



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

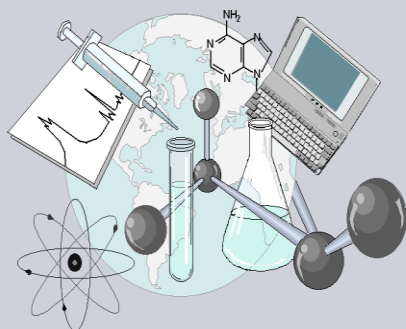
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Otimização e validação de um método para o estudo da contaminação de BTEX em águas subterrâneas, na cidade de Maringá, empregando extração por “headspace” e Cromatografia em fase gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Dissertação apresentada por **Aline Fontana Batista** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, FEVEREIRO/2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Otimização e validação de um método para o estudo da
contaminação de BTEX em águas subterrâneas, na cidade de
Maringá, empregando extração por “headspace” e Cromatografia
em fase gasosa acoplada à Espectrometria de Massas**

Aline Fontana Batista

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química, da Universidade Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa

Maringá, fevereiro de 2013.



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Aline Fontana Batista**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 26 de fevereiro de 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa
Presidente - UEM/DQI

Profa. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
Membro - UEM/DQI

Prof. Dr. Gilberto Abate
Membro - UFPR

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

B333o Batista, Aline Fontana
Otimização e validação de um método para o estudo da contaminação de BTEX em águas subterrâneas, na cidade de Maringá, empregando extração por "headspace" e Cromatografia em fase gasosa acoplada à Espectrometria de Massas / Aline Fontana Batista. -- Maringá, 2013.
ix, 57 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013

1. BTEX. 2. Água subterrânea - Contaminação. 3. CG-EM. 4. GC-MS. 5. Espectrometria de massa. 6. Cromatografia gasosa. 7. Headspace. I. Costa, Willian Ferreira da, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 21.ed. 543.85

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Izabel C. F. Batista e Odair C. Batista, pois sempre me incentivaram e deram suporte para alcançar meus objetivos.

Aos meus familiares e amigos, pelo amor e incentivo em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, que são a base para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao meu irmão, pelo apoio e estímulo.

Ao meu orientador professor e amigo Dr. Willian F. da Costa pela orientação, paciência, confiança, amizade, incentivo e por compartilhar não apenas seus conhecimentos acadêmicos, mas também suas experiências de vida.

Aos amigos conquistados no laboratório de Química Analítica Ana Cláudia, Camila, Danielle, Eduardo, Janksyn, Luana, Lucas, Marina, Melina, Mirian, Nathália, Patrícia, Rafaela, Rafael, Thais, Valquíria e Vanessa pela amizade, companheirismo, paciência e disposição em ajudar.

Ao Edson, pela paciência e parceria no laboratório de GC-MS.

Ao Claudemir e Cristina do programa de pós-graduação.

À COMCAP, pelo apoio estrutural e manutenção do estudo.

À Capes e CNPQ pelo apoio financeiro ao trabalho realizado.

Ao programa de pós-graduação do Departamento de Química da UEM

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Águas Subterrâneas - Importância	2
2.2. Águas Subterrâneas - Poluição	3
2.2.1. Contaminações do lençol freático por combustível	4
2.3. Características da gasolina	5
2.3.1. BTEX – característica	6
2.3.2. BTEX – obtenção	8
2.3.3. BTEX - uso	9
2.3.4. Toxicologia dos BTEX	10
2.4. Legislação sobre a proteção das águas subterrâneas	11
2.5. Métodos de determinação de BTEX	12
2.5.1. Método de extração por “headspace”	122
2.6. Cromatografia	14
2.6.1. Classificação pela forma física do sistema	15
2.6.2. Classificação pelo estado físico da fase móvel	15
2.6.3. Classificação pelo tipo da fase estacionária	16
2.6.4. Classificação pelo mecanismo de separação	16
2.7. Cromatografia em fase gasosa	17
2.7.1. Gás de arraste (fase móvel)	18
2.7.2. Sistema de injeção com e sem divisor (“split/splitless”)	19
2.7.3. Colunas capilares	20
2.7.4. Fase estacionária	21
2.8. Espectrometria de massas	22
2.8.1. Fonte de ionização - Impacto eletrônico	22
2.8.2. Analisador de massas - Quadrupolo	23
2.8.3. Processamento dos dados obtidos	24
3. OBJETIVOS	25
3.1. Objetivo Geral	25
3.2. Objetivos específicos	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1. Materiais e reagentes	26

4.2. Soluções	26
4.3. Equipamentos	27
4.4. Método	27
4.4.1. Procedimento de separação e identificação	27
4.4.2. Planejamento experimental multivariado	28
4.4.3. Otimização dos parâmetros da extração por “headspace”	288
4.4.4. Validação do método analítico	29
4.4.5. Preparo das amostras	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1. Separações cromatográficas e identificação dos compostos	32
5.2. Otimização dos parâmetros de extração por “headspace”	366
5.3. Validação do método	422
5.4. Determinação de BTEX em amostras de água subterrânea na cidade de Maringá	488
6. CONCLUSÕES	11
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

Índice de Figuras

Figura 1. Fontes de contaminação das águas subterrâneas.	4
Figura 2. Estrutura química dos compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno.	7
Figura 3. Fases do frasco headspace.	13
Figura 4. Componentes do sistema de cromatógrafo em fase gasosa.	17
Figura 5. Esquema do injetor com divisor/ sem divisor para colunas capilares.	19
Figura 6. Estrutura monomérica dos polisiloxanos.	21
Figura 7. Esquema de um cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas.	22
Figura 8. Mapa da cidade de Maringá-PR com os pontos das coletas de amostras.	30
Figura 9. Programação da temperatura do forno do cromatógrafo em fase gasosa.	32
Figura 10. Cromatograma da solução de trabalho de padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate”	33
Figura 11. Cromatograma expandido da solução de trabalho de padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate”	35
Figura 12. Gráficos de Pareto dos padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate”	38
Figura 13. Gráfico dos valores de áreas dos picos cromatográficos em função do volume do líquido.	39
Figura 14. Gráfico dos valores de áreas dos picos cromatográficos em função da massa de KCl, utilizando a) água mineral e b) amostra.	41
Figura 15. Curva analítica obtida para o Benzeno empregando o método HS-GC-MS.	42
Figura 16. Curva analítica obtida para o Tolueno empregando o método HS-GC-MS. As concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,1; 0,24; 0,5; 1,0; 2,4; 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	43
Figura 17. Curva analítica obtida para o Etilbenzeno empregando o método HS-GC-MS.	43
Figura 18. Curva analítica obtida para o <i>m,p</i> -Xileno empregando o método HS-GC-MS.	44
Figura 19. Curva analítica obtida para o <i>o</i> -Xileno empregando o método HS-GC-MS.	44
Figura 20. Curva analítica obtida para o <i>p</i> -Bromofluorobenzeno empregando o método HS-GC-MS.	45

Índice de Tabelas

Tabela 1. Fontes de poluição e contaminantes de mananciais naturais.	3
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos BTEX.	8
Tabela 3. Sintomas decorrente da inalação de BTEX.	10
Tabela 4. Valores máximos permitidos de BTEX para que a água seja considerada potável. .	11
Tabela 5. Classificação dos métodos cromatográficos em relação ao mecanismo de separação.	16
Tabela 6. Tempos de retenção (t_r), razão massa/carga dos fragmentos e temperatura de ebulição (T_e) dos padrões de BTEX, padrões internos (PI) e “surrogate” (S).	34
Tabela 7. Matriz do planejamento fatorial fracionário com quatro fatores em dois níveis (2^{4-1}) e as áreas dos picos cromatográficos dos BTEX, clorobenzeno- d_5 , fluorobenzeno e <i>p</i> - bromofluorobenzeno obtidos pelo método HS-GC-MS.....	37
Tabela 8. Figuras de mérito obtidas para a determinação de BTEX em água por HS-GC-MS: equações da reta, coeficientes de correlação linear (r^2), desvio padrão da regressão (DP) e valores de F.....	45
Tabela 9. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a determinação de BTEX em água por HS-GC-MS.	46
Tabela 10. Resultados dos testes de precisão (DPR) e recuperação (Rec) para a determinação de BTEX em água por HS-GC-MS.	47
Tabela 11. Resultados obtidos na determinação de BTEX em amostras de água na cidade de Maringá-PR (n=3).....	50

Otimização e validação de um método para o estudo da contaminação de BTEX em água, na cidade de Maringá, empregando extração por “headspace” e Cromatografia em fase gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Resumo

O presente trabalho consistiu em otimizar, validar e aplicar um método de extração por “headspace” e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (HS-GC-MS) para a separação e determinação de BTEX em água.

Os parâmetros da extração foram avaliados por um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , onde foram investigados a influência da temperatura e tempo de extração, do volume do líquido e da adição de cloreto de potássio (KCl) na extração dos analitos. A temperatura de extração e o volume do líquido foram os fatores que mais influenciaram na resposta. As melhores condições para a extração foram: 80 °C, 30 min, 15,0 mL e 2,00g de KCl.

O método foi validado em termos de linearidade, limite de detecção e quantificação, precisão e exatidão. As curvas analíticas apresentaram boa linearidade com valores de $r^2 > 0,999$. Os limites de detecção encontrados foram de 0,0295; 0,0160; 0,0124; 0,0273 e 0,0142 $\mu\text{g L}^{-1}$ para benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m,p*-xileno, e *o*-xileno, respectivamente. O método apresentou boa precisão onde os desvios padrões relativos obtidos para as concentrações de 0,05 e 0,10 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram menores que 7,35 %, e para concentração de 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ menores que 1,98 %. A exatidão foi avaliada pelo ensaio de recuperação, em dois níveis de concentração (0,10 e 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$) que apresentaram recuperações entre 102 a 112 %.

O método foi aplicado em amostras de água de poços artesianos próximos a postos revendedores de combustível, na cidade de Maringá-PR. O tolueno foi o analito encontrado no maior número de amostras analisadas (62,5 %), com concentração variando de 0,14 a 8,01 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os teores de BTEX encontrados em todas as amostras estudadas estavam abaixo dos limites de contaminação impostos pela legislação nacional.

Palavras-chave: BTEX; contaminação em água subterrânea; extração por “headspace”.

Optimization and validation of a method for the study of BTEX contamination in water, in the city of Maringá, employing extraction by headspace and Gas chromatography coupled to Mass spectrometry

Abstract

The aromatic compounds benzene, toluene, ethylbenzene and the isomeric xylene (BTEX) are among the major contaminants from groundwater due to leakages from underground storage tanks of fuel. These compounds released into the environment cause harm to human health.

The present work was carried out to optimize, validate and implement a method of extraction "headspace" and gas chromatography coupled to mass spectrometry (HS-GC-MS) for the separation and determination of BTEX in water.

The extraction parameters were evaluated by a fractional factorial design 2^{4-1} , where it was investigated the influence of temperature and extraction time, the volume of the liquid and the addition of potassium chloride (KCl) in the extraction of analytes. The extraction temperature and volume of the liquid were the factors that most influenced the response. The best conditions for extraction were: 80 °C, 30 min, 15.0 mL and 2.00 g of KCl.

The method was validated in terms of linearity, limit of detection and quantification, precision and accuracy. The calibration curves showed good linearity with values $r^2 > 0.999$. The detection limits were found to 0.0295, 0.0160, 0.0124, 0.0273 and 0.0142 $\mu\text{g L}^{-1}$ for benzene, toluene, ethylbenzene, m, p-xylene and o-xylene, respectively. The method showed good precision where the relative standard deviations obtained for concentrations of 0.05 and 0.10 $\mu\text{g L}^{-1}$ were less than 7.35 %, and concentration of 5.00 $\mu\text{g L}^{-1}$ of less than 1.98 %. Accuracy was evaluated by recovery, in two concentration levels (0.10 and 5.00 $\mu\text{g L}^{-1}$) which showed recoveries between 102 and 112 %.

The method was applied in water samples from artesian wells near gas stations of fuel, in the city of Maringá-PR. Toluene was the analyte found in the largest number of samples analyzed (62.5 %), with concentrations ranging from 0.14 to 8.01 $\mu\text{g L}^{-1}$. The levels of BTEX found in all samples were below the contamination limits imposed by national legislation.

Keywords: BTEX; contamination groundwater; headspace extraction.

1. INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas são fontes de água potável, e cada vez mais estão sendo utilizadas para o abastecimento em casas e empresas, em virtude da sua qualidade e do seu relativo baixo custo de captação; visto que o tratamento das águas superficiais possui elevado custo, e em algumas regiões há escassez da mesma. Sendo assim são necessárias medidas preventivas contra a contaminação do recurso hídrico subterrâneo [CETESB, 2012a].

A contaminação desse recurso hídrico pode partir de uma série de fontes, como por exemplo, os vazamentos de derivados de petróleo durante a exploração e operações de armazenamento. Dentre esses derivados, tem-se a gasolina constituída em sua maioria por uma mistura de hidrocarbonetos, onde podemos citar o benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos, denominados grupo BTEX. Estes são os compostos da gasolina que primeiro chegarão ao lençol freático ou serão inalados, pois apresentam maior volatilidade e solubilidade em comparação aos outros hidrocarbonetos [CORSEUIL & MARINS, 1997; ARRAMBARRI et al, 2004; MELQUIADES et al., 2006].

A exposição aos BTEX pode causar problemas de saúde, como o enfraquecimento do sistema nervoso central e até o desenvolvimento de câncer, pois o benzeno foi classificado como um potente agente carcinogênico pela Organização Mundial de Saúde [CETESB, 2012d].

Com a finalidade de amenizar a poluição provocada pelos derivados de petróleo, foram criadas leis, decretos, resoluções e normas para a proteção e o monitoramento da qualidade do solo e dos recursos hídricos nas áreas de influência dos postos de combustíveis. O Ministério da Saúde estabelece valores máximos permitidos em água para consumo humano de 0,005; 0,170; 0,200 e 0,300 $\mu\text{g L}^{-1}$, para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente [MS, 2011].

Os métodos analíticos requerem a processos de pré-concentração para determinar os BTEX, pois eles estão presentes em baixas concentrações na água. O sistema de extração por “headspace” e análise por cromatografia em fase gasosa (HS-GC) é um dos métodos mais utilizados pelos órgãos ambientais para determinar compostos orgânicos voláteis de matrizes sólidas e líquidas. A técnica de extração por “headspace” consiste na evaporação dos analitos de interesse dentro do frasco vedado, que depois são aspirados por meio de uma seringa especial e injetados no GC [SNOW, 2002; RESTEK, 2013].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Águas Subterrâneas - Importância

A água é o componente fundamental da vida e sua qualidade e quantidade têm sido de vital importância para o homem, visto que civilizações inteiras são formadas ou desaparecidas devido à escassez ou à abundância de água, provocada por fatores climáticos. Ela é utilizada para várias atividades humanas, tais como, o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação [ALVES et al., 2008; LENZI et al., 2009].

Desde 500 milhões de anos a quantidade de água existente no Planeta Terra é considerada constante. A maior parte dela é salgada e está contida nos mares e oceanos que corresponde a 97,5% do total. Já a água doce representa apenas 0,6% do total (excluindo a água congelada dos polos). Dessa água doce, 98% são águas subterrâneas e apenas 2% estão em rios e lagos [CETESB, 2012a].

As águas subterrâneas são consideradas uma fonte de água pura, devido à sua filtração através do solo e ao longo tempo de permanência no subsolo. Em comparação a água de rios e lagos, ela contém menos micro-organismos causadores de doenças e uma quantidade menor de matéria orgânica natural [BAIRD, 2002]. Água subterrânea é toda a água que se move para baixo do solo através de espaços vazios ou rachaduras até atingir uma camada de rocha da qual a água não pode se mover facilmente. Então a água preenche os espaços vazios e fendas acima dessa camada, formando o lençol freático. Este é recarregado pela chuva, pela neve derretida ou pela água que vaza no fundo de alguns lagos e rios. E em alguns casos pelo vazamento de tubulações de transporte de água ou quando as lavouras são irrigadas com mais água do que as plantas conseguem absorver [US EPA, 2012b].

A água subterrânea se move de áreas de alta altitude para áreas de baixa altitude, sendo descarregada em riachos, lagoas, baías e mares. Mas esse processo é lento, tanto que a água subterrânea pode permanecer confinada em aquíferos por várias décadas. Aquífero é uma formação geológica subterrânea que funciona como reservatório de água, constituído de rochas com características porosas e permeáveis que contém espaços abertos ou poros repletos de água, permitindo que a água tenha mobilidade através deles [US EPA, 2012b].

Os constituintes químicos das águas subterrâneas podem surgir das interações com os constituintes minerais do solo e das rochas através de processos químicos de dissolução ou

hidrólise, e também pela mistura com esgoto e deposição atmosférica [SILVA FILHO et al., 1993].

2.2 Águas Subterrâneas - Poluição

As fontes de poluição das águas superficiais ou subterrâneas podem ser naturais ou provocadas pelo homem. Praticamente todas as atividades humanas apresentam algum risco de poluição ambiental. A Tabela 1 traz um resumo das principais fontes poluidoras da água.

Tabela 1. Fontes de poluição e contaminantes de mananciais naturais.

