



CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

**DETERMINAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO,
ETILBENZENO E XILENOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
COLETADAS PRÓXIMAS A POSTOS DE COMBUSTÍVEL**

Marli Luiza Accadrolli Fensterseifer

Lajeado, dezembro de 2010

**CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**DETERMINAÇÃO DE BENZENO, TOLUENO,
ETILBENZENO E XILENOS EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
COLETADAS PRÓXIMAS A POSTOS DE COMBUSTÍVEL**

Marli Luiza Accadrolli Fensterseifer

Monografia apresentada no Curso de
Química Industrial, como exigência parcial
para a obtenção do título de Bacharel em
Química Industrial.

Orientadora: Eniz Conceição de Oliveira

Lajeado, dezembro de 2010

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado saúde, força de vontade, proteção e por estar sempre ao meu lado me guiando, me iluminando.

Ao meu marido André, pelo amor, companheirismo e compreensão. Sempre ao meu lado, me confortando, me incentivando a buscar meus sonhos. Obrigada pelos abraços. Amo você.

Agradeço aos meus pais, João e Eva, pelo carinho, pelo amor, pelos ensinamentos de valores e princípios e por sempre estarem ao meu lado me dando força para continuar.

Minha irmã Daniela, obrigada pela amizade, pelas palavras de apoio, pelo amor e por me fazer companhia quando estava sozinha. A minha irmã Sandra, meu cunhado Luiz e meus sobrinhos Lívia e Guilherme, pelas risadas, pelo carinho e afeto. Adoro vocês.

A minha orientadora Eniz Conceição de Oliveira, pelos ensinamentos, pelo apoio e dedicação na realização deste trabalho. Muito obrigado professora, você é maravilhosa.

A colaboração e ensinamento de Laerte Loposzinski da Central Analítica da Univates, o qual foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

A empresa Toldos Classic, pelo apoio e pela compreensão.

Em fim, a todos que contribuíram de uma ou outra forma para a realização deste trabalho.



RESUMO

A contaminação das águas subterrâneas por derramamento de combustíveis, como a gasolina, talvez seja um dos principais problemas provocados pelo fenômeno de poluição ambiental, e tem causado bastante preocupação, devido à grande variedade de compostos tóxicos e carcinogênicos encontrados nos derivados de petróleo. Dentre os compostos encontrados estão os BTEX, abreviatura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Os níveis máximos de BTEX em água para consumo humano são estabelecidos pela Portaria 518/2004 em partes por bilhão (traços). Perante esta constatação a avaliação e quantificação de BTEX em água é muito importante. Este trabalho tem como objetivo a quantificação destes compostos em águas subterrâneas coletadas próximas a postos de combustível com a utilização de uma metodologia analítica que faz uso de microextração em fase sólida em *headspace* (MEFS-HS), com quantificação por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC). Através dos resultados obtidos observou-se que as concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos encontrados nas amostras estão muito acima do valor estabelecido pela Portaria 518 (2004), com exceção de uma amostra, que apresentou baixas concentrações dos compostos analisados.

Palavras-chave: Contaminação de água, BTEX, MEFS-HS, CG-DIC.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores máximos de aceitação para consumo humano de BTEX em água pela portaria 518	16
TABELA 2 – Parâmetros típicos de colunas capilares	22
TABELA 3 – Pureza, marca e volume adicionado dos padrões de BTEX para a obtenção da solução estoque e concentração para cada analito.....	33
TABELA 4 – Volume de solução intermediária e massa de NaCl utilizada para a preparação dos pontos da curva de calibração	34
TABELA 5 – Códigos das amostras coletadas e as diluições utilizadas	35
TABELA 6 – Rampa de aquecimento utilizada para a análise de BTEX.....	37
TABELA 7 – Comparação dos resultados obtidos do coeficiente de correlação (R^2) da regressão linear e polinomial para as curvas de calibração de BTEX.....	42
TABELA 8 – Resultados de concentração e desvio padrão de benzeno para cada amostra	45
TABELA 9 – Resultados de concentração e desvio padrão de tolueno para cada amostra	46
TABELA 10 – Resultados de concentração e desvio padrão de etilbenzeno para cada amostra.....	446
TABELA 11 – Resultados de concentração e desvio padrão de xilenos para cada amostra	46

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Representação da forma como o BTX e solventes mais densos se movem em lençóis freáticos	15
FIGURA 2 – Fórmula estrutural plana do benzeno	16
FIGURA 3 – Fórmula estrutural plana do tolueno	17
FIGURA 4 – Fórmula estrutural plana do etilbenzeno	18
FIGURA 5 – Fórmula estrutural plana das três formas isoméricas de xileno, “orto” (o) “meta” (m) e “para” (p) xilenos.....	18
FIGURA 6 – Mistura dos componentes A e B separando-se ao passarem por uma coluna.....	19
FIGURA 7 – Esquema de um cromatógrafo a gás	21
FIGURA 8 – Modo de extração via <i>headspace</i> em MEFS	25
FIGURA 9 – (A) Vista interna do amostrador de MEFS com a fibra exposta; (B) com fibra exposta e o êmbolo travado pelo pino no centro da fenda em “Z”	27
FIGURA 10 – Uso do amostrador de MEFS para o processo de extração e o de dessorção do material extraído para a análise por CG	28
FIGURA 11 – Procedimento de extração do BTEX por MEFS	36

FIGURA 12 – Picos cromatográficos para os BTEX e seus respectivos tempos de retenção	39
FIGURA 13 – Gráfico da curva de calibração do benzeno.....	40
FIGURA 14 – Gráfico da curva de calibração do tolueno.....	40
FIGURA 15 – Gráfico da curva de calibração do etilbenzeno	41
FIGURA 16 – Gráfico da curva de calibração de xilenos	41
FIGURA 17 – Gráfico da curva de calibração para o benzeno com linha de tendência polinomial	43
FIGURA 18 – Gráfico da curva de calibração para o tolueno com linha de tendência polinomial	43
FIGURA 19 – Gráfico da curva de calibração para o etilbenzeno com linha de tendência polinomial.....	44
FIGURA 20 – Gráfico da curva de calibração para xilenos com linha de tendência polinomial	44
FIGURA 21 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra A.....	47
FIGURA 22 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra B	47
FIGURA 23 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra C.....	48
FIGURA 24 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra D.....	48
FIGURA 25 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra E.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

MEFS-HS – Micro Extração em Fase Sólida em *Headspace*

CG-DIC – Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chama

EPA – Environmental Protection Agency

BTX – Benzeno, Tolueno e Xilenos

TNT – Trinitrotolueno

GC – Cromatografia Gasosa

DIC – Detector por Ionização de Chama

MEFS – Micro Extração em Fase Sólida

PDMS – Polidimetilsiloxano

RBC – Rede Brasileira de Calibração

PDMS/DVB/CAR – Polidimetilsiloxano, Divinilbenzeno, Carboxen

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 A Água.....	13
2.2 Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos	14
2.2.1 Benzeno	16
2.2.2 Tolueno	17
2.2.3 Etilbenzeno.....	17
2.2.4 Xilenos.....	18
2.3 Cromatografia.....	19
2.3.1 Cromatografia Gasosa	20
2.3.2 Gás de Arraste – Fase Móvel	21
2.3.3 Injeção da amostra	21
2.3.4 Coluna Capilar.....	22
2.3.5 Forno de aquecimento.....	23
2.3.6 Detector por ionização de chama	23
2.3.7 Registrador	24
2.4 Métodos de extração de BTEX.....	24
2.5 Ensaios em <i>headspace</i>	24
2.6 Microextração em fase sólida (MEFS).....	26
2.6.1 Escolha do revestimento da fibra	28
2.6.2 Temperatura de extração	29
2.6.3 Tempo de extração.....	29

2.6.4 Influência do pH e força iônica	29
2.7 Validação de metodologia analítica.....	30
2.8 Análise Qualitativa.....	30
2.9 Análise Quantitativa.....	31
 3 METODOLOGIA.....	 32
3.1 Limpeza de materiais	32
3.2 Preparo de padrões.....	33
3.3 Amostras	34
3.4 Extração	35
3.5 Análise cromatográfica.....	36
3.5.1 Coluna Cromatográfica.....	36
3.5.2 Injetor	37
3.5.3 Detector.....	37
3.5.4 Forno	37
3.6 Tratamento dos resultados.....	38
3.7 Curva de Calibração.....	38
 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 39
4.1 Identificação dos picos cromatográficos.....	39
4.2 Curva de calibração e linearidade	39
4.3 Testes com as amostras	45
 5 CONCLUSÃO.....	 49
 REFERÊNCIAS	 50

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o crescente aumento da população e o grande aumento das atividades industriais estão contribuindo para agravar os problemas ambientais, sobretudo no que diz respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Com isso, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva e a fiscalização mais atuante. Contudo, despejos de toneladas de resíduos em solos e mares são ainda bastante freqüentes (TIBURTIUS, *et al.*, 2004).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno com seus três isômeros, denominados BTEX, são uns dos principais contaminantes das águas (HELENO, *et al.*, 2010). São componentes encontrados amplamente na gasolina e outros derivados do petróleo. A principal exposição destes poluentes no meio ambiente é consequência de derramamentos e vazamentos em postos de combustíveis (BAIRD, 2002). Estes produtos são considerados tóxicos e provocam o desenvolvimento de problemas de saúde, além do benzeno ser considerado carcinogênico (NOGUEIRA, 2006).

Por estes motivos são estabelecidos níveis máximos de BTEX em água pelos órgãos competentes. É realizado periodicamente um monitoramento, realizando análises laboratoriais das águas coletadas, principalmente com água subterrânea localizada próxima a postos de combustíveis, pois nestes locais a possibilidade de contaminação é muito maior (BRASIL, 2004).

Baseado nas informações mencionadas, este trabalho teve como objetivo principal a determinação e quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em águas subterrâneas coletadas próximas a postos de combustível por micro extração em fase sólida em *headspace* (MEFS-HS) e cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (CG-DIC).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é composto pela revisão da literatura, visando fornecer um embasamento teórico sobre o estudo.

2.1 A Água

A água é o mais precioso dos nossos recursos, mas nós a usamos, desperdiçamos, poluímos, sem pensar como será no futuro. Os seres humanos, as plantas e os animais dependem da água para sua sobrevivência. Os seres vivos necessitam de água para as reações bioquímicas que ocorrem durante o metabolismo celular (TOMAZ, 2001).

Cada ser humano necessita consumir vários litros de água por dia para manter-se vivo. Contudo, a água doce é um prêmio, pois mais de 97% de água do mundo é água de mar, indisponível para o consumo. O restante, três quartas partes estão presas em geleiras e nas calotas polares. As principais fontes de água potável são os lagos e os rios, mesmo constituindo menos de 0,01% do suprimento total de água (BAIRD, 2002).

A maior parte da água doce disponível na Terra encontra-se no subsolo. As águas subterrâneas sempre foram consideradas uma forma pura de água, devido a

sua filtração através do solo e ao longo do tempo de permanência no subsolo, mas atualmente, a contaminação das águas subterrâneas por produtos químicos orgânicos é um problema que causa grande preocupação, por ser uma das principais fontes de água potável para consumo humano (BAIRD, 2002).

A Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde define água potável como: “água para consumo humano onde os parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereçam risco à saúde” (BRASIL, 2004).

Ainda segundo a Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde, a qualidade da água é definida como um conjunto de atividades exercidas de forma contínua por responsáveis, a modo de verificar a potabilidade da água fornecida a população e assim assegurar a sua condição.

2.2 Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

Dentre os principais contaminantes das águas, estão os compostos aromáticos, principalmente os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno com seus três isômeros, encontrados na literatura com o nome de BTEX (HELENO, *et al.*, 2010).

Estes hidrocarbonetos são classificados como poluentes prioritários e perigosamente cancerígenos e neurotóxicos pela agência americana de proteção ambiental, EPA (Environmental Protection Agency) (NOGUEIRA, 2006).

