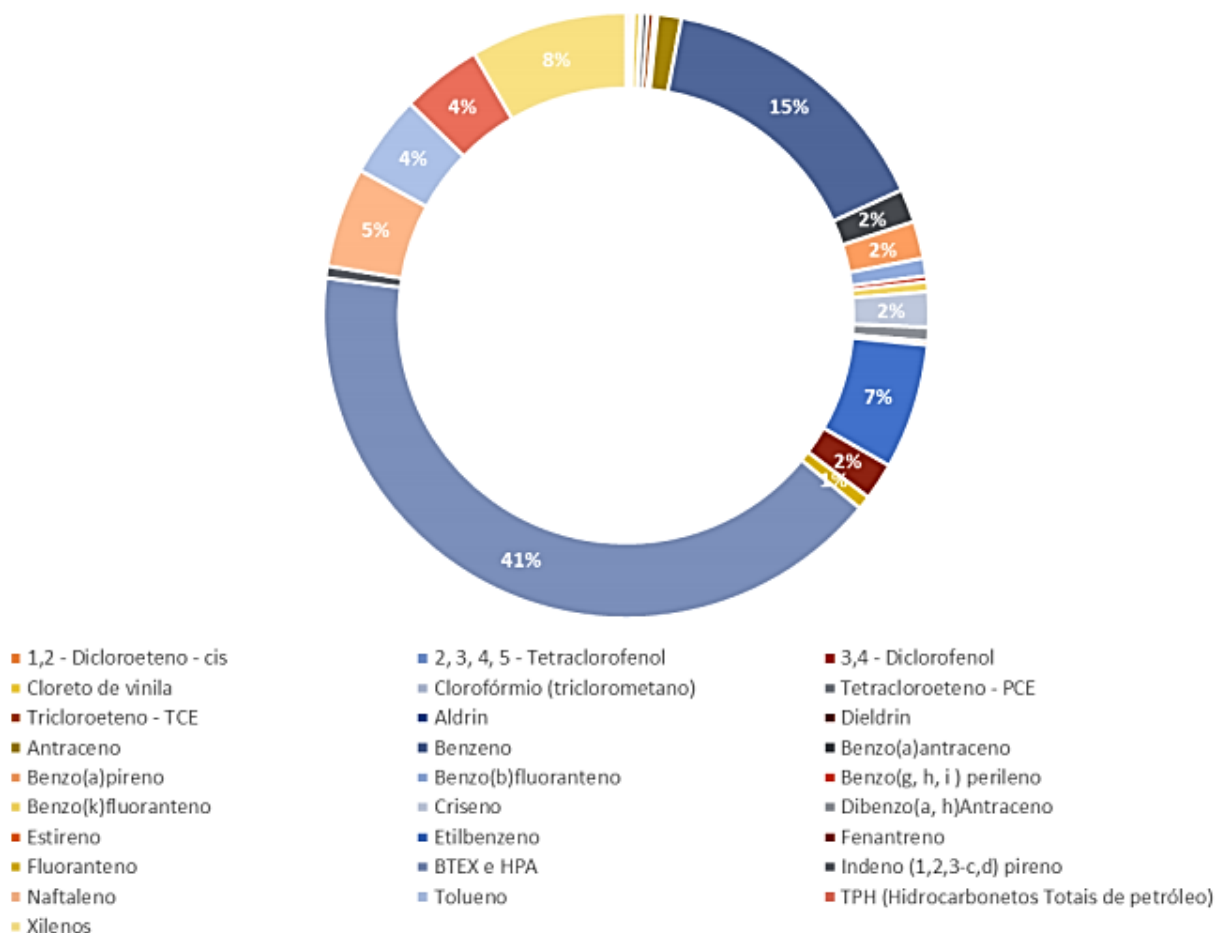


Fonte: FEAM, 2019 (adaptada pela autora).

Segundo a FEAM, os hidrocarbonetos são os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas, com 69,3%, seguidos dos metais, com 27,7%. Diante de toda a complexidade da matriz orgânica, a FEAM também disponibilizou as análises realizadas nessas amostras, pontuando quais eram os grupos orgânicos majoritários presentes. É representado na **Figura 18** quais são os compostos orgânicos e seu percentual nas áreas contaminadas cadastradas pela FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2018.

Os compostos orgânicos que são encontrados em maiores frequências nas áreas contaminadas tratam-se de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), com 41%, seguidos dos compostos isolados de benzeno (15%), Xilenos (8%), Etilbenzeno (7%) e Tolueno (4%). Assim, dentro dos determinantes como indicadores de poluição por derramamentos da mistura de óleo diesel biodiesel têm-se os compostos BTEX ¹⁷.

Figura 18. Compostos orgânicos e seu percentual nas áreas contaminadas cadastradas pela FEAM e SMMA/PBH - Minas Gerais, 2019 ¹⁷

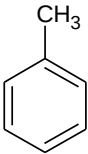
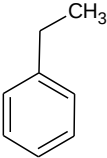
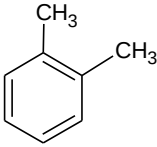
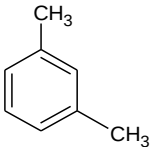
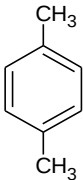


Fonte: FEAM, 2019.

3.4.1. Compostos BTEX

Os compostos BTEX são hidrocarbonetos aromáticos que possuem em sua estrutura um anel benzênico ligados a grupos alquila. São compostos com densidade menor que a água, voláteis e altamente tóxicos à saúde humana. Pela alta mobilidade atingem as águas de abastecimentos com facilidade, mesmo sendo pouco solúveis em água, sendo perigosa sua permanência no meio ambiente ⁵⁸. É apresentado na **Tabela 4** algumas das características físico-químicas dos compostos BTEX.

Tabela 4. Características físico-químicas dos compostos BTEX

Propriedade	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	m-Xileno
Fórmula Molecular	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}			
Fórmula Estrutural						
Massa Molecular	78	92	106			
Solubilidade em água ($\mu g L^{-1}$) a 25 °C	1700	515	152	175	158	198
Temperatura de Ebulição (°C)	80	110	136	144	138	132

É verificado na **Tabela 4** que o benzeno é o composto mais solúvel em água, sendo o mais encontrado em áreas contaminadas por derramamentos de tanques de combustíveis, segundo a **Figura 18**, e o mais tóxico, sendo que sua exposição a concentrações baixas, por poucos períodos de tempo, causa leucemia, sendo classificado pela Organização Mundial de Saúde como potente agente carcinogênico^{18,19}. Os outros compostos BTEX também causam efeitos deletérios a saúde humana, mesmo em concentrações baixas, sendo compostos que diminuem a atividade do sistema nervoso central. Além disso, podem causar depressão da medula óssea em por serem compostos com alta toxicidade, sua exposição pode causar a morte dos indivíduos que entrarem em contato com concentrações mais altas¹⁹.

Diante de tais efeitos à saúde humana, as legislações de cada país são muito restritivas frente aos compostos BTEX. Nos EUA, a concentração

permitida para padrão de potabilidade de água para todos os compostos BTEX é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. No Brasil, a Portaria nº 2914 de 2011, que rege sobre controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, tem como limites de concentrações BTEX para o consumo humano 5, 170, 200 e $300 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente ²⁰.

Com limites de potabilidade tendo concentrações muito baixas, os métodos de quantificação de tais compostos devem atender limites de quantificação e detecção mais baixos e serem comprovadamente eficientes nestas análises ⁵⁹.

3.5. Identificação/Quantificação de compostos em água subterrânea

Para atender aos requisitos da Portaria 518/2004 que rege concentrações muito baixas de compostos BTEX, é necessária uma técnica de identificação/quantificação que seja sensível e consiga detectar compostos com alta precisão. A Cromatografia Gasosa (CG ou *Gas Chromatography* – GC) com detectores de espectrometria de massas (EM ou *Mass Spectrometry* – MS) é a técnica mais utilizada.

3.6. Técnicas de extração para compostos BTEX

Para a extração de compostos BTEX em amostras aquosas, há um método padrão já validado estabelecido pela U.S. *Environmental Protection Agency* (US EPA) EPA 524.2 em que se utiliza a extração *Purge and Trap*. Tal técnica tem como vantagens a alta sensibilidade e a não necessidade de pré-tratamento da amostra, sendo muito utilizada para análise de compostos orgânicos voláteis em amostras aquosas ²¹.

O método oficial que utiliza *Purge and Trap* tem como princípio a utilização de um gás ultrapuro, normalmente o hélio, e a partir do borbulhamento deste gás na amostra aquosa os analitos passam da fase aquosa para a fase vapor. Usualmente, o processo é feito a temperatura ambiente. Logo em seguida, os compostos BTEX que se situam na fase em vapor sofrem o processo de *trapping*, ou seja, são adsorvidos por uma coluna contendo material adsorvente. Após decorrido o tempo da purga, os analitos são dessorvidos pelo aquecimento e carregados sob fluxo de hélio para o cromatógrafo a gás ²¹. Como qualquer outra

técnica, a extração de compostos orgânicos voláteis utilizando *Purge and Trap* possui limitações que são possibilidades de vazamento nas linhas de transferência, alto custo da montagem do sistema e utilização de gás ultrapuro^{4,21}.

A vista disso, outras técnicas de extração/pré-concentração vêm sendo aplicadas para compostos BTEX em água, como a microextração em fase sólida^{22, 24, 59, 60, 61} e a extração por *headspace* estático e dinâmico^{62, 27, 28, 29}. O princípio destas técnicas parte do equilíbrio entre o analito e a fase extratora, ou seja, existe um tempo para alcançar o equilíbrio de partição e os compostos são extraídos da fase extratora. No entanto, são técnicas que possuem alta fragilidade da fibra de SPME e o alto custo referente ao dispositivo.

Assim é necessária a utilização de um dispositivo de captura e concentração que atenda aos requisitos, sendo estes o fácil preparo do dispositivo, a robustez, o baixo custo e a capacidade de adsorver os compostos em baixas concentrações atendendo aos limites estipulados pela legislação.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 4 - Metodologia

4. METODOLOGIA

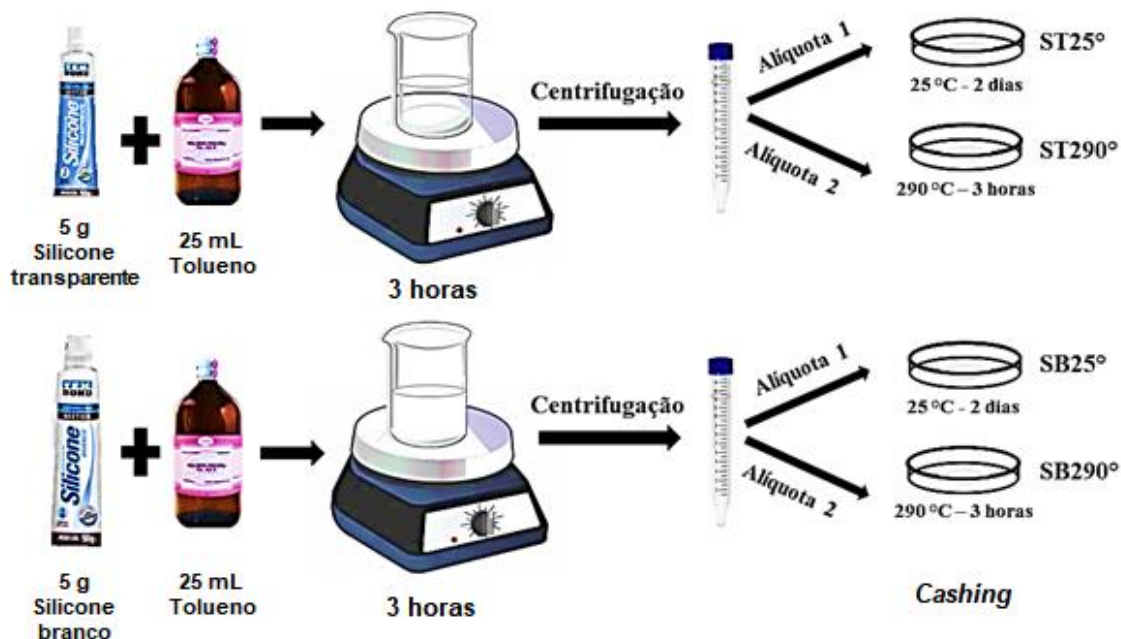
A metodologia empregada para o presente trabalho foi fundamentada na realização de ensaios com amostras reais de BTEX, utilizando-se o amostrador automático FEx e o dispositivo IT-FEX (tubo de vidro contido em equipamentos cromatográficos, *liner*, revestido internamente com o polímero polidimetilsiloxano).

As análises dos compostos foram realizadas no Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas (GC-MS) Agilent 7890A com detector quadrupolo e coluna Agilent HP5-MS.

4.1. Preparo da solução de Polidimetilsiloxano (PDMS) a partir da cola de silicone

Para avaliar a extração do PDMS, foram utilizados dois tipos de colas de silicone diferentes: a cola de silicone acético transparente marca *TEKBOND* e a cola de silicone acético branca marca *TEKBOND*. Para a extração do PDMS, foram utilizados 5 g de cola de silicone e 25 mL de tolueno da marca SYNTH. Deixou-se o sistema por 3 horas sob agitação, com o auxílio de um agitador magnético e de uma chapa com agitação magnética. Logo em seguida, centrifugou-se até a separação das fases, em uma centrífuga, por 10 min sob rotação de 4000 rpm. A parte mais clara das soluções foi separada. Para as soluções provenientes de cada uma das colas, foram realizadas divisões em duas alíquotas: uma das alíquotas foi deixada em repouso por dois dias a temperatura ambiente e a outra foi submetida a um tratamento térmico em estufa, a 290°C, por 3 horas. É representado na **Figura 19** um esquema do processo de extração utilizando as duas diferentes colas de silicone. Após a realização dos procedimentos, as colas e os quatro polímeros formados foram levados para caracterização.

Figura 19. Esquema representativo da extração do polímero das diferentes colas de silicone



4.2. Caracterização do polímero PDMS das diferentes colas de silicone

Com o intuito de verificar as diferenças entre os polímeros obtidos da cola de silicone, por meio da extração com tolueno, utilizaram-se duas técnicas de caracterização para as colas puras e os polímeros gerados ST25°, ST290°, SB25° e SB290°.

4.2.1. Análise termogravimétrica (TG)

A caracterização dos materiais utilizando análise termogravimétrica (TG) foi realizada no equipamento DTG60H *Shimadzu*. As condições do equipamento foram aquecimento de 10 a 800 °C e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, bem como fluxo de ar de 50 mL min⁻¹. As análises foram efetuadas no Laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET–MG.

4.2.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

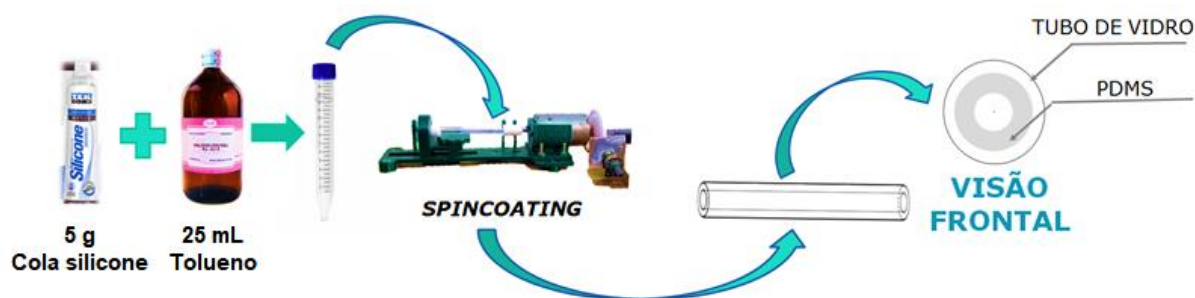
A caracterização dos materiais por espectroscopia na região do infravermelho foi realizada no equipamento IRPrestige – 21, *Shimadzu* com acessório FTIR no modo ATR, por transformada de *Fourier*. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET–MG.