Origem e tipos de poluição	Agentes poluidores
→ Poluição natural	Gases e chuvas com compostos naturais (exemplo, gases provenientes de animais em putrefação); salinização; decomposição de vegetais e animais mortos; forças eólicas, vulcões; etc.
→ Poluição antrópica	
• industrial	• Papel e celulose; refinaria de petróleo; usinas de açúcar e álcool; siderúrgicas e metalúrgicas; indústrias químicas, farmacêuticas e alimentícias; abatedouros e frigoríficos; têxteis; curtumes; etc.
• urbana	• Esgoto doméstico; esgoto hospitalar; lixo; escapamento de motores a explosão; vazamento de postos de combustíveis, etc.
• agropastorial	• Defensivos agrícolas; fertilizantes.
• nuclear	• Usinas de enriquecimento de núcleos radioativos; usinas nucleares; artefatos nucleares.

Fonte: LENZI et al. (2009).

A preocupação com a poluição das águas superficiais de rios e lagos existe a muito tempo, mas a contaminação das águas subterrâneas foi reconhecida como um problema sério somente após os anos 80. A justificativa seria que a poluição das águas subterrâneas não é imediatamente visível quanto a poluição das águas superficiais [BAIRD, 2002].

A água, um poderoso solvente, tem grande poder de dissolução de substâncias químicas, que neste caso provém dos constituintes naturais do solo ou das substâncias lançadas ao meio ambiente de forma imprópria. Assim a poluição das águas subterrâneas pode ocorrer pela infiltração da água através de locais que tenham aplicação de fertilizantes ou pesticidas, aterros sanitários, fossas sépticas, depósitos inadequados de resíduos perigosos e tanques de armazenamento subterrâneos que contém vazamento (Figura 1). Portanto é importante avaliar o descarte dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer natureza, de forma que não poluam as águas subterrâneas [CETESB, 2012b; US EPA, 2012c].

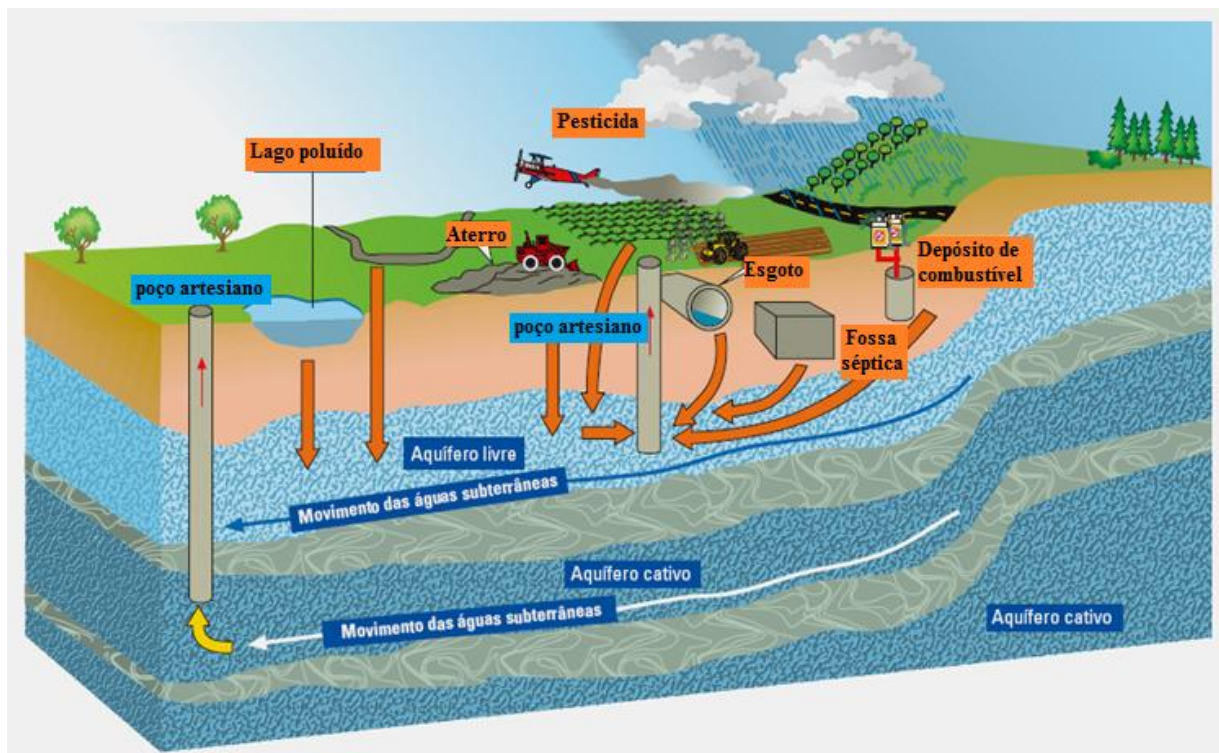


Figura 1. Fontes de contaminação das águas subterrâneas.

Fonte: adaptado de ENGORMIX (2012).

2.2.1. Contaminações do lençol freático por combustível

A contaminação das águas subterrâneas e do solo pode partir de vazamentos, acidentes e derrames do petróleo e seus derivados durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento. A fumaça dos escapamentos de veículos ou a evaporação de combustível em postos de gasolina, podem ser responsáveis pela contaminação do ar e,

consequentemente, da água da chuva que penetra no solo [ARRAMBARRI et al., 2004; SHIN & KIM, 2009].

A causa mais comum da contaminação das águas subterrâneas pelos derivados de petróleo são os vazamentos de tanques de armazenamento aéreo ou subterrâneo. Estes tanques são encontrados principalmente em postos revendedores de combustível, mas também, em garagens de empresas de transporte coletivo ou de carga, indústrias, aeroportos, etc [CORSEUIL & MARINS, 1997]. Esses vazamentos estão relacionados à deficiência de infraestrutura, falta de manutenção e desgastes dos tanques de armazenamento, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão [TIBURTIUS et al., 2004; MENEZES et al., 2011].

A quantidade de postos revendedores de combustível aumentou bastante no país na década de 70, e julga-se que os tanques de armazenamento subterrâneo estejam em estado avançado de oxidação, já que possuem vida útil de aproximadamente 25 anos [CORSEUIL & MARINS, 1997].

Na maioria dos casos o vazamento é identificado somente após meses ou anos, depois da descoberta de seus efeitos, por exemplo, a contaminação em poços de água potável nas proximidades dos tanques [MENEZES et al., 2011].

Em um vazamento os componentes voláteis podem ser volatilizados e perdidos para a atmosfera, adsorvidos no solo e dissolvidos na solução do solo ou na água subterrânea [FINE et al., 1997].

2.3. Características da gasolina

O petróleo é formado por uma mistura de milhares de compostos diferentes, onde os principais são os hidrocarbonetos (n-alcenos, isoalcenos, cicloalcenos, e aromáticos), que podem representar 98% da composição total [CETESB, 2001].

A gasolina é um dos derivados de petróleo mais utilizados, e é constituída em sua maioria por uma mistura de hidrocarbonetos, cujos componentes majoritários são cadeias ramificadas de parafinas e hidrocarbonetos aromáticos, e neste incluem-se constituintes como benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos, denominados grupo BTEX [CORSEUIL & MARINS, 1997].

Os principais contaminantes de derramamentos de gasolina são os hidrocarbonetos monoaromáticos (os BTEX) e os policíclicos aromáticos. Estes são os compostos que têm

maior solubilidade, mobilidade e volatilidade, sendo então os primeiros contaminantes que atingirão o lençol freático ou serão inalados [CORSEUIL & MARINS, 1997; TIBURTIUS et al., 2004].

A gasolina brasileira possui 23 % de álcool anidro (100 % etanol) em sua composição, conforme a Resolução nº 35 da Agência Nacional de Petróleo (ANP) [SENADO, 2013]. O etanol é adicionado para melhorar o desempenho no motor e reduzir as emissões de poluentes [CETESB, 2001]. Mas a presença do etanol aumenta a contaminação pelos BTEX, porque altera o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos em água causando:

- aumento da solubilidade dos BTEX em água, pois o etanol passa para a fase aquosa, e ajuda na solubilização dos compostos aromáticos;
- aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água;
- aumento da persistência destes compostos na água, pois etanol é biodegradado em preferência aos BTEX [CORSEUIL & MARINS, 1997].

2.3.1. BTEX – característica

Os hidrocarbonetos aromáticos são os compostos que contêm apenas carbono e hidrogênio em sua estrutura e apresenta um ou vários anéis benzênicos, sendo o benzeno a base para esta classe de hidrocarbonetos. O anel benzênico é também chamado de anel aromático, porque os primeiros compostos conhecidos que continham essa estrutura apresentavam um aroma característico. Mas hoje em dia, sabe-se que o anel benzênico não está ligado ao fato de o composto apresentar aroma.

Os alquilbenzenos são hidrocarbonetos aromáticos constituídos por um anel benzênico e uma parte alceno. O composto mais simples dessa classe é o metilbenzeno (conhecido por tolueno), que possui um radical metil ligado ao anel benzênico. E os mais simples dos dialquilbenzenos, são os dimetilbenzenos, que recebem o nome especial de xilenos. Os dois radicais metil podem se ligar ao anel benzênico formando três estruturas diferentes, que são os isômeros *o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno [MORRISON & BOYD, 1996].

BTEX é um acrônimo usado para representar o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os isômeros de xileno (Figura 2), pois eles geralmente são encontrados juntos na natureza. Esses compostos são líquidos, incolores e possuem odor aromático. Dentre esses, o benzeno e o etilbenzeno são inflamáveis [CESTEB, 2012c].

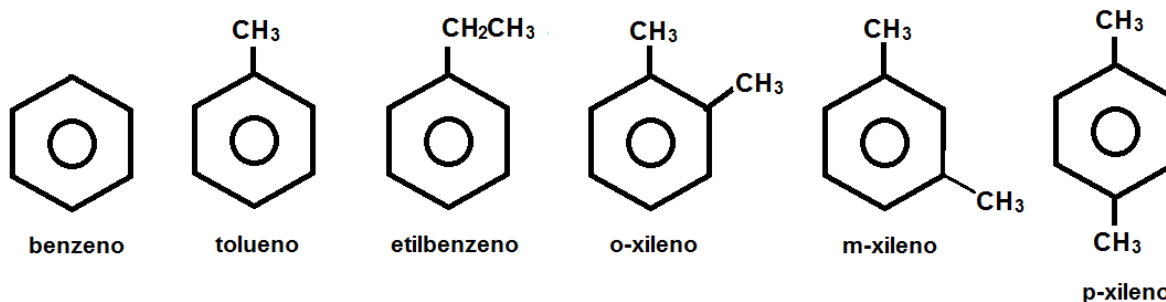


Figura 2. Estrutura química dos compostos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno.

Através das características físico-químicas de uma substância pode-se identificar sua forma de migração nos meios ambientais. Dentre as propriedades físico-químicas que caracterizam a substância, temos:

- Pressão de vapor: é a pressão exercida por um vapor em equilíbrio dinâmico com o líquido, é a medida da volatilidade de um composto. Quanto maior a pressão de vapor, maior a tendência do composto estar no estado gasoso, ou seja, mais volátil será o líquido, e menor será sua temperatura de ebulição;
- Solubilidade em água: é a quantidade máxima de uma substância que se dissolve numa quantidade definida de água pura;
- Constante da Lei de Henry (K_H): é a medida do parcionamento do composto entre a fase volatilizada e a dissolvida na água, ou seja, indica o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução. Quanto maior a constante, maior é a tendência de uma substância volatilizar-se do que permanecer na água;
- Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}): É definida como a razão da concentração de um composto entre um octanol e sua concentração na fase aquosa. Quanto maior o valor de K_{ow} , maior a tendência do contaminante de se fixar no octanol em lugar de permanecer na água. Assim, quanto maior o $\log K_{ow}$, menos o composto orgânico se dissolve em água [CETESB, 2001].

As propriedades físico-químicas dos BTEX são apresentadas na Tabela 2. Os BTEX apresentam uma pressão de vapor alta e são poucos solúveis em água. Segundo CETESB (2001) os compostos que apresentam K_H na faixa de 1.10^{-5} a 1.10^{-3} atm $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, possuem volatilidade moderada. Assim os BTEX apresentam um grau de volatilidade moderado quando presente em água.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos BTEX.

Compostos orgânicos	Temperatura de ebulição (°C)	Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	Pressão de vapor a 25°C (kPa)	K _H a 25°C (atm m ³ mol ⁻¹)	Log K _{ow} a 25°C
Benzeno	80	1770	12,64	5,28.10 ⁻³	2,13
Tolueno	111	530	3,79	6,43. 10 ⁻³	2,69
Etilbenzeno	136	170	1,28	7,78. 10 ⁻³	3,13
<i>m</i> -Xileno	139	160	1,11	4,99.10 ⁻³	3,20
<i>p</i> -Xileno	138	160	1,18	4,99.10 ⁻³	3,15
<i>o</i> -Xileno	144	180	0,88	4,99.10 ⁻³	3,12

Nota: K_{ow}: coeficiente octanol-água, K_H: constante de Henry.

Fonte: LIDE (1997).

2.3.2. BTEX – obtenção

Os compostos aromáticos simples provêm de dois grandes reservatórios de matéria orgânica existentes na Terra: são isolados do carvão ou são sintetizados a partir dos alcanos do petróleo.

O carvão é aquecido à alta temperatura, na ausência de ar, e decompõe-se, formando um líquido viscoso (alcatrão da hulha) e um resíduo sólido (coque). Da destilação fracionada do alcatrão da hulha, obtêm-se diversos compostos aromáticos. De uma tonelada de hulha são obtidos cerca de 60 kg de alcatrão de hulha; e deste são extraídos os seguintes compostos aromáticos: benzeno (1 kg), tolueno (250 g), xilenos (50 g), fenol (250 g), cresóis (1 kg), naftaleno (2,5 kg) [MORRISON & BOYD, 1996].

O petróleo possui inúmeros compostos químicos, dentre eles os alcanos que são usados para sintetizar compostos aromáticos, pelo processo da reforma catalítica, desproporcionamento e craqueamento a vapor. Por exemplo, a desidrogenação do metil-ciclo-hexano, a ciclização do n-heptano e a isomerização do 1,2-dimetilciclopentano formam o tolueno. De forma análoga, o benzeno é obtido a partir do ciclo-hexano ou do metilciclopentano, ou então por hidrodesalquilação do tolueno [MORRISON & BOYD, 1996].

Mesmo depois de extraído e purificado o tolueno contém traços de benzeno (menos que 0,01 %), já no produto comercial pode conter até 25 % de benzeno. O xileno comercial é uma mistura dos isômeros (20 % do isômero orto, 40 % do meta e 20 % do para-xileno) e possui cerca de 15 % de etilbenzeno e outros hidrocarbonetos aromáticos em pequenas quantidades [CESTEB, 2012c].

2.3.3. BTEX - uso

A maior utilização do benzeno na indústria química é na síntese de outras substâncias, as quais servirão de matéria-prima para os produtos comercializados. Os derivados mais produzidos são: o estireno (para polímeros e plásticos), o fenol (para resinas e adesivos) e o ciclohexano (para o nylon). Quantidades menores de benzeno são usadas para produzir alguns tipos de borrachas, lubrificantes, corantes, detergentes, fármacos, explosivos e pesticidas. Até o início do século XX, o benzeno era usado como um solvente industrial e como uma loção pós barba, devido ao seu aroma agradável. Quando foi comprovada sua toxicidade, ele foi substituído por outros solventes que não eram carcinogênicos. O benzeno é adicionado a gasolina para aumentar a octanagem e reduzir o "bater de bielas" de motores, mas no Brasil é estabelecido um teor máximo na gasolina de 1 %.

O tolueno é a matéria-prima a partir da qual se obtêm fenol, cresol e outros solventes orgânicos. Também é empregado como solvente em tintas, revestimentos, óleos, resinas e adesivos; e é usado na fabricação de polímeros, borrachas, medicamentos, corantes, perfumes, TNT e detergentes. O tolueno tem sido usado como substituinte do benzeno, pois apresenta propriedades solventes similares, mas é menos tóxico e tem uma faixa de temperatura como líquido mais ampla (Tabela 2). Ele também é adicionado a gasolina e funciona como antidetonante.

O etilbenzeno praticamente é usado apenas para fazer estireno, um líquido orgânico usado como matéria-prima para muitos plásticos. Menos de 1 % é empregado como solvente para tintas ou intermediário na fabricação de dietilbenzeno e acetofenona [CESTEB, 2012c; US EPA, 2012a].

Os isômeros do xileno são usados individualmente como matéria-prima em vários processos industriais, como na indústria química, de plásticos, couro, tecidos e papéis, componentes de detergentes, solventes para tintas e lacas, revestimentos e adesivos, em mistura da gasolina, entre outros [US EPA, 2012a].

2.3.4. Toxicologia dos BTEX

O ar em ambiente aberto pode conter níveis baixos de BTEX provenientes da emissão de fontes industriais, escapamento de veículos, fumaça de cigarro e volatilização de produtos à base desses compostos, como a gasolina [CESTEB, 2012c].

Dentre os BTEX, o benzeno é o único classificado como agente carcinogênico humano. Pessoas que bebem água por muitos anos que contém benzeno acima do nível de contaminação podem sofrer anemia, e tem risco de desenvolver câncer [US EPA, 2012a].