As causas da presença destes compostos no meio ambiente são o derramamento de petróleo na superfície do solo, os vazamentos de tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis e rupturas de oleodutos. Sempre que ocorre um vazamento na superfície, os compostos orgânicos migram diretamente para o lençol freático. O comportamento dos compostos orgânicos que migram para o lençol freático depende de sua densidade relativa à da água. Os BTEX e outros derivados do petróleo são menos densos que a água, por isso

formam uma massa que flutua sobre a parte superior do lençol freático, diferente dos solventes policlorados que são compostos mais densos que a água e com isso acabam se depositando na parte mais profunda dos aquíferos. Muito lentamente, estes compostos de baixa solubilidade vão se dissolvendo na água e formam plumas de água poluída, que se movem na direção do fluxo da água, contaminando todo o volume do aquífero (Figura 1). Devido a esta contaminação, muitos poços de combustível têm sido fechados (BAIRD, 2002).

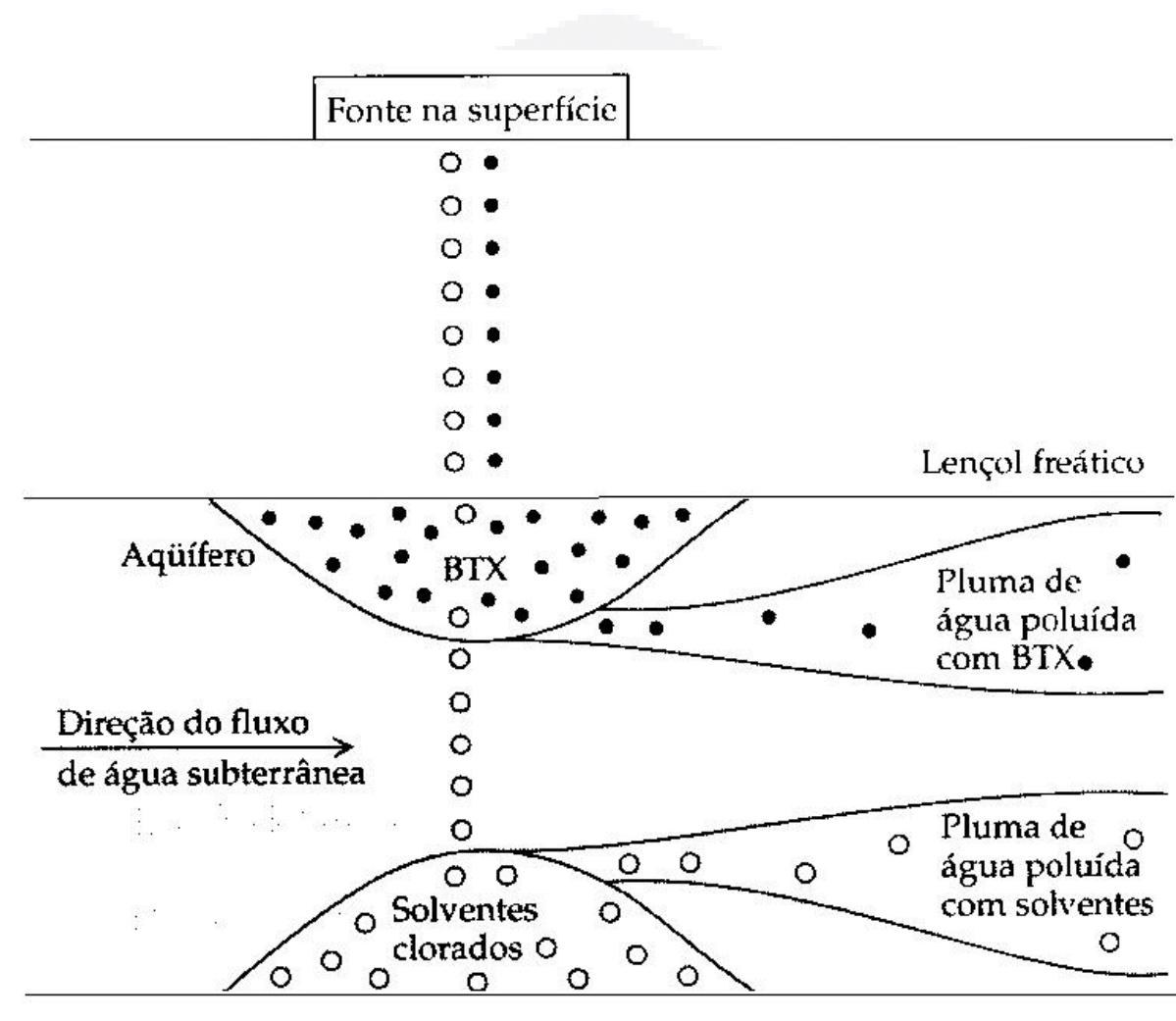


Figura 1 - Representação da forma como BTEX e solventes mais densos se movem em lençóis freáticos.
Fonte – Baird, 2002.

A exposição ocupacional destes compostos provoca o desenvolvimento de problemas de saúde, desde irritação dos olhos, mucosas e pele, passando por enfraquecimento do sistema nervoso central, atua como substância depressora, depressão da medula óssea. A exposição ao benzeno pode levar ao

desenvolvimento de câncer, pois segundo a Organização Mundial de Saúde é classificado como potente agente cancerígeno (NOGUEIRA, 2006).

Os níveis máximos de BTEX em água para consumo humano são estabelecidos pela Portaria 518, do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004), conforme a tabela 1.

Tabela 1 - Valores máximos de aceitação para consumo humano de BTEX em água pela Portaria 518.

	Valor máximo (mg L ⁻¹)
Benzeno	0,005
Tolueno	0,170
Etilbenzeno	0,200
Xilenos	0,300

Fonte: BRASIL, 2004.

2.2.1 Benzeno

O benzeno é composto por seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio, sendo que cada átomo de carbono está ligado a dois carbonos e a um hidrogênio, formando uma estrutura de ressonância. O anel benzênico é uma das unidades estruturais orgânicas mais estáveis (BAIRD, 2002). A sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 2.



Figura 2 – Fórmula estrutural plana do benzeno
Fonte: Alinger, [s.d.].

Dentre os produtos químicos o benzeno ocupa o segundo lugar em volume total. É utilizado na sua maior parte na síntese de estireno, do cicloexano e do fenol.

O restante se distribui entre detergentes, anilina, anidrido maleico e outros produtos (ALINGER, [s.d.]).

2.2.2 Tolueno

A estrutura molecular do tolueno é constituída por um anel benzênico metilado monosubstituído. É considerado o componente de maior quantidade em ambientes contaminados por BTEX (BAIRD, 2002). Na Figura 3 está representada a sua fórmula estrutural plana.

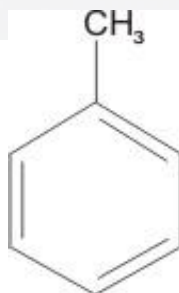


Figura 3 – Fórmula estrutural plana do tolueno.
Fonte: Alinger, [s.d.].

O tolueno é utilizado como solvente para resinas sintéticas, revestimentos de superfícies e adesivos. O seu uso mais importante, como intermediário químico, é na fabricação do explosivo trinitrotolueno (TNT) (ALINGER, [s.d.]).

2.2.3 Etilbenzeno

O etilbenzeno é o derivado etilado do benzeno, para sua formação ocorre o rompimento de uma ligação carbono e a substituição do hidrogênio por um grupo etila C₂H₅ (ALINGER, [s.d.]). Sua fórmula estrutural plana está representada na Figura 4.

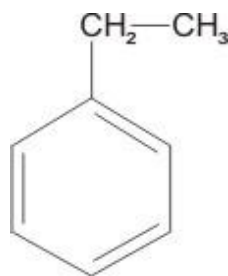


Figura 4 – Fórmula estrutural plana do etilbenzeno.
Fonte: Alinger, [s.d.].

O etilbenzeno é um intermediário químico com alto valor comercial, é utilizado na indústria química, petroquímica e farmacêutica, algumas de suas aplicações são: como solvente na fabricação de tintas e vernizes e como precursor de diversos outros produtos. Sua maior aplicação é na manufatura do monômero estireno, usado na produção de polímeros, resinas e borrachas sintéticas (OLIVEIRA, *et al.*, 2005).

2.2.4 Xilenos

Os xilenos são formados por um anel aromático com um hidrogênio substituído por dois grupos metila (BAIRD, 2002). Para descrever suas posições relativas quando existirem dois substituintes no anel benzênico usa-se as palavras “orto” (*o*) quando os dois substituintes estão ligados em carbonos adjacentes, “meta” (*m*) quando os substituintes estão separados por um átomo de carbono não substituído e “para” (*p*) quando separados por dois carbonos não substituídos (ALINGER, [s.d.]). Suas fórmulas estruturais estão representadas na Figura 5.

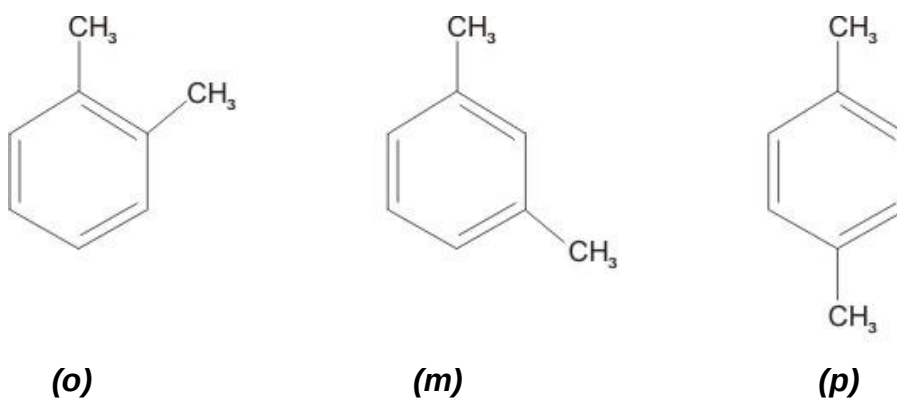


Figura 5 – Fórmula estrutural plana das três formas isoméricas do xileno, “orto” (*o*), “meta” (*m*) e “para” (*p*) xilenos.
Fonte: Alinger, [s.d.].

O xileno é utilizado como o substituto mais seguro para o benzeno. Ele é um componente natural de várias plantas e é usado na fabricação de alguns agrotóxicos (FINOTTI, *et al.*, 2001).

2.3 Cromatografia

Dentre os métodos de análise química, a cromatografia ocupa um papel importante no que diz respeito à separação, identificação e quantificação de espécies químicas (LANÇAS, 1993).

A cromatografia é um método físico que consiste na separação dos componentes de uma mistura. A separação ocorre quando os componentes são distribuídos em duas fases, uma fixa de grande área superficial denominada estacionária e outra um fluido que percola através dela, denominada fase móvel, conforme está apresentado na Figura 6 (LANÇAS, 1993).

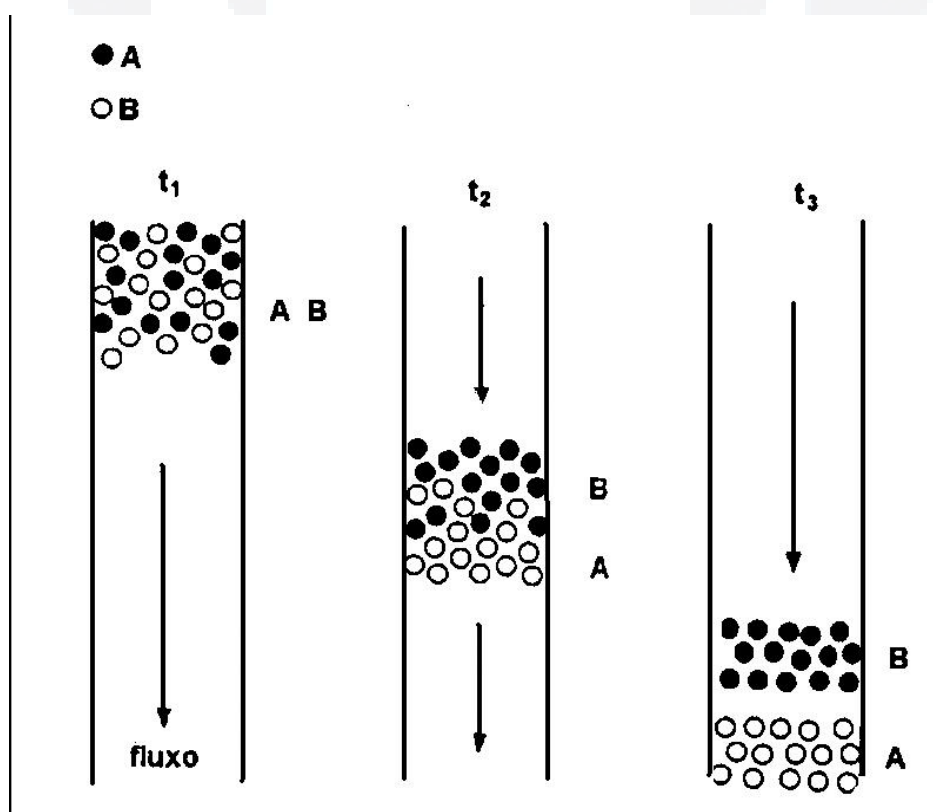


Figura 6 - Mistura dos componentes A e B separando-se ao passarem por uma coluna.
Fonte: Lanças, 1993.