4.3. Deposição do polímero PDMS no *liner* para produção do IT-FEX

Após a escolha da cola para a realização da extração do polímero, partindo-se da solução centrifugada, foram depositados diferentes volumes de solução PDMS/tolueno no *liner* a fim de que fossem obtidas diferentes espessuras. Os volumes injetados de solução foram de 25, 70 e 200 μL . Para cada deposição foram produzidos dois dispositivos, ou seja, para o LINER25 μL : LINER25 μL -Réplica 1 e LINER25 μL -Réplica 2, feitos nos mesmos parâmetros. O mesmo se procedeu para as outras duas deposições LINER70 μL e LINER200 μL , tendo LINER70 μL -Réplica 1/LINER70 μL -Réplica 2 e LINER200 μL -Réplica 1/LINER200 μL -Réplica 2. No total, foram produzidos 6 IT-FEX.

Após a injeção dos volumes, os *liners* foram inseridos em um equipamento construído no INTECHLAB do CEFET-MG para realizar o recobrimento do polímero no *liner*, seguindo a técnica *spincoating*, a 250 rpm. É demonstrado na **Figura 20** o esquema de como foi realizada a deposição.

Figura 20. Esquema representativo do procedimento de deposição do polímero PDMS no *liner*



Logo em seguida o *liner* contendo o polímero depositado foi submetido a um tratamento térmico com temperatura de 290 °C, por 3 horas. Após a deposição e tratamento térmico, este conjunto foi nomeado IT-FEX. Para identificar as espessuras do polímero no *liner*, foi utilizado um Microscópio Digital Electronic Magnifier Zoom, da marca NOVA, com ampliação de 1000 vezes. Foram realizadas duas replicatas dos dispositivos com os volumes escolhidos de solução.

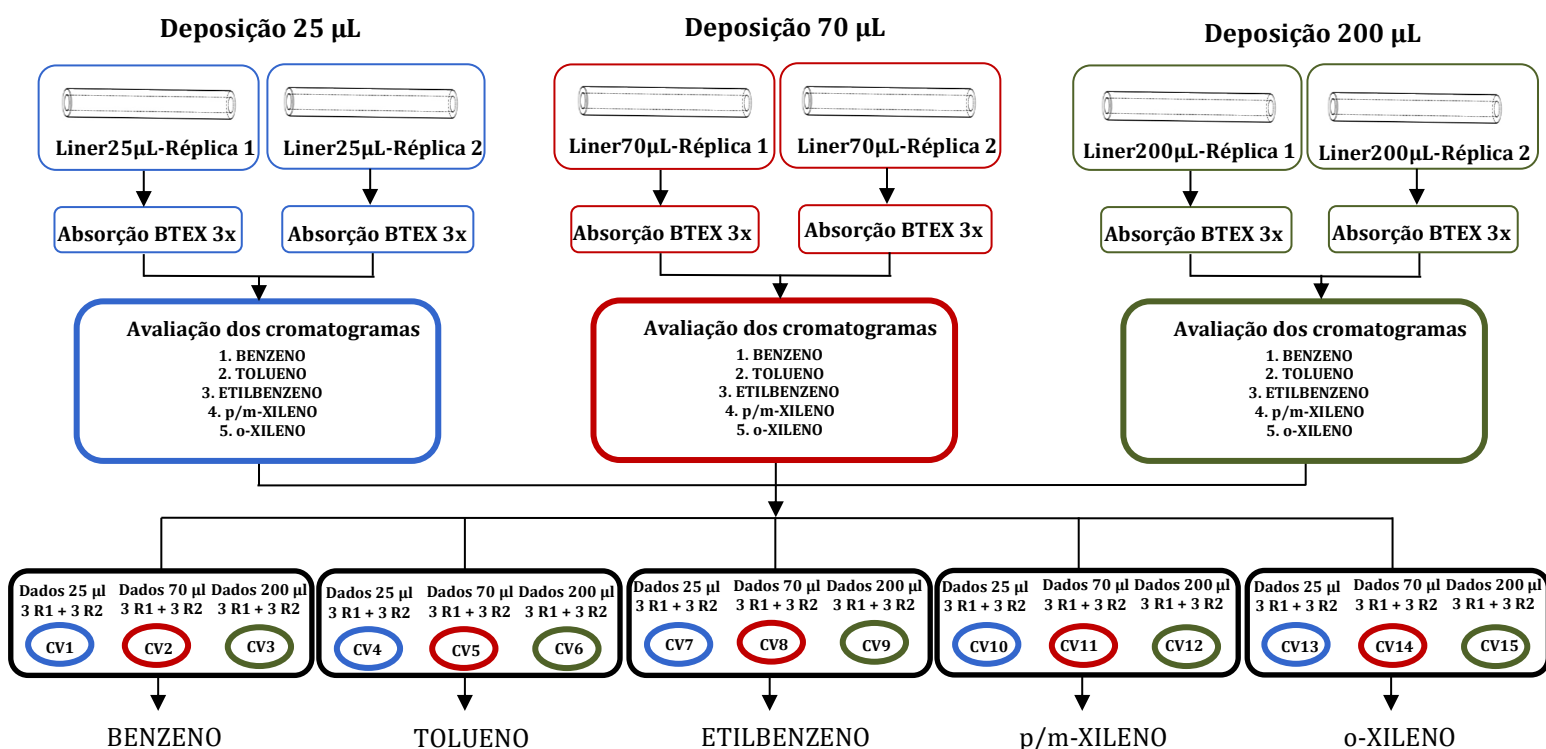
Para avaliar a repetitividade da captura dos compostos BTEX dos pares de réplicas, para cada dispositivo foi realizado o procedimento de absorção do padrão

BTEX 1 mg L⁻¹ três vezes, tendo um n amostral de 6 cromatogramas para cada deposição do *liner*.

Foi avaliado frente a estes dados o coeficiente de variação para cada composto BTEX e cada deposição do *liner*, ou seja, o coeficiente de correlação foi proveniente das repetições da absorção de BTEX para cada *liner*.

É representado na **Figura 21** o esquema representando como foi avaliada a reprodução de cada deposição de volume de PDMS nos *liners* e suas réplicas.

Figura 21. Esquema representando como foi avaliado o coeficiente de variação de reprodução de cada deposição de volume de PDMS no *liner* e suas réplicas



4.4. Padrão

Foi utilizado um padrão multicomponente BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto/para/meta-xilenos) com concentração de 2000 mg L⁻¹ em matriz de metanol, da marca QUIMILAB, para a obtenção da curva de calibração.

4.5. Parâmetros de análise GC-MS

As análises foram realizadas no Cromatógrafo Gasoso acoplado ao Espectrômetro de Massas com método de dessorção dos compostos no modo

Splitless com temperatura do injetor de 320 °C, temperatura da coluna 30 °C (por 5 min) até 240 °C (por 10 min), em rampa de aquecimento. Além disso, a temperatura da fonte íon foi de 250 °C. A detecção dos compostos foi realizada utilizando ionização por elétrons a 70 eV no modo de varredura *Scan*.

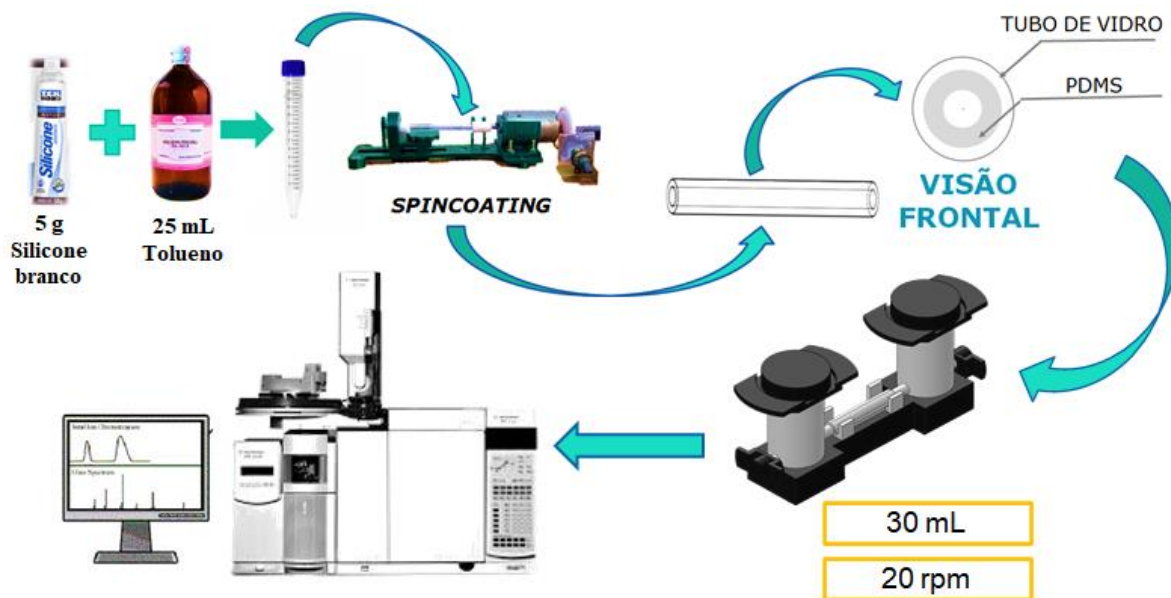
Os gráficos foram plotados utilizando a extração das m/z de 78, 91 e 106 para quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, respectivamente. Para quantificação de etilbenzeno e o-xileno, m/z 106 foi monitorado em relação ao mais abundante, m/z 91, com o intuito de melhorar a relação sinal-ruído e obter menores interferências de matriz potencial.

4.6. Estudo da reprodução dos IT-FEx e escolha da melhor espessura para captura/concentração de BTEX

Para análise da reprodução da deposição da fase polimérica, foram analisados todos os *liners* com diferentes espessuras e suas replicatas. Para cada réplica do dispositivo foi realizada a leitura do padrão BTEX 1 mg L⁻¹ três vezes, tendo um n amostral de 6 cromatogramas para cada deposição do *liner*. Com esse n amostral de cada *liner* foi avaliado a repetitividade dos dados frente ao coeficiente de variação. Para a escolha da melhor espessura do polímero PDMS para captura e concentração de compostos BTEX, foram analisados dois parâmetros, sendo eles a resolução do pico e a abundância máxima dos picos. Tais parâmetros foram analisados por meios da leitura dos cromatogramas.

Na etapa de concentração dos compostos, para realizar o fluxo através do dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos, foi utilizado o Flux Extraction Device (FEx), também construído no INTECHLAB. Os parâmetros do FEx para os testes foram 30,00 mL de padrão BTEX na concentração de 1 mg L⁻¹, tempo de agitação de 20 min, ângulo do sistema 15° e velocidade de agitação de 20 rpm. É apresentado na **Figura 22** o esquema representativo da produção do IT-FEx juntamente com o processo de absorção dos compostos no dispositivo FEx.

Figura 22. Esquema representando a produção dos IT-FEx juntamente com o processo de absorção dos compostos no FEx



4.7. Validação do método de análise

Após a escolha da melhor espessura do polímero PDMS para captura/concentração de compostos BTEX, foi feita a cinética de absorção dos compostos BTEX para otimizar o tempo de captura e concentração e avaliar a saturação do polímero. A cinética foi avaliada para os tempos de 5, 10, 15, 20 e 25 min com a solução de 1 mg L⁻¹ do padrão BTEX.

Após os parâmetros de tempo, melhor espessura e modo de injeção serem otimizados, foi validado o método de análise do GC-MS de BTEX em água subterrânea, por meio da análise de repetitividade, reprodutibilidade, Curva de Calibração, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).

A repetitividade foi avaliada efetuando-se a concentração dos compostos e a leitura no GC-MS cinco vezes no mesmo dia. Para a reprodutibilidade, por sua vez, os procedimentos foram realizados em cinco dias diferentes.

A Curva de Calibração foi feita na faixa de 0,5-450 µg L⁻¹. As concentrações dos padrões de BTEX utilizados foram: 0,5; 1,0; 50,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0; 300,0; 350,0; 400,0 e 450,0.

O Limite de detecção foi obtido usando brancos das amostras. Para esta etapa foram realizadas concentração dos brancos e leitura no GC-MS 7 vezes. A partir dos

cromatogramas obtidos, foram calculados o LQ e LD, seguindo as equações 1 e 2, respectivamente.

$$LQ = Média_{Branco} + 5 * Desvio\ padrão_{Branco} \quad (1)$$

$$LD = Média_{Branco} + 3 * Desvio\ padrão_{Branco} \quad (2)$$

4.8. Amostras contaminadas com BTEX

Esta etapa do trabalho foi realizada em parceria com Adrielly Fonseca Fialho Ferreira, mestra em Engenharia Ambiental e Sanitária do grupo de pesquisa Processos Oxidativos Avançados coordenado pela Prof. Camila Amorim da UFMG.

As amostras contaminadas com BTEX foram provenientes do Poço Artesiano situado na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), localizada em Belo Horizonte, MG. A amostra de água subterrânea foi coletada em um poço tubular localizado próximo às dependências do Colégio Técnico da UFMG, com apoio do Departamento de Gestão Ambiental da UFMG.

A amostra de água subterrânea foi utilizada pra ser o branco dos ensaios. As amostras de água subterrânea também passaram por uma simulação de contaminação com biocombustíveis no Laboratório da UFMG, com procedimento feito pela mestra Adrielly Fonseca Fialho Ferreira.

Logo em seguida, foi realizado a absorção dos compostos BTEX, utilizando-se todos os parâmetros otimizados do método. Utilizou-se a curva de calibração para encontrar os valores das concentrações dos compostos BTEX nas amostras de água subterrânea simuladas com contaminação de biocombustíveis.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 5 – Extração e caracterização do PDMS

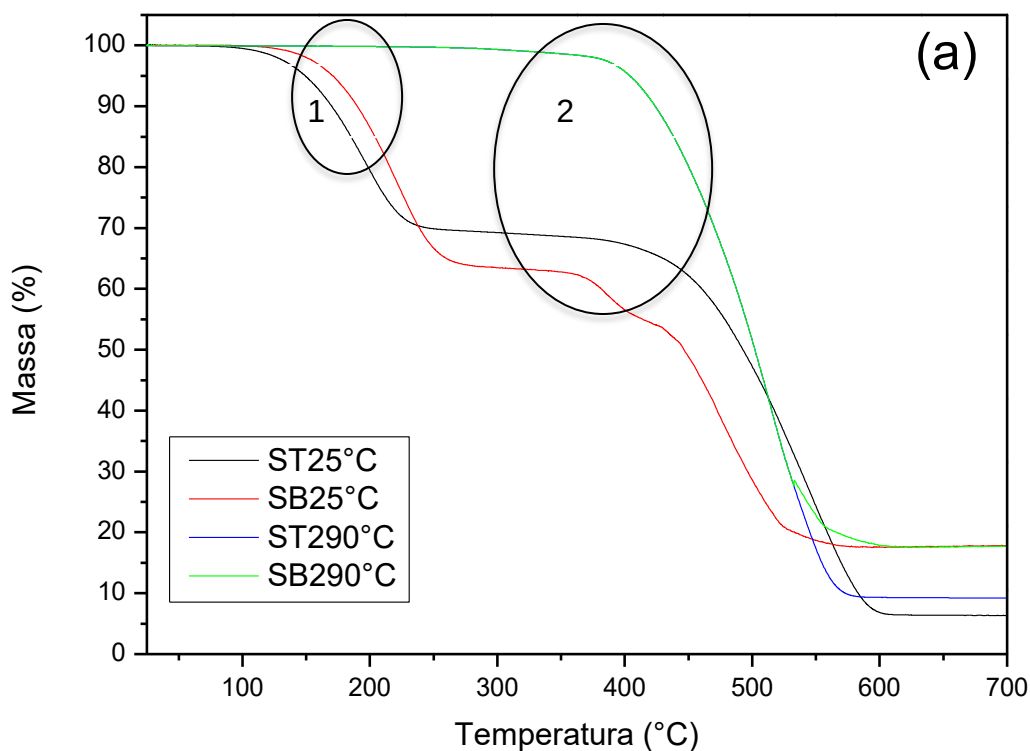
5. Extração e Caracterização do PDMS

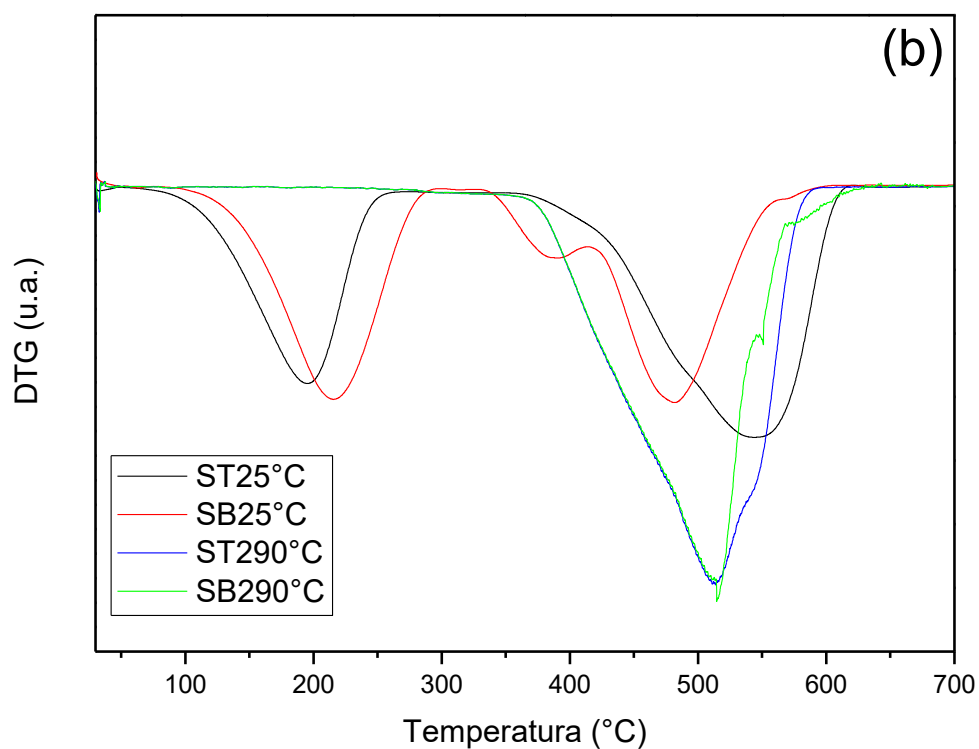
5.1. Caracterização do PDMS da extração das diferentes colas de silicone

