



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM

Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**PREPARAÇÃO DE FIBRAS DE MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
RECOBERTAS COM POLI(DIMETILSILOXANO) POR PROCESSO
SOL-GEL. APLICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM
AMOSTRAS AQUOSAS.**

ALINE FERNANDES DE OLIVEIRA

Florianópolis-SC

2005



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM

Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**PREPARAÇÃO DE FIBRAS DE MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
RECOBERTAS COM POLI(DIMETILSILOXANO) POR PROCESSO
SOL-GEL. APLICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM
AMOSTRAS AQUOSAS.**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina,
para a obtenção do grau de Mestre em Química.

ALUNA: ALINE FERNANDES DE OLIVEIRA

ORIENTADOR: Prof. Dr. EDUARDO CARASEK DA ROCHA

Florianópolis, Fevereiro de 2005.

Aline Fernandes de Oliveira

**PREPARAÇÃO DE FIBRAS DE MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA
RECOBERTAS COM POLI(DIMETILSILOXANO) POR PROCESSO SOL-GEL.
APLICAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM AMOSTRAS AQUOSAS.**

**Esta Dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre
em Química Analítica no Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina.**

Florianópolis, 14 de fevereiro de 2005

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Carasek da Rocha, Dr.

Orientador

Prof. Valfredo T. Favere, Dr.

Prof. Valdir Soldi, Dr.

Prof. Luiz Augusto dos S. Madureira, Dr.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo!

Aos meus pais e minha irmã pelo amor, incentivo, e carinho dedicados durante todo tempo.

Ao professor Eduardo Carasek pela amizade e orientação neste trabalho.

Aos professores da banca examinadora Valdir Soldi, Luiz Augusto dos Santos Madureira, e Valfredo T. Fávere.

Ao aluno de doutorado, meu namorado, Cristian Berto da Silveira, pelas fibras de vidro cerâmico cedidas, por estar sempre ao meu lado ajudando a solucionar os problemas referentes ao trabalho, obrigada pelas idéias, pela paciência, por todo carinho e incentivo, obrigada por tudo!!! Te amo muito!!

Aos colegas de laboratório Anelise, Dilma, Eliane, Érica, Heloisa, Janaína, Michele, Péricles, Rosi e Vanira pelo apoio e amizade.

Aos colegas de faculdade, em especial às amigas Cláudia e Dilma pela força e incentivo.

À professora Silvia Denofre de Campos pelas fibras de vidro cerâmico cedidas.

Ao professor Luis Augusto Madureira pela coluna cromatográfica para realização deste trabalho.

Ao professor Fábio Augusto (UNICAMP) que cedeu os reagentes BTEX.

A todos os professores do departamento de Química pelo conhecimento transmitido.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade.

À secretaria da Pós-Graduação, Jadir e Graça.

Ao CnPQ pela concessão da bolsa.

*A todos que, de maneira direta ou indireta, colaboraram pela
realização deste trabalho, Muito Obrigada*

**“A coisa mais importante é não
parar de se questionar”**

Albert Einstein

Dedico este trabalho às pessoas que mais amo:

*Meus pais, Aldo e Sirlei, minha irmã Suelen
e principalmente à você Cristian,
que esteve sempre ao meu lado.*

Vocês completam minha vida!

Obrigada por existirem!

Com todo amor e carinho

Aline

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iv
Siglas e Abreviações.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
1. APRESENTAÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	6
2.1. Micro-extração em fase sólida.....	6
2.1.1. Princípio da técnica de SPME.....	6
2.2. O processo sol-gel	13
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. Objetivos gerais.....	16
3.2. Objetivos específicos.....	16
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
4.1. Reagentes.....	17
4.2. Preparação das fibras.....	18
4.2.1. Pré-tratamento dos suportes	18
4.2.2. Ativação dos suportes.....	18
4.2.3. Preparo da solução sol-gel.....	18
4.2.4. Recobrimento dos suportes por processo sol-gel.....	18
4.2.5. Condicionamento das fibras.....	19
4.3. Condições do GC.....	19
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	20
4.5. Preparo das soluções para análises cromatográficas.....	21
4.6. Extração.....	21
4.7. Estudos Analíticos Preliminares	21
4.8. Estudos Analíticos	22
4.9. Amostras Sintéticas	22

4.10. Amostras de poços de monitoramento	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1. Processo sol-gel.....	25
5.2. Recobrimento dos suportes.....	27
5.3. Análise do recobrimento por microscopia eletrônica de varredura.....	28
5.4. Estudos Preliminares.....	35
5.4.1. Absorção	35
5.4.2. Tempo de equilíbrio	37
5.4.3. Repetibilidade	38
5.4.4. Reprodutibilidade	40
5.4.5. Separação cromatográfica	41
5.5. Estudos Analíticos	42
5.5.1. Tempo de pré-equilíbrio.....	42
5.5.2. Tempo de equilíbrio	43
5.5.3. Repetibilidade	45
5.5.4. Reprodutibilidade	46
5.5.5. Separação Cromatográfica	46
5.5.6. Curva de Calibração	47
5.6. Análise de água de poços de monitoramento	51
6. CONCLUSÃO.....	54
BIBLIOGRAFIA	56
ANEXO I	63

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.....7
- Figura 2:** Conjunto do dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa (*Holder*)....7
- Figura 3:** Passos da SPME: (a) sorção ou extração (com tipo de amostragem direta) e (b) dessorção no injetor aquecido do GC.....8
- Figura 4:** Esquema da transição sol-gel: **(A)** formação do gel coloidal ou particulado e **(B)** formação do gel polimérico.....14
- Figura 5:** Dispositivo confeccionado para coleta das amostras de águas dos poços de monitoramento.....24
- Figura 6:** Micrografias dos suportes sem recobrimento (a) suporte de fibra ótica, (b) suporte de fibra de vidro cerâmico (com aumento de 200 vezes)....29
- Figura 7:** Influência do número de ciclos de recobrimento, fibra de vidro cerâmico recoberta a 25°C com (a) 2 ciclos de recobrimento de 24 horas e (b) 3 ciclos de recobrimento de 24 horas (com aumento de 200 vezes).....30
- Figura 8:** Micrografias dos suportes de fibra ótica recobertos em diferentes temperaturas de recobrimentos, (a) 25°C, 3 ciclos de 24 horas e (b) 40°C, 3 ciclos de 24 horas(com aumento de 200 vezes)..... 30
- Figura 9:** Micrografias das fibras recobertas a 60°C com 3 ciclos de 2 horas utilizando: (a) suporte de fibra ótica e (b) suporte de vidro cerâmico (com aumento de 200 vezes)..... 31
- Figura 10:** Comparação entre fibra ótica (a) e fibra de vidro cerâmico (b) recobertas a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas (com aumento de 200 vezes)..... 32

- Figura 11:** Micrografia da fibra de vidro cerâmico, recoberta a 25°C com 3 ciclos de recobrimento (com aumento de 200 vezes).....33
- Figura 12:** Micrografia da fibra ótica, recoberta a 25°C com 3 ciclos de recobrimento (com aumento de 200 vezes)..... 33
- Figura 13 :** Espectros de Infravermelho dos suportes utilizados no desenvolvimento das fibras de SPME (a) fibra ótica e (b) fibra de vidro cerâmico.....34
- Figura 14:** Gráficos resultantes do estudo do tempo de equilíbrio das fibras (a) comercial de PDMS 100µm, e fibras desenvolvidas com recobrimento de PDMS por processo sol-gel com os suportes (b) de fibra ótica e (c) de fibra de vidro cerâmico em análises de (■) tolueno e (▼•▲) isômeros do xileno.....38
- Figura 15:** Cromatograma referente a separação cromatográfica da mistura de (1) tolueno e (2,3,4) isômeros de xileno (5 mg L⁻¹) com as fibras desenvolvidas a temperatura de 25°C e 3 ciclos de recobrimento de 24 horas utilizando o — suporte de fibra ótica e — suporte de vidro cerâmico41
- Figura 16:** Gráficos referentes ao estudo do tempo de pré-equilíbrio das fibras (a) comercial de PDMS 100µm, e das fibras desenvolvidas com recobrimento de PDMS por processo sol-gel com os suportes (b) de fibra ótica e (c) de fibra de vidro cerâmico em análises de (■) benzeno, (•) tolueno, (▼) o-xileno e (▲) etilbenzeno.....43
- Figura 17:** Gráficos referentes ao estudo do tempo de equilíbrio das fibras (a) comercial de PDMS 100µm, e das fibras desenvolvidas com recobrimento de PDMS por processo sol-gel com os suportes (b) de

fibra ótica e (c) de fibra de vidro cerâmico em análises (■) benzeno, (●) tolueno, (▼) o-xileno e (▲) etilbenzeno..... 44

Figura 18: Cromatograma referente a separação cromatográfica da mistura de (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno e (4) o-xileno realizado com a fibra desenvolvida com o suporte de vidro cerâmico, a temperatura de 25°C e 3 ciclos de recobrimento de 24 horas.....47

Figura 19: Cromatograma referente à análise de uma amostra sintética de gasolina, realizada com a fibra de PDMS com suporte de fibra de vidro cerâmico confeccionada a temperatura de 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas, (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno e (4) o-xileno.....50