A classificação dos métodos cromatográficos varia de acordo com o mecanismo de separação, quanto à técnica empregada e quanto ao tipo de fase móvel utilizada. Porém a classificação mais popular leva em conta o tipo de superfície na qual a separação ocorre. De acordo com a fase móvel utilizada, a cromatografia em coluna classifica-se em três grupos: cromatografia líquida, cromatografia gasosa, ou cromatografia com fluido supercrítico (LANÇAS, 1993).

2.3.1 Cromatografia gasosa

A Cromatografia Gasosa (CG), devido ao intensivo uso e os consequentes desenvolvimentos tecnológicos, é uma técnica poderosa de separação que possibilita a detecção de analitos virtualmente puros. Isso quer dizer que, a CG prepara de forma admirável os analitos para identificação e quantificação, mas a viabilização da análise depende de um método adequado de preparo da amostra (PAWLISZYN, 1997).

Na cromatografia gasosa, a amostra através de um sistema de injeção é introduzida no topo da coluna cromatográfica, contendo a fase estacionária. A utilização de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias, que dependendo da suas propriedades e da fase estacionária, são retidas por tempo determinado e saem da coluna em tempos diferentes (COLLINS, *et al.*, 2006). Os componentes da amostra com maior afinidade pela fase estacionária terão maior tempo de eluição que aquele cuja interação com a fase estacionária for menor. A eficiência da separação pode ser vista pelo cromatograma registrado, conectando-se um detector a saída da coluna (Figura 7) (LEITE, 2008).

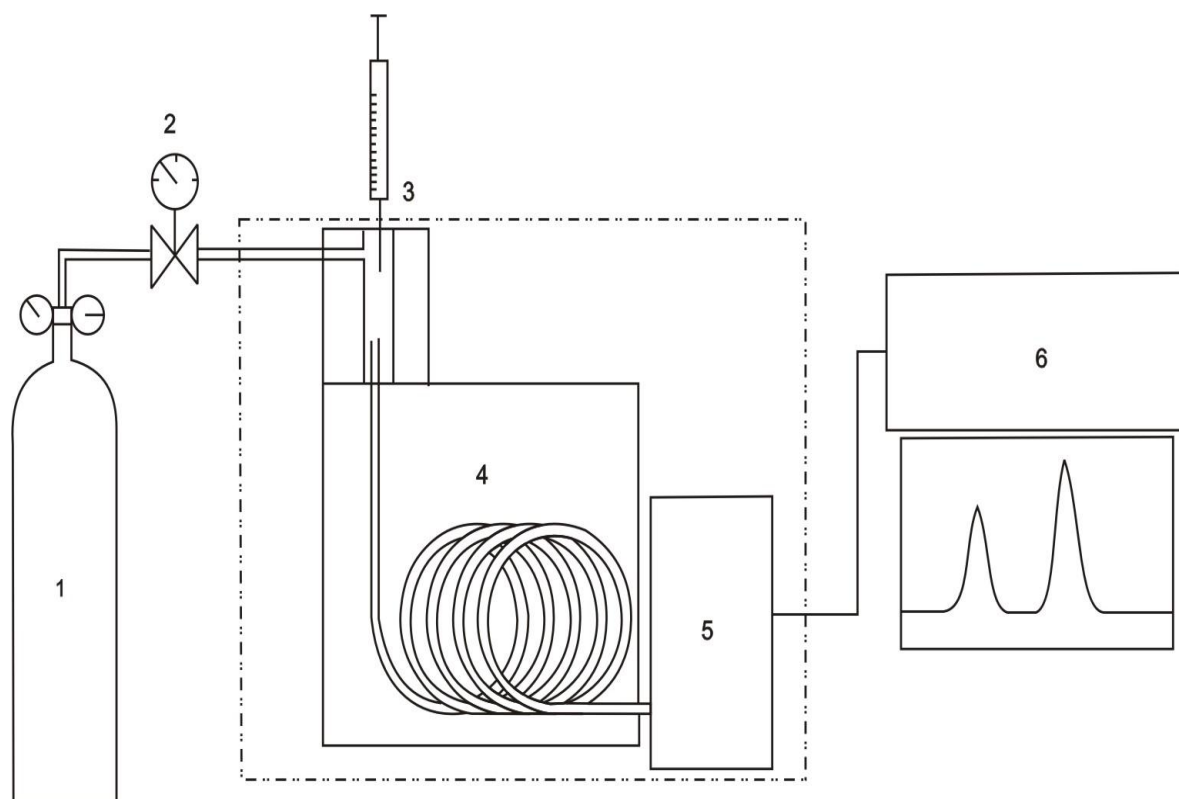


Figura 7 - Esquema de cromatógrafo a gás: 1: fonte do gás de arraste; 2: controlador da vazão e regulador de pressão; 3: sistema de injeção de amostra; 4: coluna cromatográfica; 5: sistema de detecção; 6: sistema de registro e tratamento de dados.
Fonte – Collins, *et al.*, 2006.

2.3.2 Gás de Arraste - Fase Móvel

Tem como função arrastar as moléculas a serem separadas do ponto de injeção até o detector passando pela coluna onde a separação irá ocorrer. O gás escolhido deve ser adequado ao detector em uso e não interagir com a fase estacionária nem com a amostra. O fluxo de trabalho do gás de arraste deve ser controlado e constante, para a qualidade das análises, pois oscilações no fluxo podem levar a perda de reprodutibilidade nos tempos de retenção dos analitos (LANÇAS, 1993).

2.3.3 Injeção da amostra

O método de injeção de amostra é realizado através de microseringas para injetar uma amostra líquida ou gasosa (SKOOG, *et al.*, 2002). A agulha da seringa

perfura o septo que é feito de teflon/silicone, materiais resistentes a altas temperaturas e a amostra é então introduzida no *liner*, que está a uma temperatura elevada, ajustada para a análise, após a amostra é volatilizada e o seu conteúdo será introduzido na coluna pelo gás de arraste (HARRY, 2001).

Existem muitas técnicas de injeção de amostras, as mais comuns são as de *split* (com descarte) e *splitless* (sem descarte). A única diferença entre um sistema de injeção por *split* e *splitless* é que para este primeiro existe um sistema de fluxo ajustável que descarta parte da amostra injetada, enquanto que no *splitless* toda a amostra entra na coluna. Injeções em *splitless* são apropriadas para amostras cuja determinação do analito é em traços (MCNAIR, 1997).

2.3.4 Coluna Capilar

É considerada o coração do sistema cromatográfico, pois é na coluna cromatográfica que ocorre a separação dos compostos. Por este motivo a escolha de uma coluna apropriada é muito importante e vários parâmetros devem ser considerados, como por exemplo, a fase estacionária e o tubo onde será acondicionada. As dimensões ideais que uma coluna deve ter são determinadas quanto à eficiência desejada na separação e pelo propósito do experimento (LEITE, 2008). Nas colunas capilares a fase estacionária é um líquido, a qual recobre internamente um sólido tubular inerte denominado suporte. As análises neste tipo de coluna são denominadas cromatografia gás-líquido (LANÇAS, 1993).

A Tabela 2 mostra parâmetros típicos de colunas capilares.

Tabela 2 – Parâmetros típicos de colunas capilares.

Parâmetro	Coluna Capilar
Comprimento (m)	5 – 50
Diâmetro interno (mm)	0,1 – 0,5
Fluxo (mL min ⁻¹)	0,5 - 10
Pratos teóricos	150.000 (30 m)

Pratos efetivos/ metro	3.000
Capacidade por pico	50 ng
Espessura do filme	0,2 – 5 μm

Fonte: LANÇAS, 1993. Adaptada pelo autor.

2.3.5 Forno de aquecimento

A temperatura da coluna é um fator determinante que deve ser controlado para a qualidade de uma análise, pois alteração de poucos décimos de grau pode comprometer a precisão do ensaio. A coluna é montada dentro do forno termostatizado do cromatógrafo. A temperatura do forno depende do grau de separação requerido e do ponto de ebulição da amostra. Temperaturas iguais ou mais altas que o ponto de ebulição da amostra farão com que os analitos saiam mais rápidos, ficando mais próximos. Temperaturas mais baixas farão com que os analitos passem mais lentamente pela coluna, melhorando assim a separação (SKOOG, *et al.*, 2002).

Para amostras com grande quantidade de analitos para separar e que apresentam grande variedade de pontos de ebulição, é necessário o uso de uma programação de temperatura (rampa de aquecimento), onde a temperatura da coluna é aumentada continuamente ou em passos (SKOOG, *et al.*, 2002).

2.3.6 Detector por ionização de chama

O detector por ionização de chama (DIC) é bastante utilizado devido aos seus níveis de detectabilidade e resposta quase universal (COLLINS, *et al.*, 2006).

É responsável por medir a quantidade de componentes no eluente da coluna e tem o seu funcionamento baseado no fato de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas nele presente (LANÇAS, 1993). Existem algumas características que devem ser avaliadas na escolha de um detector, como: a sensibilidade elevada, velocidade de resposta,

baixo nível de ruído, quantidade mínima detectável, faixa de linearidade (LEITE, 2008).

O DIC é bastante utilizado em química orgânica, para identificar a presença de novas substâncias e em bioquímica, na análise de esteróides (COLLINS, *et al.*, 2006).

2.3.7 Registrador

A função do registrador é reproduzir, geralmente na forma de uma gaussiana, o sinal elétrico proveniente do detector. Este sinal deverá ser proporcional à quantidade de amostra injetada na coluna e assim o cromatograma obtido no registrador servirá para uma análise qualitativa e quantitativa da amostra estudada (LANÇAS, 1993).

2.4 Métodos de extração de BTEX

Estudos tem sido realizados com o objetivo de buscar novos métodos para a extração e concentração de BTEX em amostras de água, sempre visando a simplicidade e a diminuição dos limites de detecção (KUBINEC, *et al.*, 2004; AEPPLI, *et al.*, 2008; JURDÁKOVÁ, *et al.*, 2008).

Como o BTEX deve ser analisado em baixas concentrações, algumas técnicas de extração estão sendo empregadas para aumentar o limite de detecção em água, como: utilização de *headspace* estático e dinâmico (WANG, *et al.*, 2002) e microextração em fase sólida com imersão da fibra na amostra (POPP, 1997) ou com os analitos extraídos no *headspace* (CHO, *et al.*, 2003).

2.5 Ensaios em *headspace*

Os compostos em estudo devem ser analisados em baixas concentrações, por isso os mesmos são isolados da matriz ambiental e analisados por cromatografia

a gás (CG) e detecção por ionização de chama (DIC), porém, os métodos analíticos mais sensíveis recorrem a processos de pré-concentração. Não é comum a determinação de BTEX em água com injeção direta da amostra no cromatógrafo, por causa dos baixos limites de detecção exigidos da análise (ZWANK, *et al.*, 2002).

Na extração no modo *headspace*, os analitos são transportados através da barreira de ar antes de atingirem o recobrimento da fibra, isso protege a fibra de possíveis danos provocados por interferentes de baixa volatilidade ou com elevada massa molecular presentes nas amostras. Este modo de extração permite mudanças na matriz sem danos na fibra, como por exemplo, no pH da amostra (LANÇAS, 2004). A Figura 8 mostra o modo de extração via *headspace* em microextração em fase sólida.