Após a formação dos filmes em temperatura ambiente e com o tratamento térmico, avaliou-se a estabilidade térmica dos sistemas. Em virtude de que na dessorção dos compostos orgânicos, utilizando o injetor do cromatógrafo gasoso, é necessária uma temperatura mais elevada, o polímero necessita ser estável diante da faixa trabalhada no equipamento ²⁸. Para tanto, a estabilidade térmica foi avaliada por meio das curvas termogravimétricas.

Para que houvesse a correta identificação dos valores que marcavam as temperaturas inicial (T_{onset}), final e de inflexão da curva, foi realizada a derivada das curvas. É representado na **Figura 23** as curvas termogravimétricas (TG) dos polímeros obtidos da cola branca e transparente, secos à temperatura ambiente (ST25°C e SB25°C) e a 290°C (ST290°C e SB290°C), e de suas respectivas derivadas (DTG).

Figura 23. TG (a) e DTG (b) das membranas poliméricas extraídas da cola de silicone branca e transparente secas a temperatura ambiente (ST25°C e SB25°C) e com tratamento térmico (ST290°C e SB290°C)





É apresentado na **Tabela 5** os valores das temperaturas de perda de massa para os dois estágios das membranas poliméricas.

Tabela 5. Valores das temperaturas analisadas da TG e DTG dos polímeros secos a temperatura ambiente (ST25°C e SB25°C) e com tratamento térmico (ST290°C e SB290°C)

Parâmetro	ST25°C (°C)		SB25°C (°C)		ST290°C (°C)	SB290°C (°C)
	1º perda de massa	2º perda de massa	1º perda de massa	2º perda de massa	Única perda	Única perda
T _{onset}	164	462	140	412	426	425
T _{inflexão}	187	526	212	490	512	515
T _{final}	253	617	300	617	600	622

Verifica-se que as duas membranas poliméricas anteriormente secas à temperatura ambiente (ST25°C e SB25°C) apresentaram dois estágios de perda de massa. Já para as que foram submetidas ao tratamento térmico (ST290°C e SB290°C) observou-se apenas um estágio de perda de massa.

A presença do primeiro estágio de perda de massa apenas nos filmes secos a temperatura ambiente ST25°C e SB25°C sugere que tais filmes não foram completamente secos, ou seja, está associada à evaporação do solvente residual^{34,63}.

O segundo estágio apresentou temperaturas semelhantes para todos os polímeros. Os valores de T_{onset} , de todos os filmes foram acima de 400°C e pode ser atribuído à degradação típica de PDMS⁶³. As temperaturas iniciais apresentaram valores acima de 330°C, evidenciando que o dispositivo pode ser inserido no injetor do cromatógrafo com segurança mantendo-se a estabilidade térmica das membranas poliméricas.

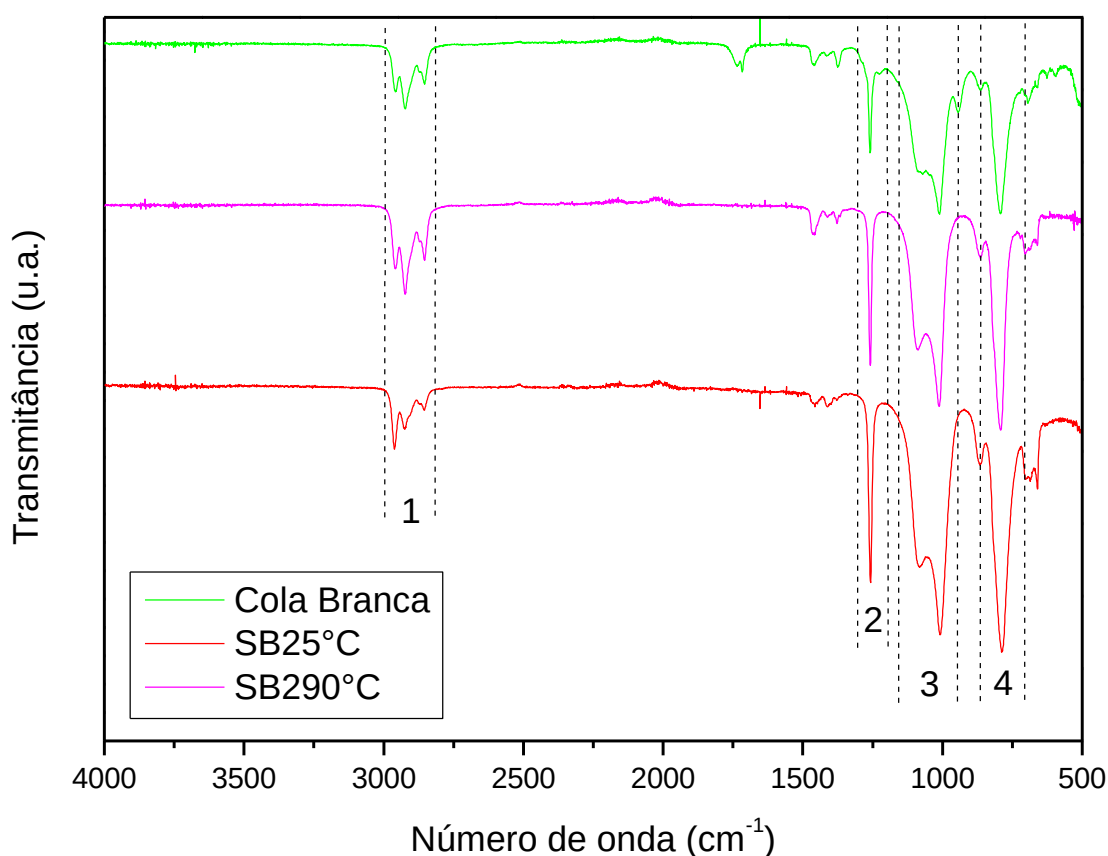
Em relação aos dois filmes que foram submetidos ao tratamento térmico (ST290° e SB290°) verificou-se que ambos apresentaram apenas um estágio de degradação, próximo a 400 °C, mostrando que com o tratamento térmico de 3 horas ocorre a evaporação completa do tolueno. Tal evidência torna o processo de produção do dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos mais rápido, visto que se este fosse seco a temperatura ambiente o tempo demandado seria maior do que 24 horas. Desta forma, o tratamento térmico permite que haja a produção de mais de um dispositivo por dia, além de eliminar as interferências em análises no GC-MS pela presença do tolueno.

Os resultados obtidos demonstraram a necessidade de realizar o tratamento térmico de 3 horas à temperatura de 290 °C, antes da utilização dos IT-FEx, a fim de evitar interferências nos cromatogramas obtidos por GC-MS devido à presença do solvente residual. Além disso, certificou-se que o revestimento pode ser usado, com uma margem de segurança, a 320 °C, temperatura requerida para a realização da análise.

Pelo trabalho do mestre Gabriel Dias dos Reis ter sido feito com a cola de silicone transparente, e como não houve diferenças na estabilidade dos filmes pelo silicone extraído ser da cola branca, procedeu-se os experimentos com

polímero da cola de silicone branca. Utilizou-se a espectroscopia na região do infravermelho para caracterizar os filmes SB25° e SB290°, frente a grupos existentes no filme polimérico antes e após o tratamento térmico. É representado na **Figura 24** os espectros obtidos por meio da análise da cola de silicone pura e dos polímeros sem (SB25°) e com tratamento térmico (SB290°).

Figura 24. Espectros obtidos da cola de silicone branca e dos polímeros secos a temperatura ambiente (SB25°C) e com tratamento térmico (SB290°C)



As bandas de absorção no espectro representadas como 1 estão associadas às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbonos primários e secundários, correspondente à faixa de 2960 a 2850 cm^{-1} .

As bandas 2, 3 e 4 são características do PDMS. A banda 2, situada em 1260 cm^{-1} , refere-se a vibração de deformação simétrica de C – H na ligação Si – CH₃, a banda 3 está relacionada ao estiramento assimétrico Si-O-Si que ocorre entre 1100 e 1000 cm^{-1} e a banda 4, que se encontra em 789–796 cm^{-1} , indica o estiramento da ligação Si – C na ligação Si – CH ^{26,33}.

A presença dessas bandas características propõe que a membrana obtida é composta, de fato, por PDMS. Há a presença de uma banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} relativa à ligação C=O. Esta banda aparece somente na cola branca pura por ser acética, então a banda característica de carbonila está presente somente nesse espectro.

Tanto para a cola quanto para os filmes sintetizados a existência das bandas características indica que a extração e o tratamento térmico não alteraram a estrutura química do polímero.

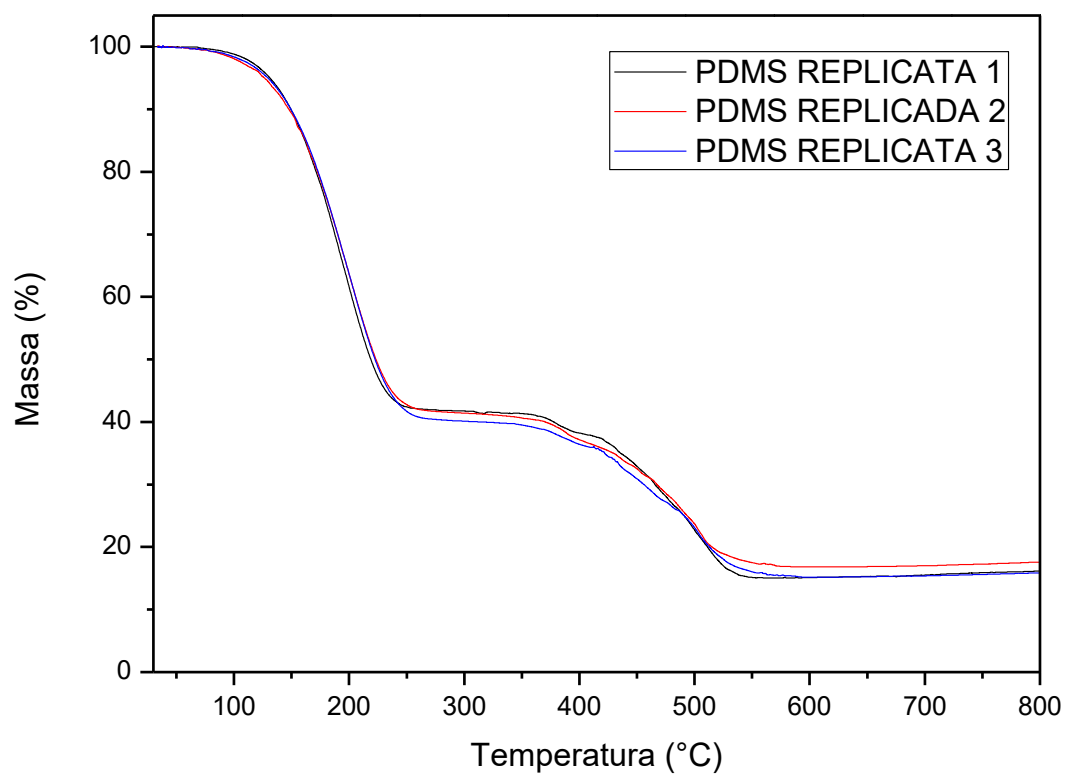
Visto que a estabilidade térmica e a presença dos grupos orgânicos que irão capturar os compostos BTEX são mantidas, viabiliza-se então o uso de temperaturas mais elevadas no injetor, fator que permite uma maior velocidade de dessorção dos analitos, resultando em picos cromatográficos mais finos. Tal melhoria aumenta o número de pratos teóricos, permitindo, assim, a resolução necessária para amostras complexas ⁶⁴.

5.2. Repetibilidade da Extração de PDMS da cola de silicone branca

A metodologia de extração da cola de silicone branca foi avaliada em relação à repetibilidade, uma vez que o processo foi efetuado em triplicata. A resposta foi dada por meio do coeficiente de variação da temperatura inicial do primeiro estágio de perda de massa dos filmes poliméricos, a partir da análise das curvas termogravimétricas. É apresentado **Figura 25** o gráfico de perda de massa das triplicatas das soluções PDMS/tolueno da cola branca, secos à temperatura ambiente.

Na **Figura 25** observa-se que as triplicatas se comportaram de forma muito semelhante, tendo um coeficiente de variação de 1,82%, valor que demonstra que a extração possui repetibilidade adequada e que se pode confiar no método utilizado. Além disso, verifica-se que os eventos de perda de massa foram iguais aos apresentados anteriormente e confirma-se, então, que o método é confiável. O valor também está coerente com a estabilidade do polímero, visto que, em fibras de SPME, a recomendação de uso do PDMS é de 200 a 320 °C.