A principal via de exposição humana aos BTEX é por inalação. A Tabela 3 apresenta os sintomas a esta exposição.

Tabela 3. Sintomas decorrente da inalação de BTEX.

	Baixa concentração		Alta concentração
	Curto prazo	Longo prazo	Curto prazo
Benzeno	irritação nos olhos, nariz e garganta; dores de cabeça.	depressão da medula óssea; anemia apática; aumento do risco de câncer, tal como leucemia.	tonturas; inconsciência; vômitos; convulsões; coma ou morte súbita por batimentos cardíacos irregulares.
Tolueno	irritação nos olhos, nariz e garganta; dores de cabeça; problemas de concentração; redução nos reflexos.	danos aos rins, fígado e cérebro; diminuição auditiva e até surdez.	tonturas; delírios; desmaios; morte.
Etilbenzeno	irritação nos olhos, nariz e garganta; fadiga; tonturas.	problemas de fígado ou rins.	tonturas; falta de coordenação; dores de cabeça; vômitos; convulsões; coma; morte.
Xileno	irritação dos olhos e garganta; desconforto gástrico.	danos ao sistema nervoso; irritação do trato respiratório e edema pulmonar.	irritação nos olhos, nariz e garganta; dores de cabeça; vômitos; danos ao estômago.

Fonte: CESTEB (2012c).

2.4. Legislação sobre a proteção das águas subterrâneas

Os órgãos nacionais, estaduais e municipais competentes promoveram a edição de leis, decretos, resoluções e normas para combater a poluição ambiental provocada pelos derivados de petróleo.

O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é um órgão que tem a função de assessorar e propor diretrizes de políticas governamentais para o meio ambiente e recursos naturais, bem como deliberar normas referentes a padrões ambientais [CETESB, 2012c].

Segundo CONAMA (2008) “Os órgãos ambientais em conjunto com os órgãos gestores dos recursos hídricos deverão promover a implementação de Áreas de Proteção de Aquíferos e Perímetros de Proteção de Poços de Abastecimento, objetivando a proteção da qualidade da água subterrânea”.

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água e o seu padrão de potabilidade para consumo humano [MS, 2011].

A investigação da possível contaminação por gasolina é realizada através da instalação de poços de monitoramento, que são perfurações no solo do posto de combustível, onde amostras de solo e água são coletadas e enviadas para análise. Essa investigação auxiliará na definição da necessidade da implantação de medidas corretivas de remediação ou de intervenção caso o solo e as águas subterrâneas estejam contaminadas [BRITO et al., 2005].

A Tabela 4 apresenta os valores máximos permitidos de BTEX para que a água seja considerada potável, estabelecidos pelo Ministério da Saúde, e também os limites estabelecidos por outros países.

Tabela 4. Valores máximos permitidos de BTEX para que a água seja considerada potável.

Substância ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Brasil	Estados Unidos	Canadá	Holanda
Benzeno	5	5	5	30
Tolueno	170	40	100	1000
Etilbenzeno	200	700	-	-
Xilenos	300	20	60	70

Fonte: CETESB (2001) e MS (2011).

O órgão público competente deve monitorar periodicamente a qualidade da água e do solo do poço de monitoramento para proteger a população local, além de fiscalizar e avaliar os trabalhos que estão sendo realizados [BRITO et al., 2005].

2.5. Métodos de determinação de BTEX

A análise de compostos orgânicos voláteis (COV) necessita de métodos analíticos sensíveis a pequenas concentrações, visto que esses compostos estão em quantidades pequenas no meio ambiente. A cromatografia em fase gasosa combinada com a espectrometria de massas (GC-MS “gas chromatography-mass spectrometry”) é uma das técnicas amplamente utilizadas para a detecção e quantificação dos poluentes ambientais. Essa técnica é recomendada pelos órgãos ambientais para determinar COV em matrizes ambientais [US EPA, 2010].

Como os BTEX estão presentes em baixas concentrações na água, é necessária uma etapa de pré-concentração dos analitos. A extração por “headspace” estático (HS) é um dos métodos mais utilizados para extrair COV de matrizes sólidas e líquidas [MELQUIADES et al., 2006; SHIN & KIM, 2009; CAVALCANTE et al., 2010]. Esse método é simples, não usa solvente extrator e a amostra é pouco manipulada [RESTEK, 2013].

Técnicas tais como extração por “headspace” dinâmico (P&T-“purge and trap”) e microextração em fase sólida (SPME – “solid phase microextraction”) também são usadas na extração dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis [BIANCHI et al., 2002; ARRAMBARRI et al., 2004; GAUJAC et al., 2008; DOREA et al., 2007; CERVERA et al., 2011]. Mas essas técnicas requerem instrumentação complexa e cara. E outras desvantagens é que no caso da SPME, a fibra é degradada com o uso contínuo e tem um tempo de vida limitado [MOHAMMADI & ALIZADEH, 2006], e no caso do P&T pode ocorrer a interferência de vapor de água gerado na fase de purga e apresenta um longo tempo de análise [CAVALCANTE et al., 2010].

2.5.1. Método de extração por “headspace”

Segundo Restek (2013) o headspace é o nome dado ao espaço de gás acima da amostra em um frasco vedado. Portanto a técnica de extração por “headspace” é definida como uma extração em fase gasosa, que envolve a evaporação dos analitos de interesse, e

consequentemente, a separação deles entre a fase da amostra e a fase gasosa [SNOW, 2002]. Como a técnica trabalha com a evaporação dos analitos, ela é utilizada para a análise de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis em amostras sólidas ou líquidas.

As matrizes complexas são melhor extraídas por “headspace”, pois são colocadas diretamente em um frasco com pouca ou nenhuma preparação, o que exigiria um trabalho maior na extração ou preparação da amostra com outras técnicas, e que gastariam mais tempo e dinheiro. Sendo assim, a técnica é usada na determinação de álcool no sangue, de solventes residuais em produtos farmacêuticos, de compostos de aroma em bebidas e produtos alimentares, entre outros.

A técnica consiste em introduzir a amostra em um frasco apropriado, o qual é lacrado com um septo de silicone e lacre de alumínio. O frasco é aquecido por um período de tempo programado para que os componentes voláteis se difundam na fase gasosa. Depois eles se distribuem entre a fase da amostra e a fase gasosa até atingir o equilíbrio (Figura 3). Uma porção da fase gasosa é retirada com uma seringa própria para gases (“gastight”) e injetada em um cromatógrafo em fase gasosa para a separação dos analitos. Esta técnica é conhecida como amostragem headspace estático [SNOW, 2002].

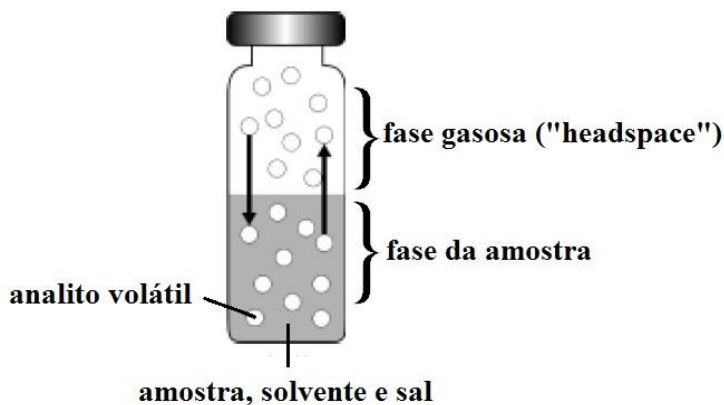


Figura 3. Fases do frasco headspace.

Fonte: adaptado RESTEK (2013).

A fase da amostra geralmente contém a amostra (líquida ou sólida), o solvente e o modificador de matriz.

O modificador de matriz é um sal inorgânico adicionado à amostra, que aumenta o efeito da força iônica (efeito “salting-out”) e diminui a solubilidade dos compostos orgânicos voláteis na matriz da amostra, promovendo a sua transferência para a fase gasosa. A

magnitude do efeito “salting-out” não é o mesmo para todos os compostos. Os sais mais usados como modificador de matriz são: cloreto de amônio; sulfato de amônio; cloreto de sódio; citrato de sódio; sulfato de sódio e carbonato de potássio.

As vantagens da técnica são: a eliminação de interferências de compostos não voláteis contidos na matriz; o mínimo de manipulação das amostras; não usa quantidades apreciáveis de solventes orgânicos. A técnica ainda permite um alto grau de automação, tornando o procedimento simples e rápido [PAVÓN et al., 2008].

2.6. Cromatografia

A cromatografia é um dos métodos modernos de análise mais utilizada devido à facilidade de separação, identificação e quantificação das espécies químicas. Em uma única análise os componentes são separados de uma mistura de substâncias e são avaliados qualitativamente e quantitativamente [SCOTT, 1995; SKOOG et al., 2007].

O botânico russo Mikhael Semenovich Tswett, em 1906, introduziu os termos “cromatografia”, “cromatograma” e “método cromatográfico” para descrever suas experiências com colunas de vidro recheadas com vários sólidos para separar componentes de extrato de folhas e gema de ovo. Este e vários estudos posteriores poderiam ser considerados precursores do uso dessa técnica, mas a cromatografia foi praticamente ignorada até a década de 30 [COLLINS et al., 2006].

A época moderna da cromatografia se iniciou em 1930 quando Kuhn e Lederer redescobriram e aperfeiçoaram a cromatografia em coluna. Lederer e Zechmeister em 1937 publicaram o primeiro livro sobre cromatografia. Então, a partir de 1940 ocorreu grandes avanços na área da cromatografia, diversos trabalhos possibilitaram seu aperfeiçoamento e hoje é utilizada em diversas áreas da ciência [COLLINS et al., 2006; BRAITHWAITE & SMITH, 1999].

A cromatografia é definida como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura com migração diferencial entre duas fases imiscíveis. A fase estacionária é imobilizada em uma coluna ou sobre uma superfície plana, e a fase móvel movimenta-se através da fase estacionária transportando os analitos. O princípio se baseia na afinidade dos compostos com a fase estacionária, os com maior afinidade ficarão retidos por mais tempo em relação aos compostos com menor afinidade. A fase móvel redissolve e carrega os componentes ao longo do percurso, resultando em velocidade de migrações

diferentes que ocasiona a separação dos compostos presentes na amostra [COLLINS et al., 2006; SKOOG et al., 2007].

Os critérios mais comum para classificar as diferentes modalidades de cromatografia são: forma física do sistema, estado físico da fase móvel e da fase estacionária e pelo mecanismo de separação dos analitos [COLLINS et al., 2006].

2.6.1. Classificação pela forma física do sistema

Em relação à forma física, a cromatografia é dividida em:

- cromatografia planar, a fase estacionária é suportada sobre uma placa (cromatografia em camada delgada) ou nos poros de um papel (cromatografia em papel). A fase móvel desloca-se por capilaridade pela fase estacionária.

- cromatografia em coluna, a fase estacionária é colocada em um tubo estreito e a fase móvel é forçada a passar pelo tubo por força da gravidade ou pressão. A cromatografia em coluna abrange diversas técnicas cromatográficas classificadas através da fase móvel, fase estacionária e pelo modo de separação [SKOOG et al., 2007].

2.6.2. Classificação pelo estado físico da fase móvel

A classificação pelo estado físico da fase móvel utilizada é dividida em três tipos de cromatografia:

- cromatografia em fase gasosa - gás inerte (gás de arraste);

- cromatografia supercrítica - vapor pressurizado acima da sua temperatura e pressão crítica;

- cromatografia líquida - líquido. Ela possui dois grupos: a cromatografia líquida clássica, onde a fase móvel é arrastada através da coluna pela força da gravidade, e a cromatografia líquida de alta eficiência, onde a fase móvel é forçada a passar pela coluna por uma bomba de alta pressão, devido as partículas menores da fase estacionária [COLLINS et al., 2006].

2.6.3. Classificação pelo tipo da fase estacionária

A forma da fase estacionária é definida em:

- sólida;
- líquida, onde o líquido pode estar adsorvido sobre um suporte sólido ou imobilizado sobre ele;
- quimicamente ligada, ou seja, existem ligações químicas entre o líquido e o suporte, ou somente entre as cadeias do próprio líquido [GROB, 1995; COLLINS et al., 2006].

2.6.4. Classificação pelo mecanismo de separação

Os mecanismos de separação mais conhecidos são adsorção, partição, troca iônica e exclusão molecular, os quais estão exemplificados na Tabela 5.

Tabela 5. Classificação dos métodos cromatográficos em relação ao mecanismo de separação.

	Fase estacionária	Fase móvel	Tipo de cromatografia
Adsorção	Sólido adsorvente	Gás	Cromatografia em fase gasosa
		Líquido	Cromatografia líquida de alta eficiência
Partição	Filme líquido em um suporte sólido	Gás	Cromatografia em fase gasosa
		Líquido	Cromatografia líquida de alta eficiência
Troca iônica	Cátions e ânions ligados a uma resina	Líquido	Cromatografia de troca iônica
Exclusão molecular	Matriz polimérica	Líquido	Cromatografia de exclusão

Fonte: adaptado de BRAITHWAITE & SMITH (1999).

2.7. Cromatografia em fase gasosa

A cromatografia em fase gasosa é aplicada às espécies relativamente voláteis e termicamente estáveis a temperaturas de até poucas centenas de graus Celsius. Essa técnica de análise vem sendo aplicada em várias áreas como: ambiental, farmacêutica, de produtos petroquímicos, de alimentos, entre outros [COLLINS et al., 2006].

O sistema de cromatografia em fase gasosa é composto por: gás de arraste, sistema de injeção, coluna cromatográfica, detector e um registrador dos dados (Figura 4).

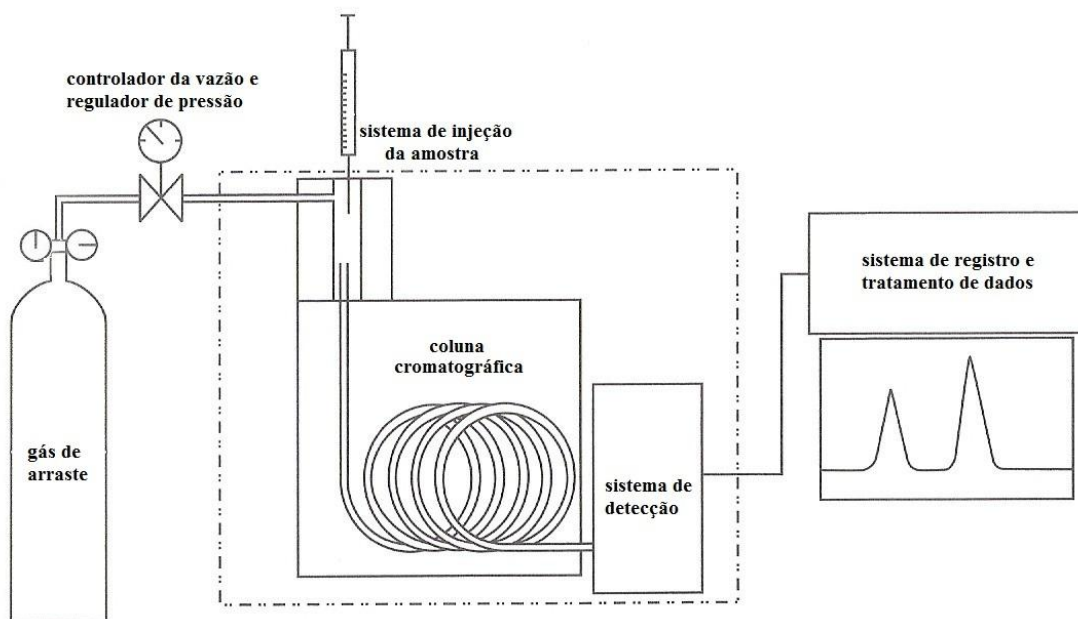


Figura 4. Componentes do sistema de cromatógrafo em fase gasosa.

Fonte: adaptado de COLLINS et al. (2006).

A amostra é introduzida em uma coluna por um sistema de injeção, e caso esteja na forma líquida, será vaporizada pelas temperaturas convenientes no local de injeção e na coluna. Então os analitos da amostra serão arrastados por uma corrente de gás que passa continuamente pela coluna. Esse gás de arraste, que é a fase móvel, não interage com o analito, sua função é apenas transportá-lo através da coluna. E de acordo com as propriedades dos analitos e as da fase estacionária, os analitos são retidos de maneira distinta, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. Por fim esses analitos chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados [COLLINS et al., 2006; SKOOG et al., 2007].

A cromatografia em fase gasosa possui a vantagem de ter uma resolução excelente, sendo possível analisar dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Ela também apresenta baixos limites de detecção, onde podem ser usadas pequenas quantidades de amostra, já que isso é um fator crítico que limita a utilização de outras técnicas. A desvantagem é que essa técnica aplica-se apenas a substâncias voláteis e termicamente estáveis, caso contrário, o componente deve ser transformado em um derivado com essas características, o que acaba aumentando o tempo de preparação da amostra e o custo da análise [COLLINS et al., 2006].