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e suas concentrações máximas permitidas em água potável..... 3
- Tabela 2:** Composição química, espessura do recobrimento e aplicações das fibras utilizadas em SPME.....10
- Tabela 3:** Composições químicas e aplicações das novas fibras que vêm sendo desenvolvidas e utilizadas em SPME.....11
- Tabela 4:** Novas fibras para SPME desenvolvidas por processo sol-gel, composição, espessura de filme e analitos que apresentam afinidades com o recobrimento12
- Tabela 5:** Diferentes ciclos de recobrimento e temperaturas utilizadas no processo de recobrimento dos suportes.....19
- Tabela 6:** Nomes, funções e estruturas químicas dos reagentes utilizados no processo de recobrimento sol-gel de fibras para SPME 25
- Tabela 7:** Suportes, forma de recobrimento e áreas médias (triplicata) encontradas no estudo de absorção das diferentes fibras desenvolvidas36
- Tabela 8:** Resultados encontrados no estudo de repetibilidade, RSD (%) n = 7, das fibras fabricadas e da fibra comercial de PDMS 100 µm.....39
- Tabela 9:** Fibras fabricadas e seus respectivos RSD (%) obtidos no estudo de reprodutibilidade.....40
- Tabela 10:** Resultados de RSD (%) das fibras fabricadas e fibra comercial de PDMS 100 µm no estudo analítico de repetibilidade45

Tabela 11: : Resultados de RSD (%) encontrados no estudo de reprodutibilidade das fibras desenvolvidas.....	46
Tabela 12: Valores encontrados através da curva de calibração realizada com a fibra comercial de PDMS (100 μm)	48
Tabela 13: Valores encontrados através da curva de calibração realizada com a fibra com suporte de vidro cerâmico	48
Tabela 14: Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno nas diferentes amostras sintéticas obtidas com a fibra comercial de PDMS 100 μm	49
Tabela 15: Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno nas diferentes amostras sintéticas obtidas com a fibra de suporte de vidro cerâmico	49
Tabela 16: Concentrações de BTEX encontradas nas análises de água subterrânea de poços de combustíveis utilizando a fibra comercial de PDMS.....	52

SIGLAS E ABREVIações

- BTEX** – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
- K_{ow}** – Coeficiente de partição octanol-água
- SPME** – Micro-extração em fase sólida
- SPME-GC** – Micro-extração em fase sólida aplicada a cromatografia gasosa
- GC** – Cromatografia gasosa
- GC-MS** – Cromatografia gasosa acoplada com detector espectrômetro de massa
- HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência
- CE** – Eletroforese capilar
- HS-SPME** – Micro-extração em fase sólida utilizando amostragem por *headspace*
- PDMS** – Poli(dimetilsiloxano)
- PA** – Poli(acrilato)
- PDMS-DVB** – Poli(dimetilsiloxano) - divinilbenzeno
- Carboxen-DVB** – Carboxen - divinilbenzeno
- CW-DVB** – Carbowax – divinilbenzeno
- VOC** – Compostos orgânicos voláteis
- HPA** – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- PCB** – Bifenilas policloradas
- HS- SPME-GC** – Micro-extração em fase sólida aplicada a cromatografia gasosa utilizando amostragem por *headspace*
- MTMOS** – Metiltrimetoxisilano
- PDMS-OH** – Poli(dimetilsiloxano) hidróxi terminal
- TFA** – Ácido trifluoroacético
- FID** – Detector por ionização em chama
- SEM** – Microscopia eletrônica de varredura
- RSD** – Desvio padrão relativo
- LD** – Limite de detecção
- LQ** – Limite de quantificação

RESUMO

Neste trabalho foi explorado e comparado a utilização do suporte de vidro cerâmico (29% Li_2O , 11% ZrO_2 , 5% BaO , 65% SiO_2) frente ao suporte de fibra ótica para confecção de fibras de SPME. Ambos os suportes foram recobertos com PDMS através do processo sol-gel. Testes de absorção de tolueno e isômeros de xileno e análise da morfologia do recobrimento das fibras confeccionadas foram utilizadas para comparação dos dois suportes propostos neste trabalho. As fibras foram utilizadas para o desenvolvimento de metodologia para a determinação de BTEX em amostras aquosas sintéticas e águas de poços de monitoramento localizados em postos de combustíveis.

O recobrimento dos suportes, com PDMS, por processo sol-gel mostrou-se eficiente, sendo que foi obtido o melhor recobrimento quando foi utilizado a temperatura de 25 °C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas para ambos os suportes. Nessas condições de recobrimento, a fibra confeccionada com suporte de vidro cerâmico apresentou cerca de 44 μm de espessura e mostrou eficiência de extração superior a fibra ótica recoberta. A repetibilidade de 7 extrações de BTEX utilizando uma única fibra de PDMS confeccionada com vidro cerâmico foi inferior a 5%, enquanto que para fibra com suporte de fibra ótica ficou em torno de 11%. A reprodutibilidade de confecção das fibras de PDMS, obtida através de extrações de BTEX em água, foi inferior a 7% para fibra com suporte de vidro cerâmico e em torno de 11,6% para fibra com suporte de fibra ótica.

Os limites de detecção para a fibra com suporte de vidro cerâmico foram na ordem de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esta mesma fibra apresentou linearidade em torno de 0,999 e faixa dinâmica de trabalho de 25 a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

ABSTRACT

In this work the use of modified glass support (29% Li₂O, 11% ZrO₂, 5% BaO, 65% SiO₂) was explored and compared with the optic fiber support for SPME manufacture fiber. Both supports were coated with poli(dimetylsiloxane) (PDMS) through the sol-gel reaction. Absorption tests of toluene and xilene isomers and analysis of the morphology manufactures fibers' coating were used for comparison of the two supports proposed in this work. These fibers had been used in the development of methodology for the determination of BTEX in synthetic aqueous samples and in water from monitoring wells located at gas stations.

The coating of both supports, with PDMS, by sol-gel process showed to be efficient, and the best coating was obtained by using a temperature of 25°C and 3 coating cycles of 24 hours. Under this condition of coating, the coated fiber using ceramic glass support presented about 44 μm of thickness and showed to be more efficient than the fiber coated with PDMS using optic fiber. The repeatability of 7 extraction of BTEX using only one fiber of PDMS obtained with ceramic glass support was inferior to 5% while that the fiber obtained with optic fiber support was around 11%. The manufacture reproducibility of PDMS fibers, obtained through extractions of BTEX in water, was inferior to 7% for fiber with support ceramic glass and about 11,6% for fiber with optic fiber support.

The detection limits for the ceramic glass support fiber were around 0.2 μg L⁻¹. This same fiber presented linearity around 0.999 and dynamic range work from 25 to 2000 μg L⁻¹.

1. APRESENTAÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função desse fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva, e a fiscalização mais presente.

A água subterrânea é, sem dúvida, fonte abundante e imprescindível para o abastecimento público e para fins industriais.

A poluição das águas é causada por fatores naturais como, por exemplo, a erosão das margens dos rios e decomposição de vegetais, e por fatores antropogênicos como os de origem urbana, industrial e agropecuária. Destes últimos, merece destaque o lançamento de esgotos domésticos e industriais nas águas dos rios sem o prévio tratamento, os quais são, sem dúvida as cargas poluidoras que mais agredem o equilíbrio natural das águas.

Dentre as atividades industriais potencialmente poluidoras, estão as indústrias de petróleo, que geram diariamente derramamentos e acidentes em todo o mundo, devido à extração, refinamento, transporte e armazenamento de petróleo e seus derivados.

No Brasil, segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) (2002), existem cerca de 27.000 postos de combustíveis, os quais podem provocar impactos sobre os recursos aquáticos, principalmente, envolvendo águas subterrâneas. Ainda não existem estatísticas sobre a magnitude do problema da contaminação por BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno). Entretanto, em função de muitos tanques de armazenamento de combustíveis terem mais de 25 anos de uso, acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão nestes tanques [1-3].

As preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrânea por derramamentos de combustíveis vêm crescendo em diversas cidades principalmente São Paulo, Curitiba e Joinville. Estudos realizados pela Prefeitura de Joinville em 65 postos da cidade revelaram que somente um dos postos examinados não apresentava problemas de vazamento que redundasse em contaminação do lençol freático [4].

Nos derramamentos de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação dos aquíferos subterrâneos utilizados como fonte de abastecimento para o consumo humano. Como a gasolina é muito pouco solúvel em água contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente, estará presente no subsolo como líquido de fase não-aquosa. Em contato com a água subterrânea a gasolina se dissolverá parcialmente.

Os maiores interesses estão voltados aos compostos monoaromáticos do grupo BTEX que são os mais solúveis em água e os mais tóxicos legislados. Dentre os BTEX, o benzeno é o composto mais tóxico e é classificado como carcinogênico.

No caso de contaminações com a gasolina brasileira, o etanol é outro composto que adquire extrema importância, apesar de não ser considerado tóxico à saúde humana e ao meio ambiente.

A gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada de outros países, pois é misturada com 20 a 25% v/v de etanol. Essa mistura, em ambientes subterrâneos, pode trazer alguns problemas: os BTEX são miscíveis em etanol que é solúvel em água. Quando ocorre um derramamento dos tanques de armazenamento e a gasolina entra em contato com a água, o álcool, aí existente, forma uma pluma na água subterrânea e transportará os BTEX devido a sua miscibilidade com o álcool. Os três aspectos principais que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos BTEX em sistemas subsuperficiais em presença do etanol são [5]:

- possibilidade do aumento da solubilidade dos BTEX em água;

- possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea;
- possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTEX aumentando a persistência desses compostos na água subterrânea.