Figura 25. Curvas termogravimétricas dos filmes poliméricos da extração do PDMS em triplicata da cola de silicone branca



Efetuada-se a escolha de utilização da cola de silicone branca e o método de preparo das membranas poliméricas como sendo a evaporação do solvente com tratamento térmico de 290°C, seguiu-se para a escolha da melhor espessura para captura/concentração do BTEX.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 6 – Estudo da espessura ideal para absorção de BTEX e reprodução dos IT-FEX

6. Estudo da espessura ideal para absorção de BTEX e da reprodução dos IT-FEX

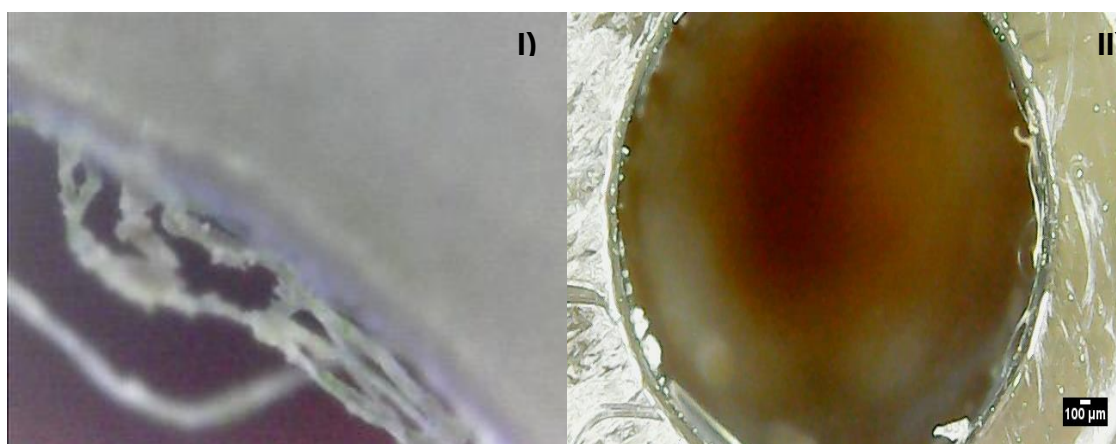
6.1. Estudo da espessura ideal para absorção de compostos BTEX

Verificada a extração do polímero, fez-se o estudo da melhor espessura do polímero depositada na parede do tubo de vidro, visto que a espessura do revestimento desempenha um papel importante na determinação do tempo de equilíbrio. A dessorção dos analitos também pode ser afetada pela espessura do revestimento, pois a taxa de dessorção é mais lenta quando são utilizados revestimentos de fibra mais espessos ³¹.

A fim de que espessuras diferentes fossem obtidas, os volumes para serem injetados no *liner* foram de 25, 70 e 200 μL . Os dispositivos contendo estes volumes foram nomeados de LINER25 μL , LINER70 μL e LINER200 μL . A rotação utilizada para todos os *liners* produzidos foi de 250 rpm.

Para a verificação das espessuras, foram obtidas as fotos mostradas na **Figura 26** para o LINER200 μL antes e após o tratamento térmico, a partir da utilização do microscópio óptico com aumento de 1000 vezes.

Figura 26. Imagens da parede do LINER200 μL com o polímero de PDMS em: (I) antes e (II) depois do tratamento térmico de 290 °C por 3horas



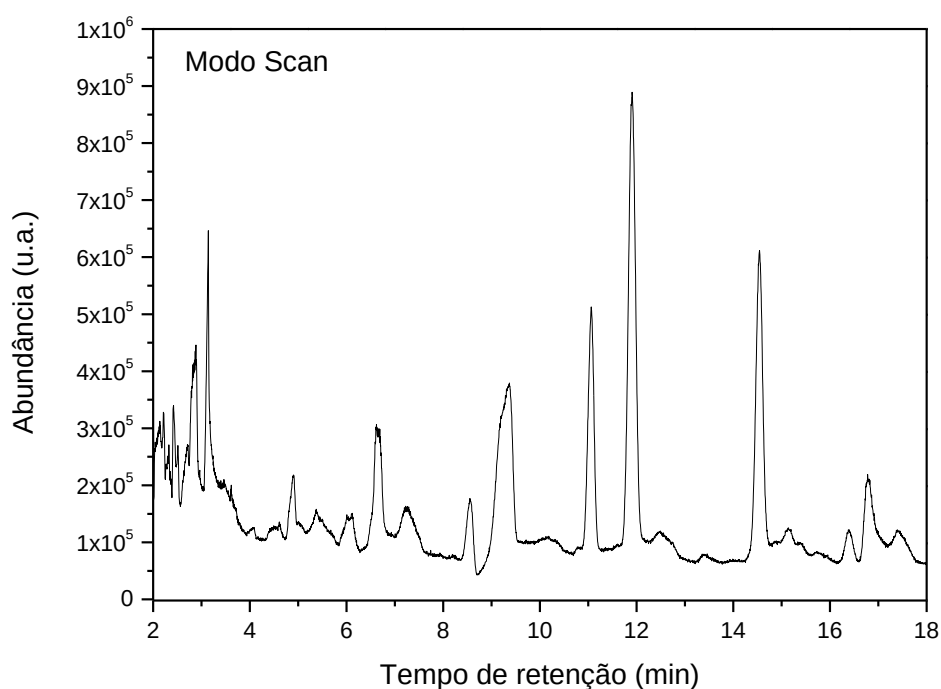
Segundo a escala observada na **Figura 26**, verifica-se que a espessura do polímero do LINER200 μL é de aproximadamente 100 μm . O valor encontrado está entre os revestimentos que são comercializados utilizados em SMPE com fibras de PDMS que vão de 7 e 100 μm ³¹. Também foram realizadas micrografias dos outros dois dispositivos, LINER25 μL e LINER70 μL , no entanto,

não foi possível observar com total certeza quais eram as espessuras dos polímeros, pois o efeito de reflexão do vidro dificultou a visualização do limite entre polímero e vidro. Para que fossem identificadas corretamente as espessuras dos polímeros nos *liners*, seria necessária uma análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Com os dispositivos de captura e concentração de compostos orgânicos prontos para uso, a etapa a ser analisada foi a reprodutibilidade das espessuras dos dispositivos. Todos os dispositivos LINER25 μ L, LINER70 μ L e LINER200 μ L e suas réplicas foram testados utilizando a solução padrão de BTEX a 1 mg L⁻¹ e estes foram também avaliados com relação aos picos dos cromatogramas.

Em um primeiro momento, foi realizado um teste com o LINER200 μ L para avaliar se realmente haveria captura dos compostos BTEX com o dispositivo produzido. É apresentado na **Figura 27** o cromatograma dos analitos BTEX após o tempo de 20 min em contato com o LINER200 μ L no modo de aquisição *full scan*.

Figura 27. Cromatograma dos analitos BTEX após o tempo de 20 min em contato com o LINER200 μ L no modo de aquisição *full scan*

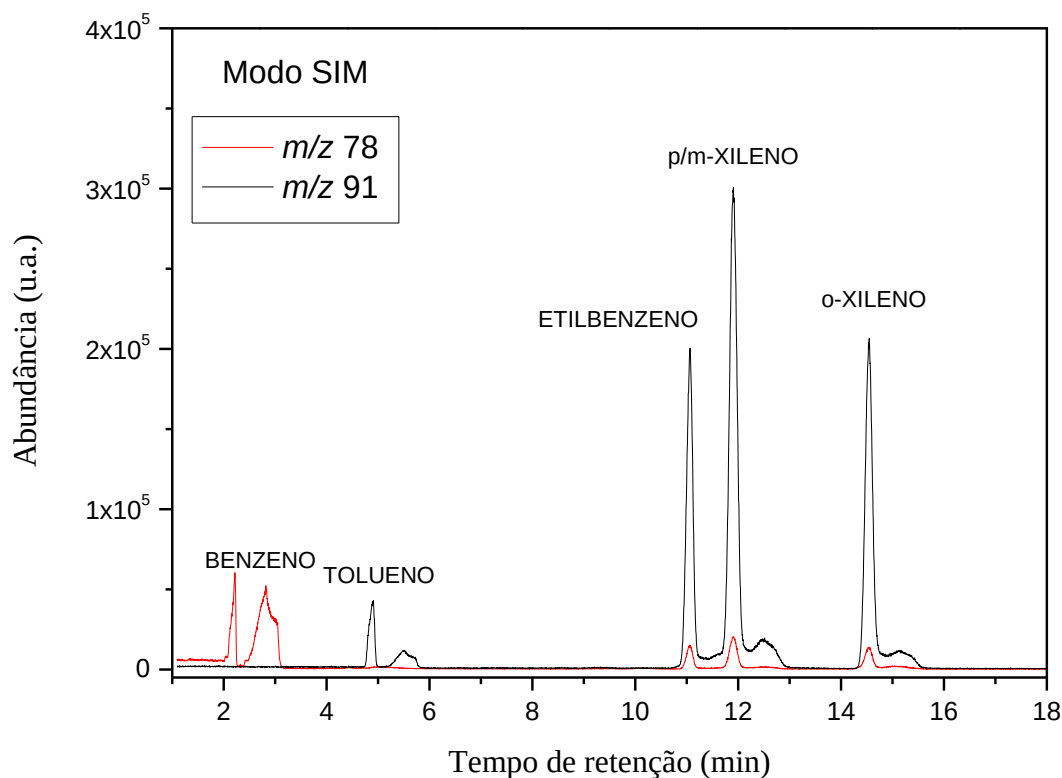


Verifica-se na **Figura 27** que a fase polimérica utilizada consegue capturar vários compostos presentes em solução, uma vez que há presença de diversos picos no cromatograma. É um resultado esperado, visto que o PDMS é um polímero com característica apolar, mas considerado absorvente, então todos os compostos que estivessem em solução seriam facilmente difundidos no polímero^{1,31}.

Sendo assim, os cromatogramas foram plotados utilizando o recurso de extração do *software Data Analysis*. Os íons extraídos foram m/z 78, utilizado para o benzeno e que também tem quebras para os compostos etilbenzeno, p-xileno e o-xileno, e m/z 91, que possui maior abundância para os compostos tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno, obtendo-se dois cromatogramas no mesmo gráfico.

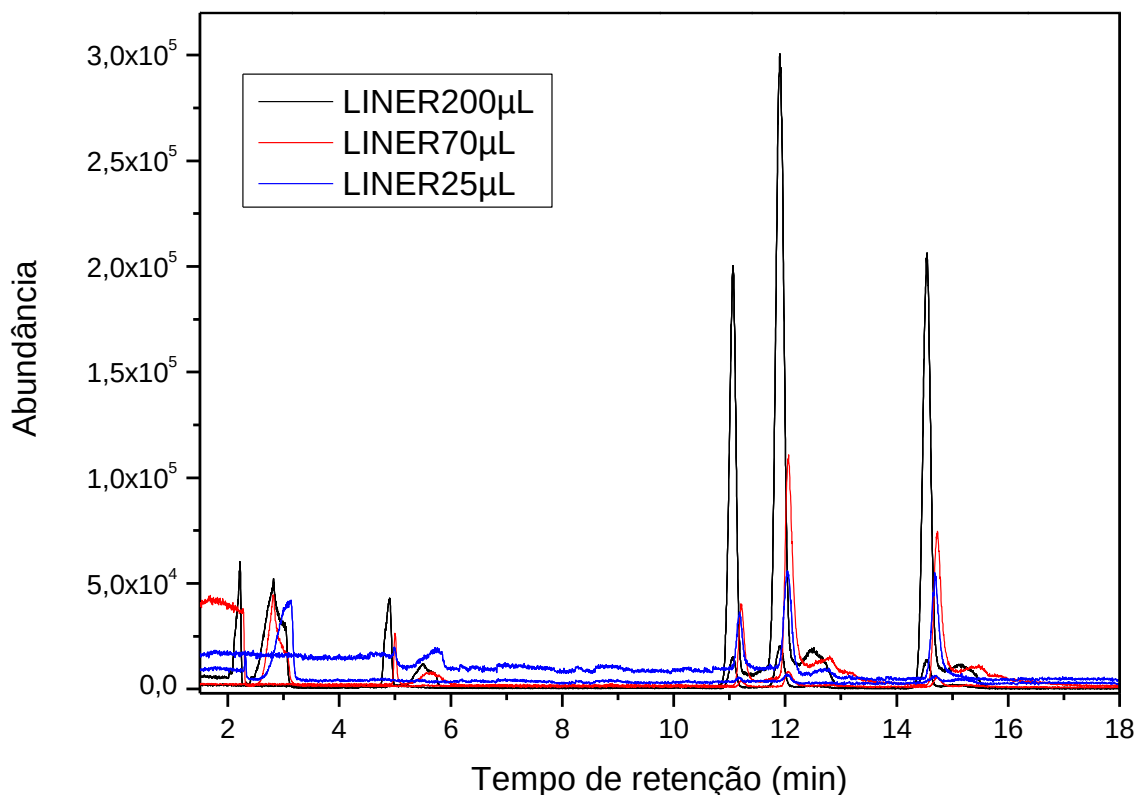
É representado na **Figura 28** os cromatogramas dos analitos BTEX após o tempo de 20 min em contato com o LINER200 μ L extraíndo-se m/z 78 e 91.

Figura 28. Cromatogramas dos analitos BTEX após o tempo de 20 min em contato com o LINER200 μ L extraíndo-se m/z 78 e 91



É apresentado na **Figura 29** os cromatogramas dos compostos BTEX após o tempo de 20 min em contato com os três *liners* de espessuras diferentes: LINER25 μ L, LINER70 μ L e LINER200 μ L.

Figura 29. Cromatogramas do BTEX após 20 min em contato com os *liners* de espessuras diferentes: LINER25 μ L, LINER70 μ L e LINER200 μ L



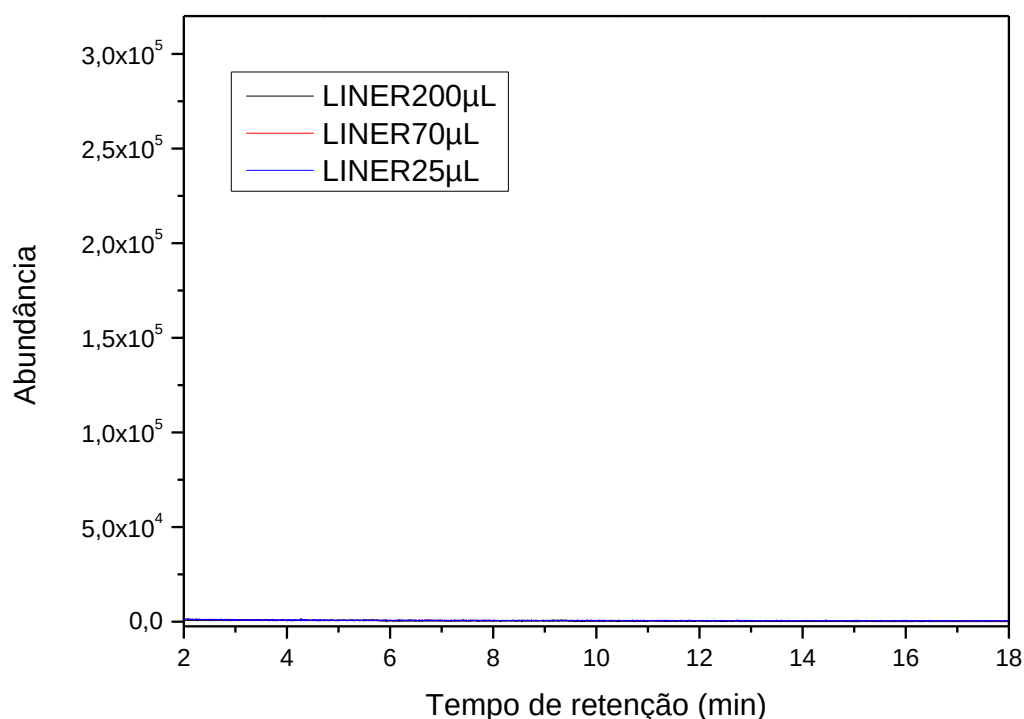
Na **Figura 29**, verificou-se que com o aumento da quantidade de PDMS inserido no *liner*, maior foi a quantidade de compostos BTEX adsorvida no revestimento. O revestimento com maior quantidade de PDMS foi a melhor fibra para retenção dos analitos BTEX, em comparação com os outros revestimentos. Este resultado já era esperado, pois segundo Semenov *et. al.* (2000), revestimentos mais espessos ajudam a reter analitos menores, sendo que estes se movimentam mais rapidamente. No entanto, a dessorção dos analitos pode ser afetada pela espessura do revestimento, pois a taxa de dessorção será mais lenta em revestimentos de fibra mais espessos ^{31,65}.

Tendo em vista a possibilidade de a dessorção ser afetada, foi avaliado se após a primeira dessorção dos analitos no cromatógrafo a presença de

analitos adsorvidos nos revestimentos ainda seria detectada, ou seja, se haveria efeito memória.

É apresentado na **Figura 30** os cromatogramas da segunda dessorção dos dispositivos de captura e concentração de compostos orgânicos LINER25 μ L, LINER70 μ L e LINER200 μ L.