Na análise por cromatografia em fase gasosa existe uma técnica para melhorar a precisão, que consiste em adicionar uma quantidade conhecida de uma substância (padrão interno) na amostra a ser analisada, e posteriormente, relacionar sua área cromatográfica com a área cromatográfica do analito. O padrão interno deve ser similar ao analito de interesse, ter tempo de retenção próximo ao analito, mas ficar separado das demais substâncias presentes na amostra, e não fazer parte da amostra. Esse método de análise diminui os erros de injeção e as variações instrumentais [COLLINS et al., 2006; SKOOG et al., 2007]. Também existe a adição do “surrogate”, que possui as mesmas características que o padrão interno, mas serve como um meio de avaliar o desempenho do método através da sua recuperação, sendo então adicionado na amostra com uma concentração conhecida e analisado como os analitos de interesse [US EPA, 2010].

2.7.1. Gás de arraste (fase móvel)

A fase móvel na cromatografia em fase gasosa é um gás de arraste que transporta os componentes da amostra através da coluna até o detector. Ele não deve interagir com o recheio da coluna, deve ser barato, disponível e compatível com o detector usado.

O gás deve ser o mais puro possível, geralmente com grau de pureza de 99,999%, pois impurezas como ar, umidade, e traços de vapores de hidrocarbonetos podem reagir com a amostra, deteriorar a coluna cromatográfica e prejudicar o funcionamento do detector. Também se utiliza filtros contendo sílica gel ou peneira molecular, entre o cilindro e o instrumento, para eliminar traços de água e hidrocarbonetos [COLLINS et al., 2006; BRAITHWAITE & SMITH, 1999].

O gás hélio (He), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂) e argônio (Ar) são os gases mais empregados como gás de arraste. O hélio e o hidrogênio são os gases preferidos, mas o hélio

tem a desvantagem de ser mais caro, e o hidrogênio requer cuidados maiores quanto ao vazamento, pois é altamente inflamável.

O controle da vazão do gás de arraste é efetuado por reguladores de pressão, manômetros e medidores de vazão [COLLINS et al., 2006].

2.7.2. Sistema de injeção com e sem divisor (“split/splitless”)

A quantidade da fase estacionária da coluna capilar é muito pequena, então é necessário ter cuidado para que a quantidade injetada não ultrapasse o limite da capacidade da coluna, utilizando injetor com divisor (“split”) e sem divisor (“splitless”) de fluxo (Figura 5).

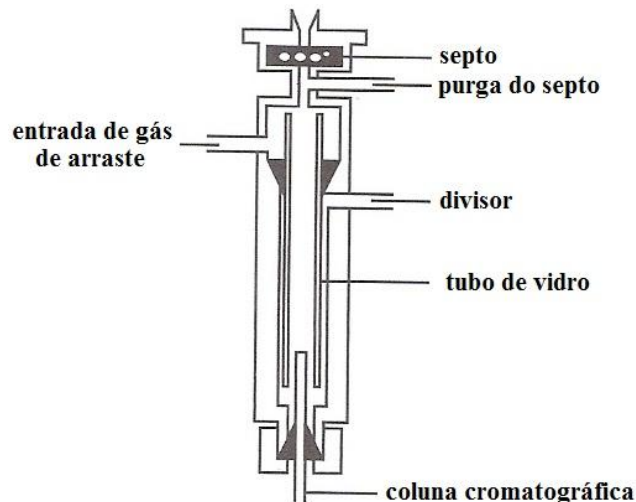


Figura 5. Esquema do injetor com divisor/ sem divisor para colunas capilares.

Fonte: adaptado de COLLINS et al. (2006).

A amostra, após ser injetada, é vaporizada no injetor e conduzida até a coluna pelo fluxo do gás de arraste. Uma válvula especial divide o fluxo de gás de arraste entre a coluna e o ambiente externo. No modo com divisor (“split”), a válvula permanece aberta, onde apenas uma fração da amostra é introduzida na coluna cromatográfica. Essa fração pode ser variada mudando-se a razão do divisor. Essa técnica é adequada apenas quando os compostos de interesse estão presentes em altas concentrações, pois a amostra pode saturar a fase estacionária e prejudicar a separação dos componentes. No modo sem divisor (“splitless”), a válvula permanece fechada durante a injeção, e toda a amostra injetada é transferida para a coluna. Depois a válvula é aberta para purgar traços remanescentes da amostra volatilizada.

Esse modo é utilizado na análise de traços, visto que a concentração do analito é baixa [COLLINS et al., 2006].

2.7.3. Colunas capilares

A coluna cromatográfica é um tubo longo, contendo a fase estacionária, onde seu material não deve interagir com o recheio, nem com as substâncias presentes na amostra, então elas são construídas com aço inoxidável, vidro ou sílica fundida. Esta última é a mais usada, pois é altamente inerte, pura e produz colunas flexíveis.

As colunas capilares possuem diâmetro interno de 0,15 a 0,75 mm. Colunas com diâmetros internos menores apresentam picos mais estreitos que resultam em menores limites de detecção.

O comprimento das colunas capilares varia de 10 a 100 m. Quanto maior o comprimento da coluna, maior é a resolução, mas aumenta o tempo de análise e diminui a detectabilidade. Assim colunas longas são usadas apenas para análises que necessitam de grande resolução.

São disponíveis vários tipos de colunas capilares, diferenciadas pela forma da fase estacionária:

→ **parede recoberta**: a parede interna do capilar é recoberta com um filme fino da fase estacionária;

→ **suporte recoberto**: a parede interna do capilar é recoberto com uma camada de adsorvente e a fase estacionária líquida fica dispersa sobre ela;

→ **camada porosa**: a parede interna do capilar é recoberto com uma camada de adsorvente que é a fase estacionária;

→ **com imobilização**: a fase estacionária é imobilizada na parede interna do capilar. Este tipo de coluna é uma das mais utilizadas, pois evitam a deformação ou perda da fase estacionária devido a altas velocidades de vazão do gás de arraste ou por volatilização do material (sangria).

Impurezas presentes no gás de arraste, o oxigênio e a água podem danificar a coluna, através da decomposição química, oxidação, hidrólise ou quebra de ligações na fase estacionária [COLLINS et al., 2006].

A coluna fica dentro de um forno termostaticado, e a temperatura é controlada dentro de poucos décimos de grau para se obter boa precisão. A programação de temperatura é o

aumento da temperatura da coluna, continuamente ou em etapas, para separar analitos que apresentam uma ampla faixa de ponto de ebulição entre eles [SKOOG et al., 2007].

2.7.4. Fase estacionária

A fase estacionária deve apresentar as seguintes propriedades: baixa volatilidade, estabilidade térmica, inércia química e características de solvente.

O analito deve possuir algum grau de compatibilidade com a fase estacionária, então, a polaridade da fase estacionária deve igualar-se à dos componentes da amostra. Quando se tem uma boa compatibilidade, a ordem de separação é determinada pelo ponto de ebulição dos analitos. A polaridade das fases estacionárias é diferenciada pelos grupos ligados: não-polares contêm grupos do tipo hidrocarbonetos e dialquil siloxanos, polares contêm grupos como -CN, -CO e -OH, e, altamente polares são fases de poliésteres.

A maioria das análises são feitas com fases não-polares, como dimetilsiloxano ou 5% fenil-dimetilsiloxano, pois apresentam ótima estabilidade química e térmica. Na fase estacionária de dimetilsiloxano (Figura 6), os grupos -R são todos -CH₃, definindo um caráter relativamente não-polar. Em algumas colunas uma fração dos grupos metílicos é substituída por grupos funcionais como fenil (-C₆H₅), cianopropil (-C₃H₆CN), entre outros. Essas substituições aumentam a polaridade da fase estacionária. Por exemplo, a coluna com 5% fenil-dimetilsiloxano apresenta um anel fenílico ligado a 5% do número de átomos de silício no polímero [SKOOG et al., 2007].

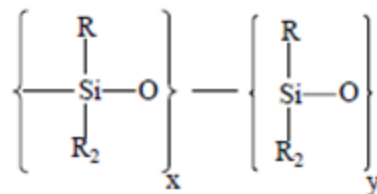


Figura 6. Estrutura monomérica dos polisiloxanos.

Fonte: GROB (1995).

2.8. Espectrometria de massas

A espectrometria de massas é baseada na ionização das moléculas, onde a amostra está no estado de vapor, produzindo fragmentos da molécula carregados [RODRIGUEZ, 2003].

O espectrômetro de massas contém uma fonte de ionização (fragmenta a amostra em íons), um analisador de massas (seleciona os íons de acordo com os valores da razão massa-carga) e um detector (traduz os sinais de fragmentos carregados em sinais elétricos), como o representado na Figura 7. A resposta é a abundância relativa dos íons em relação ao valor da razão massa-carga (m/z) desses íons [RODRIGUEZ, 2003].

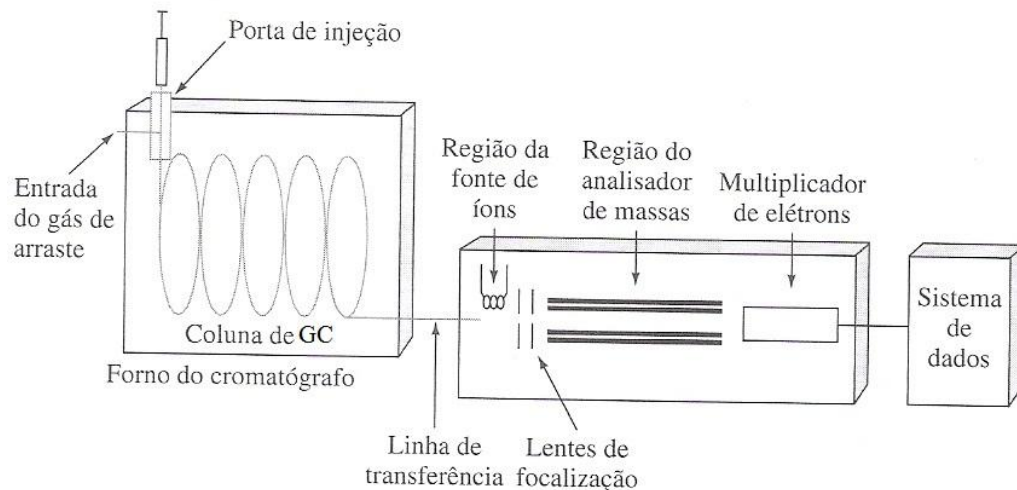


Figura 7. Esquema de um cromatógrafo em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massas.

Fonte: SKOOG et al. (2007).

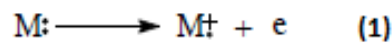
2.8.1. Fonte de ionização - Impacto eletrônico

No espectrômetro de massas, a amostra na forma de vapor entra em uma câmara de ionização onde as moléculas são ionizadas. Essa câmara é mantida sob vácuo para que os íons formados não colidam com moléculas neutras e é aquecida para evitar a condensação da amostra [COLLINS et al., 2006; SKOOG et al., 2007].

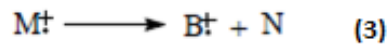
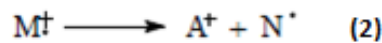
As fontes de ionização são energéticas o suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas e formar fragmentos, mas não pode ser tão energética a ponto de decompor as moléculas em seus átomos constituintes. Uma das fontes mais comuns é a de impacto de

elétrons (EI – “electron ionization”), onde um feixe de elétrons de alta energia é bombardeado nas moléculas da amostra, formando íons positivos, íons negativos e espécies neutras. Os íons positivos são dirigidos para o analisador por repulsão eletrostática. O feixe de elétrons é produzido por um filamento de tungstênio ou rênio aquecido [SKOOG et al., 2007].

O excesso de energia, transferido pelo feixe de elétrons à molécula, remove apenas um elétron da molécula original, formando um cátion radical, chamado de íon molecular, conforme a Equação 1:



O íon molecular também é atingido pelo feixe de elétrons, que ocasiona a fragmentação da molécula, como mostra as Equações 2 e 3:



A Equação 2 apresenta a formação de um íon com número par de elétrons e um radical, já a Equação 3 mostra a formação de um íon com número ímpar de elétrons e uma molécula neutra [DAVIS & FREARSON, 1990].

2.8.2. Analisador de massas - Quadrupolo

Os íons formados na câmara de ionização entram em um outro compartimento chamado analisador de massas, onde são separados de acordo com os respectivos valores da razão massa-carga, através da imposição de um campo elétrico ou magnético externo [COLLINS et al., 2006].

Os analisadores de massas mais conhecidos são: quadrupolo, de setor magnético, de duplo foco e de tempo de voo. O mais utilizado é o quadrupolo devido ao seu relativo baixo custo e facilidade de operação. No sistema de GC-MS, o analisador quadrupolo apresenta alta sensibilidade e bons resultados nas análises [GALCERAN & SANTOS, 2003; SKOOG et al., 2007].

Os analisadores quadrupolares separam os íons pela combinação alternada de potenciais de rádio frequência e corrente direta. Apenas íons que possui a razão massa-carga selecionada conseguem atravessar o analisador em uma trajetória estável até o detector, e os outros íons colidem com os pólos do analisador e são retirados pela bomba de vácuo [GALCERAN & SANTOS, 2003].

2.8.3. Processamento dos dados obtidos

Os íons separados pelo analisador de massas são detectados e um sistema sofisticado processa os dados obtidos, fornecendo um gráfico contendo a intensidade do sinal gerado pelo íon *versus* a razão massa-carga [COLLINS et al., 2006].

Durante a separação cromatográfica, o espectrômetro de massas opera varrendo repetidamente uma faixa de razão massa-carga selecionada. Em cada espectro a abundância dos íons é somada e colocada em um gráfico em função do tempo, que é conhecido por cromatograma do total de íons (TIC – “Total ion current”), que tem o formato de um cromatograma convencional. Através do cromatograma, pode-se mostrar o espectro de massas em um tempo particular para identificar as espécies presentes. O espectro de massas é característico da substância e pode ser comparado a espectros de massas de padrões analisados simultaneamente, ou provenientes da biblioteca no computador. Quando se deseja quantificar um ou mais desses compostos identificados, a análise normalmente é feita no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM – “Selected Ion Monitoring”), onde apenas fragmentos específicos do composto serão detectados, tornando a técnica extremamente seletiva [COLLINS et al., 2006; SKOOG et al., 2007].

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Otimizar e validar uma metodologia que utiliza um cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS) e extração por “headspace” (HS) para avaliar os níveis de concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno (BTEX) em amostras de água de poços artesianos, localizados próximos a postos revendedores de combustíveis na cidade de Maringá-PR.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar as condições cromatográficas, a fim de obter boa separação cromatográfica e identificação dos BTEX;
- Otimizar o processo de extração por “headspace” com o auxílio do planejamento experimental multivariado, variando o tempo e a temperatura de extração, o volume do líquido e a quantidade de KCl;
- Validar um método de cromatografia em fase gasosa acoplado à espectrometria de massas e extração por “headspace” para determinação de BTEX em amostras de água;
- Determinar a concentração de BTEX em amostras de água de poços artesianos, localizados próximos a postos revendedores de combustíveis na cidade de Maringá - PR.
- Avaliar os níveis de concentração de BTEX encontrados nas amostras coletadas e comparar com os limites de contaminação impostos pela legislação nacional.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e reagentes

As soluções certificadas dos padrões de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *o*-xileno, *p*-xileno e *m*-xileno), dos padrões internos (fluorobenzeno, clorobenzeno-*d*₅, *p*-diclorobenzeno-*d*₄) e dos “surrogate” (*p*-bromofluorobenzeno e *o*-diclorobenzeno-*d*₄), diluídos em metanol, foram comprados da “Sigma-Aldrich”, na concentração de 250,0 mg L⁻¹ para os padrões internos e 2000,0 mg L⁻¹ para os padrões de BTEX e “surrogate”. O solvente utilizado no preparo das soluções estoque foi o metanol com grau de pureza HPLC (“Burdick e Jackson ACS”), e para as soluções de trabalho utilizou-se água mineral envasada em garrafa de vidro (Ouro Fino). Esta foi escolhida após a sua comparação com água deionizada, destilada, ultrapura (Milli Q[®]) e mineral envasada em garrafa PET. Nestas foram detectados compostos orgânicos nos tempos de retenção dos BTEX. ARAMBARRI et al. [2004] cita que esses compostos seriam subprodutos de desinfecção presentes na água potável, sendo esta utilizada como fonte para água destilada, deionizada e ultrapura. O sal empregado para aumentar a extração dos analitos foi o cloreto de potássio (KCl) (QM Reagentes analíticos). Foram utilizados frascos para “headspace” de 20 mL (“Sun Sri”), septos de silicone de 20 mm de espessura faceado com teflon (“Sun Sri”) e lacre de alumínio (“Sun Sri”).

4.2. Soluções

As soluções estoque dos padrões foram preparadas através das soluções certificadas diluídas com metanol, obtendo concentrações de 0,010 a 5,0 mg L⁻¹. Essas soluções foram estocadas em frascos e acondicionadas em freezer.

As soluções de trabalho foram preparadas pela diluição das soluções estoque com água mineral em balão volumétrico. Posteriormente 15,0 mL das soluções de trabalho foram transferidos, utilizando pipeta volumétrica, para os frascos para “headspace” contendo KCl, que foram rapidamente lacrados com selos de alumínio e septos de silicone e guardados por até 12 h sob refrigeração a ± 4 °C até o momento das determinações.