Os compostos aromáticos (BTEX e outros alquilbenzenos) perfazem cerca de 10 a 59% da gasolina (m/m), enquanto que os hidrocarbonetos alifáticos compreendem 41 a 62% (m/m). Os hidrocarbonetos aromáticos são, geralmente, mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos, possuem maior mobilidade em água e têm também maior mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada significativamente pelo menor coeficiente de partição octanol-água. Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta absorção pelo solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos apresentam uma toxicidade crônica mais significativa do que os hidrocarbonetos alifáticos [3,6]. A **Tabela 1** mostra alguns dados das propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e suas concentrações máximas permitidas em água potável de acordo com a Portaria N° 1469 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e suas concentrações máximas permitidas em água potável

Composto	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	K _{ow} (L kg ⁻¹)	Concentração máxima permitida (µg L ⁻¹)
Benzeno [7]	1780	58,88	5
Tolueno [8]	537	110	170
Etilbenzeno [9]	167	158,5	200
Xilenos [8]	152	128,8	300

A análise de traços de contaminantes tem se mostrado muito importante em diversos setores, sendo o ambiental o que possui maior ênfase. Isso se deve ao fato da preocupação mundial com o meio ambiente. Assim, métodos analíticos mais eficazes são necessários para suprir as necessidades cada vez mais rigorosas das agências reguladoras.

Dentre as diversas etapas envolvidas em uma análise, a extração e o isolamento dos analitos de interesse são as etapas mais críticas. Um procedimento de preparação da amostra prévia à análise instrumental deveria apresentar características como baixo custo, mínima manipulação da amostra, rapidez, confiabilidade e não utilização de solventes orgânicos.

Dentre as diversas técnicas de preparação de amostra, a micro-extração em fase sólida (SPME) apresenta muitas das características desejadas num procedimento de preparação de amostras. Ela vem sendo utilizada com sucesso em diversas áreas de conhecimento, entre elas a análise de poluentes orgânicos em uma variedade de matrizes como solos, água e ar [10].

Apesar da micro-extração em fase sólida estar disponível comercialmente, ela prossegue em fase de desenvolvimento. Avanços do ponto de vista dos fundamentos da técnica, instrumentação (tal como maior automação e exploração de fases estacionárias mais seletivas) e novas áreas de aplicação são campos de trabalho promissores para a técnica.

Neste trabalho foi explorado o recobrimento de diferentes suportes no desenvolvimento de novas fibras para utilização em Micro-extração em Fase Sólida e sua potencialidade para a determinação de traços de poluentes orgânicos oriundos de combustíveis do petróleo (BTEX) em água. Adicionalmente, procurou-se suprir a necessidade de nosso laboratório em adquirir fibras de micro-extração em fase sólida para diversas aplicações, uma vez que a aquisição de tais fibras é extremamente onerosa devido ao valor do dólar frente a nossa moeda e aos elevados impostos para importação, além do tempo de espera pelo material.

A metodologia desenvolvida para análise de poluentes de combustíveis em água (BTEX em amostras sintéticas e fortificadas) foi aplicada para análises de águas subterrâneas coletadas em poços de monitoramento, localizados em postos de combustíveis da região de Florianópolis - SC, para detecção de BTEX, utilizando a fibra comercial de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) 100 μm .

A determinação de BTEX em água subterrânea de poços de monitoramento de postos de combustíveis pode indicar se há ou não vazamento nos tanques de armazenamento de combustível.

2. INTRODUÇÃO

2.1. MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Dentre as técnicas utilizadas para extração, pré-concentração e determinação de poluentes, a Micro-Extração em Fase Sólida, desenvolvida por Pawliszyn e colaboradores [11], vem se destacando por ser uma técnica limpa (sem uso de solventes orgânicos), com alto poder de concentração e aplicada a diversos tipos de analitos e matrizes.

Atualmente é possível encontrar publicações que utilizam a SPME para determinação de compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis e poluentes inorgânicos não-voláteis em diferentes campos de aplicação, como: meio ambiente, alimentos, produtos naturais, farmacêuticos, biológicos, toxicologia, entre outros [12].

A SPME também pode ser acoplada a diferentes técnicas para a obtenção de dados analíticos, como: cromatografia gasosa [13,14], cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas [15] (GC-MS), cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [16] e eletroforese capilar (CE) [17].

2.1.1. Princípio da técnica de SPME

O princípio da técnica de SPME é o equilíbrio de partição do analito entre a matriz da amostra e um microcomponente extrator, o qual, geralmente, consiste de uma fase polimérica que recobre um suporte.

Na Figura 1, tem-se representado o dispositivo comercial de SPME, que consiste de um suporte (geralmente de sílica fundida), de cerca de 100 μm de diâmetro e 10 mm de comprimento recoberto com um filme fino (espessuras de 7 a 100 μm) de um polímero ou um sólido adsorvente (fase extratora ou estacionária). Esse suporte recoberto com material polimérico (denominado fibra

de SPME) é conectado a um tubo capilar de aço, chamado tubo hipodérmico, que contém em sua extremidade uma rosca que é acoplada a um sistema que funciona como um êmbolo de seringa cromatográfica. Devido a sua fragilidade, este dispositivo (fibra e tubo hipodérmico) permanece no interior de uma agulha de aço inoxidável responsável pela proteção do dispositivo, e através do sistema tipo êmbolo pode ser exposto ao ambiente ou retraído para o interior da agulha.

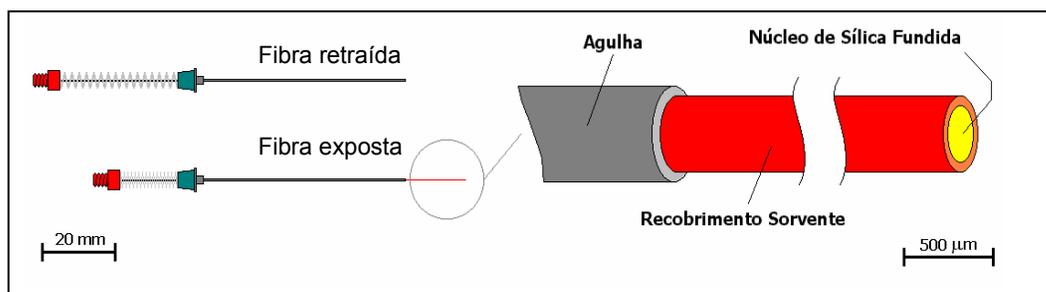


Figura 1: Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

A **Figura 2** representa o sistema completo de SPME, chamado *holder* ou amostrador, o qual permite que a fibra seja retraída para dentro da agulha de aço inoxidável durante as operações que possam danificá-la, tais como a de transporte e perfuração do septo do frasco da amostra e do injetor do cromatógrafo, e exposta ao ambiente nos processos de extração e dessorção [18].

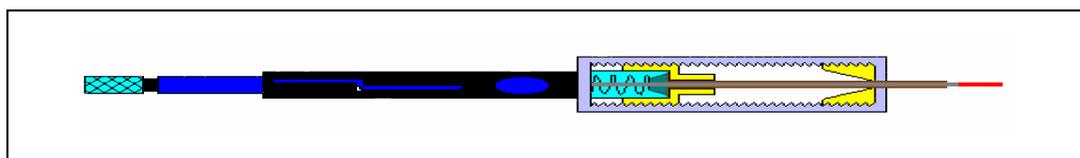


Figura 2: Conjunto do dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa (*Holder*).

A técnica de SPME possui três processos de amostragem: a amostragem direta, a amostragem por *headspace* (HS-SPME) e a amostragem direta com proteção de uma membrana. Na amostragem direta, a fibra é colocada em contato direto com a amostra líquida ou gasosa, podendo ser aplicada para análise de

gases e de amostras líquidas relativamente limpas. No caso de amostras “sujas” é possível realizar a extração direta dos analitos colocando a fibra protegida por uma membrana na amostra. Na amostragem por *headspace*, a fibra é suspensa na região confinada sobre a matriz da amostra. Esse tipo de amostragem é aplicada as amostras de sólidos e líquidos com um número maior de impurezas, desde que os analitos de interesse sejam voláteis ou semi-voláteis.

O processo de SPME compreende, basicamente, dois passos: a extração (sorção) e a dessorção de analitos. No processo de extração, a fibra de SPME entra em contato com a amostra (ou seu *headspace*), as moléculas do analito se deslocam até a superfície da fibra e penetram no recobrimento até o estabelecimento do equilíbrio. Após a extração dos analitos, o dispositivo de SPME é removido e inserido no injetor aquecido do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente dessorvidos sob fluxo de gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica.