Figura 30. Cromatogramas da segunda dessorção dos dispositivos de captura e concentração de compostos orgânicos LINER25 μ L, LINER70 μ L e LINER200 μ L



Observa-se na **Figura 30** que para nenhum dos dispositivos houve efeito memória dos analitos BTEX. Desta forma, a primeira dessorção no equipamento já foi suficientemente eficaz para dessorver todos os analitos dos sítios ativos do polímero PDMS, em todas as espessuras. Isso indica que o dispositivo com maior volume injetado, ou seja, maior espessura, seria o ideal para fazer a concentração/captura de BTEX, pois consegue capturar uma quantidade maior destes compostos e não apresenta o efeito memória, mesmo sendo mais espesso.

Verificado que os três dispositivos capturam e concentram compostos BTEX e não possuem efeito memória, foi avaliado se a reprodução dos três dispositivos LINER25 μ L, LINER70 μ L e LINER200 μ L era repetitiva.

6.2. Estudo da reprodução dos IT-FEX

No estudo da reprodução da confecção dos IT-FEx foi necessário avaliar dois aspectos: se a triplicata das réplicas de cada deposição se desviava muito da média das análises e se o conjunto de réplica de uma deposição teria um coeficiente de variação alto entre os dados.

Para o primeiro estudo, relativo à triplicata das réplicas de cada deposição, foram plotados três gráficos para melhor visualização dos dados.

É representado nas **Figura 31**, a **Figura 32** e a **Figura 33** a média das triplicatas de cada réplica da absorção de BTEX 1 mg L⁻¹ para as deposições de 25, 70, 200 µL, respectivamente.

Figura 31. Média da triplicata das réplicas da deposição 25 µL da absorção de BTEX 1 mg L⁻¹

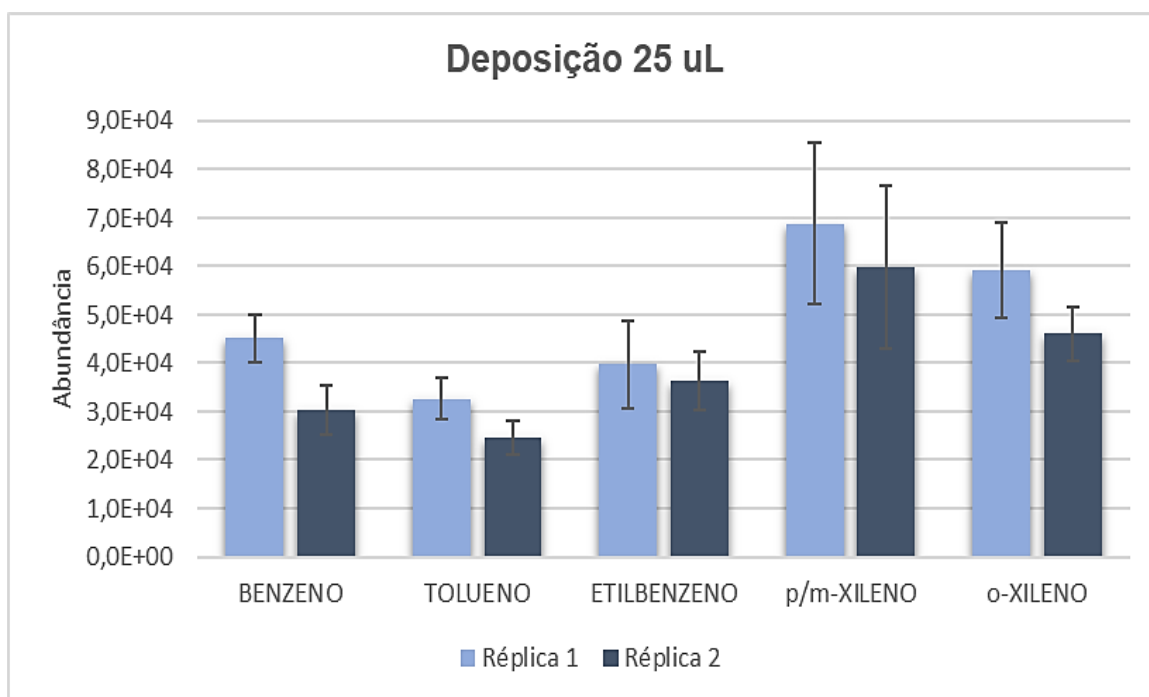


Figura 32. Média da triplicata das réplicas da deposição 70 μL da absorção de BTEX 1 mg L^{-1}

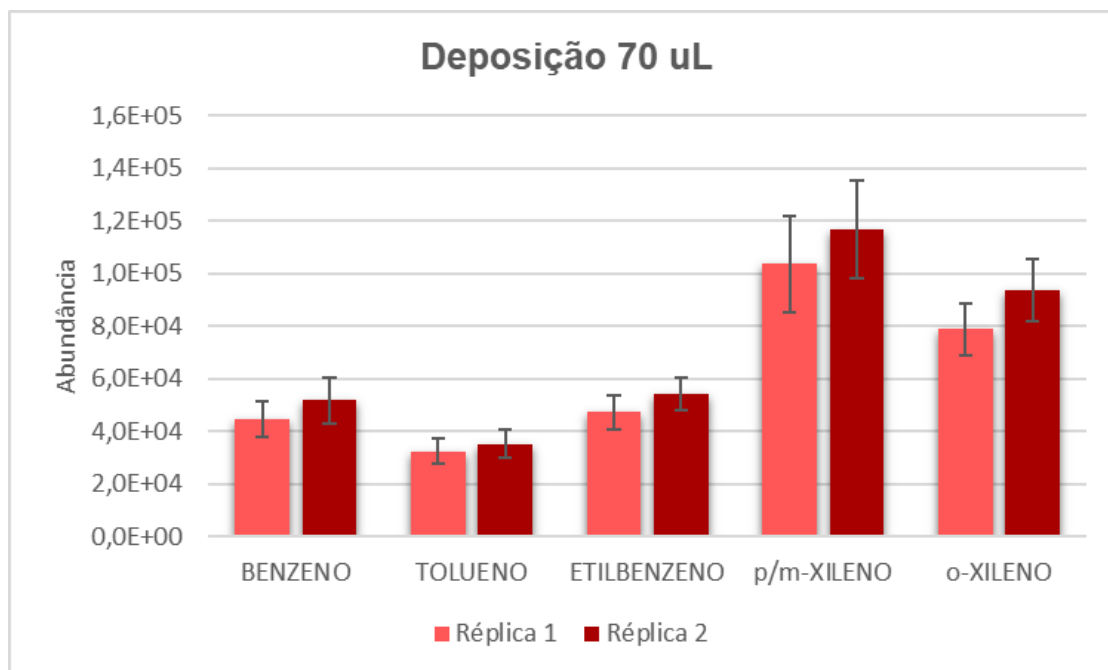
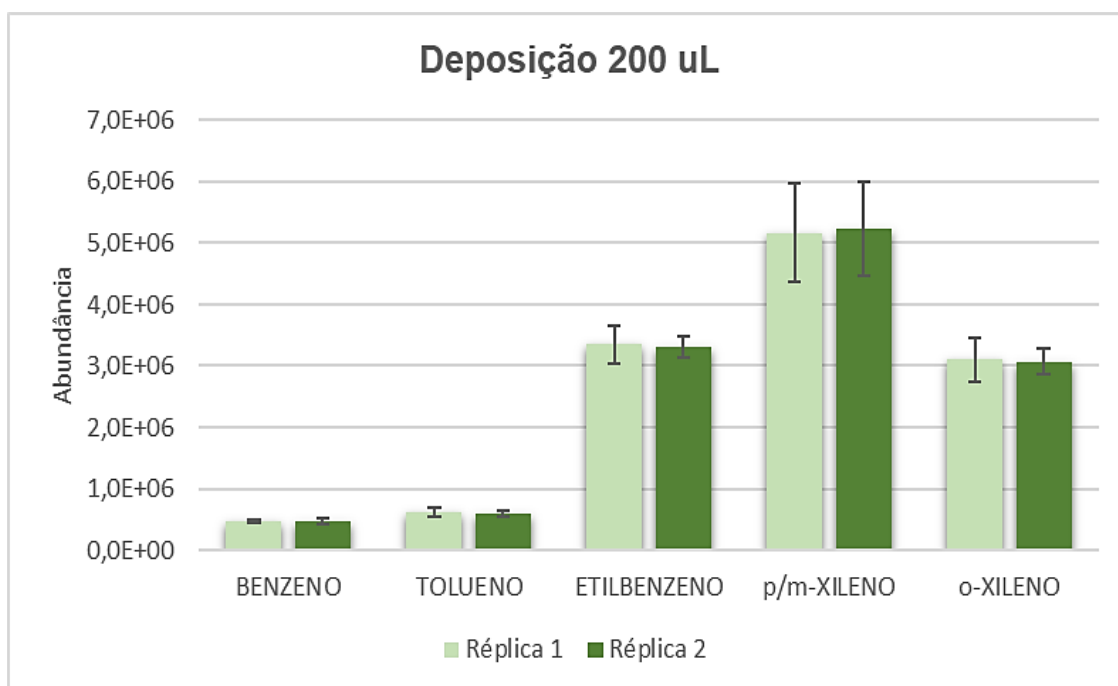


Figura 33. Média da triplicata das réplicas da deposição 200 μL da absorção de BTEX 1 mg L^{-1}



É apresentado na **Tabela 6** os dados de coeficientes de variações da triplicata das duas réplicas das deposições 25, 70 e 200 μL .

Tabela 6. Coeficientes de variação da triplicata das duas réplicas das deposições 25, 70 e 200 μL

	CV Deposição 25 μL (%)		CV Deposição 70 μL (%)		CV Deposição 200 μL (%)	
	R1-25 μL	R2-25 μL	R1-70 μL	R2-70 μL	R1-200 μL	R2-200 μL
BENZENO	11	16	15	17	4	11
TOLUENO	13	14	15	15	13	8
ETILBENZENO	23	17	13	12	9	5
p/m-XILENO	24	28	18	16	16	15
o-XILENO	16	12	13	13	12	7

Verifica-se nas **Figura 31**, **Figura 32** e **Figura 33** que de todas as deposições a que apresentou maior variação entre as triplicatas de cada replicada foi a deposição de 25 μL , seguido da deposição de 70 μL .

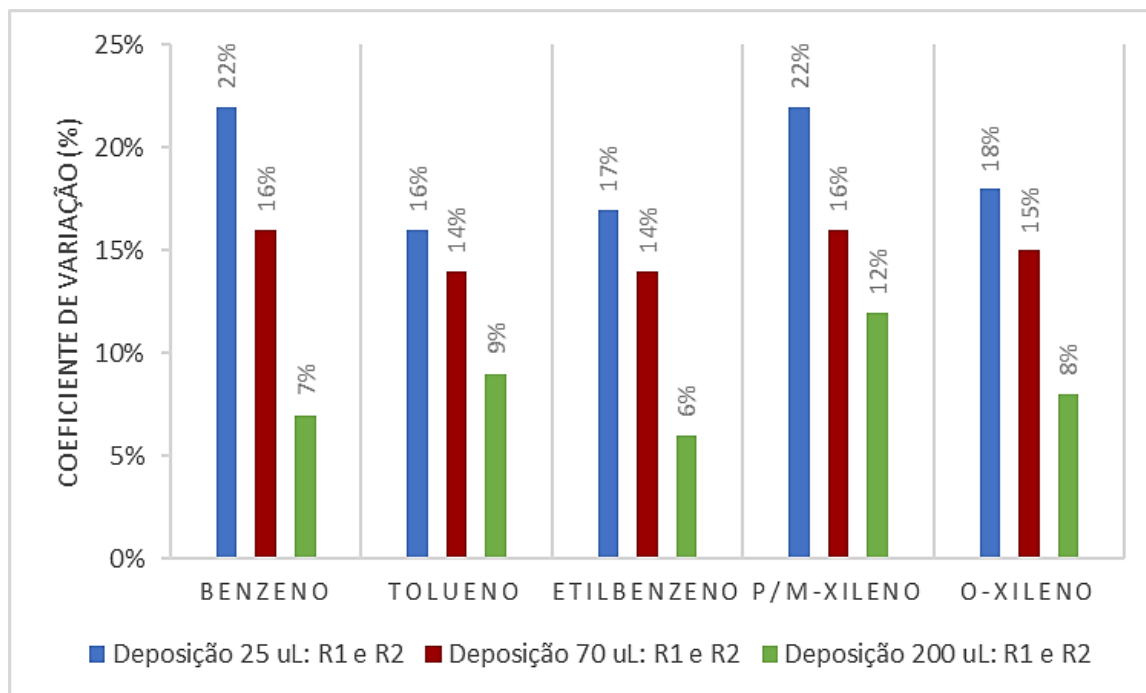
A deposição de 200 μL foi a que obteve menores variações entre as triplicatas de cada réplica, conforme mostra a barra de erros na **Figura 33** e confirmado com os coeficientes de variação entre as triplicatas das réplicas apresentado na **Tabela 6**. Com isto, pode-se inferir que dispositivos contendo uma maior espessura capturam e concentram os compostos BTEX com uma maior repetitividade de dados.

Segundo Shirey (2012), isso pode ser explicado pelo fato de que em espessuras maiores a área para que ocorra difusão dos compostos no PDMS é maior e consegue reter moléculas menores que se movem mais rápido³¹. Este fato procedeu-se para os dispositivos, visto que, o de menor espessura foi o que apresentou as maiores variações em todas as triplicatas das réplicas dos compostos BTEX.

Avaliando os compostos de forma isolada, os compostos p/m-Xileno apresentam maiores variações entre as triplicatas de cada réplica, conforme mostrado na **Figura 31**, **Figura 32** e **Figura 33** e na **Tabela 6**. Isso ocorreu pelo fato da proximidade dos pontos de ebulição do p-xileno e m-xileno, que correspondem a 138,9 e 138,3 °C, respectivamente, não sendo de fácil separação em um método cromatográfico os dois isômeros (p/m-xilenos), devido à fase estacionária inapropriada da coluna utilizada (HP5-MS), a qual não é específica para separar isômeros do xileno. Assim, o erro atrelado a co-eluição pode aumentar erro da análise, desviando muito da média em cada análise realizada.

Para avaliar a reprodução de cada dispositivo, ou seja, o conjunto de réplicas de uma deposição, foi calculado o coeficiente de variação entre as réplicas para cada deposição. É apresentado na **Figura 34** o gráfico com os dados dos coeficientes de variação das réplicas de cada deposição para a absorção de compostos BTEX a 1 mg L⁻¹.

Figura 34. Gráfico apresentando os dados dos coeficientes de variação das réplicas de cada deposição para a absorção de compostos BTEX a 1 mg L⁻¹



Na **Figura 34** observa-se que os coeficientes de variação de todos os compostos BTEX para as réplicas da deposição de 25 µL apresentaram valores

na faixa de 16-22%, de 14-16% para as réplicas da deposição de 70 μL e de 6-12% para as réplicas da deposição de 200 μL . Isso evidencia que o dispositivo com deposição de 200 μL foi o que apresentou a melhor reprodução dos dados das réplicas. Estes erros estão atrelados à metodologia de confecção dos dispositivos, visto que é adicionado o volume de solução de PDMS de forma manual em uma das extremidades do *liner*.

Mesmo que o dispositivo seja colocado no equipamento que realiza a sua rotação para homogeneizar a fase no *liner* (*spincashing*), ainda não é possível afirmar que a fase é espalhada de forma homogênea no interior do dispositivo. Para melhorar a reprodução na confecção de dispositivos com menores deposições de PDMS, seria necessário criar um novo equipamento que realizaria a deposição por dentro do *liner* de forma automática, garantindo que o volume medido fosse totalmente depositado e de forma homogênea no interior do *liner*. Porém, pelo fato dos coeficientes de variação das réplicas da deposição de 200 μL terem apresentado valores abaixo de 12%, pode-se considerar que a reprodução foi atingida.

Diante dessa discussão, a melhor deposição para se trabalhar com compostos BTEX foi a de 200 μL , pois apresentou maior repetitividade nos dados obtidos pelas réplicas produzidas.