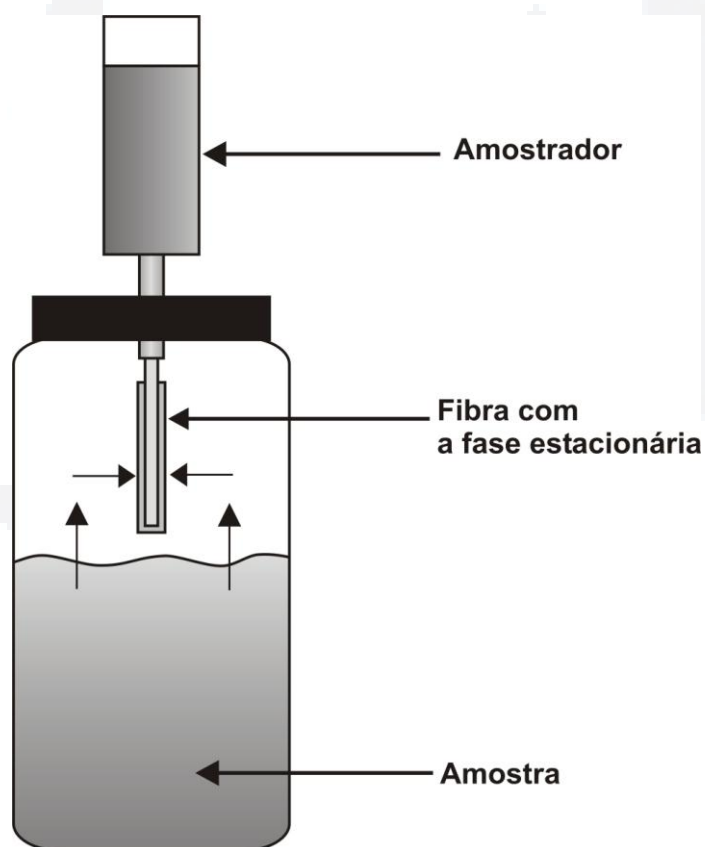


Figura 8 – Modo de extração via *headspace* em MEFS.

Para esta técnica a amostra sólida ou líquida é colocada em um frasco vedado, de modo que fique uma fase que contém a amostra e uma com espaço

vazio. Este frasco é aquecido a uma temperatura pré-determinada por um período de tempo fixo, fazendo com que os componentes voláteis da amostra volatilizem e entrem em equilíbrio com o vácuo. A concentração do analito no *headspace* é proporcional a concentração do analito na amostra (MCNAIR, 1997).

2.6 Microextração em fase sólida (MEFS)

O bom resultado de um método analítico é determinado pela qualidade de suas etapas, que por um lado, depende da qualidade da técnica de amostragem, onde seleciona-se uma fração da amostra primária. Nesta fração são identificados e quantificados analitos, que são os componentes químicos da amostra. Para que não ocorram problemas são empregados procedimentos no preparo da amostra, onde procura-se isolar e concentrar os analitos e obter um nível de limpeza da amostra. A microextração em fase sólida (MEFS) é uma opção muito empregada para essas operações, sendo particularmente interessante para Cromatografia Gasosa. É um método bastante usado para preparação da amostra, pois não utiliza solvente, tem alto poder de concentração, pode ser aplicado a muitos tipos de analitos e facilita o transporte do material para o cromatógrafo (PAWLISZYN, 1997).

A microextração em fase sólida é uma técnica muito simples do ponto de vista instrumental. A técnica baseia-se no uso de uma seringa para cromatografia, contendo uma fibra com polaridade definida para extrair os analitos de uma amostra (LANÇAS, 2004). O manuseio da fibra para extração é bastante facilitado com o dispositivo da fibra e a seringa (amostrador), pois a fibra não pode ser manipulada diretamente. Por este motivo é usada uma seringa onde, a fibra é presa a um êmbolo eo tubo hipodérmico que está na extremidade oposta do êmbolo protege a fibra e é com a agulha que é perfurado o septo. O corpo da seringa (amostrador) interno e externo é mostrado na Figura 9. Na vista externa do amostrador existe uma fenda em forma de “Z”, onde corre um pino que está preso ao êmbolo e guia o deslocamento da fibra (FIGURA 9B). Quando o pino atinge o corte transversal da fenda, um pequeno giro no êmbolo faz com que a fibra fique exposta (VALENTE, 2000).

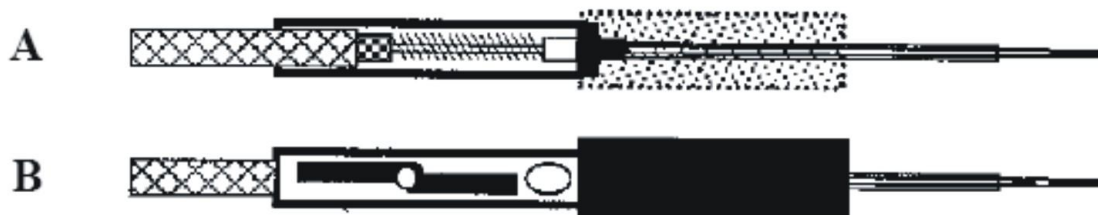


Figura 9 - (A) Vista interna do amostrador de MEFS com a fibra exposta;
(B) Vista com fibra exposta e o êmbolo travado pelo pino no centro da fenda em “Z”.
Fonte – Valente, 2000.

A agulha com a fibra retraída é inserida no frasco de amostra perfurando o septo e então a fibra é exposta na amostra. Os analitos são adsorvidos na fibra e terminado o tempo de extração a fibra é recolhida novamente para dentro da agulha, sendo então retirada do frasco que contém a amostra e levada para inserção no cromatógrafo. Com a fibra retraída à agulha é introduzida no injetor, onde a fibra é exposta para dessorção dos analitos pela ação da temperatura elevada. Terminada a dessorção, a fibra é retraída e a agulha retirada (PAWLISZYN, 1997). A Figura 10 mostra os passos para a realização de uma extração com MEFS.

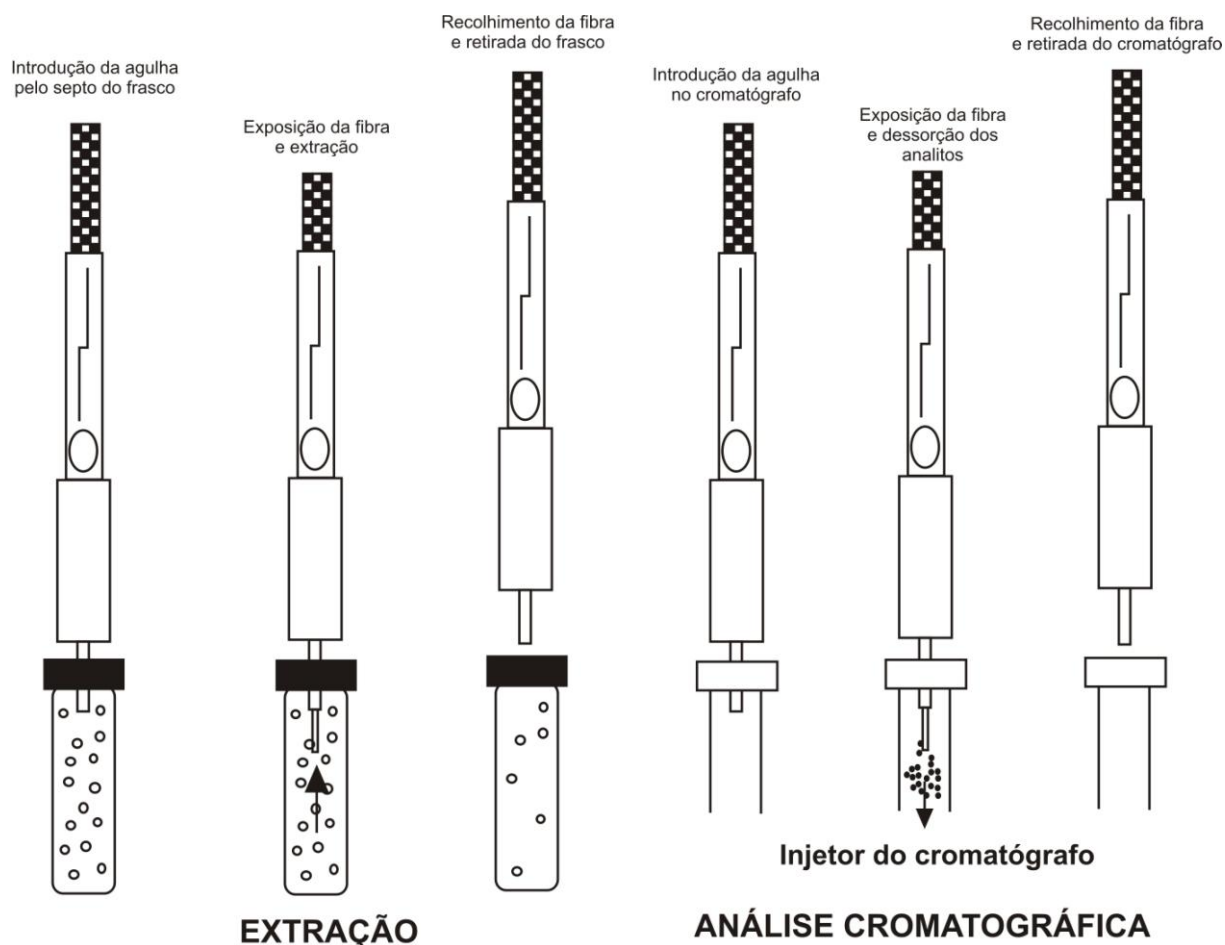


Figura 10 - Uso do amostrador de MEFS para o processo de extração e o de dessorção do material extraído para análise por CG.

Fonte – Valente, 2000. Adaptada pelo autor.

Para que ocorra uma boa eficiência na extração em MEFS, existem vários parâmetros experimentais que devem ser otimizados e controlados, entre os principais fatores encontram-se: escolha do revestimento da fibra (fase sólida), temperatura de extração, tempo de extração, pH e força iônica (LANÇAS, 2004).

2.6.1 Escolha do revestimento da fibra

Atualmente existem no mercado muitos tipos de fibras, tanto polares como apolares. A fibra utilizada é composta de sílica e revestida com um fino filme polimérico de fase estacionária, neste caso o polidimetilsiloxano (PDMS). Esta fibra é a mais empregada e muito utilizada como fase estacionária em cromatografia

gasosa. O PDMS é uma fase não seletiva e apolar, isso dificulta a extração de compostos polares ou quando deseja-se seletividade na extração (LANÇAS, 2004).

2.6.2 Temperatura de extração

A temperatura influencia a solubilidade dos analitos e, portanto, no processo de partição entre duas fases. O aumento na temperatura provoca o aumento na velocidade da extração, reduzindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio de extração (LANÇAS, 2004).

2.6.3 Tempo de extração

A quantidade de analito extraído depende do tempo de exposição da fibra na amostra, a extração máxima será atingida quando o equilíbrio for estabelecido. A otimização do tempo de contato da fibra e a amostra é de extrema necessidade para se obter o máximo de sensibilidade (LANÇAS, 2004).

2.6.4 Influência do pH e Força iônica

O pH da amostra afeta o equilíbrio de dissociação, em meio aquoso. A diminuição no pH provoca aumento na concentração de espécies neutras de compostos ácidos, aumentando assim a quantidade extraída (LANÇAS, 2004).

A adição de sal à solução melhora a extração, principalmente no caso de analitos mais polares. Aumentando a força iônica ocorre a redução na solubilidade do analito na matriz, facilitando sua extração pela fibra (LANÇAS, 2004).

2.7 Validação de metodologia analítica

Validar uma análise química é ter a confiabilidade analítica do laboratório e do método desenvolvido para se obter o resultado. Não existe um modelo pronto para sistemas de validação, deve-se fazer adaptações, adequando as recomendações às suas necessidades (LEITE, 2008).

Em um processo de validação é importante o entendimento de suas etapas, adequando o método existente e pesquisando sobre o analito e a mostra que o contém (LEITE, 2008).

Para a proposta de uma validação devem ser seguidos vários parâmetros como: condição analítica definida, seletividade, recuperação, limite de quantificação, linearidade, precisão, exatidão, robustez, critério de aceitabilidade (LEITE, 2008).

Segundo a norma NBR ISO/IEC 17025, validação de um método analítico é o fornecimento de evidência objetiva e a confirmação por exame de que uma série de requisitos são atendidos, entre eles condições laboratoriais asseguradas, métodos analíticos validados e equipamentos de medição calibrados.