Os processos de extração e dessorção para amostragem direta estão representados na **Figura 3**:

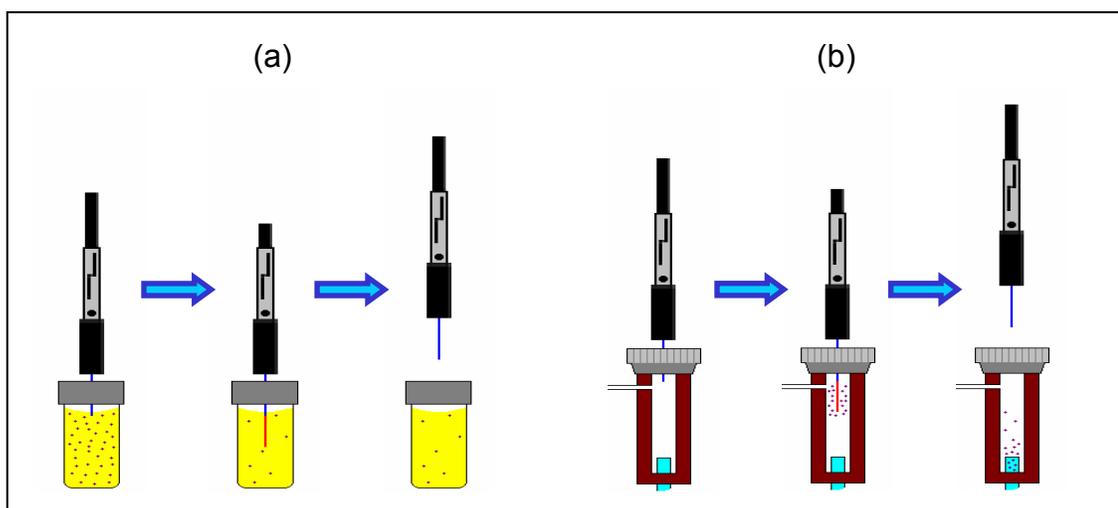


Figura 3: Passos da SPME: (a) sorção ou extração (com tipo de amostragem direta) e (b) dessorção no injetor aquecido do GC.

Na técnica de SPME, existem diversos parâmetros que afetam o processo de sorção (extração) dos analitos pela fibra, dentre eles: o tempo e temperatura do processo de extração, adição de sal ou solvente orgânico à amostra, ajuste do pH, agitação, volume da amostra, características do recobrimento, entre outros [10].

Será feita aqui uma breve exposição desses parâmetros, com maior atenção voltada para a escolha do recobrimento, que é o parâmetro de maior interesse neste trabalho.

A temperatura de extração tem dois efeitos opostos sobre o processo de extração em SPME. O aumento da temperatura durante esse processo aumenta a difusão dos analitos em direção à fibra. Além disso, na amostragem por *headspace*, o aumento da temperatura ajuda a transferência dos analitos da amostra para o *headspace* e, assim, em direção à fibra. Porém, este aumento de temperatura reduz a constante de distribuição dos analitos entre a matriz da amostra e o material extrator da fibra de SPME, pois o processo de sorção é exotérmico [10].

O ajuste de pH pode ser um caminho para aumentar a quantidade de alguns analitos retidos no recobrimento da fibra. O pH da amostra pode ser ajustado para valores que acentuem a presença da forma neutra na extração de analitos ácidos e básicos tais como fenóis e aminas [10].

A adição de um sal, geralmente NaCl, na maioria dos casos, aumenta a retenção dos analitos no recobrimento da fibra. Esta adição de sal, geralmente, aumenta a força iônica da amostra. Este efeito não é geral e depende da polaridade dos analitos, da concentração do sal e matriz da amostra [19]. Porém, a adição de solventes orgânicos na amostra aquosa, usualmente, reduz a quantidade do analito sorvido pela fibra, porque há competição entre o solvente e os analitos pelo recobrimento da fibra de SPME.

A agitação da amostra reduz o tempo necessário para o equilíbrio do analito entre a matriz da amostra e a fibra de SPME, pois a difusão do analito em direção

à fibra é aumentada. Este efeito é válido tanto para amostragem por *headspace* quanto para amostragem direta [20], sendo que na amostragem direta a diminuição do tempo de equilíbrio também devido a redução da camada estática (boundary layer) ao redor da fibra. Diversas são as formas de agitação estudadas, dentre as quais destacam-se: a vibração da fibra [13], sistemas flow-through, [20,21] e agitação magnética, que é o método de agitação mais utilizado [22,23].

O volume da amostra é um outro parâmetro importante em SPME, pois está diretamente relacionado à sensibilidade do método. Se o volume da amostra é muito maior que o volume da fibra, a quantidade de analito extraído é somente proporcional ao coeficiente de partição, concentração da amostra e volume da fibra [10].

A escolha do recobrimento da fibra é de grande importância para a obtenção de boa seletividade para os analitos de interesse. O princípio “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado para a seleção das fibras de SPME [24]. A composição química, a espessura do recobrimento e as aplicações das fibras comerciais utilizadas em SPME [10] encontram-se listados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Composição química, espessura do recobrimento e aplicações das fibras utilizadas em SPME.

Composição Química	Espessura do Recobrimento (μm)	Aplicações
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	100	Compostos orgânicos não polares como VOC, HPA e BTEX.
	30	
	7	
Poli(acrilato) (PA)	85	Compostos orgânicos polares como triazinas e fenóis.
PDMS-DVB	65	Hidrocarbonetos aromáticos analitos pouco voláteis.
	60	
Carboxen-PDMS	75	VOC e hidrocarbonetos.
CW-DVB	65	Compostos polares como álcoois éteres.

A possibilidade de novos suportes e novos materiais de recobrimento para fibras de SPME tem despertado grande interesse em diversos grupos de pesquisa, já que proporciona a expansão e o desenvolvimento da técnica promovendo um aumento na sua seletividade e campo de aplicação.

Na **Tabela 3** encontram-se diferentes tipos de fibras desenvolvidas para a utilização em SPME, com diferentes formas de obtenção destes recobrimentos.

Tabela 3: Composições químicas e aplicações das novas fibras que vêm sendo desenvolvidas e utilizadas em SPME.

Composição Química Do Recobrimento	Aplicações	Referências
Alumínio anodizado	BTEX, Álcoois e produtos De petróleo	25
Polímero hexafluoro-bis fenólico	Sarin	26
Carboxen-PDMS	Etanol e fluídos sangüíneos	27
Óxido de nióbio	Fenóis e álcoois	28
Vidro de carbono a baixa temperatura	BTEX, HPA, VOC	29,30
C8	BTX	31
Multifibras porosas de C18	Pesticidas	32
Grafite para lápis	Poluentes orgânicos	33
Polipirrole	Dopamina	34
Poli(butilacrilato)	Ésteres de Ftalatos	35

Dentre os novos materiais de recobrimento, os polímeros têm um maior destaque. Porém, usualmente, as fases poliméricas são preparadas por mera deposição física do recobrimento sob a sua superfície. A ausência de ligação química apropriada entre o recobrimento da fase estacionária, ou fase extratora, e

a superfície do suporte de fibra é responsável pela baixa estabilidade térmica e química das fibras [36], o que provoca um tempo de vida curto para o recobrimento.

No entanto, a forma mais comum de recobrimento dos suportes para preparação das novas fibras é o processo sol-gel. Na **Tabela 4** estão apresentadas algumas fibras de SPME que vêm sendo desenvolvidas com recobrimentos por processo sol-gel.

Tabela 4: Novas fibras para SPME desenvolvidas por processo sol-gel, composição, espessura de filme e analitos que apresentam afinidades com o recobrimento.

Composição do recobrimento	Espessura de filme (μm)	Analitos que apresentam afinidades	Referência
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) ^(a)	10	HPA, alcanos, derivados de anilina, álcoois e fenóis	37
Poli(etilenoglicol)	40	BTEX, fenóis, clorofenol, ftalatos, nitrofenol, pesticidas	38
Polisilicone Fullerenó	33	HPA, naftalenos, bifenilas, BTX, hidrocarbonetos aromáticos	39
Hidroxi-crown éter	73	Compostos fenólicos	40
Éter de coroa	70	Aminas aromáticas	41
Hidroxifulereno	30	HPA, PCB, aminas aromáticas	42
Benzo-15-crown-5	67	COV, fenóis, arilaminas	43
Polifenilmetilsiloxano	70	Pesticidas organoclorados	44
Éter de coroa aberta	55	BTX, fenóis, ésteres de ftalato	36
Calix-[4]arene	55-65	HPA, ftalatos, BTEX, aminas	45,46

^(a) – sob suporte de sílica fundida

A química do processo sol-gel oferece um sistema simples de recobrimento de superfícies [47], além de ser um caminho eficiente de incorporação de compostos orgânicos em estruturas poliméricas inorgânicas sob condições térmicas brandas [48].

2.2. O PROCESSO SOL-GEL

O uso da tecnologia sol-gel na etapa de recobrimento de novas fibras de SPME é explicado por algumas vantagens, como: forte adesão, devido à ligação química, entre o recobrimento e a superfície do suporte (maioria dos casos sílica fundida), alta estabilidade térmica e estrutura porosa que proporciona alta área superficial [36,37,40,45].

O processo sol-gel pode ser facilmente reconhecido, pois trata-se de qualquer rota de síntese de materiais onde num determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Desse modo, os géis coloidais resultam de agregação linear de partículas primárias, que só pode ocorrer pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. A **Figura 4** mostra o esquema de transição sol-gel para a formação do gel coloidal (A) e gel polimérico (B) [49].