Escolhido o dispositivo com a espessura ideal para a captura/concentração de compostos BTEX, seguiu-se para a otimização do método de análise.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 7 – Otimização e Validação do método de Quantificação de BTEX em GC-MS

7. Otimização e Validação do método de Quantificação de BTEX em GC-MS

7.1. Otimização do método de análise

A quantificação de compostos BTEX em amostras subterrâneas é um desafio comum para muitos laboratórios que contém GC-MS, devido ao fato de se tratar de uma amostra aquosa, sendo necessária a preparação prévia da amostra, como por exemplo, a realização de uma extração líquido-líquido com um solvente adequado. Nesta concepção, o emprego de um método utilizando um amostrador automático nomeado FEx associado ao IT-FEx superou a questão do preparo anterior, eliminando a utilização de solventes.

Na otimização do método, inicialmente foram avaliados diferentes modos de injeção da amostra, uma vez que o GC-MS utilizado neste trabalho possui a função *MultiMode Inlet* (MMI), de forma que possibilita ao analista comparar posteriormente a simetria dos picos obtidos e escolher o modo que resultou em maior eficácia.

Os modos de injeção apresentados para o equipamento utilizado no experimento foram: Splitless e Pulsed Splitless. É apresentado na **Figura 35** os cromatogramas dos compostos BTEX obtidos após o contato com o dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos LINER200 μ L nos diferentes modos de injeção cromatográfica.

Verifica-se **Figura 35** que para os dois modos de injeção foi possível identificar os compostos BTEX com uma abundância relativamente significativa. Deste modo, para uma comparação quantitativa, foi realizada a integração da área dos picos cromatográficos do BTEX.

Com a integração, o *software Data Analysis* calculou a largura da base de cada pico, a fim de analisar sua respectiva simetria.

É demonstrado na **Tabela 7** os valores da integração da área e as larguras das bases dos picos cromatográficos dos compostos BTEX para os diferentes modos de injeção.

Figura 35. Cromatogramas dos compostos BTEX obtidos após o contato com o dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos LINER200 μ L em diferentes modos de injeção cromatográfica: PULSED SPLITLESS e SPLITLESS

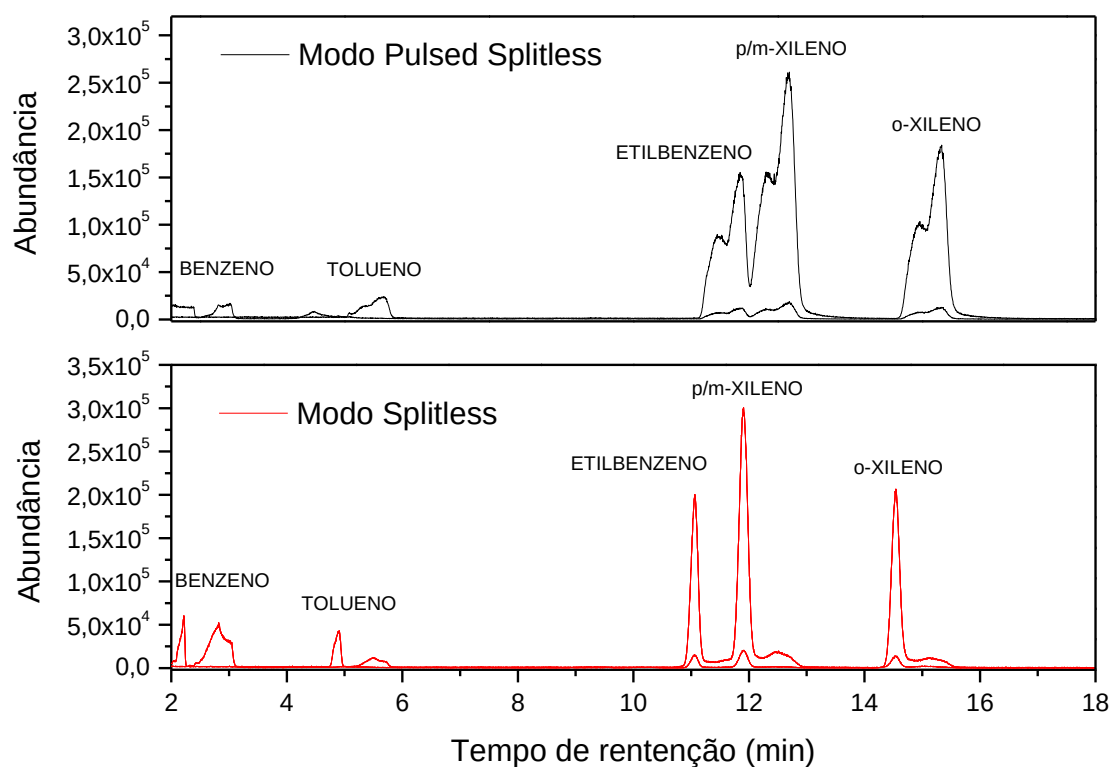


Tabela 7. Valores da integração da área e as larguras das bases dos picos cromatográficos dos compostos BTEX para os diferentes modos de injeção.

Composto	Integração da Área		Largura da base ()		Tempo de retenção (min)
	PULSED SPLITLESS	SPLITLESS	PULSED SPLITLESS	SPLITLESS	
BENZENO	$2,82 \times 10^6$	$1,00 \times 10^7$	0,296	0,335	3,37
TOLUENO	$5,59 \times 10^6$	$3,03 \times 10^6$	0,420	0,124	6,48
ETILBENZO	$4,44 \times 10^7$	$1,69 \times 10^7$	0,477	0,143	13,16
p-XILENO	$7,83 \times 10^7$	$3,44 \times 10^7$	0,499	0,143	14.17
m-XILENO	$5,20 \times 10^7$	$2,45 \times 10^7$	0,478	0,199	17,17

Observa-se pela **Tabela 7** que no modo *Pulsed Splitless* a abundância de todos os picos dos compostos BTEX foi maior do que no modo *Splitless*. Isso já era esperado, uma vez que neste modo existe uma pressão auxiliar que ajuda a carrear todos os compostos presentes no injetor sem que haja perdas significativas. No entanto, a largura da base dos picos é maior, o que interfere diretamente na simetria do pico.

Além disso, verifica-se na **Figura 35** que os picos do modo *Splitless* também se encontram mais finos e com melhor simetria, sendo este o modo escolhido para validação do método.

7.2. Validação do método de análise

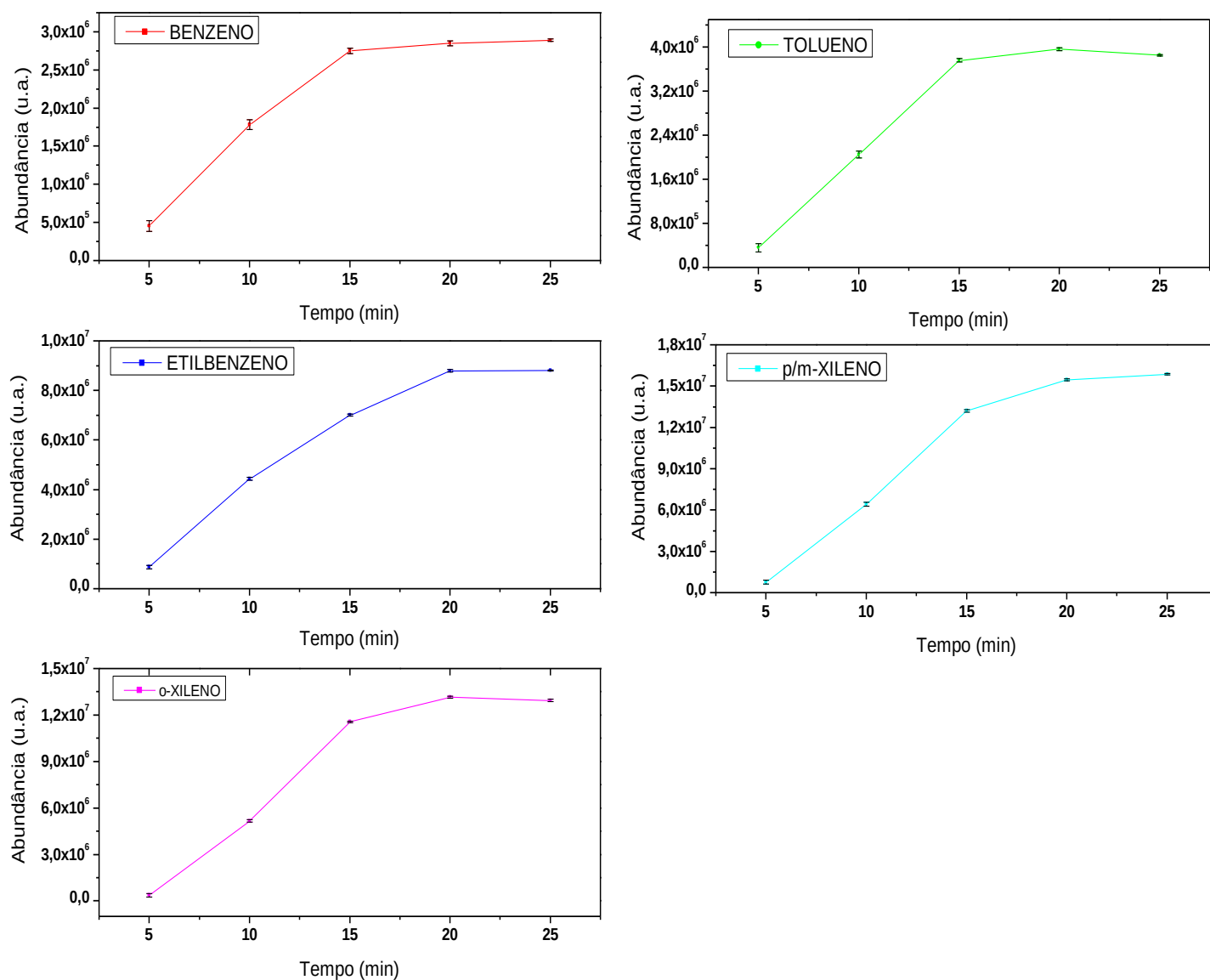
Para que o método tenha confiabilidade nos resultados apresentados e a análise seja realizada de forma precisa e eficiente, é necessário que este passe pela etapa de validação. Para fundamentar uma validação existem parâmetros que auxiliam de forma quantitativa a avaliar a confiabilidade do método. Esses parâmetros são nomeados figuras de mérito.

Após a escolha do método de análise foi feita a cinética de absorção dos compostos BTEX para otimizar o tempo de captura e concentração e avaliar a saturação do polímero.

É representado na **Figura 36** a cinética de absorção utilizando o dispositivo LINER200 μ L para os tempos de 5, 10, 15, 20 e 25 min com a solução de 1 mg L⁻¹ do padrão BTEX.

Verificou-se na **Figura 36** que em todos os gráficos de cinética de absorção dos compostos BTEX, ocorre um aumento na abundância dos compostos com o aumento do tempo de contato com a fibra de PDMS. Observou-se na **Figura 36** que em 20 minutos já ocorre a saturação do polímero PDMS na cinética de absorção de todos os compostos, pois em 25 min a abundância dos compostos não se alterara significativamente, se comparado com o tempo de 20 min.

Figura 36. Cinética de absorção dos compostos BTEX no dispositivo LINER200 μ L nos tempos 5, 10, 15, 20 e 25 min.



O PDMS é um polímero considerado líquido então os analitos nos materiais poliméricos líquidos penetram em todo o revestimento, havendo a solvatação dos analitos, por meio líquido do revestimento ^{6,30}. No tempo de 20 min, ocorre o equilíbrio do sistema não havendo absorção dos compostos e, por conseguinte, não sendo necessário deixar o sistema em contato por um tempo maior para captura e compostos BTEX ⁶⁵.

Shirey (2012) constatou que 30 min seria o tempo ideal para absorção de compostos tolueno e xilenos em uma concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ em uma fibra de PDMS de $100 \text{ }\mu\text{m}$, corroborando com os dados atingidos.

Verificou-se também na **Figura 36** que de acordo com a variação em todos os gráficos das cinéticas de absorção, os tempos que apresentaram erros maiores foram os iniciais, ou seja, 5, 10 e 15 min. Isso ocorreu devido ao equilíbrio de absorção ainda não ter sido atingido (20 min), fazendo com que as amostras possuísem um desvio grande em relação à média. No entanto, avaliando de forma geral, o coeficiente de variação entre as triplicatas de cada tempo apresentou resultado abaixo de 20%, estando dentro do esperado.

Escolhido o método de análise e o tempo de absorção, partiu-se para validação do método GC-MS. As figuras de mérito testadas foram repetitividade e reprodutibilidade, LD, LQ e linearidade. Para os testes de repetitividade foram feitas cinco injeções no mesmo dia e para os testes de reprodutibilidade foram feitas injeções em cinco dias diferentes. Os dados foram avaliados utilizando o parâmetro coeficiente de variação.

É representado nas **Figura 37** e a **Figura 38** os gráficos da integração das áreas dos compostos BTEX na concentração de 1 ppm para os testes de repetitividade e reprodutibilidade, respectivamente.

Figura 37. Valores de integração das áreas dos compostos BTEX para o teste de repetitividade

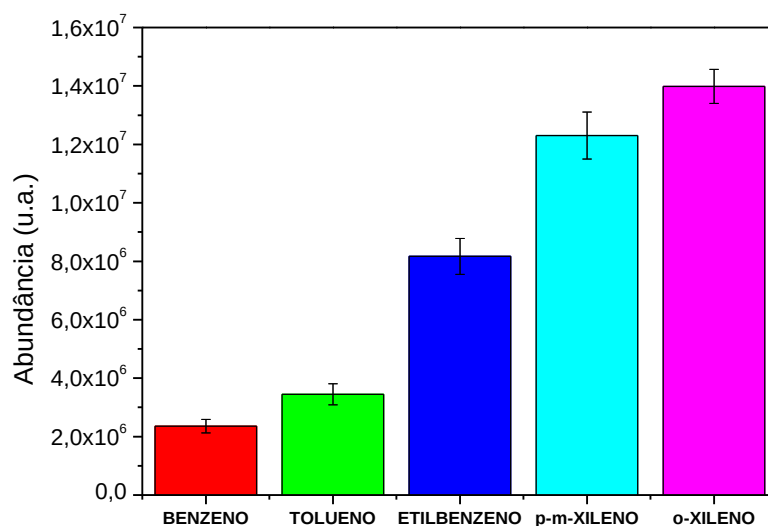
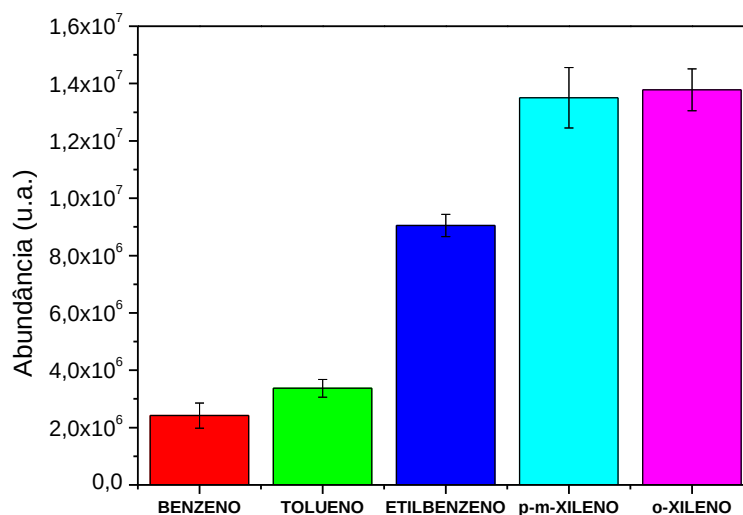


Figura 38. Valores de integração das áreas dos compostos BTEX para o teste de reprodutibilidade

A **Tabela 8.** Coeficientes de variação para os testes de repetitividade e reprodutibilidade para os compostos BTEX.