Em todas as determinações foram preparadas provas em branco, ou seja, água mineral com KCl, padrões internos e “surrogate”, afim de verificar possíveis contaminações e recuperações durante o processo de análise.

4.3. Equipamentos

As determinações foram realizadas em um sistema composto por um cromatógrafo em fase gasosa FOCUS GC (“Thermo Electron”), acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (“Thermo Electron”), contendo um detector com fonte de ionização por impacto de elétrons (EI-70 eV) e um analisador de massas quadrupolo. O sistema possui um injetor automático Triplus HS (“Thermo Electron”) equipado com uma bandeja para suporte de 54 frascos de amostras e com um bloco de aquecimento para extração por “headspace” com capacidade para 6 frascos. Um computador interfaceado com o sistema usando o software “Xcalibur” (“Thermo Electron”) foi empregado para a aquisição e processamento dos dados.

A separação cromatográfica foi realizada por uma coluna capilar de sílica fundida DB-5ms da “J&W Scientific” (30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de fase estacionária, composição de 5% fenil e 95% dimetilpolissiloxano). O gás de arraste empregado foi o gás hélio 5.0 (pureza 99,999%) fornecido pela “White Martins” ou “Air Products”.

4.4. Método

4.4.1. Procedimento de separação e identificação

Para os estudos iniciais, os parâmetros da extração foram baseados nas condições propostas pela literatura [ARRAMBARRI et al., 2004; SHIN & KIM, 2009]. Em um frasco para “headspace” foram adicionados $2,50 \pm 0,01$ g de KCl e 10,0 mL de solução de trabalho. O frasco com a amostra foi colocado no bloco de aquecimento, aquecendo-o a 80 °C por 30 min, sob agitação para que ocorresse o equilíbrio entre as fases gasosa e líquida.

A temperatura empregada no injetor foi de 200 °C e a vazão do gás de arraste foi mantida constante a $1,00 \text{ mL min}^{-1}$. Uma seringa “gastight”, previamente aquecida a 80 °C foi utilizada para injetar 1,00 mL da fase gasosa no modo split com divisão de fluxo (“split”) na razão de 1:25. Para a detecção por espectrometria de massas a interface foi mantida a 250 °C e o detector a 200 °C.

Primeiramente uma solução de trabalho contendo os padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate” em uma concentração de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foi analisada no modo de contagem de íons totais (TIC – “Total Ion Current”), com o objetivo de identificar cada

analito através dos espectros de massas, e determinar os tempos de retenção dos mesmos. A faixa da razão massa/carga monitorada foi de 50-200 m/z .

Posteriormente analisaram-se soluções de trabalho de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito no modo de monitoramento de íons selecionados (SIM – “Selected Ion Monitoring”). Neste trabalho foram monitorados os três fragmentos de massa de maior abundância (Tabela 6), onde esses valores foram obtidos através dos espectros de massas da biblioteca espectral “NIST MS Search 2.0” contida no software “Xcalibur” que acompanha o equipamento [XCALIBUR, 2003].

Para melhorar a separação cromatográfica foram feitas injeções de soluções de trabalho iguais à citada anteriormente onde foi variada a programação da temperatura do forno do cromatógrafo em fase gasosa.

4.4.2. Planejamento experimental multivariado

Visando uma melhor extração dos analitos, inicialmente foi empregada um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , realizando 8 ensaios diferentes em triplicata.

Com base na literatura [ARRAMBARRI et al., 2004; MELQUIADES et al., 2006; SHIN & KIM, 2009; CAVALCANTE et al., 2010] foram selecionadas quatro variáveis: volume do líquido (5,0 e 15,0 mL, ou seja, $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do volume total do frasco), temperatura de extração (50 e 90 °C), tempo de extração (20 e 50 min) e massa de KCl (0 e 4,00 g). Foram utilizadas soluções de trabalho com concentrações dos padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate” de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os resultados obtidos foram analisados através do programa “Design-Expert 8.0.6” (“Stat-Ease”), onde foram gerados os gráficos de Pareto para identificar os fatores significantes.

4.4.3. Otimização dos parâmetros da extração por “headspace”

Depois de obtidos os fatores significantes através do planejamento fatorial, foram realizados testes univariados para encontrar o valor ótimo de cada parâmetro da extração.

Para avaliar o volume do líquido (10,0; 12,5 e 15,0 mL) foram utilizadas soluções de trabalho com concentrações dos padrões de BTEX de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$, de padrões internos de $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e de “surrogate” de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

Como o efeito da adição de sal pode ser diferente entre a solução de trabalho e a amostra, foi realizado teste para verificar esse efeito salino. Uma amostra da matriz foi coletada e fortificada com padrões de BTEX com concentração de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$, de padrões internos de $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e de “surrogate” de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, e foi analisada variando a massa de KCl de 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 g. O mesmo procedimento foi realizado com água mineral, para fins comparativos.

4.4.4. Validação do método analítico

O método foi validado a fim de certificar a qualidade do mesmo. Os parâmetros avaliados foram: linearidade, detectabilidade, precisão e exatidão.

A linearidade foi estudada através de curva analítica na faixa de concentração de 0,01 a $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrões de BTEX e “surrogate”.

A detectabilidade foi averiguada através do limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Para calcular o LD foram analisadas 7 replicatas das soluções de trabalho com concentração de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrões de BTEX, e o LQ foi obtido através da multiplicação do LD por 3,3 [US EPA, 2010].

A precisão foi examinada a partir da análise das soluções de trabalho de concentração de 0,05; 1,00 e $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ dos padrões de BTEX, e a exatidão a partir das soluções de trabalho de concentração de 1,00 e $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrões de BTEX.

Todas as soluções continham $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrões internos, e foram analisadas em triplicata, no mesmo dia e mesmas condições.

4.4.5. Preparo das amostras

As amostras de água foram coletadas em triplicata durante três meses (novembro/2012, dezembro/2012 e janeiro/2013), em sete pontos abastecidos por água de poço artiano (1-7) e um ponto abastecido pelo sistema de distribuição de água municipal

(8). Esses pontos são localizados próximos a postos revendedores de combustíveis, na cidade de Maringá-PR (Figura 8).

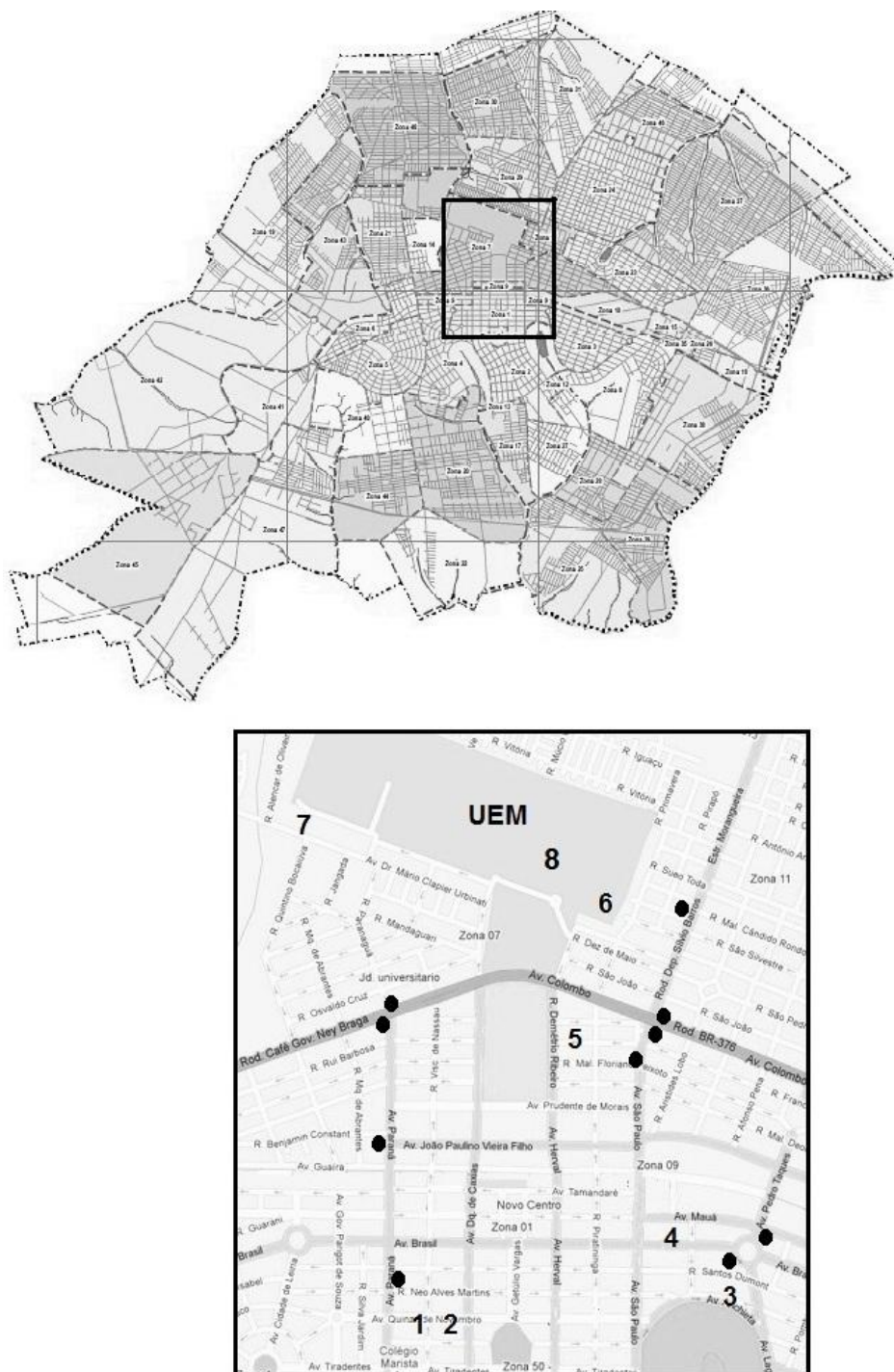


Figura 8. Mapa da cidade de Maringá-PR com os pontos das coletas de amostras indicados por números, e os círculos pretos representam a localização dos postos revendedores de combustíveis.

Fonte: adaptado de MARINGÁ (2013) E MAPS (2013).

Frascos de vidro escuro de 100,0 mL foram utilizados para a coleta das amostras. Em cada ponto de coleta a água foi escoada pela torneira por aproximadamente 3 min antes da coleta, com a finalidade de descartar a água parada nos canos. Então, em cada ponto coletou-se amostras preenchendo os frascos completamente para evitar a perda dos analitos por evaporação. Depois de fechados, os recipientes foram mantidos em local refrigerado apropriado até a chegada ao laboratório, onde foram transferidos para um refrigerador a 4 °C e permaneceram até o momento das determinações.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Separações cromatográficas e identificação dos compostos

A variação das condições cromatográficas foi realizada para obter uma boa resolução e separação dos picos dos analitos no cromatograma. Assim as condições de temperatura do forno do cromatógrafo que apresentaram a melhor separação dos analitos foram: temperatura inicial de 40 °C por 1 min, depois aumentando a temperatura até 70 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹, e aumentando a uma taxa de 60 °C min⁻¹ até 220 °C, e mantendo essa temperatura por 0,5 min. A aquisição de dados foi finalizada em 14 min (Figura 9).

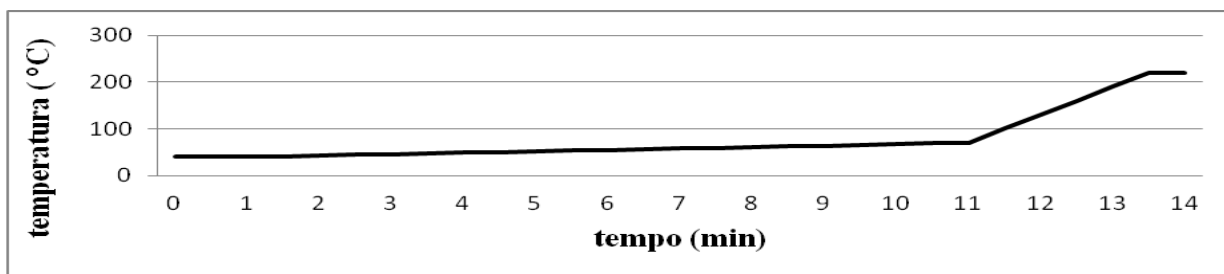
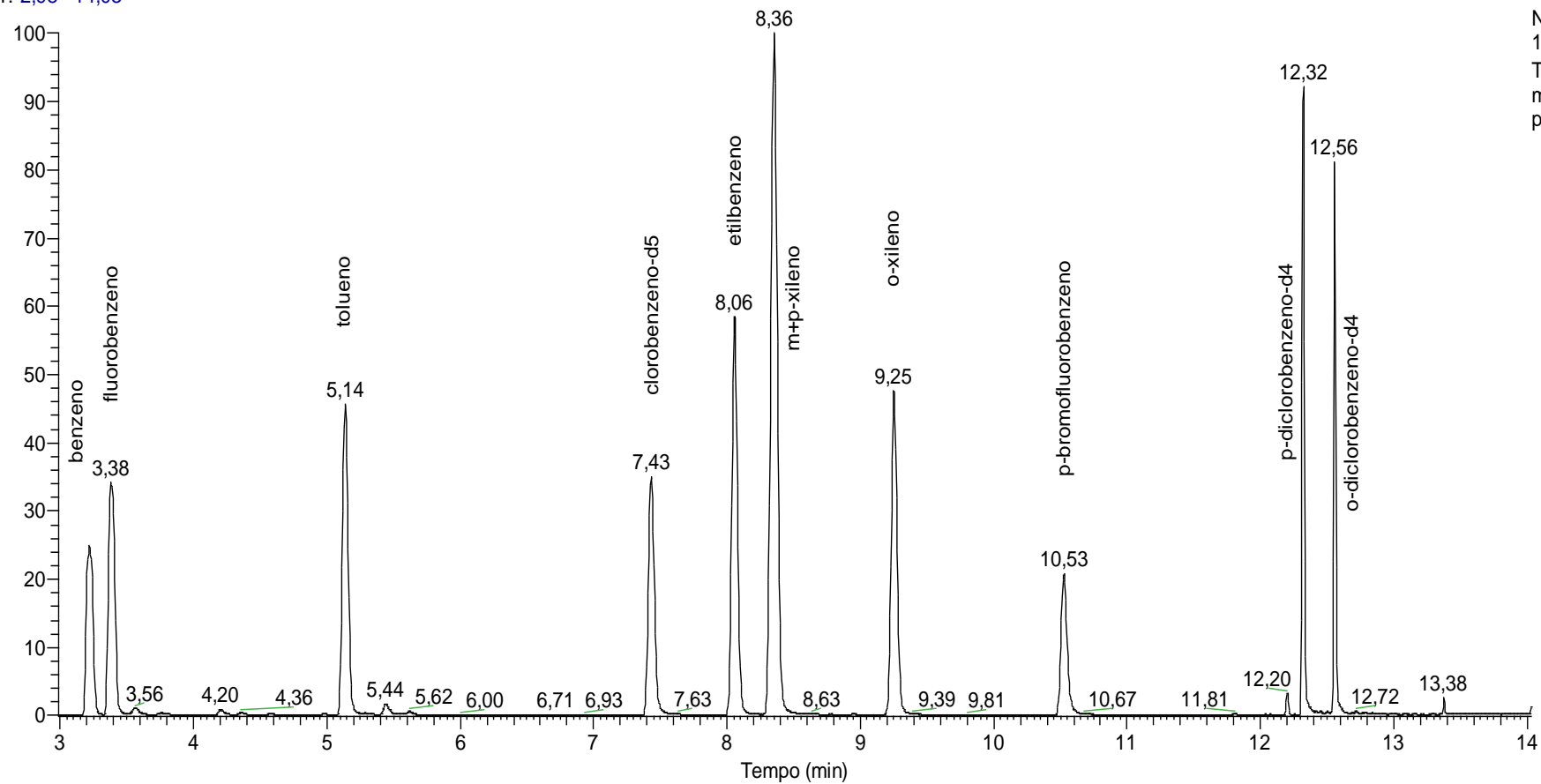


Figura 9. Programação da temperatura do forno do cromatógrafo em fase gasosa. As condições de temperatura foram 40 °C por 1 min, depois aumentou para 70 °C a uma taxa de 3 °C min⁻¹, e de 70 °C para 220 °C a uma taxa de 60 °C min⁻¹, e permaneceu em 220 °C por 0,5 min.

Utilizando essa programação de temperatura foi obtido o cromatograma da solução de trabalho, no modo “TIC”, o qual apresenta os picos dos analitos com boa separação (Figura 10). Os analitos foram identificados pela comparação dos espectros de massas obtidos na análise com os espectros de massas da biblioteca espectral “NIST MS search versão 2.0” contida no software “Xcalibur”. Após a identificação dos tempos de retenção dos analitos, observa-se que a ordem de eluição através da coluna está relacionada com o ponto de ebulição dos mesmos (Tabela 6).

RT: 2,98 - 14,03



NL:
1,08E8
TIC F: MS
mix200ram
p2

Figura 10. Cromatograma da solução de trabalho de padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate”, na concentração de $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$, analisada no modo TIC através do método HS-GC-MS.

O pico do *m*-xileno e *p*-xileno coeluem, e em nenhuma programação da temperatura foi possível obtê-los separados no cromatograma, o mesmo foi observado por outros autores [ARRAMBARRI et al., 2004; MELQUIADES et al., 2006].