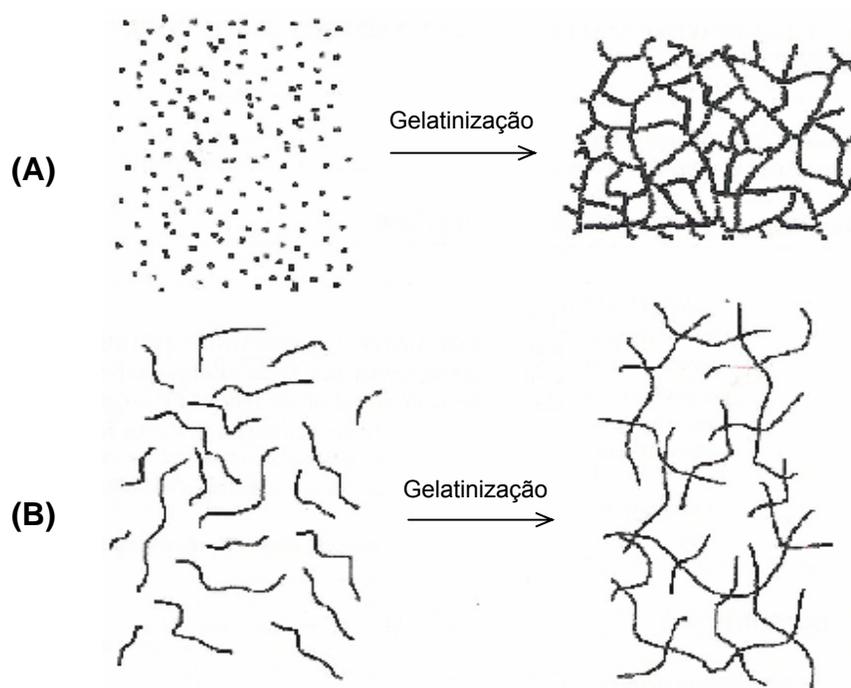


Figura 4 : Esquema da transição sol-gel: **(A)** formação do gel coloidal ou particulado e **(B)** formação do gel polimérico.

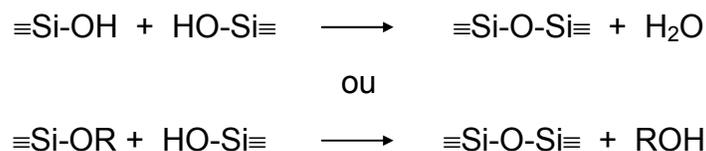
O processo sol-gel pode ser dividido em duas classes, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: a dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. A rota que envolve o uso de precursores do tipo alcóxido aparece como a mais versátil e utilizada atualmente. A hidrólise de uma solução de tetraalcoxissilanos em solvente orgânico, como o álcool, leva a formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Essa transformação é designada transição sol-gel.

A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas básicas:

1 – A hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol [49]:



2 – A condensação do grupo silanol, a qual leva, inicialmente, à formação do sol e, eventualmente, ao gel [49]:



Do mecanismo sol-gel, apenas a primeira etapa é bem conhecida. A segunda etapa não é totalmente compreendida, pois as reações de condensação começam antes que as reações de hidrólise terminem, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação simultâneas [47, 49].

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

- Testar e comparar o uso de um suporte de fibra de vidro cerâmico e um suporte de fibra ótica para produzir fibras de Micro-Extração em Fase Sólida com recobrimento de Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) por processo sol-gel.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recobrir os novos suportes, fibra de vidro cerâmico e fibra ótica, com PDMS através da técnica sol-gel.
- Otimizar as melhores condições no processo de recobrimento dos suportes.
- Analisar a morfologia do recobrimento das fibras através da Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Comparar a eficiência entre as fibras desenvolvidas e a fibra comercial de PDMS 100 μm .
- Aplicar as novas fibras no desenvolvimento de metodologias para a determinação de BTEX em amostras aquosas sintéticas (feitas a partir de gasolina comercial) por HS-SPME-GC.
- Aplicar a metodologia desenvolvida para determinação de BTEX, em amostras de água subterrânea coletadas de poços de monitoramento, encontrados em postos de combustíveis, para determinação de possível contaminação utilizando a fibra comercial de PDMS 100 μm .

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

A fibra ótica recoberta com poliimida (Furuwaka) foi cedida pelo Núcleo de processamento de Dados da Universidade Federal de Santa Catarina.

Para a retirada da poliimida que recobria a fibra ótica foi utilizado ácido sulfúrico concentrado (Merck).

A fibra de vidro cerâmico foi obtida pela fusão da mistura de óxidos (29% de Li_2O , 11% de ZrO_2 , 5% de BaO , 65% SiO_2) [50] seguido por processo de estiramento. Maiores detalhes podem ser obtidos consultando-se as referências [51,52].

Um tubo hipodérmico comercial (Supelco) foi reutilizado para encaixe dos suportes recobertos e uso no dispositivo comercial de SPME.

Para a solução sol-gel foram utilizados metiltrimetoxisilano (MTMOS), poli(dimetilsiloxano) hidróxi-terminal (PDMS-OH) obtidos da United Chemical Technologies e ácido trifluoroacético (TFA) 95% (v/v) contendo 5% de água (Vetec).

Estudos preliminares da capacidade de absorção das fibras desenvolvidas neste trabalho foram feitos utilizando tolueno e xileno obtidos da Vetec.

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno obtidos da Aldrich foram utilizados para o desenvolvimento da metodologia de quantificação destes poluentes em água.

Uma fibra comercial de PDMS de 100 μm de espessura (Supelco) foi utilizada para estudos comparativos, análises de amostras sintéticas e análises de água subterrânea de poços de monitoramento (em postos de combustíveis).

As soluções padrões de BTEX foram preparadas utilizando metanol e as soluções de trabalho foram preparadas utilizando água, ambos grau HPLC (Tedia).

4.2. PREPARAÇÃO DAS FIBRAS

4.2.1. Pré-tratamento dos suportes

Antes do recobrimento de PDMS a poliimida da fibra ótica, utilizada como suporte, foi retirada por sua exposição em ácido sulfúrico concentrado por cerca de 30 minutos. Após a exposição ao ácido, os suportes foram lavados com água destilada. O suporte de fibra de vidro cerâmico foi lavado com água destilada.

4.2.2. Ativação dos suportes

Para o processo de recobrimento ativou-se os suportes em uma solução de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por 1 hora, promovendo assim a exposição máxima dos grupos silanóis presentes na superfície dos suportes e, em seguida, os mesmos foram colocados em uma solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) por 10 minutos, para neutralização do excesso de NaOH, e secos a temperatura ambiente.

4.2.3. Preparo da solução sol-gel

A solução sol-gel foi preparada a partir da mistura de $300 \mu\text{L}$ de MTMOS, $180 \mu\text{L}$ de PDMS-OH e $200 \mu\text{L}$ de TFA 95% (v/v). A mistura foi submetida a agitação durante 2 minutos em ultra-som (UNIQUE) e 5 minutos com velocidade de 3000 rpm em uma centrífuga FANEM modelo 206R. A solução sol-gel limpa, livre de precipitados, foi transferida para frascos apropriados e utilizada para o recobrimento dos suportes.

4.2.4. Recobrimento dos suportes por processo sol-gel

Após a ativação os suportes foram colocados, verticalmente, em frascos contendo a solução sol-gel e submetidos a diferentes ciclos de recobrimento e temperaturas, fornecendo um total de 10 fibras diferentes, conforme descrito na **Tabela 5**.

Tabela 5: Diferentes ciclos de recobrimento e temperaturas utilizadas no processo de recobrimento dos suportes.

Temperatura de recobrimento	Ciclos de recobrimento
25°C ^{a,b}	2 e 3 ciclos de recobrimentos de 24h
40°C ^a	3 ciclos de recobrimento de 2h
40°C ^a	3 ciclos de recobrimento de 24 h
60°C ^{a,b}	3 ciclos de recobrimento de 2 h

^a suporte de fibra ótica, ^b suporte de fibra de vidro cerâmico

Os ciclos de recobrimento correspondem ao tempo de exposição das fibras utilizadas como suporte à solução sol-gel. Para um efetivo controle de temperatura o processo de recobrimento dos suportes e seus ciclos de recobrimento foram realizados em forno EDG 1800.

4.2.5. Condicionamento das fibras

Após o recobrimento dos suportes por processo sol-gel, as fibras foram colocadas em um dessecador a temperatura ambiente por no mínimo 24 horas e então condicionadas a uma temperatura de 250°C, sob fluxo de nitrogênio, por 1 hora no injetor do cromatógrafo a gás.

4.3. CONDIÇÕES DO GC

Para análises de SPME com amostragem por *headspace* (HS-SPME) utilizou-se um Cromatógrafo a Gás (Modelo Shimadzu 14B), equipado com detector por ionização em chama (FID) e injetor "split-splitless", utilizando uma coluna capilar de sílica fundida CBP-1, de baixa polaridade, de 25m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e com espessura de filme 0,25µm (Shimadzu). O Gás de arraste utilizado foi nitrogênio com fluxo de 1,34 cm³ min⁻¹.

O programa de temperatura do GC utilizado para separação da mistura de tolueno e isômeros do xileno e do BTEX foi: temperatura inicial de 40°C por 3 minutos com aquecimento de 10°C por minuto até a temperatura de 120°C onde permaneceu por 2 minutos.