Tabela 8. Coeficientes de variação para os testes de repetitividade e reprodutibilidade para os compostos BTEX

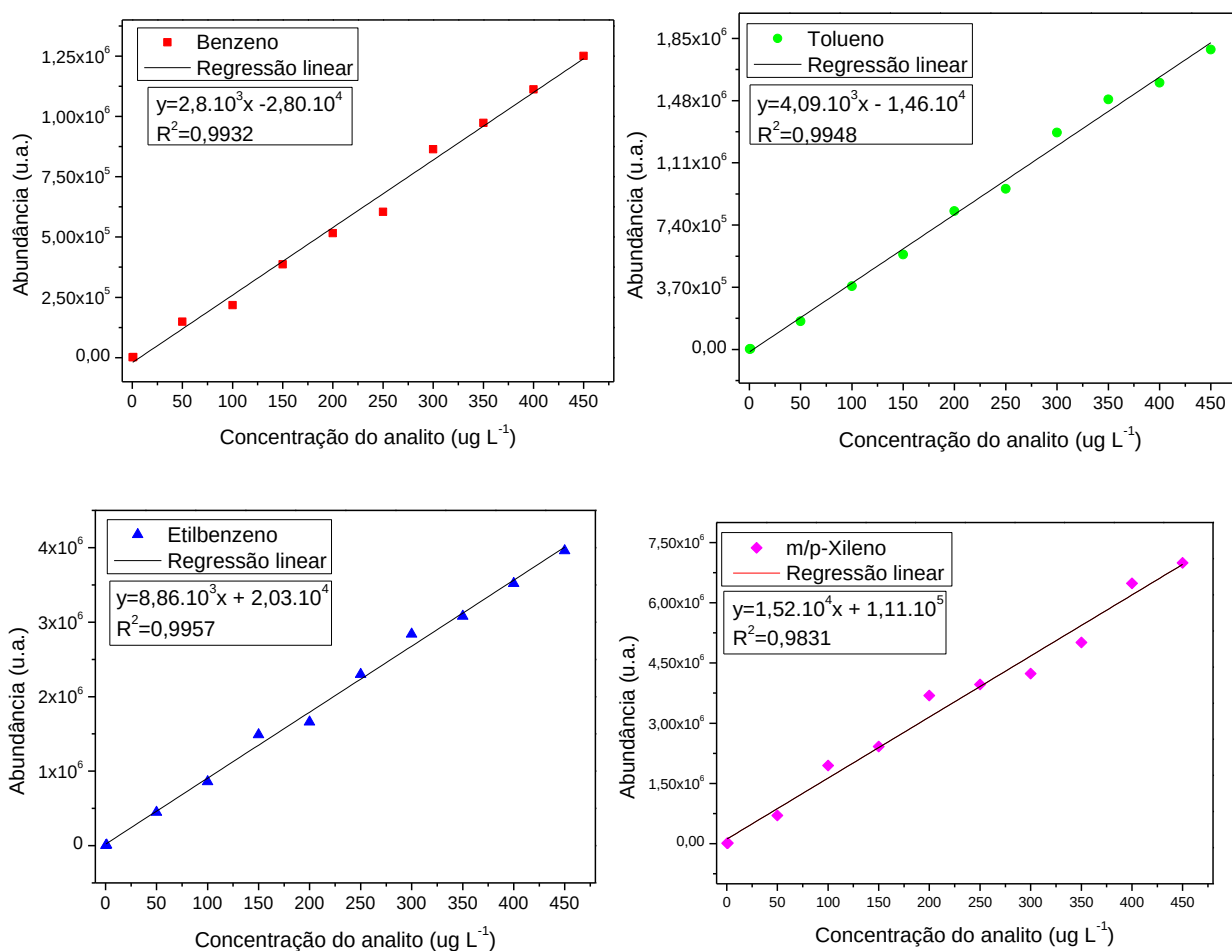
Parâmetro	BENZENO	TOLUENO	ETILBENZENO	p/m-XILENO	o-XILENO
Repetitividade (%)	5,4	3,7	4,3	8,7	5,9
Reprodutibilidade (%)	10,7	8,8	9,3	11,1	5,3

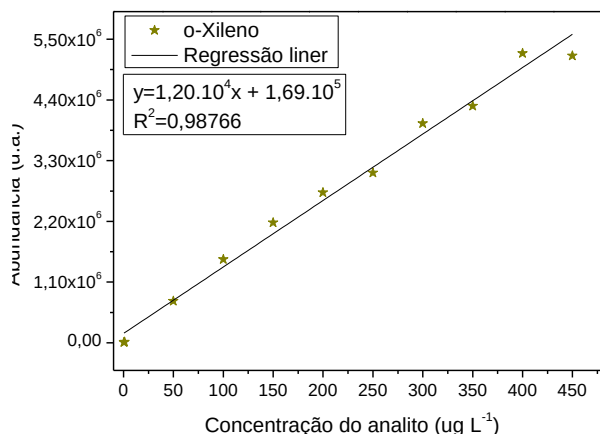
Verifica-se que os coeficientes de variação, tanto para repetitividade quanto para reprodutibilidade apresentaram valores abaixo de 12%. Zali, et al. (2016) encontrou dados de repetitividade e de reprodutibilidade de 2,43% a 6,54% e de 5,24% a 13,73%, respectivamente. Os resultados obtidos são satisfatórios, visto que preparos de amostras contendo compostos BTEX são difíceis, pois se tratam de compostos que não são totalmente solúveis em água, e os resultados encontrados não excederam os limites estipulados pela *Environmental Protection Agency* (EPA) para análises de compostos orgânicos voláteis por GC-MS, indicando que o método possui precisão.

Além desse resultado, o método escolhido não necessita de um preparo prévio da amostra, diminuindo o tempo e custo de uma análise ^{11,28,35,66}.

A curva de calibração foi feita tendo como base a Portaria de potabilidade n° 2914 de 2011 para compostos BTEX que tem como limites de concentrações BTEX para o consumo humano de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos de 5, 170, 200 e 300, respectivamente. As curvas de calibração para os compostos BTEX foram de 0,5 – 450 µg L⁻¹. É apresentado na **Figura 39** as curvas de calibração dos compostos BTEX com suas respectivas equações da regressão linear e o coeficiente R².

Figura 39. Curvas de Calibração dos compostos BTEX





Observou-se na **Figura 39** que as curvas de calibração para cada composto BTEX obtiveram linearidades satisfatórias para a faixa empregada, ou seja, para o benzeno 0,9932, tolueno 0,9948, etilbenzeno 0,9957, p/m-xileno 0,9831 e o-xileno 0,9876. Pode-se considerar as linearidades adequadas, visto que para a construção das curvas foram analisados 10 padrões, um número razoavelmente bom de pontos na curva, o que contribui na verificação da correlação dos dados. Além disso, a concentração dos padrões se encontra em nível ppb, ou seja, níveis de concentração baixos e mesmo assim o método alcançou linearidades aceitáveis.

Partindo para os Limites de Detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ), tais testes foram avaliados utilizando brancos, ou seja, a água subterrânea sem contaminação com BTEX. Assim, foram feitos 7 brancos e a partir destes, calculou-se o LD e o LQ para os cinco compostos BTEX utilizando as equações 1 e 2.

Os limites de detecção do método para os compostos de benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno foram de 0,43; 0,33; 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$, 8,78 e 12,73 ng L^{-1} , respectivamente, e os limites de quantificação foram iguais a 0,53; 0,40; 0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, 10,73 e 15,54 ng L^{-1} , respectivamente. A partir dos brancos, verificou-se que o método consegue detectar concentrações muito baixas, sendo este um fator importante para analisar amostras subterrâneas, visto que deve abranger uma faixa de concentração baixa também.

É apresentado na **Tabela 9** uma comparação do IT-FEx LINER200 μL com dispositivos similares encontrados na literatura de SPME para compostos BTEX.

Tabela 9. Comparação do IT-FEx LINER200 μ L com dispositivos similares de SPME para compostos BTEX

Material da fibra	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
PDMS fibra comercial	0,8-2000	0,8-6	0,02-0,07	67
PDMS suportado em titânio	10-25000	1-20	0,75-10	68
Nanoestrutura de PDMS	1-5000	1-10	0,3-5	66
IT-FEX LINER200 μ L	0,5-450	0,011-0,53	0,008-0,43	Presente trabalho

Verifica-se que pelos menores valores encontrados na literatura, o método proposto contém valores de LD considerados dentro da média dos trabalhos publicados, sendo um resultado interessante, visto que não é necessário um preparo de alto custo, o uso de reagentes nem um tempo alto de análise além de se tratar de um dispositivo mais robusto.

Como forma de verificar se o método seria passível de utilização em amostras reais foi realizado o teste utilizando os parâmetros que já haviam sido validados.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

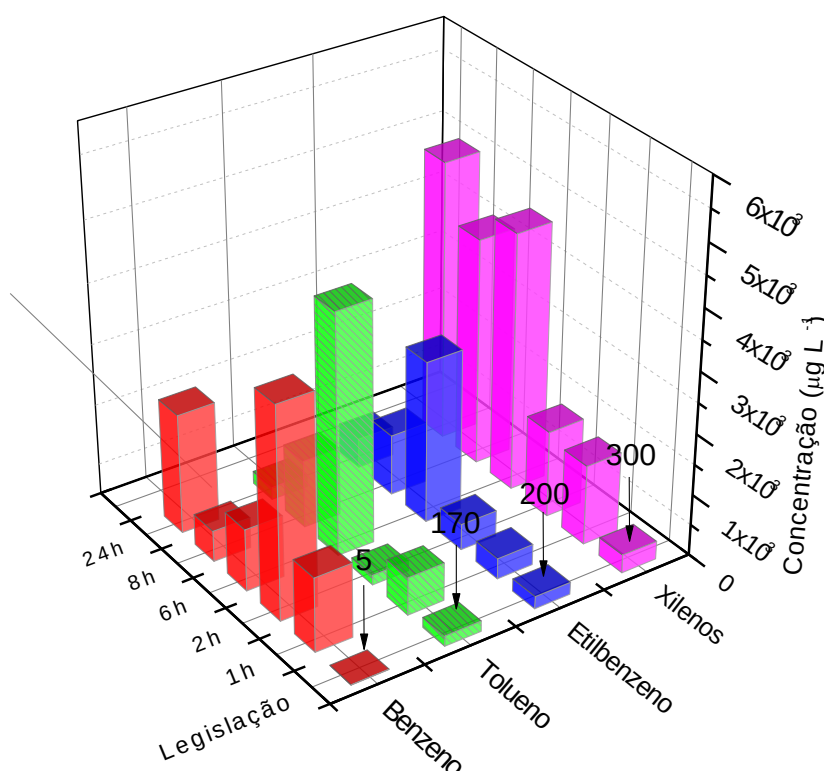
Capítulo 8 – Aplicação em amostras de água subterrânea simuladas com BTEX

8. Aplicação do método desenvolvido em amostras de água subterrânea contaminadas com BTEX

As amostras provenientes de poço artesiano passaram por tempos de exposição com biocombustível da mistura de óleo diesel/biodiesel S10-B10, por diferentes tempos que foram 1, 2, 6, 8 e 24 horas a fim de avaliar se nesses tempos de exposição, a água subterrânea já se tornaria imprópria para o consumo humano, segundo a Portaria 2914/2011 que rege sob a potabilidade de águas.

É apresentado na **Figura 40** os resultados da concentração calculadas a partir das curvas de calibração feitas para cada compostos BTEX.

Figura 40. Resultados da concentração de BTEX das amostras subterrâneas após o tempo de exposição com o biodiesel S10



Verifica-se na **Figura 40** que praticamente em todas as amostras as concentrações de BTEX em todos os tempos de exposição ultrapassaram o limite estipulado pela Portaria 2914/2011 que são benzeno, tolueno, etilbenzeno

e xilenos de 5, 170, 200 e 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que apenas a amostra do composto tolueno no tempo de 2 horas ficou abaixo do limite de potabilidade.

Isso demonstra que se houver derramamentos de combustíveis em um tempo de exposição de ao menos 1 hora, o lençol freático pode ser contaminado e tornando a água imprópria para o consumo humano, sendo necessárias etapas de tratamento prévio.

O dispositivo IT-FEx LINER200 μL conseguiu ser capaz de quantificar compostos BTEX em águas subterrâneas simuladas com contaminação com sucesso, visto que para todas as amostras analisadas, todos os compostos foram absorvidos e lidos no método proposto. É um dispositivo promissor, visto que consegue captar baixas concentrações pelo fato de o LD e LQ alcançarem níveis de ppt, ou seja, ng L^{-1} .

Trata-se também de um dispositivo robusto, pois o PDMS após o processo de cura torna-se resistente a diferentes meios, possibilitando realizar absorção de compostos em diferentes faixas de pH.

Como proposta de trabalhos futuros poderia ser validado o dispositivo para outros tipos de analitos que são muito estudados atualmente, tais como pesticidas, HPA's, essências, anabolizantes, dentre outros compostos.

Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 9 – Conclusões

9. CONCLUSÕES

Verificou-se nas curvas termogravimétricas que para a formação de membranas poliméricas de PDMS é necessário um tratamento térmico de 290°C antes da inserção no GC-MS, visto que esta etapa elimina a influência da evaporação do tolueno e torna o processo de produção do dispositivo de captura e concentração de compostos orgânicos mais rápido, auxiliando na produção de mais de um dispositivo por dia.

Na análise de espectroscopia na região do infravermelho dos filmes de PDMS a presença das bandas características propôs que as membranas sintetizadas foram de PDMS. Tanto para a cola quanto para os filmes sintetizados também se detectou a existência de bandas características, indicando que a extração e o tratamento térmico não alteraram a estrutura química do polímero.

Observou-se na análise da repetitividade da extração do polímero PDMS que as triplicatas se comportaram de forma muito semelhante, tendo um coeficiente de variação de 1,82%, valor que demonstra que a extração possui repetibilidade adequada e que se pode confiar no método utilizado.

Ademais, verificou-se que em nenhum dos dispositivos contendo espessuras diferentes houve efeito memória dos analitos BTEX, ou seja, a primeira dessorção no equipamento já foi suficiente para dessorver todos os analitos dos sítios ativos do polímero PDMS, em todas as espessuras. Isso indica que o dispositivo com maior volume injetado, ou seja, maior espessura, seria o ideal para fazer a concentração/captura dos compostos BTEX, pois é capaz de capturar uma quantidade maior de compostos BTEX e não apresenta um efeito memória, mesmo sendo mais espesso. O IT-FEx LINER200µL apresentou maior repetitividade nos dados obtidos pelas réplicas produzidas e, além disso, maior absorção dos compostos BTEX, sendo o escolhido para validação do método de análise em água subterrânea.

Verifica-se que os coeficientes de variação, tanto para repetibilidade quanto para reprodutibilidade apresentaram valores abaixo de 12%. Estes resultados são satisfatórios, visto que preparos de amostras contendo compostos BTEX são difíceis, pois se tratam de compostos que não são

totalmente solúveis em água, e os resultados encontrados não excederam os limites estipulados pela EPA para análises de compostos orgânicos voláteis por GC-MS.

As curvas de calibração para cada composto BTEX obtiveram boas linearidades para a faixa empregada, ou seja, para o benzeno 0,9932, tolueno 0,9946, etilbenzeno 0,9954, p/m-xileno 0,9824 e o-xileno 0,9876. Os limites de detecção do método para os compostos de benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno foram de 0,43; 0,33; 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$, 8,78 e 12,73 ng L^{-1} , respectivamente e de quantificação foram de 0,53; 0,40; 0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$, 10,73 e 15,54 ng L^{-1} , respectivamente. Comparando-se com os valores encontrados na literatura, o método proposto contém valores de LD considerados dentro da média dos trabalhos publicados, sendo um resultado interessante, visto que não é necessário um preparo de alto custo e nem uso de reagentes.

O método foi aplicado com sucesso para análise das amostras dos testes de solubilidade em água subterrânea, sendo que em todos os tempos analisados as concentrações de BTEX atingiram valores acima do limite estipulado pela Portaria 2914/2011 sendo necessário um tratamento prévio das mesmas.

Como próximas etapas, é necessário se obter imagens dos IT-FEX utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para que seja avaliada corretamente a espessura obtida dos filmes sintetizados. E necessário também realizar um estudo teórico das cinéticas de absorção com o intuito de avaliar separadamente o processo de absorção dos compostos BTEX.