Tabela 6. Tempos de retenção (t_r), razão massa/carga dos fragmentos e temperatura de ebulição (T_e) dos padrões de BTEX, padrões internos (PI) e “surrogate” (S).

Composto	razão massa/carga (m/z)	T (°C)	t_r (min)
Benzeno	52, 77, 78	80	3,22
Fluorobenzeno (PI)	70, 96	85	3,38
Tolueno	65, 91, 92	111	5,14
Clorobenzeno-d_5 (PI)	82, 117, 119	130	7,43
Etilbenzeno	77, 91, 106	136	8,06
<i>m</i>-Xileno e <i>p</i>-Xileno	77, 91, 106	138/139	8,36
<i>o</i>-Xileno	77, 91, 106	144	9,25
<i>p</i>-Bromofluorobenzeno (S)	95, 174, 175	150	10,53
<i>p</i>-Diclorobenzeno-d_4 (PI)	115, 150, 152	173	12,32
<i>o</i>-Diclorobenzeno-d_4 (S)	115, 150, 152	179	12,56

Fonte: LIDE (1997) e XCALIBUR (2003).

Em seguida foram analisadas soluções de trabalho no modo SIM, monitorando apenas os fragmentos de razões massa/carga apresentadas na Tabela 6. No cromatograma expandido dessa análise (Figura 11) aparecem apenas os picos dos analitos de interesse. O padrão interno *p*-diclorobenzeno- d_4 e o “surrogate” *o*-diclorobenzeno- d_4 se encontram fora da faixa dos tempos de retenção dos BTEX, e como seu uso seria para fins comparativos com sua proximidade dos analitos investigados, eles foram ignorados nas análises posteriores.

RT: 3,00 - 11,00

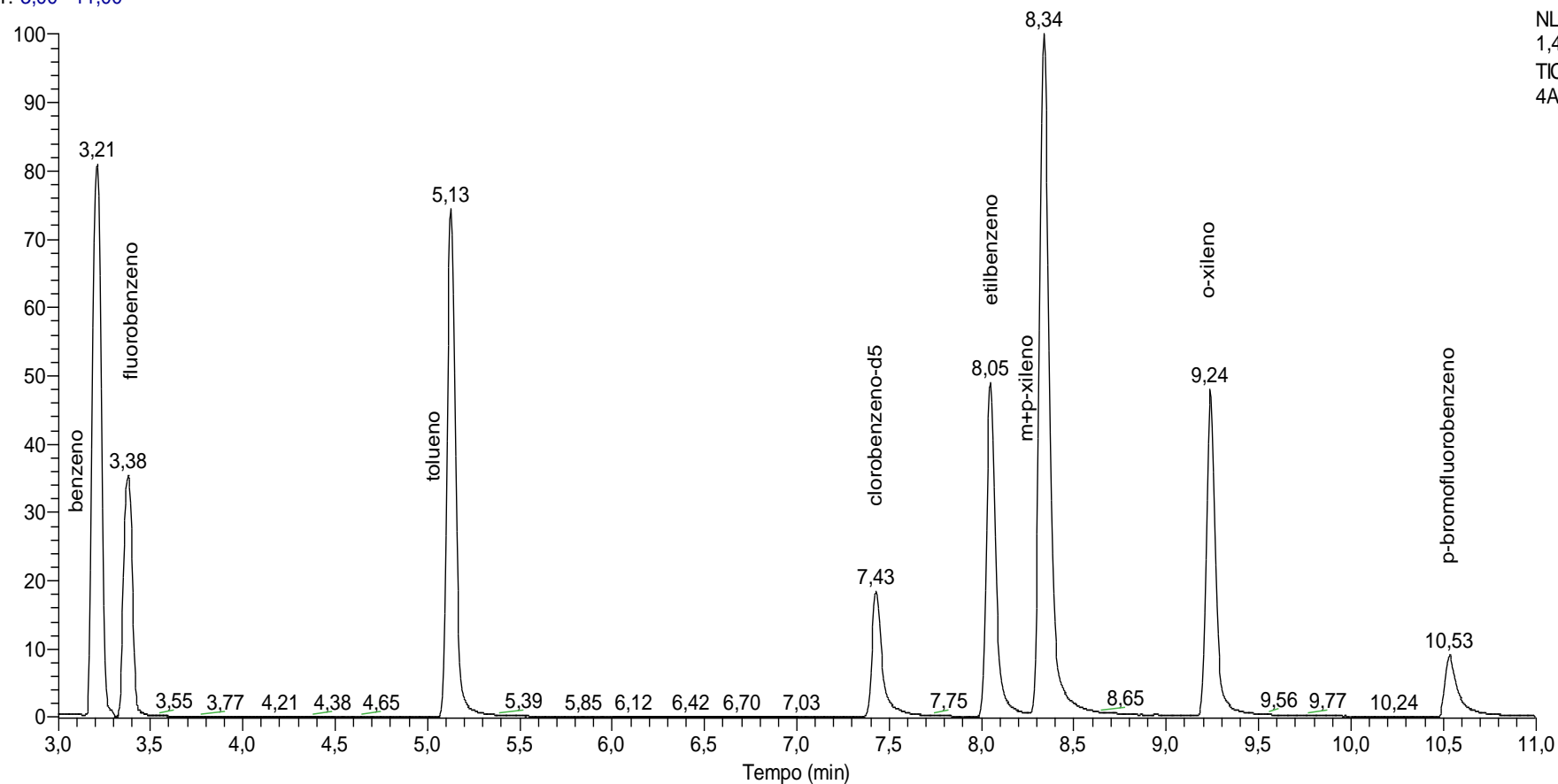
NL:
1,49E6
TIC F: MS
4A1

Figura 11. Cromatograma expandido da solução de trabalho de padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate”, na concentração de $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$, analisada no modo SIM através do método HS-GC-MS.

5.2. Otimização dos parâmetros de extração por “headspace”

A matriz do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} e as respostas para os analitos estudados (área do pico cromatográfico em unidade arbitrária) são apresentados na Tabela 7.

No gráfico de Pareto as barras são proporcionais aos valores da estimativa do efeito, e inclui duas linhas verticais: limite de Bonferroni e limite do valor t. Os efeitos que ultrapassam a linha de referência do limite de Bonferroni, podem ser considerados como significativos no que diz respeito à resposta; já os efeitos que se encontram entre o limite de Bonferroni e o limite do valor t são, possivelmente, significativos e devem ser considerados nas conclusões caso façam sentido para a análise. E os efeitos que estão abaixo do limite do valor t não são susceptíveis de serem significativos [DESIGN EXPERT, 2010].

O limite de Bonferroni é um ajuste estatístico para o nível de significância (α), em relação a testes simultâneos, como é caso do planejamento experimental multivariado. Quando apenas uma variável é analisada utiliza-se o nível de significância de $\alpha = 5\%$ para a sua avaliação. Porém se mais variáveis são analisadas ao mesmo tempo, é necessário verificar se utiliza o teste com o mesmo nível de significância $\alpha = 5\%$ ou, se é necessário fazer um ajuste ou correção do valor de α para testes simultâneos [SOUZA & RIGÃO, 2005].

Os gráficos de Pareto (Figura 12) mostram que para a maioria dos analitos a temperatura de extração é um dos fatores que mais influencia na resposta, apresentando um efeito positivo, ou seja, quanto mais alta a temperatura, maior é a extração dos analitos.

O efeito do volume do líquido foi positivo para todos os analitos, indicando que a fase líquida maior do que a fase gasosa é favorável para a extração por “headspace”, como visto por CERVERA et al. (2011).

A interação entre a temperatura de extração e o volume do líquido também é significativa na resposta e apresenta efeito positivo.

Apenas para o benzeno e o fluorobenzeno o fator massa de KCl foi significativa, com efeito positivo para a adição de sal. O mesmo foi observado por outros autores [ARRAMBARRI et al., 2004; GAUJAC et al., 2008; CERVERA et al., 2011], variando a quantidade de sal adicionada de $300,0 \text{ g L}^{-1}$, $40,0 \text{ g L}^{-1}$, $100,0 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.

O fator tempo de extração não foi significativo nesse estudo. Em estudo univariado, SHIN & KIM (2009) identificaram que 30 min extrai mais analitos, utilizando a mesma técnica. Assim, 30 min foram utilizados para análises posteriores nesse trabalho.

Tabela 7. Matriz do planejamento fatorial fracionário com quatro fatores em dois níveis (2^{4-1}) e as áreas dos picos cromatográficos dos BTEX, clorobenzeno- d_5 , fluorobenzeno e p -bromofluorobenzeno obtidos pelo método HS-GC-MS.

Fatores				Respostas							
T_{ext} (°C)	t_{ext} (min)	V (mL)	m_{KCl} (g)	Áreas dos picos cromatográficos (unidade arbitrária)							
				B	T	E	$m,p\text{-X}$	$o\text{-X}$	C	F	$p\text{-B}$
50	20	15	4	1637164	1224099	675319	1382654	681302	279060	648114	153212
50	20	5	0	405930	412788	352074	831862	381048	49359	149050	18448
50	50	15	0	1574166	1119001	792851	1763637	796491	241112	639132	106777
50	50	5	4	663770	513831	867992	2160616	863144	85717	301642	27499
90	20	15	0	2899653	2907141	2537806	5753715	2570309	746900	1256133	456522
90	20	5	4	1086607	1485113	941473	2226052	1033642	300875	448686	183300
90	50	15	4	3626581	3286406	2099326	4494908	2017487	955836	1557881	590385
90	50	5	0	721998	1096833	968868	2486684	1051561	213892	309246	123672

Temperatura de extração (T_{ext}); tempo de extração (t_{ext}); volume do líquido (V); massa de KCl (m_{KCl}); benzeno (B); tolueno (T); etilbenzeno (E); m -xileno e p -xileno ($m,p\text{-X}$); o -xileno ($o\text{-X}$); clorobenzeno- d_5 (C); fluorobenzeno (F); p -bromofluorobenzeno ($p\text{-B}$).

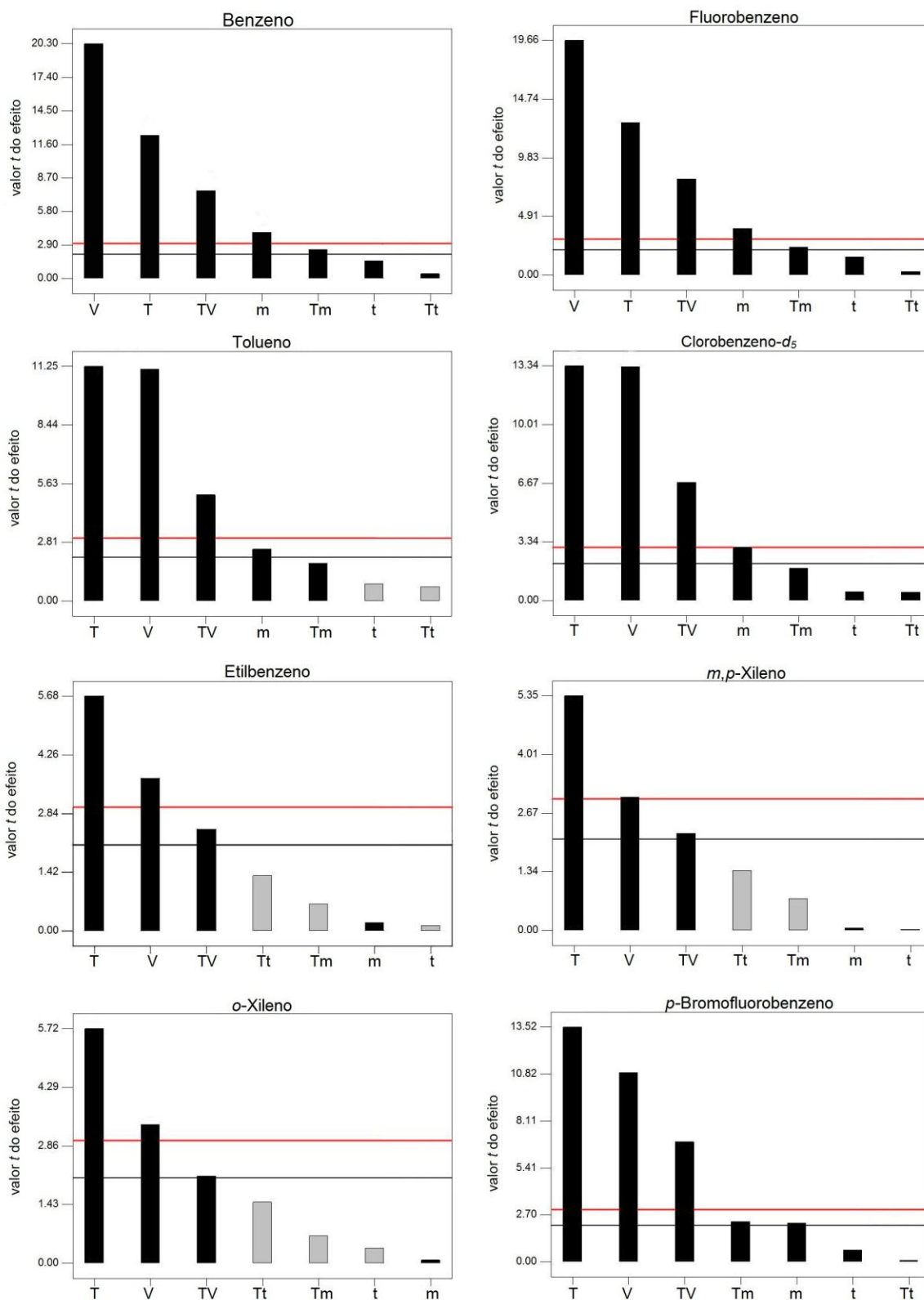


Figura 12. Gráficos de Pareto dos padrões de BTEX, padrões internos e “surrogate”. Onde temperatura de extração (T); tempo de extração (t); volume do líquido (V); massa de KCl (m); efeito negativo (■); efeito positivo(■); limite de Bonferroni (—); limite do valor t (—).

Sabendo os efeitos das variáveis da extração por “headspace”, realizou-se uma otimização para encontrar os valores que fornecem a maior extração dos analitos. A temperatura de extração apresentou um efeito positivo para 90 °C, mas devido à possibilidade de que uma parte da água poderia evaporar a essa temperatura e danificar a coluna, a temperatura foi mantida a 80 °C como proposto na literatura [SHIN & KIM, 2009].

O volume do líquido exibiu um efeito positivo, então foram realizados testes com volumes próximos ao nível máximo estudado. Pelo gráfico da variação do volume do líquido (Figura 13), nota-se que o melhor valor é 15,0 mL (3/4 de volume total), o mesmo foi encontrado por outros autores [CAVALCANTE et al., 2010].

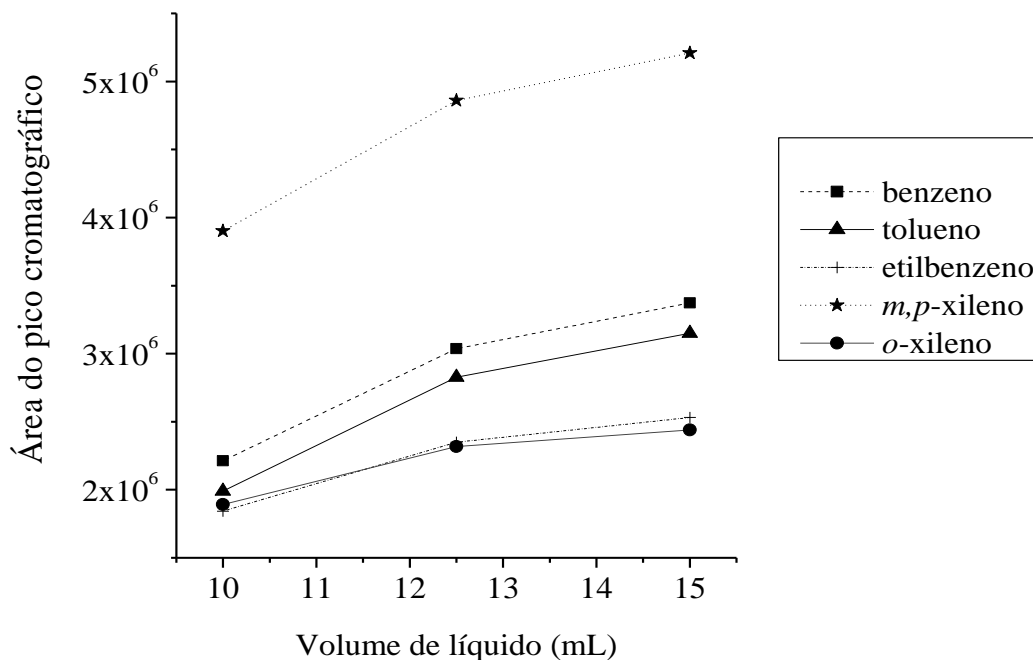


Figura 13. Gráfico dos valores de áreas dos picos cromatográficos em função do volume do líquido (soluções de trabalho com concentrações de padrões de BTEX de 25,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, de padrões internos de 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e de “surrogate” de 30,0 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Ainda que a presença ou ausência de KCl não apresentasse significância no planejamento fatorial, realizou-se um estudo de seu efeito na amostra comparando-a com a solução de trabalho, ambas enriquecidas com os analitos.