Para a análise das amostras sintéticas (produzidas a partir de gasolina) e amostras de água subterrânea coletada de poços de monitoramento (localizados em postos de combustíveis) na determinação do BTEX, foi realizada a seguinte programação: temperatura inicial de 40°C por 3 minutos com aquecimento de 10°C por minutos até 230°C.

Para a liberação dos analitos absorvidos na fibra, o tubo hipodérmico de SPME foi introduzido no injetor do GC no modo "splitless" onde permaneceu por 3 minutos. As temperaturas do injetor e do detector para todas as análises foram de 250 e 280°C, respectivamente.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Para observar a camada, a espessura e a homogeneidade do recobrimento de PDMS depositado sobre a superfície dos suportes, foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura. As amostras foram presas num suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, utilizando-se um metalizador modelo SEM COATING UNIT E5000 fabricado pela Polaron Equipment LTDA. As micrografias das fibras sem recobrimento e recobertas com PDMS foram obtidas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Philips XL 30, equipado com microsonda de energia dispersiva de fabricação EDAX.

4.5. PREPARO DAS SOLUÇÕES PARA ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

Para os estudos preliminares utilizou-se uma solução padrão, 1000 mg L^{-1} , obtida através da mistura de quantidades iguais de tolueno e xileno em metanol, utilizada na preparação das soluções aquosas de trabalho.

Estudos posteriores foram feitos utilizando uma solução padrão, 1000 mg L^{-1} , feita pela mistura de quantidades conhecidas e iguais de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, também em metanol.

As soluções aquosas de trabalho foram preparadas diariamente, a partir das soluções padrões, no momento da extração por HS-SPME, através da mistura de alguns microlitros da solução padrão (atingindo a concentração de interesse), em 10 mL de água destilada em um frasco de 15 mL.

4.6. EXTRAÇÃO

Após o preparo das soluções aquosas fortificadas com os analitos, as mesmas foram mantidas sob agitação máxima até o final do processo de extração. O processo de extração otimizado, para as soluções de BTEX, foi de um período de 5 minutos mantendo a amostra sob agitação, definido para que houvesse equilíbrio do BTEX entre a amostra e o seu *headspace*. Após este período, a fibra de SPME foi introduzida no *headspace* da amostra e mantida por 10 minutos até que o equilíbrio do BTEX entre os analitos e a fibra fosse alcançado.

4.7. ESTUDOS ANALÍTICOS PRELIMINARES

Para a determinação das melhores condições de recobrimento dos suportes, visando a obtenção das melhores fibras recobertas com PDMS por processo sol-gel, e comparação com a fibra comercial de PDMS $100 \mu\text{m}$, foram

realizados os seguintes estudos preliminares: (1) determinação do tempo de equilíbrio do processo de extração, (2) repetibilidade da extração utilizando uma única fibra e (3) reprodutibilidade de extração utilizando várias fibras.

4.8. ESTUDOS ANALÍTICOS

Para a determinação da eficiência e comparação entre as fibras desenvolvidas e a fibra comercial de PDMS 100 μm foram realizados os seguintes estudos analíticos: (1) tempo de pré-equilíbrio dos analitos entre a solução aquosa e o *headspace*, (2) tempo de equilíbrio do processo de extração, (3) repetibilidade da extração utilizando uma única fibra, (4) reprodutibilidade de extração utilizando várias fibras e (5) construção de curvas de calibração (somente para a fibra desenvolvida, a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas, com o suporte de vidro cerâmico e fibra comercial).

4.9. AMOSTRAS SINTÉTICAS

A aplicação da metodologia otimizada nos estudos analíticos das fibras desenvolvidas foi realizada, primeiramente, para análises de amostras “sintéticas” obtidas através de gasolina comercial, utilizando a fibra desenvolvida com suporte de vidro cerâmico (25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas) e a fibra comercial de PDMS 100 μm .

Utilizou-se para produzir estas amostras, 5 tipos de gasolinas, coletadas em diferentes postos de combustíveis da Região do Bairro Trindade, em Florianópolis - SC. Para preparação das amostras colocou-se 20 mL de gasolina e 100 mL de água destilada em um funil de separação. Esta mistura foi agitada por intervalos de tempo de 30 minutos nas 4 primeiras horas e deixada em repouso por 20 horas. Após o repouso a fase aquosa enriquecida com gasolina foi separada da fase orgânica (que foi descartada) e estocada com o mínimo de *headspace*

possível sob refrigeração.

No momento da análise das amostras sintéticas, foram retiradas alíquotas dessa fase aquosa estocada que sofreram diluições em frascos de 15 mL para posterior extração por HS-SPME-GC.

A diluição da amostra para extração com a fibra comercial foi de 40 vezes, enquanto que para a fibra de suporte de vidro cerâmico foi de 10 vezes.

4.10. AMOSTRAS DE POÇOS DE MONITORAMENTO

A metodologia desenvolvida para determinação de BTEX foi também aplicada para análise (utilizando a fibra comercial de PDMS 100 μm), de poluentes provenientes de combustíveis (BTEX) em água subterrânea de poços de monitoramento encontrados em postos de combustíveis.

Foram analisadas amostras de 5 postos de combustíveis, da região de Florianópolis, sendo que em cada um deles foram coletadas amostras de 4 poços de monitoramento de água.

A coleta das amostras foi realizada através de um dispositivo confeccionado com um cano de PVC de 3 metros vedado com uma rosca em uma de suas extremidades. Na altura de 60 cm havia uma “janela” para que a amostra pudesse ser coletada, como representado na **Figura 5**. Os poços de monitoramento têm cerca de 5 metros de profundidade.

As amostras foram estocadas em frascos sob refrigeração até o momento da análise.

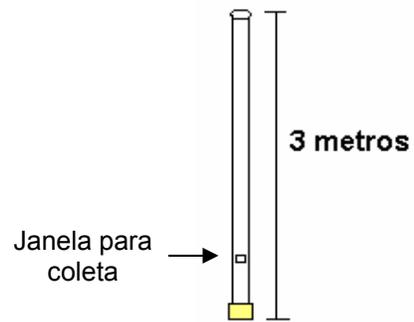


Figura 5: Dispositivo confeccionado para coleta das amostras de águas dos poços de monitoramento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PROCESSO SOL-GEL

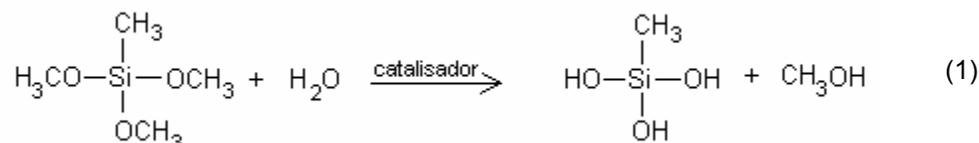
O processo sol-gel tem sido a técnica de recobrimento mais utilizada no desenvolvimento de novas de fibras de SPME, pois combina recobrimento e imobilização da fase estacionária em um único passo. A forte ligação química entre a fase estacionária e a superfície do suporte a ser recoberto aumenta a estabilidade térmica e química do recobrimento e, além disso, o processo sol-gel proporciona uma superfície porosa o que aumenta a sua área superficial. Tudo isso sob condições brandas de temperatura.

A **Tabela 6** lista os nomes, as funções e as estruturas químicas dos reagentes utilizados na preparação da solução sol-gel utilizada no processo recobrimento.

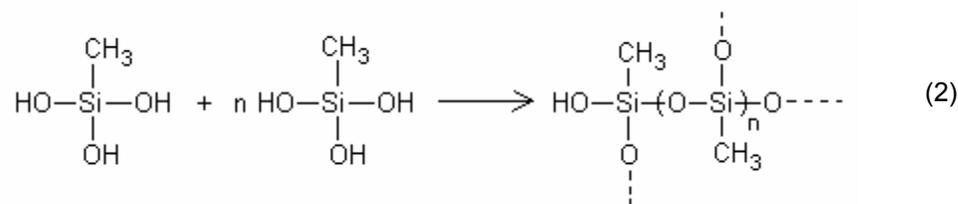
Tabela 6: Nomes, funções e estruturas químicas dos reagentes utilizados no processo de recobrimento sol-gel de fibras para SPME.