2.8 Análise Qualitativa

Na análise qualitativa determina-se a natureza química das espécies separadas, ou seja, o que está presente na amostra analisada (LANÇAS, 1993).

A identificação de uma substância pode ser feita comparando-se o tempo de retenção ajustado da amostra em relação a um padrão, com o tempo de retenção de um composto conhecido, relacionado a esse mesmo padrão (COLLINS, *et al.*, 2006).

2.9 Análise Quantitativa

O objetivo da análise quantitativa é determinar a concentração de cada espécie presente na amostra analisada. Em uma análise quantitativa, deve-se tomar muito cuidado, para evitar erros (COLLINS, *et al.*, 2006).

A análise quantitativa pela curva de calibração, compara a área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas obtidas dessa mesma substância em soluções-padrão de concentrações conhecidas. Atráves da preparação de várias soluções da substância a ser quantificada em diversas concentrações, é obtido o cromatograma que corresponde a cada uma delas; em um gráfico, relacionam-se as áreas obtidas com as concentrações. Com a utilização da equação relacionada ao gráfico, pode-se calcular a concentração da substância na amostra (COLLINS, *et al.*, 2006).

3 METODOLOGIA

Visto que este trabalho objetiva a determinação e quantificação de BTEX por MEFS-HS e CG-DIC, seguiu-se a metodologia validada por Loposzinski (2009), que estudou e encontrou as melhores condições para a extração e quantificação de BTEX.

3.1 Limpeza de materiais

Todas as vidrarias utilizadas no procedimento experimental, inclusive os frascos e os septos foram previamente lavados com detergente neutro, enxaguados e colocados em estufa a 100°C por uma hora, para eliminar uma possível contaminação por compostos voláteis.

Os materiais volumétricos, como balões e pipetadores utilizados no procedimento foram calibrados por laboratório acreditado pela Rede Brasileira de Calibração (RBC). Como a análise é de traços e para evitar possíveis contaminações, tomou-se o cuidado de usar sempre uma ponteira limpa para cada amostra nos pipetadores automáticos. Os balões volumétricos utilizados foram lavados com detergente, enxaguados com água destilada e acetona.

A limpeza de todos os materiais é de extrema importância para um bom resultado analítico, rendimento, detectabilidade e eficiência. Ter todo o material livre de interferente é garantia de confiabilidade e maior proximidade da exatidão (LEITE, 2008).

3.2 Preparo de padrões

Uma substância padrão pode ser definida como uma espécie ou mistura de espécies com identidade e pureza comprovada, de procedência confiável e estável, que é utilizada para quantificar e identificar espécies semelhantes, contidas em uma amostra (LEITE, 2008).

Para os padrões, foram preparados separadamente 25 mL de uma solução padrão estoque de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (o padrão de xilenos é composto pela mistura dos isômeros *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno), em metanol, nas concentrações apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Pureza, marca e volume adicionado dos padrões de BTEX para a obtenção da solução padrão estoque e concentração para cada analito.

	Pureza %	Marca	Volume adicionado (μL)	Volume Final (mL)	Concentração final (mg L^{-1})
Benzeno	99,7	Merck	7,12	25	250
Tolueno	99,9	Merck	7,19	25	250
Etilbenzeno	99,0	Fluka	7,28	25	250
Xilenos	98,5	Sigma- ALdrich	7,38	25	250

Foi então preparada uma solução padrão intermediária de trabalho com uma diluição de cem vezes, a partir desta solução padrão estoque, adicionando 0,1 mL da solução padrão estoque em um balão volumétrico de 10 mL e avolumando com metanol. Esta solução intermediária foi utilizada para a preparação dos pontos da

curva de calibração, pela adição de quantidade calculada aos 15 mL de água e 3,75g de NaCl, utilizada nas extrações, conforme apresentado na Tabela 4.

Na extração das amostras foi utilizado NaCl para aumentar a força iônica e com isso facilitar a detecção dos analitos no *headspace*.

Tabela 4 – Volume de solução padrão intermediária e massa de NaCl utilizadas para a preparação dos pontos da curva de calibração.

	Padrão Intermediário (μL)	Massa de NaCl (g)	Volume de água destilada (mL)	Volume final (mL)	Concentração (mg L⁻¹)
Ponto 1	4,10	3,75	15,00	18,00	$3,125 \times 10^{-4}$
Ponto 2	8,20	3,75	15,00	18,00	$6,25 \times 10^{-4}$
Ponto 3	16,40	3,75	15,00	18,00	$1,25 \times 10^{-3}$
Ponto 4	32,00	3,75	15,00	18,00	$2,5 \times 10^{-3}$
Ponto 5	66,00	3,75	15,00	18,00	5×10^{-3}
Ponto 6	132,00	3,75	15,00	18,00	1×10^{-2}
Ponto 7	528,00	3,75	15,00	18,00	4×10^{-2}
Ponto 8	1.056,00	3,75	15,00	18,00	8×10^{-2}
Ponto 9	2.112,00	3,75	15,00	18,00	$1,6 \times 10^{-1}$

3.3 Amostras

As amostras analisadas foram recolhidas e fornecidas por uma empresa da Região do Vale do Taquari, onde foram analisados cinco tipos de amostras de água coletas próximas a postos de combustível. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

A Tabela 5 apresenta o código das amostras e as diluições utilizadas nas análises.

Tabela 5 – Código das amostras coletadas e as diluições utilizadas.

Código da amostra	Fator de diluição
Amostra A	50
Amostra B	40
Amostra C	80
Amostra D	1
Amostra E	10

3.4 Extração

Para a preparação dos padrões e a extração das amostras foram utilizados frascos de 22 mL da Supelco com septo de teflon/silicone, sendo usados 18 mL de solução (amostra + NaCl) para cada ensaio.

A fibra é uma Stableflex da Supelco para *holder* manual, com 50/30 μm composta de polidimetilsiloxano/divinilbenzeno/carboxen (PDMS/DVB/CAR). Esta fibra passou por um condicionamento no cromatógrafo por uma hora a uma temperatura de 270°C para remoção de todas as impurezas. O amostrador utilizado é da marca Supelco e possui a opção de ajuste graduado de saída da fibra, fazendo com que a fibra fique no *headspace* sem ter contato com a fase líquida da amostra.

As amostras foram aquecidas através de banho-maria termostatizado, sendo que os frascos foram submersos até o nível ocupado pela amostra, ficando apenas a parte do *headspace* fora do banho. Para uma maior segurança do controle da temperatura usou-se um termômetro calibrado que mostrou uma oscilação da temperatura de $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

O tempo de exposição da fibra na amostra foi de 20 minutos, o necessário para a extração dos analitos, e foi medido com cronômetro calibrado, conforme proposto por Almeida (2004).

Seguiu-se o procedimento (Figura 11) para extração do BTEX por MEFS.

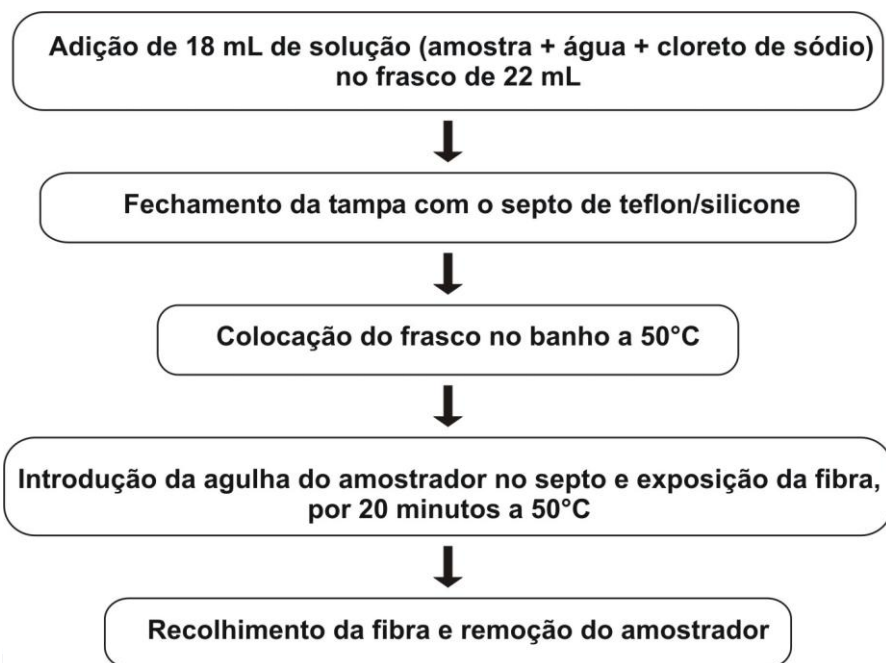


Figura 11- Procedimento de extração do BTEX por MEFS.

3.5 Análise cromatográfica

Para as análises cromatográficas foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent 6890N, com detector de ionização de chama (CG-DIC). O amostrador foi colocado no injetor do cromatógrafo com a fibra recolhida, no momento em que a fibra foi exposta acionou-se o *start* no cromatógrafo, dando início a dessorção dos analitos. O tempo de dessorção foi de 7 minutos. Após aguardado o tempo de dessorção total dos analitos, foi feito o recolhimento da fibra e remoção da agulha do injetor.

3.5.1 Coluna cromatográfica

A coluna cromatográfica utilizada no trabalho foi uma coluna DB-624 de 60 m, 0,53 mm e 3 μ m de filme. A fase estacionária da coluna é composta por 6% de cianopropilfenilmetilpolisiloxano. Esta coluna é empregada principalmente para compostos poluentes voláteis.

3.5.2 Injetor

A temperatura utilizada no injetor foi de 270°C. Foi selecionada no cromatógrafo a opção de injeção por *splitless* para não haver perda de analitos, pois se trata de uma análise de traços.

O gás de arraste utilizado na análise foi hélio (99,995% de pureza), que é o mais recomendado para a coluna utilizada.

3.5.3 Detector

Para a realização do trabalho foi utilizado o detector de ionização em chama (DIC), a uma temperatura de 300°C e o combustível para a chama foi o hidrogênio (99,995% de pureza).

3.5.4 Forno

As condições utilizadas no forno para ocorrer uma boa separação dos picos foram conforme apresentados na Tabela 6. O tempo total da análise cromatográfica ficou em 18 minutos.

Tabela 6 – Rampa de aquecimento utilizada para a análise de BTEX.

	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (min)
Rampa 1	-----	50	1
Rampa 2	10	85	1
Rampa 3	25	250	3

Fonte – Loposzinski (2009).

3.6 Tratamento dos resultados

A integração dos picos cromatográficos foi feita automaticamente no *software* que gerencia o cromatógrafo. Picos com áreas muito pequenas, como o benzeno em baixas concentrações, não foram integradas automaticamente, sendo assim necessária a integração manual, para obtenção do resultado da área do pico.

Os valores obtidos das áreas foram colocados em uma planilha eletrônica, ajustada com as equações que determinam os resultados dos ensaios, baseados na equação da curva de calibração de cada BTEX.

3.7 Curva de calibração

Conforme foram apresentados na Tabela 4, nove misturas de padrões com concentrações diferentes de BTEX foram analisadas em duplicata, para a elaboração da curva de calibração.

As médias dos resultados obtidos para cada ponto foram colocados em uma planilha eletrônica onde foram geradas as curvas de calibração e as equações da curva para cada BTEX.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Identificação dos picos cromatográficos

O cromatograma obtido para a solução padrão de cada um dos BTEX está apresentado na Figura 11. Os tempos de retenção dos picos foram: benzeno 3,52 min; tolueno 5,48 min; etilbenzeno 8,26 min; *m*-xileno e *p*-xileno 8,57 min; e *o*-xileno 9,41 min.