Foi observado em outros trabalhos [ARRAMBARRI et al., 2004; GAUJAC et al., 2008; CERVERA et al., 2011], que a adição do sal demonstrou ser um dos fatores

significantes na extração. Segundo LEITE (2009) o sal adicionado produz um efeito diferente na extração dos analitos da amostra em comparação com a extração dos analitos da solução de trabalho. Deste modo testes com a amostra foram realizados para verificar o efeito salino sobre a extração de BTEX.

Pelo gráfico da variação da massa de KCl em água mineral (Figura 14a), observa-se que 1,00 e 2,00 g extraem maiores quantidades dos analitos. Já o gráfico da variação da massa de KCl na amostra (Figura 14b), demonstra que as maiores porcentagens dos analitos são extraídos com 2,00 g. Portanto foi escolhido 2,00 g de KCl para as determinações posteriores.

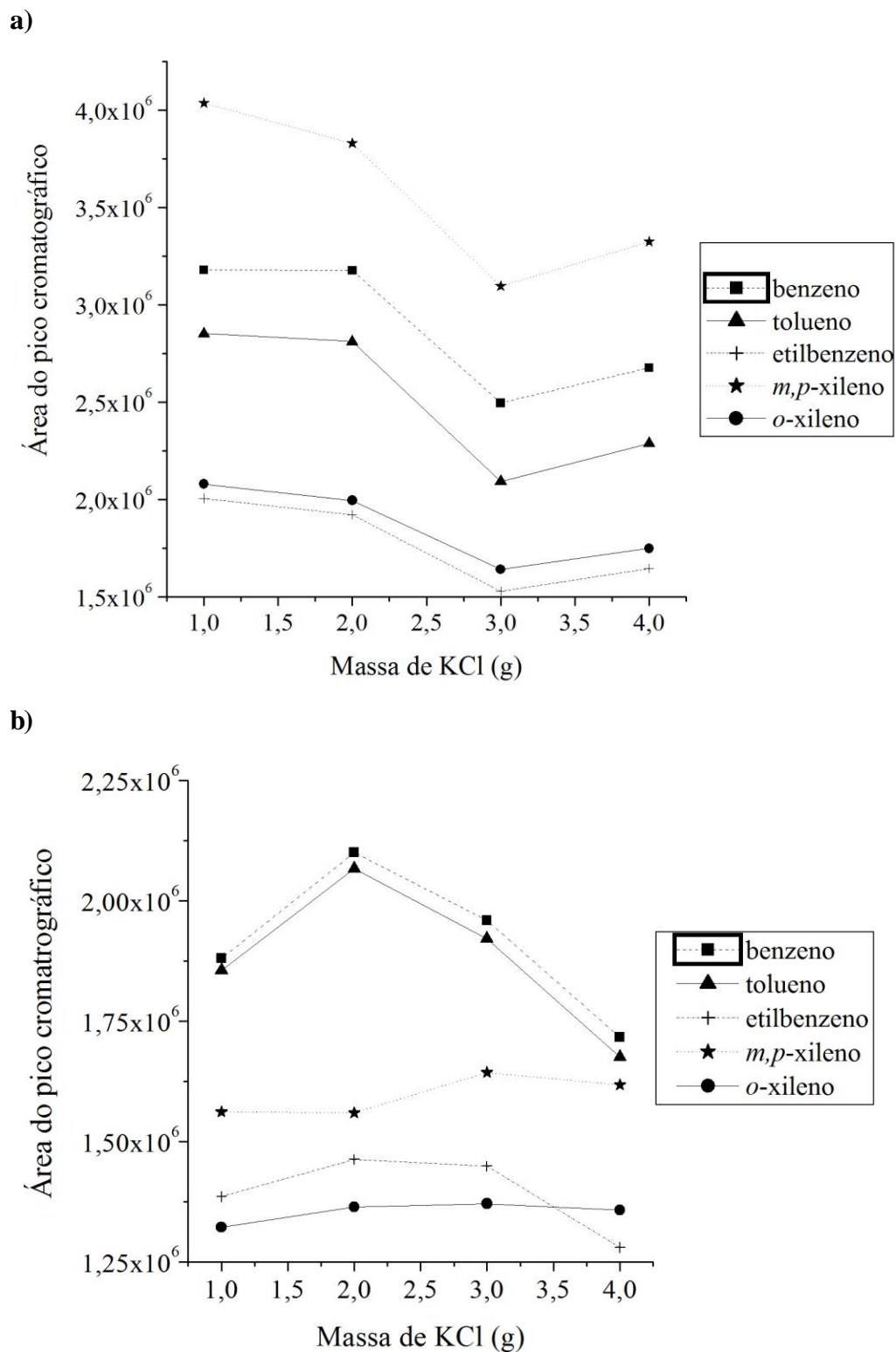


Figura 14. Gráfico dos valores de áreas dos picos cromatográficos em função da massa de KCl, utilizando a) água mineral e b) amostra (soluções de trabalho com concentrações de padrões de BTEX de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$, de padrões internos de $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e de “surrogate” de $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$).

Em resumo, as melhores condições para a extração foram: temperatura de extração de 80 °C, tempo de extração de 30 min, volume do líquido de 15,0 mL e massa de KCl de 2,00g

5.3. Validação do método

Para verificar se o método de análise fornece resultados confiáveis, é necessário proceder um processo de validação para comprovar que o sistema funciona adequadamente dentro das condições de análise para as quais foi desenvolvido. Os parâmetros avaliados foram: linearidade, detectabilidade, precisão e exatidão.

Segundo o INMETRO (2011) “Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração”. Assim construiu-se uma curva analítica para cada analito (Figuras 15-20), estabelecida pela resposta (razão da área do pico cromatográfico do analito e a área do pico cromatográfico do padrão interno) em função da concentração do analito ($\mu\text{g L}^{-1}$).

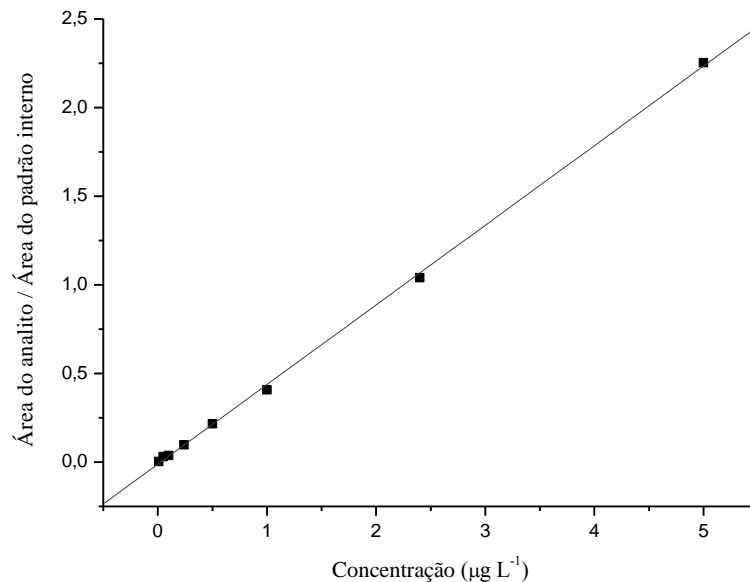


Figura 15. Curva analítica obtida para o Benzeno empregando o método HS-GC-MS. As concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,05; 0,10; 0,24; 0,50; 1,00; 2,40; 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

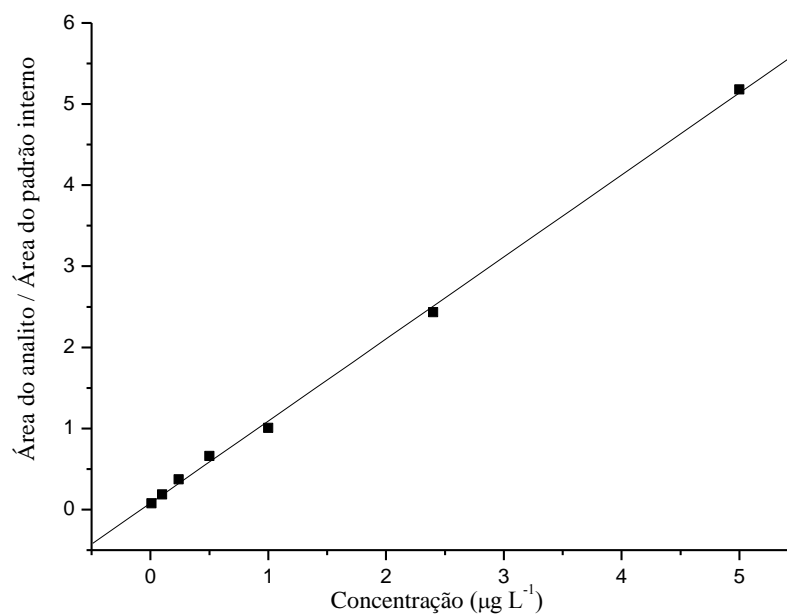


Figura 16. Curva analítica obtida para o Tolueno empregando o método HS-GC-MS. As concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,10; 0,24; 0,50; 1,00; 2,40; 5,00 µg L⁻¹.

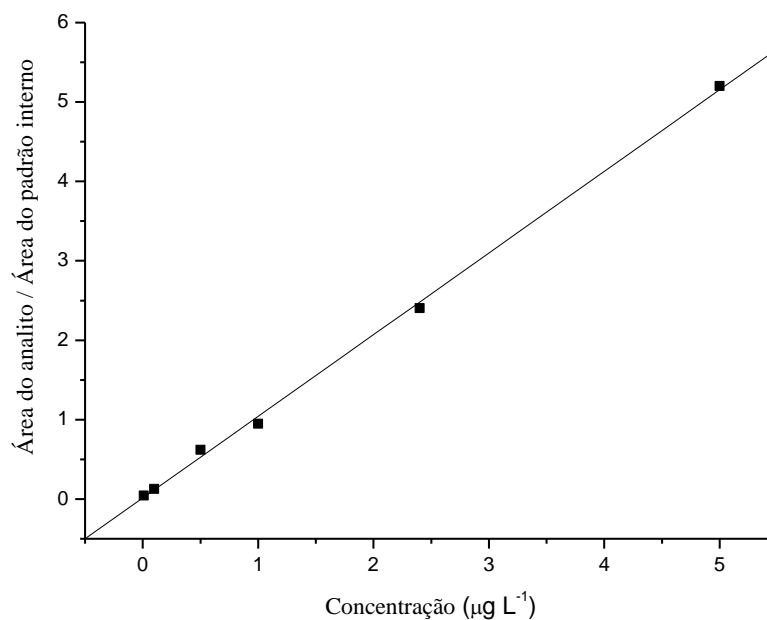


Figura 17. Curva analítica obtida para o Etilbenzeno empregando o método HS-GC-MS. As concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,10; 0,50; 1,00; 2,40; 5,00 µg L⁻¹.

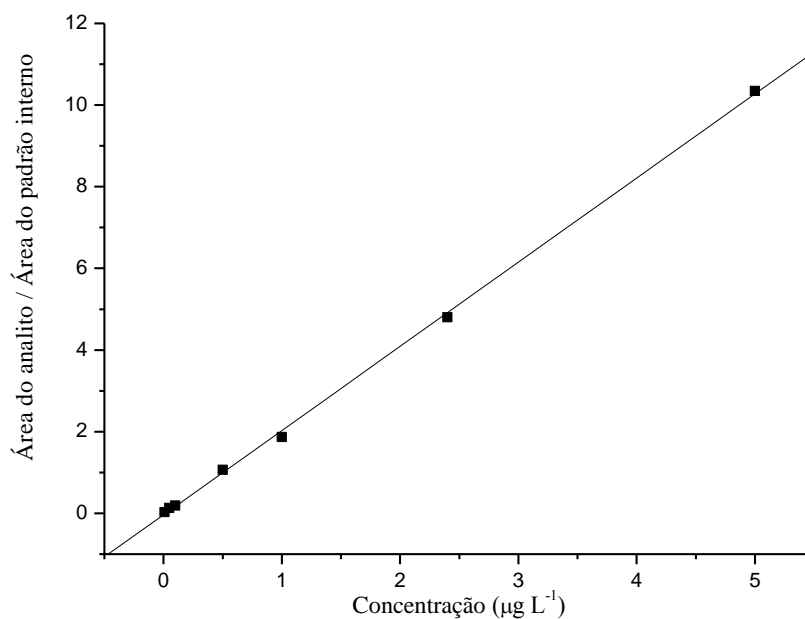


Figura 18. Curva analítica obtida para o *m,p*-Xileno empregando o método HS-GC-MS.

As concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 2,40; 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

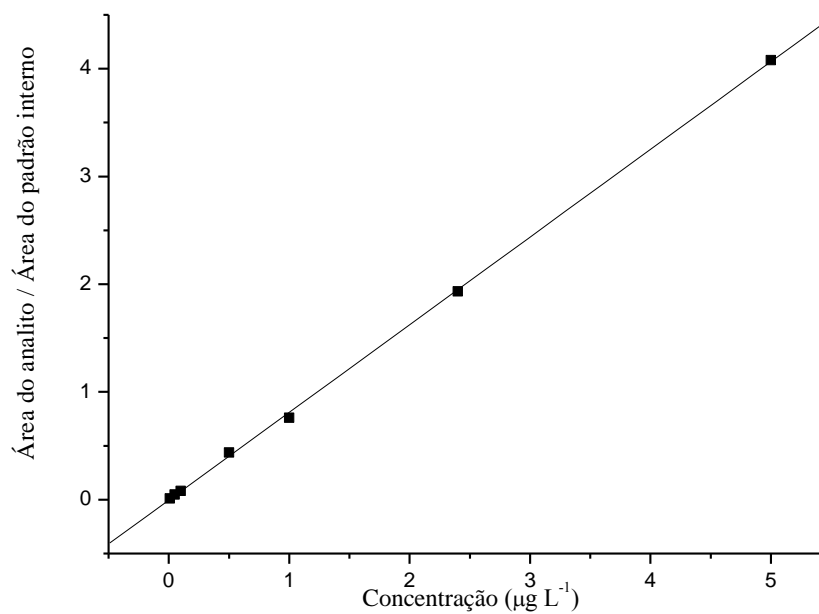


Figura 19. Curva analítica obtida para o *o*-Xileno empregando o método HS-GC-MS. As

concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00; 2,40; 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$.

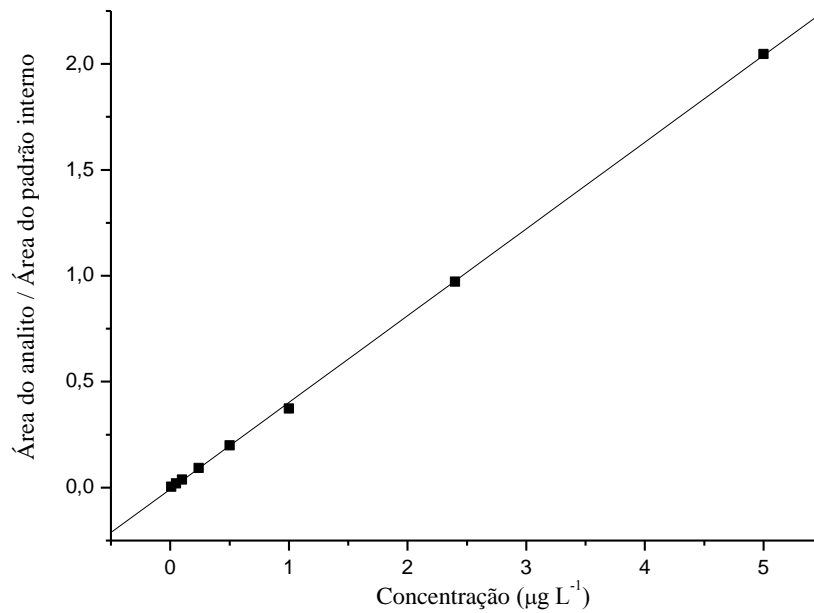


Figura 20. Curva analítica obtida para o *p*-Bromofluorobenzeno empregando o método HS-GC-MS. As concentrações utilizadas foram: 0,01; 0,05; 0,10; 0,24; 0,50; 1,00; 2,40; 5,00 µg L⁻¹.

Com base nos dados das curvas analíticas (Figuras 15-20) foram obtidas as figuras de mérito: equações das retas, coeficientes de correlação linear (r^2), desvios padrão da regressão (DP) e os valores de F (Tabela 8).

Tabela 8. Figuras de mérito obtidas para a determinação de BTEX em água por HS-GC-MS: equações da reta, coeficientes de correlação linear (r^2), desvio padrão da regressão (DP) e valores de F.

Composto	Equação da reta	r^2	DP	F
Benzeno	$y = 0,4492 x - 0,01157$	0,9997	0,02	10612
Tolueno	$y = 1,0114 x + 0,08011$	0,9994	0,07	4469
Etilbenzeno	$y = 1,0281 x + 0,01349$	0,9993	0,08	2995
<i>m,p</i>-Xileno	$y = 2,0610 x - 0,03410$	0,9997	0,1	7989
<i>o</i>-Xileno	$y = 0,8137 x - 0,003691$	0,9998	0,03	15858
<i>p</i>-Bromofluorobenzeno	$y = 0,4096 x - 0,008131$	0,9999	0,01	20374

Nota: y = razão entre a área do pico do analito e a área do pico do padrão interno

x = concentração do analito em µg L⁻¹.