Reagente	Função	Estrutura química
Metiltrimetoxissilano (MTMOS)	Precursor Sol-gel	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Poli(dimetilsiloxano) hidróxi Terminal	Recobrimento da fase estacionária	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{(O}-\text{Si}-\text{O)}_m-\text{Si}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Ácido trifluoroacético (5% de água)	Catalisador	CF ₃ COOH

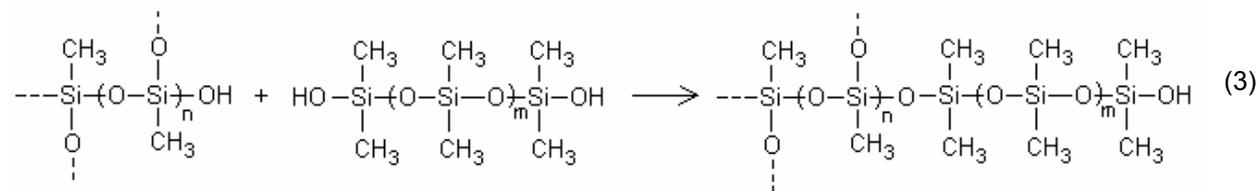
Durante o processo sol-gel ocorrem duas reações: 1) hidrólise do precursor e 2) policondensação dos produtos hidrolizados. Estas reações são catalisadas por ácidos ou bases, neste caso TFA, e levam a formação de uma rede polimérica. A reação de hidrólise do precursor metiltrimetoxisilano (MTMOS) utilizado neste trabalho pode ser representada pela seguinte reação [37]:



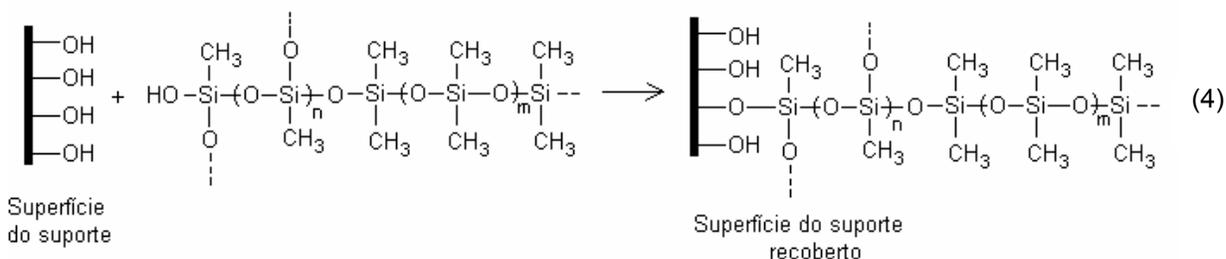
Os produtos hidrolizados podem sofrer reações de policondensação e produzir uma rede polimérica tridimensional. Podendo ser descrito pela reação abaixo [37]:



Na solução sol-gel foi utilizado poli(dimetilsiloxano) hidróxi terminal como reagente de recobrimento. O hidróxi terminal é ativado na solução sol-gel. A seleção deste polímero visa o crescimento da rede polimérica com a ligação química do PDMS da fase estacionária. A reação química envolvida pode ser esquematicamente representada pela reação 3 [37]:



O grupo silanol da superfície dos suportes aceita parte das reações de condensação ligando quimicamente a rede polimérica na superfície dos suportes. Esquemáticamente esta reação pode ser representada pela reação 4 [37]:



Dessa maneira, o recobrimento polimérico ligado à superfície do suporte é criado por simples exposição da fibra utilizada como suporte na solução sol-gel por um período de tempo determinado. O recobrimento, ou filme polimérico, é quimicamente ligado e sua espessura pode ser controlada pela variação do tempo de exposição e concentração dos ingredientes da solução [37]. Recobrimentos com maiores espessuras podem ser obtidos por repetidas exposições dos suportes à solução sol-gel.

5.2. Recobrimento dos suportes

No processo de recobrimento dos suportes, fibra ótica e fibra de vidro cerâmico, foram utilizadas diferentes temperaturas e diferentes ciclos de recobrimentos com o interesse de determinar quais eram as melhores condições para se produzir fibras mais eficientes.

As fibras confeccionadas a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas e as confeccionadas a 60°C com 3 ciclos de recobrimento de 2 horas, apresentaram melhor eficiência para extração de uma solução 5 mg L⁻¹ de tolueno e xileno, utilizando o modo HS-SPME. Porém, as fibras fabricadas a 25°C

com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas apresentaram menores desvios padrão (RSD %) nos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade, além de apresentar um melhor recobrimento observado por SEM. Estes resultados serão discutidos mais detalhadamente nos itens 5.3, 5.4.3, 5.4.4.

5.3. ANÁLISE DO RECOBRIMENTO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise da camada de recobrimento de PDMS (espessura e homogeneidade) depositado sobre a superfície dos suportes foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Na **Figura 6**, tem-se as micrografias dos suportes, (a) fibra ótica e (b) fibra de vidro cerâmico, sem o recobrimento de PDMS. Analisando as micrografias desta figura pode-se comprovar que o suporte de fibra de vidro cerâmico possui um maior diâmetro, o que facilita o encaixe desta fibra no tubo hipodérmico do dispositivo comercial reaproveitado [51,52]. O cálculo do diâmetro dos suportes, a partir das micrografias, revelam um diâmetro de aproximadamente 110 μm para o suporte de fibra ótica (a) e cerca de 160 μm para o suporte de fibra de vidro cerâmico (b). O maior diâmetro leva também a uma maior área superficial para o recobrimento. Pode-se observar ainda que ambos os suportes apresentam sessão longitudinal homogênea e ausência de poros em sua superfície.

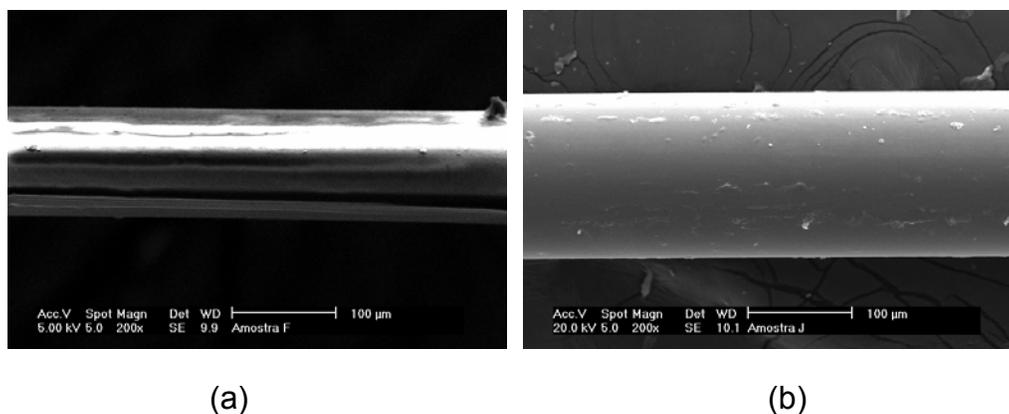


Figura 6: Micrografias dos suportes sem recobrimento (a) suporte de fibra ótica, (b) suporte de fibra de vidro cerâmico (com aumento de 200 vezes).

Um dos parâmetros estudados no processo de recobrimento sol-gel foi a influência do número de ciclos de recobrimento. Através da técnica de SEM comprovou-se que o número de ciclos de recobrimento altera a espessura do recobrimento das fibras, levando a formação de multicamadas. Na **Figura 7**, tem-se representado as micrografias de fibras de vidro cerâmico recobertas a 25°C, (a) com 2 ciclos de recobrimento de 24 horas e (b) com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas. Como era esperado, a fibra produzida com 3 ciclos de recobrimento possui uma espessura de filme de PDMS maior que a fibra produzida com apenas dois ciclos de recobrimento.

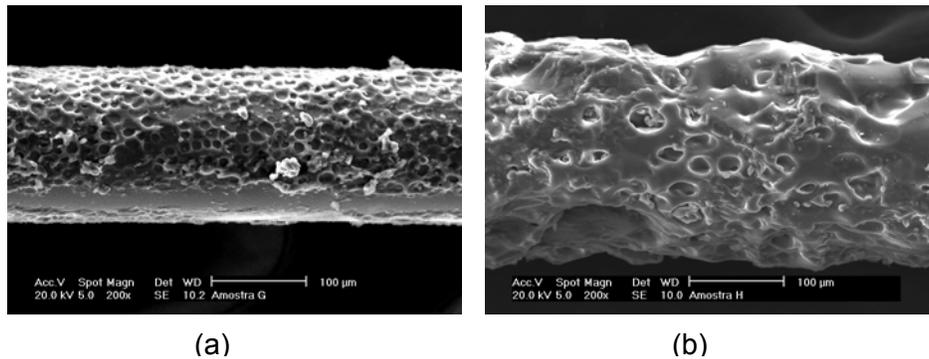


Figura 7: Influência do número de ciclos de recobrimento, fibra de vidro cerâmico recoberta a 25°C com (a) 2 ciclos de recobrimento de 24 horas e (b) 3 ciclos de recobrimento de 24 horas (com aumento de 200 vezes).

Outro parâmetro estudado no processo de recobrimento dos suportes foi a temperatura da solução sol-gel.

Tem-se na **Figura 8** as micrografias dos suportes de fibra ótica recobertos em diferentes temperaturas da solução sol-gel no processo de recobrimento, (a) 25°C, 3 ciclos de 24 horas e (b) 40°C, 3 ciclos de 24 horas.