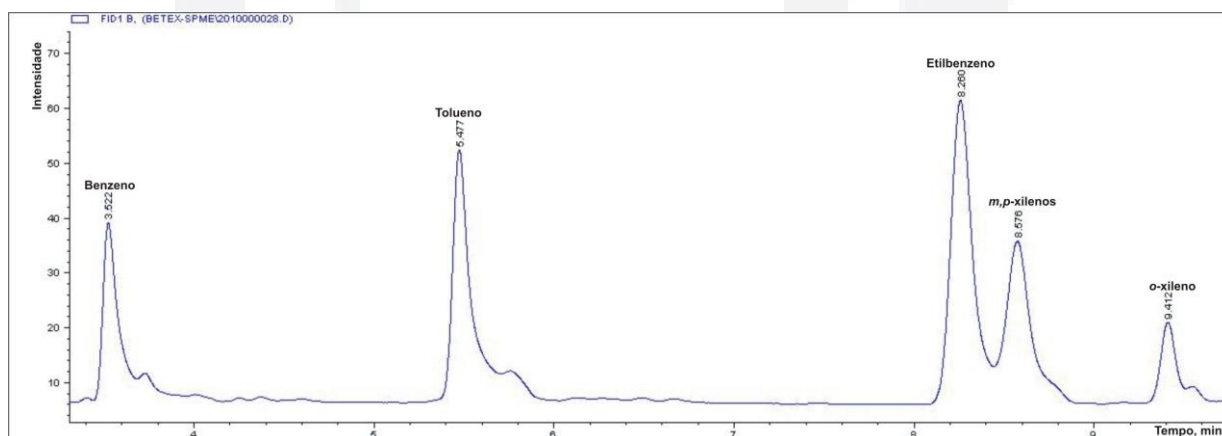


Figura 12 – Picos cromatográficos para os BTEX e seus respectivos tempos de retenção.

4.2 Curva de calibração e linearidade

Traçou-se o gráfico da área dos picos em função da concentração para cada um dos componentes em estudo, a partir dos dados obtidos das injeções em

duplicata de nove pontos da curva de calibração e obtenção das suas respectivas áreas, conforme mostrado nas Figuras 13, 14, 15 e 16.

Visto que este trabalho objetiva a quantificação de xilenos totais a área dos isômeros *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno foram somadas para elaboração da curva de calibração.

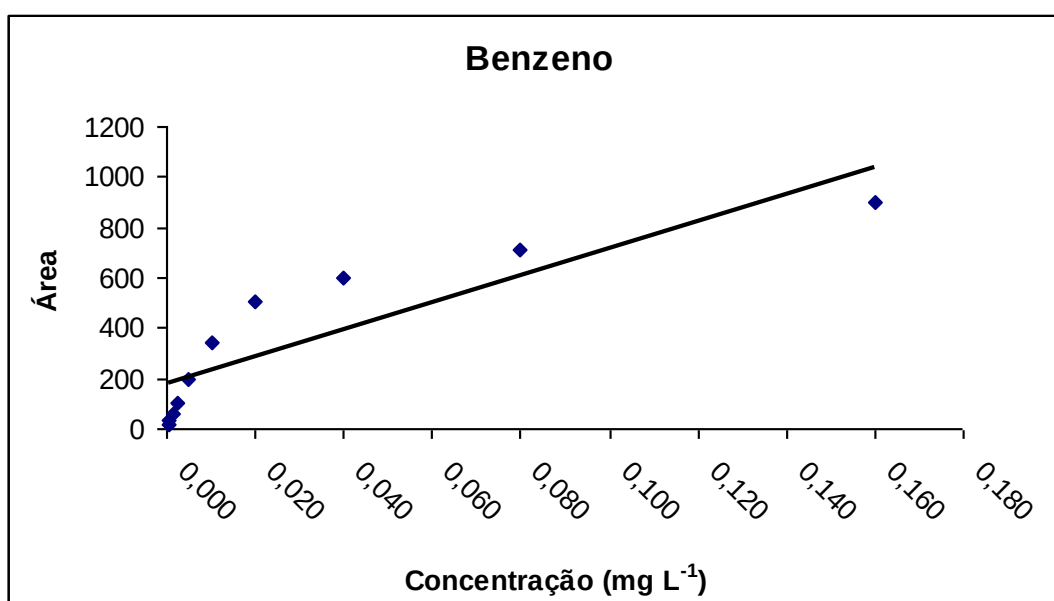


Figura 13 – Gráfico da curva de calibração do benzeno.

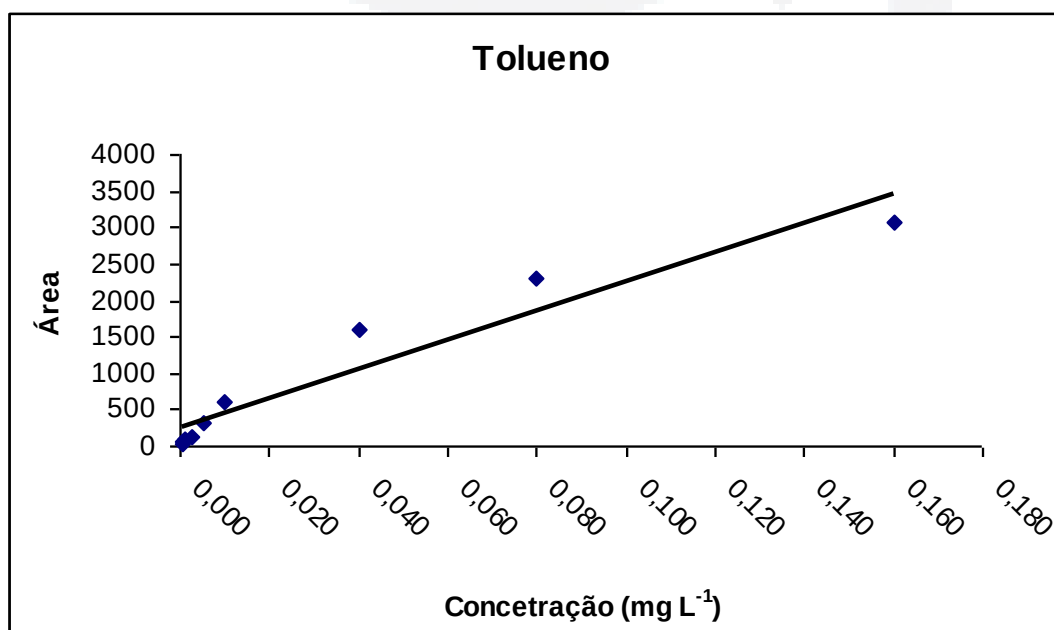


Figura 14 – Gráfico da curva de calibração do tolueno.

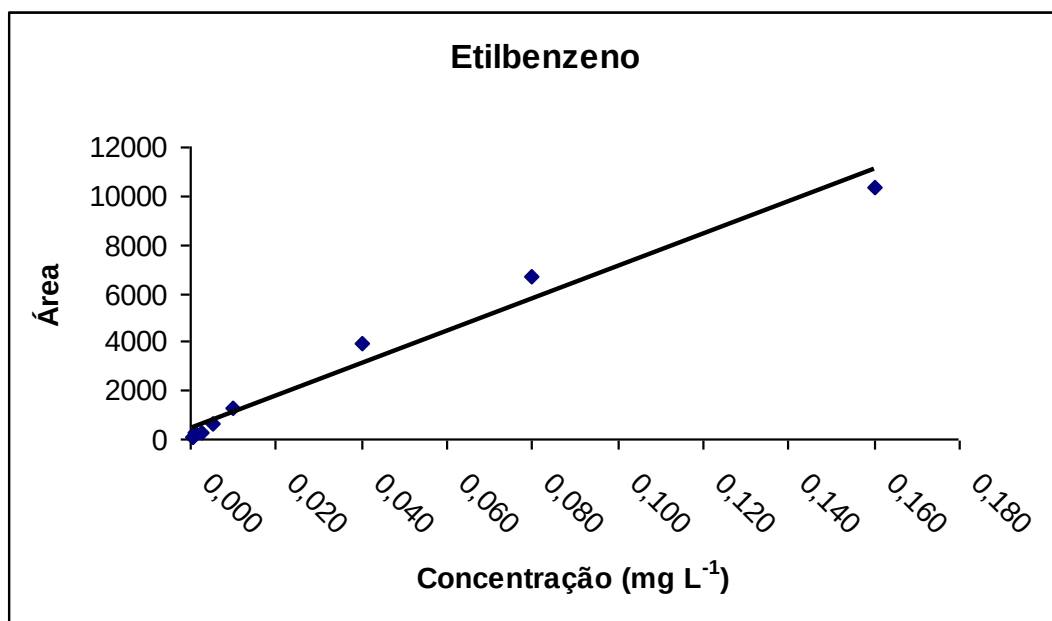


Figura 15 – Gráfico da curva de calibração do etilbenzeno.

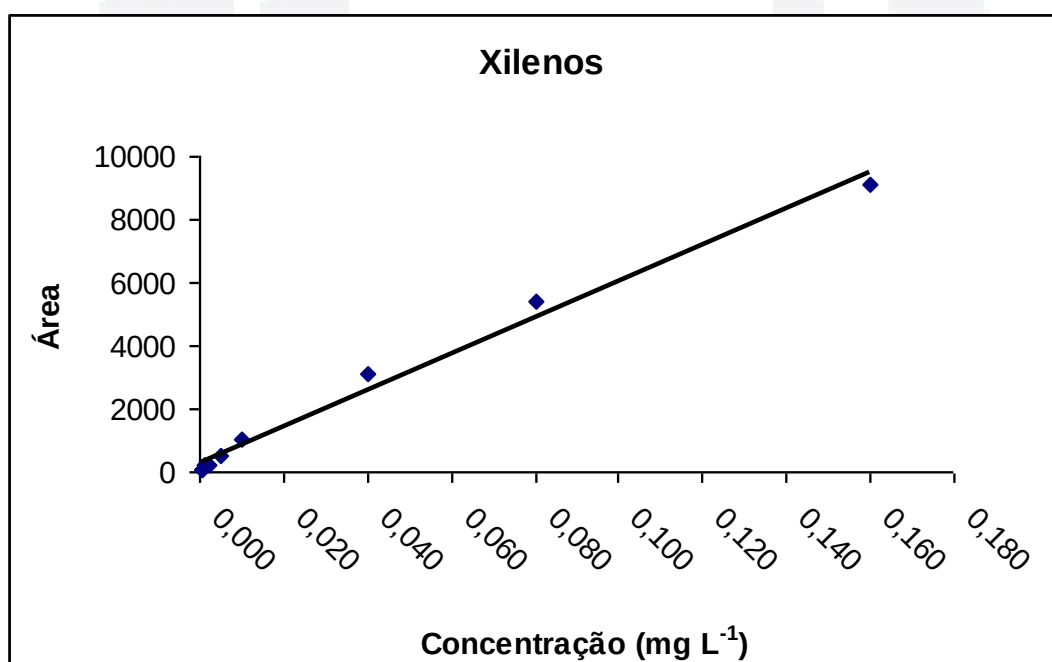


Figura 16 – Gráfico da curva de calibração de xilenos.

Observou-se que pelas curvas lineares, conforme se aumenta a concentração dos analitos, as áreas tendem a serem mais baixas, não ocorrendo o aumento da área de forma linear.

Com isso, foram feitos cálculos de correlação entre os pontos da curva, tanto para equação linear quanto para equação polinomial, onde se observou uma correlação maior para a equação polinomial, indicando a tendência da curva não ser linear, conforme proposto por Almeida (2004). Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparação dos resultados obtidos do coeficiente de correlação (R^2) da regressão linear e polinomial para as curvas de calibração de BTEX.

	Regressão linear	Regressão polinomial
Benzeno	0,8271	0,9180
Tolueno	0,9184	0,9934
Etilbenzeno	0,9752	0,9994
Xilenos	0,9876	0,9994

Como os coeficientes de correlação para a regressão polinomial apresentaram melhores resultados, optou-se por equações de segunda ordem, que são do tipo $y = ax^2 + bx + c$ (ALMEIDA, 2004). Com isso a linha de tendência adquire a forma apresentada nas Figuras 17, 18, 19 e 20.

O abaixamento progressivo das áreas em função do aumento da concentração dos analitos se deve a limitação da capacidade da fibra de retenção, ou seja, saturação da fibra (ALMEIDA, 2004).