Por fim, como trabalhos futuros poderia ser validado o dispositivo para outros tipos de analitos que são muito estudados atualmente, como pesticidas, HPA's, essências, anabolizantes, entre outros.

Estudo da reprodução na confecção dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas

Capítulo 10 – Referências

10.REFERÊNCIAS

- (1) Pawliszyn, J. *Handbook of Solid Phase Microextraction*; 2012. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-04297-7>.
- (2) MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. *Polymer (Guildf)*. **2003**. <https://doi.org/04-0197>.
- (3) Jana, R. N.; Nando, G. B. Compatibilized Blends of Low Density Polyethylene and Poly Dimethyl Siloxane Rubber: Part I: Acid and Alkali Resistance Properties. *J. Elastomers Plast.* **2002**, 34 (4), 349–363. <https://doi.org/10.1106/009524402029248>.
- (4) SILVA, C. E. F. da, SILVA, G. C. da, MENICONI, M. F. G, GABARDO, I. T. Comparação Das Técnicas Purge and Trap (P&T) e Microextração Em Fase Sólida (MEFS) Para Determinação de BTEX Em Água. *Bol. técnico da Petrobrás* **2000**, 43, 153–162.
- (5) Leme, D. M.; Grummt, T.; Heinze, R.; Sehr, A.; Renz, S.; Reinel, S.; de Oliveira, D. P.; Ferraz, E. R. A.; de Marchi, M. R. R.; Machado, M. C.; et al. An Overview of Biodiesel Soil Pollution: Data Based on Cytotoxicity and Genotoxicity Assessments. *J. Hazard. Mater.* **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.026>.
- (6) Arthur, C. L.; Pawliszyn, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry*. 1990. <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>.
- (7) Zhang, Z.; Pawliszyn, J. Headspace Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.* **1993**. <https://doi.org/10.1021/ac00062a008>.
- (8) Ambrosi, A. Síntese E Caracterização De Membranas De Poli(Dimetilsiloxano) E De Triacetato De Celulose Para a Separação De Gases, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- (9) Lin, I. K.; Liao, Y. M.; Liu, Y.; Chen, K. S.; Zhang, X. Elastic and Viscoelastic Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) for Cell-Mechanics Applications. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 2008.

-
- (10) Pawliszyn, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. In *Handbook of Solid Phase Microextraction*; 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416017-0.00002-4>.
- (11) Fernández-Amado, M.; Prieto-Blanco, M. C.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodríguez, D. Strengths and Weaknesses of In-Tube Solid-Phase Microextraction: A Scoping Review. *Analytica Chimica Acta*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.12.007>.
- (12) Moliner-Martinez, Y.; Herrero-Hernández, R.; Verdú-Andrés, J.; Molins-Lagua, C.; Campíns-Falcó, P. Recent Advances of In-Tube Solid-Phase Microextraction. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2015**, 71, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.020>.
- (13) SOUZA, P. P; PATRÍCIO, P. S. O.; PEDROSO, E. F.; CALDEIRA, G. S.; COUTO, M. L. S.; SANTOS, T. S.; REIS, G. D.; PORTO, S. V. Pedido Nacional de Invenção , Modelo de Utilidade , Certificado de Adição de Invenção e Entrada Na Fase Nacional Do PCT, 2018.
- (14) ANP, A. N. do P. Resolução No 30. *AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS*. 2016. <https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-b-000238666>.
- (15) Yassine, M. H.; Wu, S.; Suidan, M. T.; Venosa, A. D. Partitioning Behavior of Petrodiesel/Biodiesel Blends in Water. *Environ. Sci. Technol.* **2012**. <https://doi.org/10.1021/es3009979>.
- (16) Spaulding, M. L. State of the Art Review and Future Directions in Oil Spill Modeling. *Marine Pollution Bulletin*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.001>.
- (17) Inventário de Áreas Contaminadas de Minas Gerais 2018. Belo Horizonte 2018.
- (18) Nogueira, D. de A. Otimização Das Condições de Adsorção de BTEX Em Água, Pela Vermiculita Expandida Hidrofóbica, Usando Headspace - CG/EM, Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.
- (19) SILVA, R. L. B. Contaminação de Poços Rasos No Bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, Por Derramamento de Gasolina: Concentração de BTEX e

- Avaliação Da Qualidade Da Água Consumida Pela População, Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, 2002, Vol. 52.
- (20) Brasil, M. D. S. *Portaria Nº 518/2004*; 2004.
- (21) Hollis, J. S.; Prest, H. Using Purge and Trap Success with VOC Analysis Using the Agilent 5975C Mass Selective Detector. *Agilent Technologies Application Note*. 2015.
- (22) Popp, P.; Paschke, A. Solid Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds Using Carboxen-Polydimethylsiloxane Fibers. *Chromatographia* **1997**. <https://doi.org/10.1007/BF02490880>.
- (23) Lee, M. R.; Chang, C. M.; Dou, J. Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes in Water at Sub-Ng l-1 Levels by Solid-Phase Microextraction Coupled to Cryo-Trap Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Chemosphere* **2007**. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.004>.
- (24) Cho, H. J.; Baek, K.; Lee, H. H.; Lee, S. H.; Yang, J. W. Competitive Extraction of Multi-Component Contaminants in Water by Carboxen-Polydimethylsiloxane Fiber during Solid-Phase Microextraction. *J. Chromatogr. A* **2003**. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)02083-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)02083-6).
- (26) Zhao, Y.; Zhang, X. Mechanical Properties Evolution of Polydimethylsiloxane during Crosslinking Process. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 2006.
- (27) Baimatova, N.; Kenessov, B.; Koziel, J. A.; Carlsen, L.; Bektassov, M.; Demyanenko, O. P. Simple and Accurate Quantification of BTEX in Ambient Air by SPME and GC-MS. *Talanta* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050>.
- (28) Kataoka, H. Automated Sample Preparation Using In-Tube Solid-Phase Microextraction and Its Application - A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1269-z>.
- (29) Wu, J.; Pawliszyn, J. Polypyrrole-Coated Capillary Coupled to HPLC for in-Tube Solid-Phase Microextraction and Analysis of Aromatic Compounds in Aqueous Samples. *Anal. Chem.* **2001**. <https://doi.org/10.1021/ac000885x>.

-
- (30) Pawliszyn, J. Theory of Solid-Phase Microextraction. *Journal of Chromatographic Science*. 2000. <https://doi.org/10.1093/chromsci/38.7.270>.
- (31) Shirey, R. E. SPME Commercial Devices and Fibre Coatings. In *Handbook of Solid Phase Microextraction*; 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416017-0.00004-8>.
- (32) de Souza, P. P.; Cardeal, Z. de L.; Augusti, R.; Morrison, P.; Marriott, P. J. Determination of Volatile Compounds in Brazilian Distilled Cachaça by Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Effects of Production Pathways. *J. Chromatogr. A* **2009**. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.10.061>.
- (33) Lai, S. K.; Batra, A.; Cohen, C. Characterization of Polydimethylsiloxane Elastomer Degradation via Cross-Linker Hydrolysis. *Polymer (Guildf)*. **2005**. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.051>.
- (34) Patel, M.; Soames, M.; Skinner, A. R.; Stephens, T. S. Stress Relaxation and Thermogravimetric Studies on Room Temperature Vulcanised Polysiloxane Rubbers. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00231-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00231-3).
- (35) Moliner-Martinez, Y.; Herráez-Hernández, R.; Verdú-Andrés, J.; Molins-Legua, C.; Campíns-Falcó, P. Recent Advances of In-Tube Solid-Phase Microextraction. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2015**, 71, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.020>.
- (36) Kataoka, H. Current Developments and Future Trends in Solid-Phase Microextraction Techniques for Pharmaceutical and Biomedical Analyses. *Anal. Sci.* **2011**. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.893>.
- (37) Ortner, E. K.; Rohwer, E. R. Trace Analysis of Semi-Volatile Organic Air Pollutants Using Thick Film Silicone Rubber Traps with Capillary Gas Chromatography. *HRC J. High Resolut. Chromatogr.* **1996**. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240190607>.
- (38) Yan, X.; Wu, D.; Peng, H.; Ding, K.; Duan, C.; Guan, Y. Array Capillary In-Tube Solid-Phase Microextraction: A Rapid Preparation Technique for

- Water Samples. *J. Chromatogr. A* **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.015>.
- (39) Fan, W.; Almirall, J. High-Efficiency Headspace Sampling of Volatile Organic Compounds in Explosives Using Capillary Microextraction of Volatiles (CMV) Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Microextraction Techniques. *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**.
<https://doi.org/10.1007/s00216-013-7410-3>.
- (40) Rebouças, A. da C. A POLÍTICA NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS E AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. *Águas Subterrâneas* **2002**.
<https://doi.org/10.14295/ras.v16i1.1304>.
- (41) Zoby, J. L. G.; Matos, B. Águas Subterrâneas No Brasil e Sua Inserção Na Política Nacional de Recursos Hídricos. *Águas Subterrâneas* **2002**.
- (42) Cheng, M.; Zeng, G.; Huang, D.; Lai, C.; Xu, P.; Zhang, C.; Liu, Y. Hydroxyl Radicals Based Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Remediation of Soils Contaminated with Organic Compounds: A Review. *Chemical Engineering Journal*. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>.
- (43) Cachada, A.; Pato, P.; Rocha-Santos, T.; da Silva, E. F.; Duarte, A. C. Levels, Sources and Potential Human Health Risks of Organic Pollutants in Urban Soils. *Sci. Total Environ.* **2012**.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>.
- (44) Ana Copat Mindrisz. Avaliação Da Contaminação Da Água Subterrânea De Poços Tubulares , Por Combustíveis Fósseis , No, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- (45) Lee, L. S.; Mats, H.; Delfino, J. J.; Suresh, P.; Raot, C. Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Fuel Into Water. *Environ. Sci. Technol.* **1992**. <https://doi.org/10.1021/es00035a005>.
- (46) Mitre, T. K.; Leão, M. M. D.; Alvarenga, M. C. N. Tratamento de Águas Contaminadas Por Diesel/Biodiesel Utilizando Processo Fenton. *Eng. Sanit. e Ambient.* **2012**. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522012000200001>.
- (47) Chen, H.; Zhang, W. J.; Chen, J. M.; Cai, Y. B.; Li, W. Desulfurization of

- Various Organic Sulfur Compounds and the Mixture of DBT + 4,6-DMDBT by *Mycobacterium* Sp. ZD-19. *Bioresour. Technol.* **2008**. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.034>.
- (48) Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S. Recent Advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) Production. *Catal. Today* **2010**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>.
- (49) Shah, S. N.; Iha, O. K.; Alves, F. C. S. C.; Sharma, B. K.; Erhan, S. Z.; Suarez, P. A. Z. Potential Application of Turnip Oil (*Raphanus Sativus* L.) for Biodiesel Production: Physical-Chemical Properties of Neat Oil, Biofuels and Their Blends with Ultra-Low Sulphur Diesel (ULSD). *Bioenergy Res.* **2013**. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9310-y>.
- (50) CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução CONAMA N° 430, de 13 de Maio de 2011*; 2011. <https://doi.org/10.1073/pnas.0703993104>.
- (51) Silva, G. S.; Marques, E. L. S.; Dias, J. C. T.; Lobo, I. P.; Gross, E.; Brendel, M.; Da Cruz, R. S.; Rezende, R. P. Biodegradability of Soy Biodiesel in Microcosm Experiments Using Soil from the Atlantic Rain Forest. *Appl. Soil Ecol.* **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2012.01.001>.
- (52) Thomé, A.; Reginatto, C.; Cecchin, I.; Colla, L. M. Bioventing in a Residual Clayey Soil Contaminated with a Blend of Biodiesel and Diesel Oil. *J. Environ. Eng. (United States)* **2014**. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000863](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000863).
- (53) Ruschel, C. F. C.; Huang, C. Te; Samios, D.; Ferrão, M. F.; Yamamoto, C. I.; Plocharski, R. C. B. Environmentally Friendly Determination of Quality Parameters of Biodiesel/Diesel Blends Using Fourier Transform Infrared Spectra. *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.* **2015**. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2601-z>.
- (54) Cappelli Fontanive, F.; Souza-Silva, É. A.; Macedo da Silva, J.; Bastos Caramão, E.; Alcaraz Zini, C. Characterization of Sulfur and Nitrogen Compounds in Brazilian Petroleum Derivatives Using Ionic Liquid Capillary Columns in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with

- Time-of-Flight Mass Spectrometric Detection. *J. Chromatogr. A* **2016**.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.025>.
- (55) Knothe, G.; Razon, L. F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>.
- (56) Meyer, D. D.; Beker, S. A.; Bucker, F.; Peralba, M. do C. R.; Guedes Frazzon, A. P.; Osti, J. F.; Andreazza, R.; Camargo, F. A. de O.; Bento, F. M. Bioremediation Strategies for Diesel and Biodiesel in Oxisol from Southern Brazil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2014**.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.026>.
- (57) CONAMA. *Resolução Nº 460, De 30 De Dezembro De 2013*; 2013.
- (58) Wilbur, S.; Bosch, S.; Services, H. Interaction Profile for Benzene , Toluene , Ethylbenzene , and Xylenes (BTEX). *Public Health* **2004**.
- (59) Sieg, K.; Fries, E.; Püttmann, W. Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes and n-Aldehydes in Melted Snow Water via Solid-Phase Dynamic Extraction Combined with Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2008**.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.025>.
- (60) Lacorte, S.; Olivella, L.; Rosell, M.; Figueras, M.; Ginebreda, A.; Barceló, D. Cross-Validation of Methods Used for Analysis of MTBE and Other Gasoline Components in Groundwater. *Chromatographia* **2002**.
<https://doi.org/10.1007/BF02492477>.
- (61) Wang, Z.; Li, K.; Fingas, M.; Sigouin, L.; Ménard, L. Characterization and Source Identification of Hydrocarbons in Water Samples Using Multiple Analytical Techniques. *J. Chromatogr. A* **2002**.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01003-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01003-8).
- (62) Gebara, S. S.; Ré-Poppi, N.; Do Nascimento, A. L. C. S.; Raposo, J. L. Métodos Para Análises de Hpa e Btex Em Águas Subterrâneas de Postos de Revenda de Combustíveis: Um Estudo de Caso Em Campo Grande, MS, Brasil. *Quim. Nova* **2013**. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700018>.
- (63) Hall, A. D.; Patel, M. Thermal Stability of Foamed Polysiloxane Rubbers:

- Headspace Analysis Using Solid Phase Microextraction and Analysis of Solvent Extractable Material Using Conventional GC-MS. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.12.017>.
- (64) Giddings, J. C.; Seager, S. L.; Stucki, L. R.; Stewart, G. H. Plate Height in Gas Chromatography. *Anal. Chem.* **1960**. <https://doi.org/10.1021/ac60163a043>.
- (65) Semenov, S. N.; Koziel, J. A.; Pawliszyn, J. Kinetics of Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction in Thin Adsorbent Layer with Saturation Sorption Isotherm. *J. Chromatogr. A* **2000**. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01338-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01338-2).
- (66) Zali, S.; Jalali, F.; Es-haghi, A.; Shamsipur, M. New Nanostructure of Polydimethylsiloxane Coating as a Solid-Phase Microextraction Fiber: Application to Analysis of BTEX in Aquatic Environmental Samples. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2016**. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.08.045>.
- (67) Flórez Menéndez, J. C.; Fernández Sánchez, M. L.; Sánchez Uría, J. E.; Fernández Martínez, E.; Sanz-Medel, A. Static Headspace, Solid-Phase Microextraction and Headspace Solid-Phase Microextraction for BTEX Determination in Aqueous Samples by Gas Chromatography. *Anal. Chim. Acta* **2000**. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00862-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00862-X).
- (68) Es-haghi, A.; Hosseini, S. M.; Khoshhesab, Z. M. Development and Application of a New Solid-Phase Microextraction Fiber by Sol-Gel Technology on Titanium Wire. *Anal. Chim. Acta* **2012**. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.018>.