A verificação da linearidade foi realizada pela análise do r^2 e do valor de F. O r^2 representa o quanto a reta pode ser considerada como o modelo matemático do gráfico em questão [INMETRO, 2011]. O valor mínimo aceitável do r^2 é 0,99 [ANVISA, 2003], e pelos valores apresentados (Tabela 8) nota-se que os r^2 dos analitos são maiores do que o limite mínimo recomendado. Já o valor de F indica a significância da regressão linear, onde é usado para testar a hipótese nula de que a variância total em y é igual a variância decorrente do erro, sendo que a regressão passa a ser significativa com o aumento do valor de F [SKOOG et al., 2007]. Com um nível de confiança de 95% o valor de F tabelado é 5,59 [NETO et al., 2003]. Os valores de F calculados (Tabela 8) são maiores do que o valor tabelado. Portanto a regressão é significativa e a faixa de concentração pode ser considerada linear.

O limite de detecção do método (LD) é definido como a concentração mínima que pode ser medida, e dita com confiança de 95% que o valor apresentado é maior do que zero. Ele foi calculado através da Equação 4 [US EPA, 2010]:

$$LD = DP \times t_{(n-1,1-\alpha)} \quad (4)$$

,em que t é a distribuição de Student, que depende do nível de confiança ($1-\alpha$) e dos graus de liberdade ($n-1$) e DP é a estimativa do desvio padrão. Neste caso com 6 graus de liberdade e nível de confiança de 95% o valor de t é 1,934 [NETO et al., 2003].

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração que pode ser quantificada com um nível aceitável de exatidão e precisão. Ele foi calculado pela Equação 5 [US EPA, 2010]:

$$LQ = 3,3 \times LD \quad (5)$$

Tabela 9. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) para a determinação de BTEX em água por HS-GC-MS.

Composto	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	0,0294	0,0971	5
Tolueno	0,0163	0,0538	170
Etilbenzeno	0,0124	0,0409	200
<i>m,p</i>-Xileno	0,0273	0,0899	300
<i>o</i>-Xileno	0,0142	0,0467	300

Nota: VMP: Valores máximos permitidos de BTEX para que a água seja considerada potável. Fonte: MS (2011).

Os valores dos LD e LQ calculados para os BTEX (Tabela 9) mostram que o método possui boa detectabilidade, pois os LD são menores do que $0,0295 \mu\text{g L}^{-1}$ e os LQ menores do que $0,0974 \mu\text{g L}^{-1}$. Os valores de LQ são bem menores do que os valores máximos permitidos dos analitos em água [MS, 2011] possibilitando o método de avaliar esses contaminantes.

A comparação com outros trabalhos que determinaram os mesmos analitos em água mostrou que os LD obtidos foram semelhantes ou ligeiramente melhores usando a técnica SPME-GC-FID ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ para TEX e $0,07 \mu\text{g L}^{-1}$ para B) [ARRAMBARRI et. al, 2004] e a técnica SPDE-GC-MS ($0,018-0,030 \mu\text{g L}^{-1}$) [SIEG et al., 2008]. Além disso, foram melhores do que os obtidos trabalhando com a técnica P&T-GC-PID ($0,06-0,12 \mu\text{g L}^{-1}$) [DOREA et al, 2007] e a técnica de HS-GC-PID-FID ($0,22-7,48 \mu\text{g L}^{-1}$) [CAVALCANTE et. al, 2010]. No entanto, os valores foram mais elevados do que os níveis apresentados (ordem de magnitude ng L^{-1}) por pesquisas onde foi utilizada a técnica SPME-GC-MS-MS [CERVERA et al., 2011].

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. Ela foi determinada pela estimativa do desvio padrão relativo (DPR) das medidas de três concentrações de BTEX, e foi calculada pela Equação 6 [INMETRO, 2011]:

$$\text{DPR (\%)} = (\text{DP/M}) \times 100 \quad (6)$$

,em que **DP** é a estimativa do desvio padrão e **M** a média das análises realizadas em triplicata.

Tabela 10. Resultados dos testes de precisão (DPR) e recuperação (Rec) para a determinação de BTEX em água por HS-GC-MS.

DPR (%) $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$	DPR (%) $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$	DPR (%) $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$	Rec (%) $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$	Rec (%) $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$
7,35	6,86	1,49	109	102
2,24	2,26	0,87	106	102
6,37	5,69	1,32	112	102
6,21	5,52	1,98	109	103
6,04	5,91	1,86	102	103

Nota: DPR = desvio padrão relativo.

O valor máximo aceitável do DPR para análises de traços é 20% [ANVISA, 2003]. Nota-se que os valores do DPR para as concentrações de $0,05$ e $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$ são menores que

7,35% e para 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ são menores que 1,98% (Tabela 10), demonstrando que o método fornece resultados com boa precisão.

Os valores são semelhantes aos encontrados (2,6 a 8,5% para nível de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$) trabalhando com HS-SPME-GC-FID [ARRAMBARRI et al, 2004]. E, também, melhores do que os valores obtidos para os compostos BTEX a técnica SPDE-GC-MS (8,8 a 16,1% para nível de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) [SIEG et al., 2008] e a técnica SPME-GC-MS-MS (5 a 34% para nível de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 6 a 8% para nível de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) [CERVERA et al., 2011].

A exatidão de um método analítico é a proximidade dos resultados obtidos em relação ao valor verdadeiro. Dentre as várias formas de avaliar a exatidão, o ensaio de recuperação tem sido o mais utilizado, e é realizado mediante adição do analito em diferentes concentrações nas amostras em branco. A recuperação foi calculada pela Equação 7 [INMETRO, 2011]:

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (7)$$

,em que C_1 é a concentração determinada na amostra adicionada, C_2 a concentração determinada na amostra não adicionada e C_3 a concentração adicionada.

O ensaio de recuperação apresentou entre 102 a 112% para os BTEX, demonstrando que o método pode, satisfatoriamente, ser aplicado na determinação de BTEX nas amostras de água.

5.4. Determinação de BTEX em amostras de água subterrânea na cidade de Maringá

As amostras de água foram coletadas em triplicata durante três meses (novembro/2012, dezembro/2012 e janeiro/2013), em sete pontos abastecidos por água de poço artesianos e um ponto abastecido pelo sistema de distribuição de água da cidade de Maringá-PR.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de concentração de BTEX encontrados para cada composto, nos três períodos de coleta.

O composto encontrado em 62,5% das amostras coletadas foi o tolueno, apresentando níveis acima do limite de quantificação. O benzeno foi detectado em 13 amostras, mas apenas em 3 amostras a concentração encontrada foi quantificável. Já o etilbenzeno foi detectado em 3 amostras, mas quantificado em apenas 1 amostra. Os isômeros de xileno foram encontrados em 9 amostras coletadas, porém a concentração estava abaixo do limite de quantificação da técnica para esse composto.

Os teores de BTEX encontrados nas amostras estavam abaixo dos valores máximos permitidos regulamentados pela legislação nacional [MS, 2011].

Tabela 11. Resultados obtidos na determinação de BTEX em amostras de água na cidade de Maringá-PR (n=3).

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Ponto 6	Ponto 7	Ponto 8
NOVEMBRO/2012 (concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$)								
Benzeno	0,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD
Tolueno	3,81	0,14	0,89	2,38	<LD	<LD	<LD	<LD
Etilbenzeno	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>m,p</i> -Xileno	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>o</i> -Xileno	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
DEZEMBRO/2012 (concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$)								
Benzeno	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	0,12	<LD	0,18
Tolueno	8,01	1,67	1,98	<LD	0,25	0,36	2,17	0,77
Etilbenzeno	<LD	0,072	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>m,p</i> -Xileno	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
<i>o</i> -Xileno	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
JANEIRO/2013 (concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$)								
Benzeno	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
Tolueno	0,55	<LD	<LD	1,05	6,63	<LD	1,46	<LD
Etilbenzeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
<i>m,p</i> -Xileno	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
<i>o</i> -Xileno	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD

6. CONCLUSÕES

Com os dados apresentados pode-se concluir que foi possível a identificação e separação dos BTEX com boa resolução através da coluna utilizada, com um tempo de 14 min de análise.

A extração por “headspace” é uma técnica vantajosa, porque apresenta simplicidade no preparo das amostras e não utiliza solventes tóxicos para extrair os analitos, necessitando apenas de frascos para “headspace” e um forno com temperatura estável, podendo ser utilizado o próprio forno do cromatógrafo.

O método adaptado foi validado e comprovou ser linear na faixa estudada ($r^2 > 0,99$), e sensível na detecção e determinação de BTEX, como mostrados pelos limites de detecção e quantificação na ordem de ng L^{-1} . Também apresentou boa precisão instrumental dado pelo desvio padrão relativo de medidas em triplicata menores do que 7,35%, e demonstrou exatidão satisfatória para os níveis de concentração avaliados, face aos bons valores de porcentagem de recuperação dos analitos.

De acordo com os valores máximos permitidos de contaminação da água estabelecidos pelo Ministério da Saúde, os teores de BTEX encontrados nas amostras de água subterrânea coletadas na cidade de Maringá-PR são considerados aceitáveis.

O plano de estudos proposto neste trabalho pode ser aplicado para diversas áreas que possuam fontes potenciais de contaminação por BTEX, como postos revendedores de combustíveis, distribuidoras de combustíveis, lava jatos, entre outros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, E. C.; SILVA, C. F.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SOUZA FILHO, E. E.; CARNIEL, A. Avaliação da qualidade da água da bacia do rio Pirapó – Maringá, Estado do Paraná, por meio de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. **Acta Scientiarum Technology**, v. 30, n. 1, p. 39-48, 2008.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos, **RE nº 899, de 29/05/2003**.

ARRAMBARRI, I.; LASA, M.; GARCIA, R.; MILLAN, E. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gás chromatography–flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1033, p. 193–203, 2004.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2 ed, Porto Alegre: Bookman, 2002. 607 p.

BIANCHI, F.; CARERI, M.; MARENGO, E.; MUSCI, M. Use of experimental design for the purge-and-trap-gas chromatography–mass spectrometry determination of methyl tert.-butyl ether, tert.-butyl alcohol and BTEX in groundwater at trace level. **Journal of Chromatography A**, v. 975, p. 113–121, 2002.

BRAITHWAITE, A; SMITH, F. J. **Chromatographic Methods**. 5 ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.

BRITO, F. V.; OLIVEIRA, A. S.; NEVES, H. C.; AZEVEDO, J. A. T.; BHERING, D. L.; REIS, S. M. R.; MACHADO, M. C. S.; AZEVEDO, G. C.; CARVALHES, G. K. Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D, 3, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005.

CAVALCANTE, R. M.; ANDRADE, M. V. F.; MARINS, R. V.; OLIVEIRA, L. D. M. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 337–343, 2010.

CERVERA, M. I.; BELTRAN, L. J.; HERNANDEZ, F. J. Determination of volatile organic compounds in water by head space-solid-phase microextraction gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry with triple quadrupole analyzer. **Analytica Chimica Acta**, v. 704, p. 87– 97, 2011.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo** - São Paulo, 2001.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Águas subterrâneas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/informacoes-basicas/1-informacoes-basicas>> Acesso em: 10 dez. 2012a.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Emergências químicas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-de-riscos/emergencias-quimicas/160-introducao>> Acesso em: 10 dez. 2012b.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Gestão Ambiental e dos Recursos Hídricos**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/Informa??es-B?sicas/5-Gest?o-da-?gua-Subterr?nea>> Acesso em: 10 dez. 2012c.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Informações toxicológicas**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/109-informacoes-toxicologicas>> Acesso em: 10 dez. 2012d.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Ed UNICAMP, 2006.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências, **RE nº 396, de 03/04/2008**.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de água subterrânea por derramamento de gasolina: O problema é grave? **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, p. 50-53, 1997.

DAVIS, R.; FREARSON, M. **Mass Spectrometry**. ACOL, 1990.

DESIGN EXPERT, versão 8.0.6. Stat Ease, 2010. CD-ROM.

DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C.; GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 234–238, 2007.

ENGORMIX – **Contaminação de águas subterrâneas**. Disponível em: <<http://pt.engormix.com/MA-pecuaria-corte/administracao/artigos/qualidade-da-agua-pecuaria-de-leite-t361/124-p0.htm>> Acesso em: 05 dez. 2012.

FINE, P.; GRABER, E. R.; YARON, B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. **Soil Technology**, v.10, n.2, p.133-153, 1997.

GALCERAN, M. T.; SANTOS, F. J. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry based environmental analysis. **Journal of Chromatography**, v. 1000, p.125-151, 2003.

GAUJAC, A.; EMÍDIO, E. S.; NAVICKIENE, S.; FERREIRA, S. L. C.; DÓREA, H. S. Multivariate optimization of a solid phase microextraction-headspace procedure for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in effluent samples from a waste treatment plant. **Journal of Chromatography A**, v. 1203, p. 99–104, 2008.

GROB, R. L. **Modern Practice of Gas Chromatography**. 3 ed. New York: Wiley Interscience, 1995.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, **DOQ-CGCRE-008, revisão 4 – julho/2011**, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

LEITE, R. W. **Validação de um método de extração gás-líquido “headspace” acoplado a um CG-EM para determinação de THM em água potável da região de Maringá**. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Química da água - ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 77 ed. New York: CRC press, 1997.

MAPS – Mapa de Maringá – PR. Disponível em: <<https://maps.google.com.br>> Acesso em: 05 jan. 2013.

MARINGÁ - Maring Mapa de Maringá – PR. Disponível em: <<http://www2.maringa.pr.gov.br/sistema/arquivos/bf41e289fbd7.pdf>> Acesso em: 05 jan. 2013.

MELQUIADES, R. A.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em solos por headspace e cromatografia gasosa/detector de ionização de chama. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**. Londrina, v. 27, n. 2, p. 113-120, 2006.

MENEZES, A. M.; MOREIRA, C. A.; ILHA, L. M.; SCHWEIG, C. Estudo geofísico de vazamento de combustíveis em posto de abastecimento. **Geociências**, v. 30, n. 4, p. 601-609, 2011.

MOHAMMADI, A.; ALIZADEH, N. Automated dynamic headspace organic solvent film microextraction for benzene, toluene, ethylbenzene and xylene Renewable liquid film as a sampler by a programmable motor. **Journal of Chromatography A**, v. 1107, p.19-28, 2006.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química orgânica**. 13 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

MS (Ministério da Saúde). Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Portaria nº 2.914, de 12/12/2011**.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3 ed. Campinas: Ed UNICAMP, 2003.

PAVÓN, J. L. P.; MARTÍN, S. H.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. Determination of Trihalomethanes in Water Samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 629, p. 6-23, 2008.

RESTEK CORPORATION - **A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC**. Disponível em: <<http://www.restekcorp.com/restek/images/external/59895A.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2013.

RODRIGUEZ, R. M. **Estudo da Emissão de Íons Estáveis e Metaestáveis (LiF)ⁿLi⁺ Induzida por Fragmentos de Fissão do ²⁵²Cf**. 2003, 140f. Dissertação (Mestrado em Física) PUC-Rio, 2003.

SCOTT, R. P. W. **Techniques and Practise of Chromatography**. Publishing Marcel Dekker, v. 70, p. 3-10, 1995.

SENADO - **Lei rege porcentagem do álcool na gasolina**. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/noticias/jornal/cidadania/Gasolinaaditivada/not009.htm>>. Acesso em: 20 set. 2013.

SHIN, H-S.; KIM, T-S. Analysis of tert-butanol, methyl tert-butyl ether, benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in ground water by headspace gas chromatography-mass spectrometry. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 30, n. 12, p. 3049-3052, 2009.

SIEG, K.; FRIES, E.; PUTTMANN, 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. **Journal of Chromatography A**, v. 1178, p. 178-186, 2008.

SILVA FILHO, E. V.; MARIANI, R. L. C.; TUBBS, D.; MADDOCK, J. E. L.; BIDONE, E. D. Origin of ground water elements in the coastal region of Niterói - RJ - Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 4, Brasília, 1993. **International Symposium on Perspectives for Environmental in Tropical Countries**, Niterói, 1993. p. 475-482.

SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SNOW, N. H. Head-space analysis in modern gas Chromatography. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, p. 608-617, 2002

SOUZA, A. M.; RIGÃO, M. H. Identificação de variáveis fora de controle em processos produtivos multivariados. **Produção**, v. 15, n. 1, p. 74-86, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n.3, p. 441-446, 2004.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 524.3: Measurement of purgeable organic compounds in water capillary column gas chromatography/mass spectrometry**, 2009. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw/methods/pdfs/methods/met524-3.pdf>> Acesso em: 10 abr. 2010.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). **Drinking Water Contaminants**. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/>> Acesso em: 10 dez 2012a.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). **Groundwater Monitoring Proposed Rule**, 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/wastes/nonhaz/municipal/gwmonitoring.htm>> Acesso em: 10 dez 2012b.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). **Ground Water**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/type/groundwater.htm>> Acesso em: 10 dez 2012c.

XCALIBUR, versão 1.4. Thermo Electron Corporation, 2003. CD-ROM