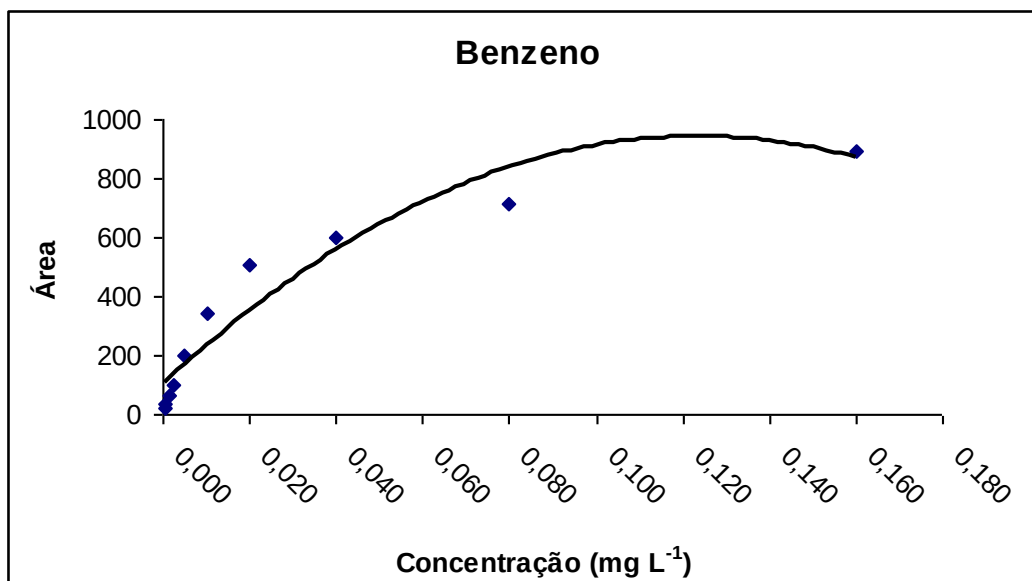


Figura 17 – Gráfico da curva de calibração para o benzeno com linha de tendência polinomial.

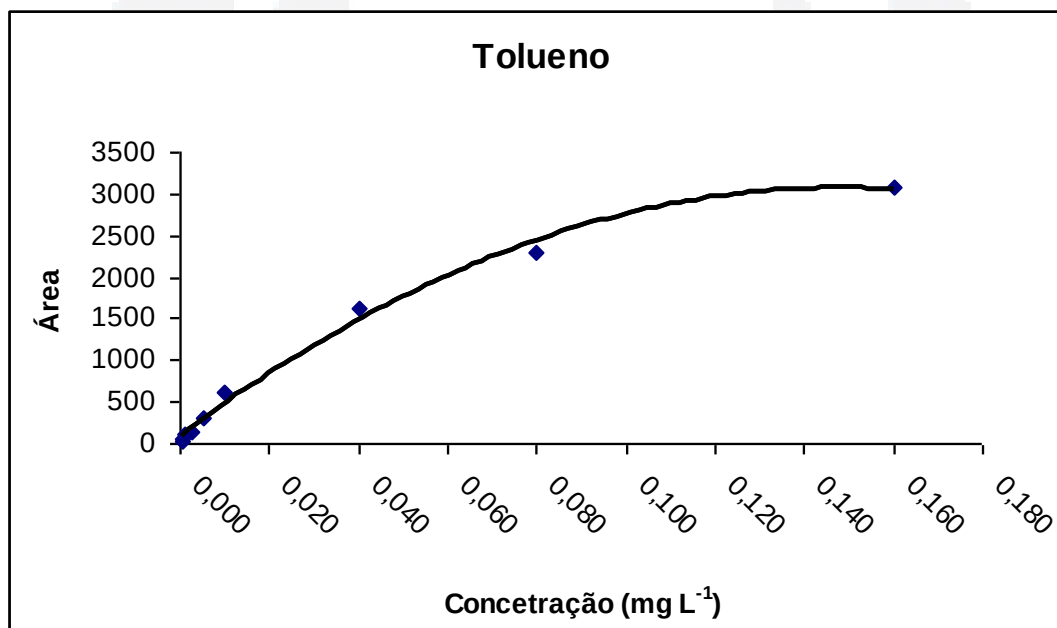


Figura 18 – Gráfico da curva de calibração para o tolueno com linha de tendência polinomial.

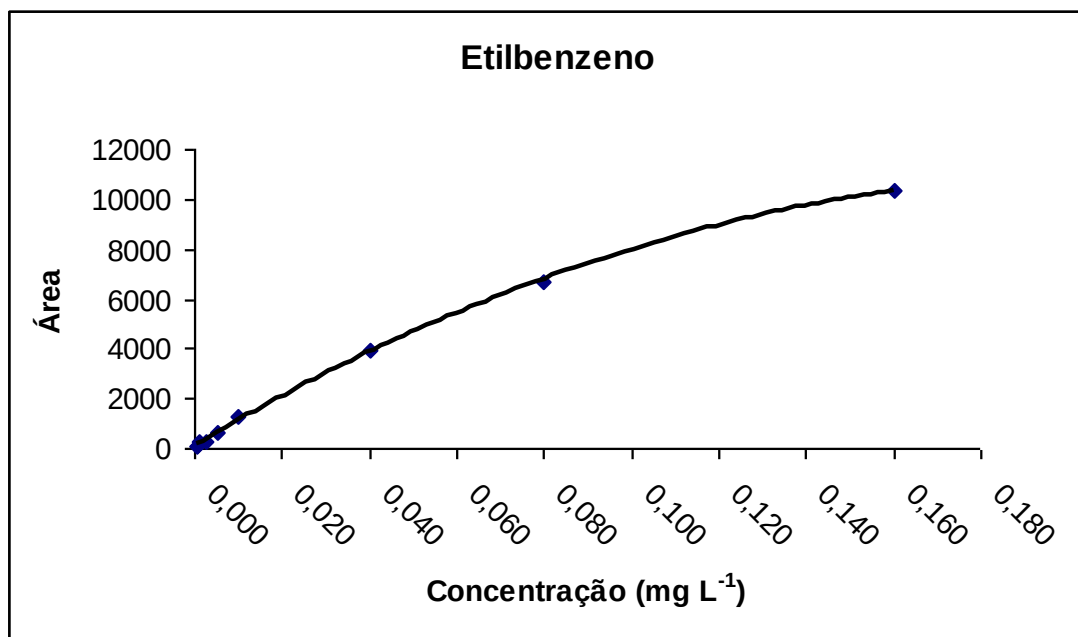


Figura 19 – Gráfico da curva de calibração para o etilbenzeno com linha de tendência polinomial.

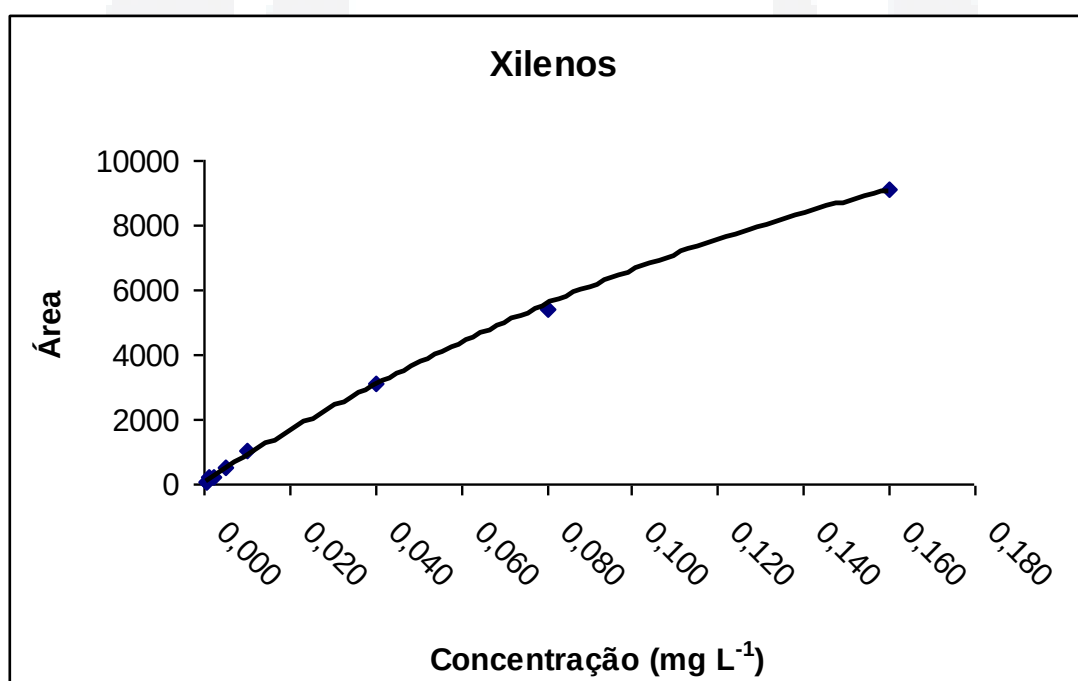


Figura 20 – Gráfico da curva de calibração para xilenos com linha de tendência polinomial.

Para o cálculo da concentração em função da área dos picos cromatográficos foi utilizada uma planilha eletrônica com as equações das curvas para os BTEX, conforme segue:

- Benzeno: $y = -55144x^2 + 13637x + 99,789$;
- Tolueno: $y = -135893x^2 + 40287x + 83,936$;
- Etilbenzeno: $y = -248765x^2 + 103606x + 110,96$;
- Xilenos: $y = -150268x^2 + 80169x + 84,301$.

Onde:

x = concentração do analito;

y = área da amostra.

Para obtenção dos resultados de “ x ” em função de “ y ”, usou-se na planilha eletrônica a equação de Baskara.

4.3 Testes com as amostras

Para a obtenção de áreas dentro das concentrações estudadas para os compostos analisados, foi necessária a realização de diluições das amostras. O fator de diluição foi baseado nas áreas obtidas, calculando-se quantas vezes menor deve ser a área para que esteja dentro da faixa em estudo. Este fator de diluição foi multiplicado pelos resultados de concentração obtidos para cada um dos compostos, sendo cinquenta vezes para a amostra “A”, quarenta vezes para a amostra “B”, oitenta vezes para a amostra “C”, nenhuma diluição para a amostra “D” e dez vezes para a amostra “E”. Os resultados finais de concentração e desvio padrão para cada composto em cada amostra estão representados nas Tabelas 8, 9, 10 e 11.

Tabela 8 – Resultados de concentração e desvio padrão de benzeno para cada amostra.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão
A	0,891	0,270
B	1,410	0,180
C	6,395	0,352
D	-----	-----
E	0,406	0,039

Tabela 9 – Resultados de concentração e desvio padrão de tolueno para cada amostra.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão
A	2,928	0,170
B	2,455	0,170
C	3,825	0,110
D	0,001	-----
E	0,214	0,023

Tabela 10 – Resultados de concentração e desvio padrão de etilbenzeno para cada amostra.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão
A	0,479	0,019
B	0,247	0,020
C	0,803	0,069
D	-----	-----
E	0,119	0,011

Tabela 11 – Resultados de concentração e desvio padrão de xilenos para cada amostra.

Amostras	Concentração (mg L ⁻¹)	Desvio Padrão
A	6,140	0,483
B	2,198	0,154
C	7,409	1,534
D	0,001	-----
E	0,819	0,057

Pelos resultados obtidos pode-se observar que somente a amostra “D” apresenta valores, para todos os compostos, abaixo dos máximos exigidos pela Portaria 518 (BRASIL, 2004).

Todas as outras amostras apresentam contaminação ambiental, principalmente a amostra “C” que apresentou muito odor de combustível e forneceu resultados muito acima do permitido, como: benzeno 1.279 vezes, tolueno 22,50

vezes, etilbenzeno 4,01 vezes e xilenos 24,70 vezes acima dos valores máximos permitidos.

As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 apresentam os cromatogramas da mistura padrão de BTEX sobreposto aos cromatogramas das amostras A, B, C, D e E, respectivamente.

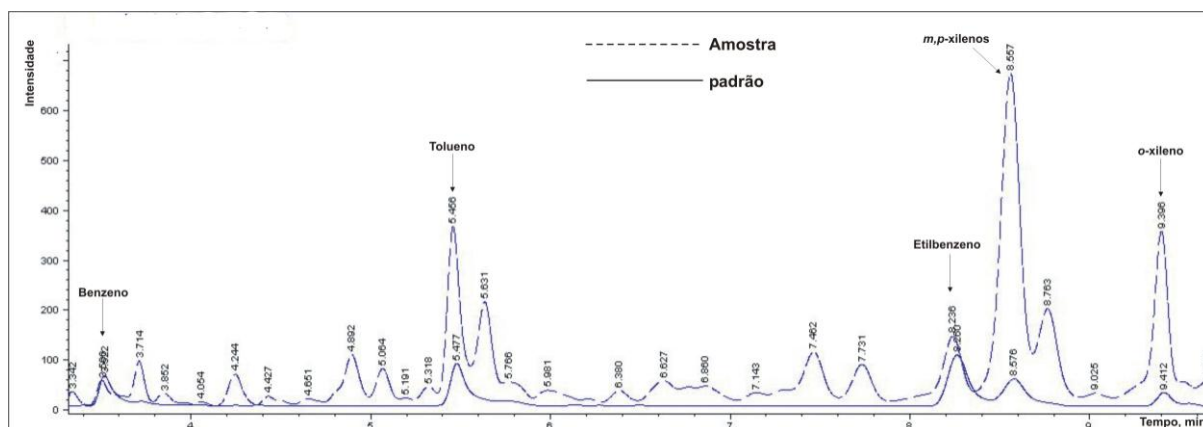


Figura 21 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra A.

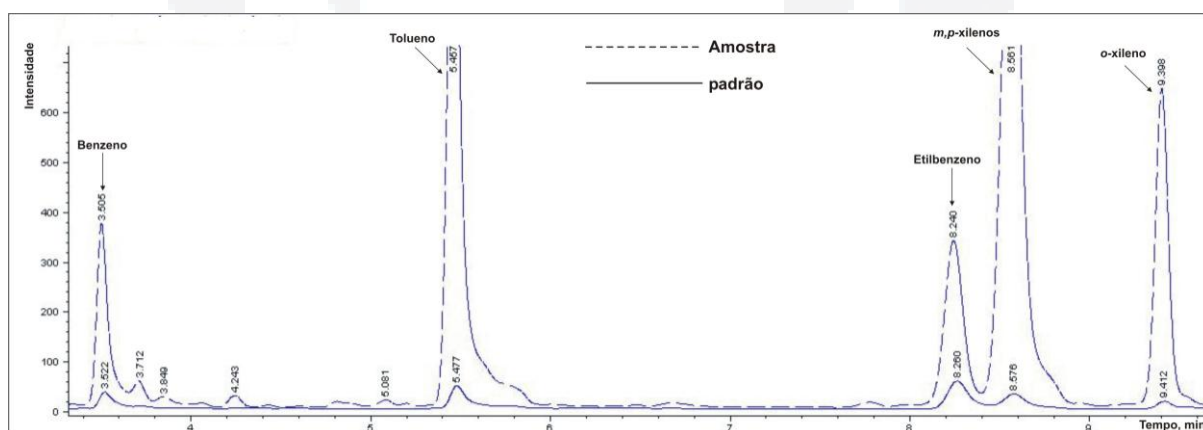


Figura 22 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra B.

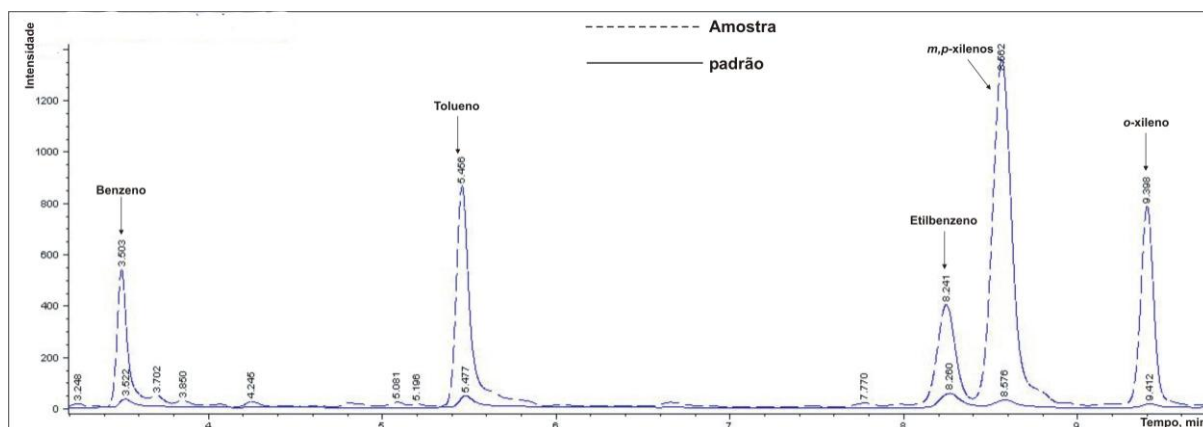


Figura 23 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra C.

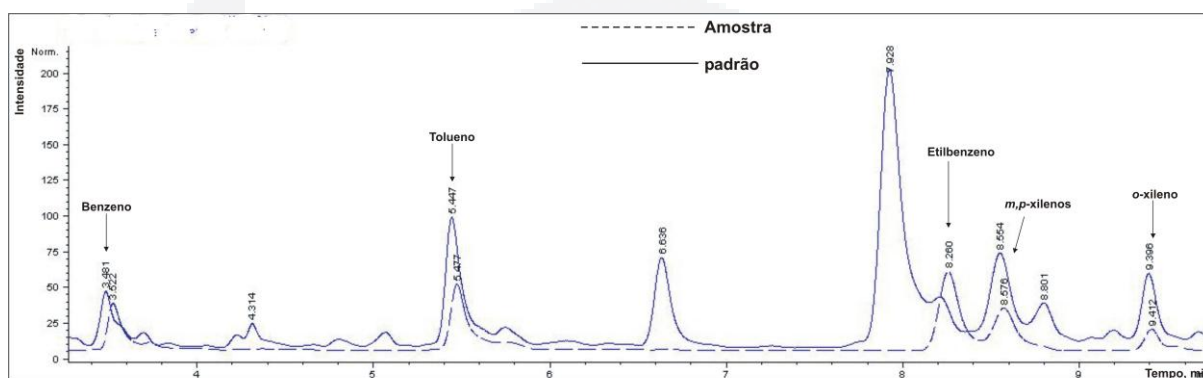


Figura 24 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra D.

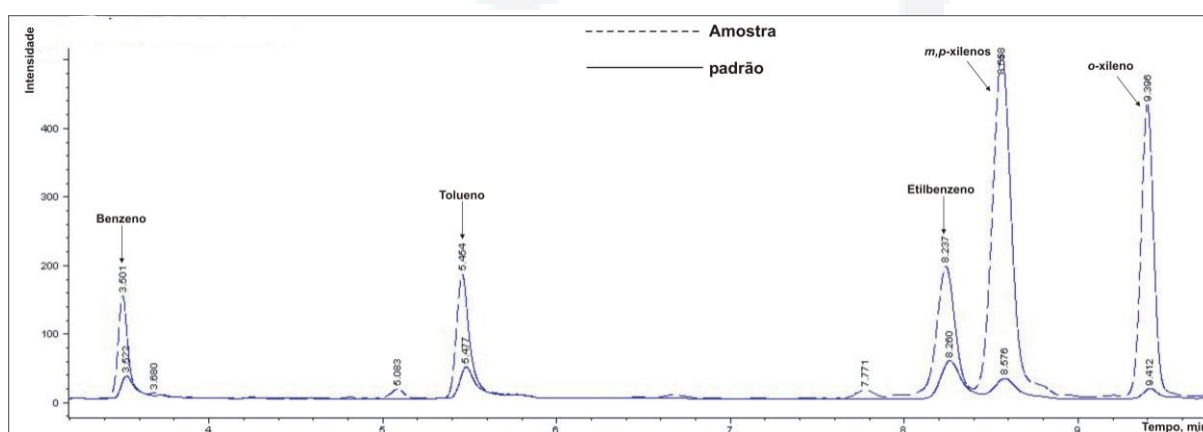


Figura 25 – Cromatograma da mistura padrão de BTEX sobreposto ao cromatograma da amostra E.

5 CONCLUSÃO

Conclui-se que as concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos encontrados nas amostras analisadas, estão em quatro delas, muito acima do valor estabelecido pela Portaria 518 (2004), o que indica, que as amostras apresentam grande contaminação ambiental por BTEX.

Baseando-se nos resultados obtidos, pode-se concluir que a metodologia de Microextração em fase sólida em *headspace* (MEFS-HS) e a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) mostrou-se bem eficiente (principalmete para baixas concentrações) na determinação dos compostos em estudo, ficando evidenciado que a metodologia poderá ser utilizada e aplicada em análises ambientais, evitando possíveis contaminações.

REFERÊNCIAS

AEPPLI, Christoph *et al.* Simultaneous quantification of polar and non-polar volatile organic compounds in water sample by direct aqueous injection-gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, A 2008.

ALINGER, Norman L. *et al.* **Química Orgânica**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC [s.d.].

ALMEIDA, Cristina M. M.; BOAS, Luís V. Analysis of BTEX and other substituted benzenes in water using headspace SPME-GC-FID: method validation. **Journal of Environmental Monitoring**, 2004. p. 80-88.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRASIL. Portaria N°. 518, DE 25 DE MARÇO DE 2004. Norma de qualidade da água para consumo humano. **MINISTÉRIO DA SAÚDE**.

CHO, Hyun-Jeong *et al.* Competitive extraction of multi-component contaminants in water by Carboxen – polidimethylsiloxane fiber during solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 988, 2003.

COLLINS, Carol H. *et al.* **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2006.

FINOTTI, Alexandra R. *et al.* Contaminações Subterrâneas com combustível derivado de Petróleo: Toxicidade e a Legislação Brasileira. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Porto Alegre, v. 6, nº2, 2001.

HARRYIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 5º ed. Rio de Janeiro, RJ: Ed. LTC, 2001.

HELENO, Fernanda F. *et al.* Otimização e Validação de métodos analíticos para determinação de BTX em água utilizando extração por *Headspace* e microextração em fase sólida. **Química Nova**, São Paulo, v.33,nº2, 2010.

JURDÁKOVÁ, Helena *et al.* Gas chromatography analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using newly designed needle trap device in aqueous sample. **Journal of Chromatography**, A 2008.

KUBINEC, Róbert *et al.* Needle concentrator for gas chromatographic determination of BTEX in aqueous sample. **Journal of Chromatography**, B 2004.

LOPOSZINSKI, Laerte. **Validação de metodologia para a determinação de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xilenos (BTEX) em águas por micro extração em fase sólida em Headspace (SPME-HS) e cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)**. 2009. Monografia (Graduação) – Curso de Química Industrial, Centro Universitário Univates, Lajeado, 2009.

LEITE, Flávio. **Validação em análise química**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.

LANÇAS, Fernando M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993.

LANÇAS, Fernando M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos: RiMa, 2004.

MCNAIR, Harold M. **Basic gas chromatography**. New York: John Wiley e Sons, 1997.

NOGUEIRA, Daniela A. **Otimização das condições de adsorção de compostos BTEX em água pela vermiculita expandida e hidrofobizada, usando SPME - GC/FID como método de acompanhamento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2006.

OLIVEIRA, Alcineia C. *et al.* Efeito do Cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41. **Química Nova**, São Paulo, v.28,nº1, 2005.

PAWLISZYN, Janusz. **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice**. Wiley-VHC: New York, NY, 1997.

POPP, P.; PASCHKE, A. Solid Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds Using Carboxen-Polydimethylsiloxane Fibers. **Chromatographia**, v. 46, n 7/8, Oct 1997.

REDE METROLOGICA - RS; Curso de Estimativa da Incerteza de Medição para Laboratórios de Ensaio e de Calibração ISSO/IEC 17025:2005. Porto Alegre, 2009.

SKOOG, Douglas A. *et al.* **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

TIBURTIUS, Eliane R. L. *et al.* Contaminação de águas por BTEX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, nº 3, 2004.

TOMAZ, Plínio. **Economia de Água para empresas e residências**. Um estudo atualizado sobre o uso racional da água. São Paulo: Navegar Editora MF, 2001.

VALENTE, Antônio L. P.; AUGUSTO, Fabio. Microextração em fase sólida. São Paulo, **Química Nova**, São Paulo, v.23,nº4, 2000.

WANG, Zhendi *et al.* Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques. **Journal of Chromatography**, A 2002.

ZWANK, Luc *et al.* Simultaneous Determination of Fuel Oxygenates and BTEX Using Direct Aqueous Injection Gas Chromatography Mass Spectrometry (DAI-GC/MS). **Environmental Science & Technology**, 2002.