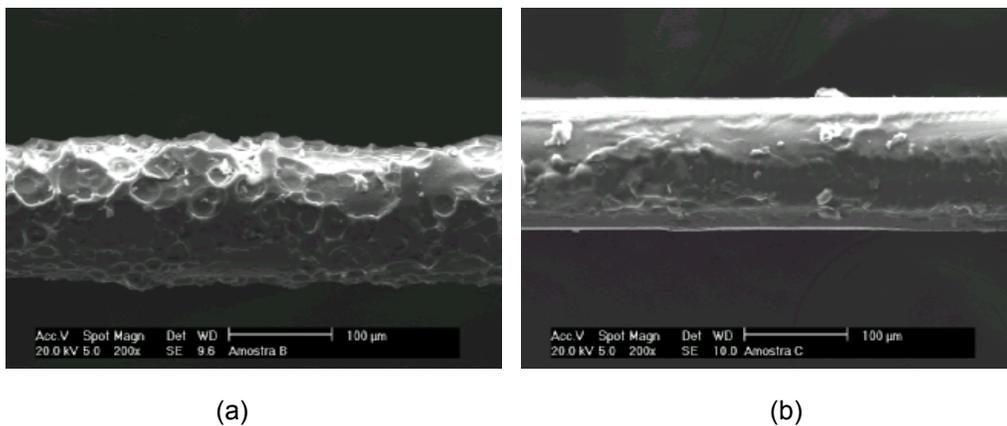
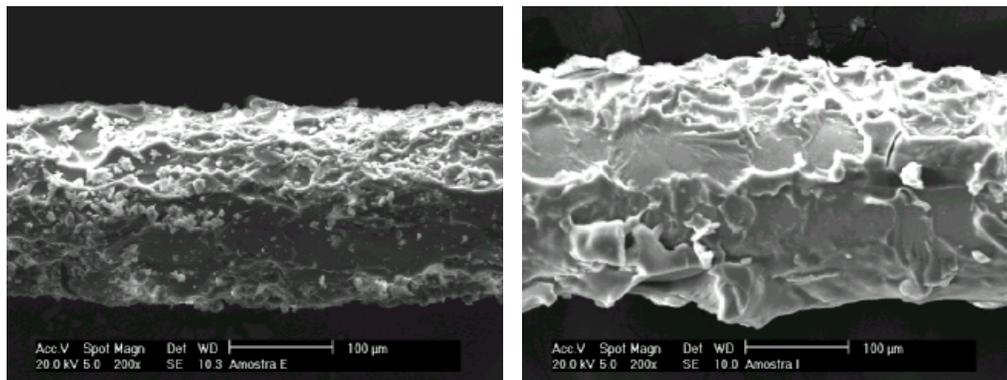


Figura 8: Micrografias dos suportes de fibra ótica recobertos em diferentes temperaturas de recobrimentos, (a) 25°C, 3 ciclos de 24 horas e (b) 40°C, 3 ciclos de 24 horas (com aumento de 200 vezes).

Com a análise da **Figura 8**, nota-se que a fibra recoberta a temperatura de 25°C com 3 ciclos de 24 horas possui uma espessura e uma homogeneidade na superfície da fibra melhor do que a fibra recoberta a 40°C com 3 ciclos de 24 horas. Nesta última pode-se constatar o recobrimento de PDMS não tão aderido à fibra, fato este, que pode ter sido causado pela aceleração do processo sol-gel. Com o aumento da temperatura, o processo de gelificação da solução sol-gel é acelerado, levando a um rápido entrelaçamento dos reagentes para a formação do gel. Como foi verificado que a gelificação da solução sol-gel é acelerada pelo aumento de temperatura no processo de recobrimento, houve a necessidade de se tentar diminuir o tempo de recobrimento, o que tornaria mais rápido o processo de fabricação das fibras.

Na **Figura 9**, tem-se as micrografias das fibras (ambos os suportes), recobertas a temperatura de 60°C com 3 ciclos de 2 horas.



(a)

(b)

Figura 9: Micrografias das fibras recobertas a 60°C com 3 ciclos de 2 horas utilizando: (a) suporte de fibra ótica e (b) suporte de vidro cerâmico (com aumento de 200 vezes).

Analisando as micrografias da Figura 9 verifica-se que ambas as fibras tiveram um bom recobrimento, porém, como o processo sol-gel foi acelerado o recobrimento

não apresentou não apresentou porosidade em sua superfície. Também, as fibras não mostraram-se tão eficientes ou com recobrimentos tão bem formados quanto o realizado a temperatura de 25 °C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas em relação a repetibilidade e reprodutibilidade destas fibras. Este ponto será novamente discutido nos itens 5.4.3 e 5.4.4.

As fibras que mostraram melhores recobrimentos, em termos de espessura, repetibilidade e reprodutibilidade, foram as confeccionadas a temperatura de 25° C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas. Entre as duas fibras desenvolvidas com os diferentes suportes, a fibra que utilizou o suporte de vidro cerâmico foi a que apresentou maior espessura de recobrimento e mais poros (ou rugosidades) em sua superfície, como mostra a **Figura 10**.

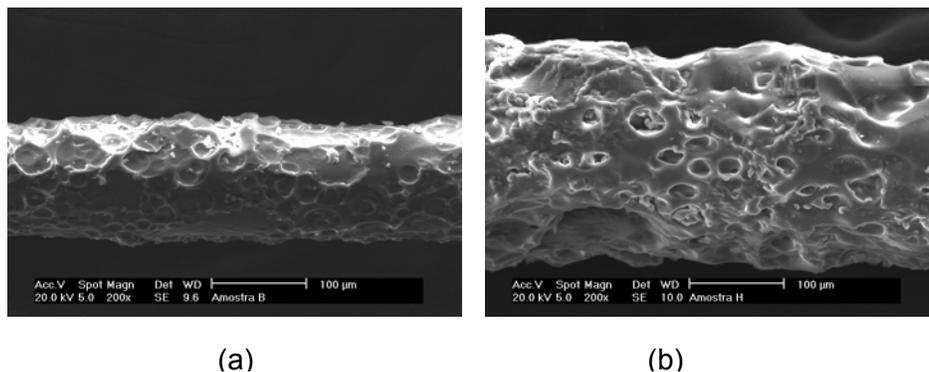


Figura 10: Comparação entre fibra ótica (a) e fibra de vidro cerâmico (b) recobertas a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas (com aumento de 200 vezes).

A espessura de recobrimento desta fibra ficou em torno de 44 μm , como se pode observar na **Figura 11**, chegando aproximadamente à metade do recobrimento da fibra comercial de PDMS mais utilizada em pesquisas científicas (100 μm), o que é um resultado excelente, já que na literatura os grupos de pesquisa que trabalham com recobrimento de PDMS via reação sol-gel alcançam apenas 10 μm de espessura do filme [37].

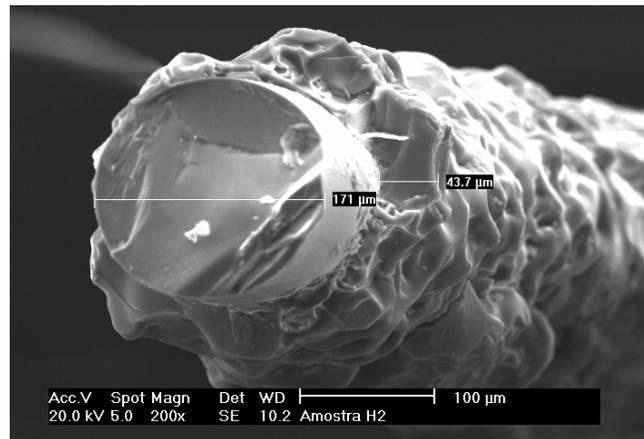


Figura 11: Micrografia da fibra de vidro cerâmico, recoberta a 25°C com 3 ciclos de recobrimento (com aumento de 200 vezes).

Na **Figura 12**, tem-se a micrografia da fibra ótica recoberta a 25°C, com 3 ciclos de recobrimento que se pode notar é que a espessura do recobrimento é menor do que a da fibra de vidro cerâmico, recoberta nas mesmas condições (**Figura 11**).

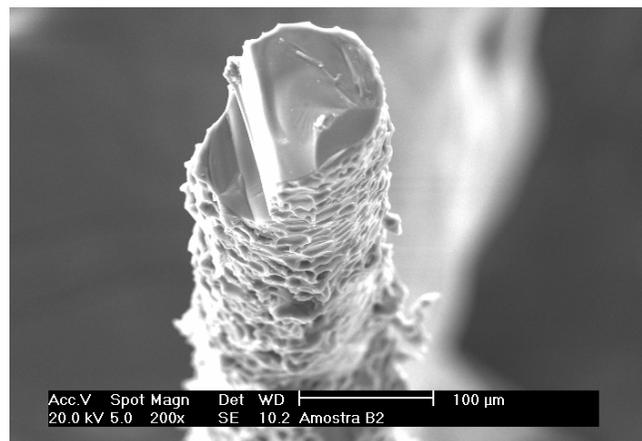


Figura 12: Micrografia da fibra ótica, recoberta a 25°C com 3 ciclos de recobrimento (com aumento de 200 vezes).

Observa-se nas **Figuras 11 e 12** que a superfície de recobrimento das fibras desenvolvidas possuem rugosidades, ou superfície porosa, que proporcionam às fibras uma maior área superficial, e conseqüentemente, uma maior absorção dos analitos pelo recobrimento.

A diferente composição do suporte de vidro cerâmico, $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$, proporciona um maior número de grupos silanóis na superfície deste suporte, fator determinante para a obtenção de um recobrimento mais espesso. Diferente do acontece com o suporte de fibra ótica que é constituído apenas de SiO_2 fundida.

O maior número de grupos silanóis na superfície do suporte de vidro cerâmico frente ao suporte de fibra ótica pode ser comprovado pela análise de infravermelho [53].

Na **Figura 13** estão representados os espectros de infravermelho dos dois suportes utilizados para o desenvolvimento das fibras, em (a) suporte de fibra ótica e (b) suporte de vidro cerâmico.

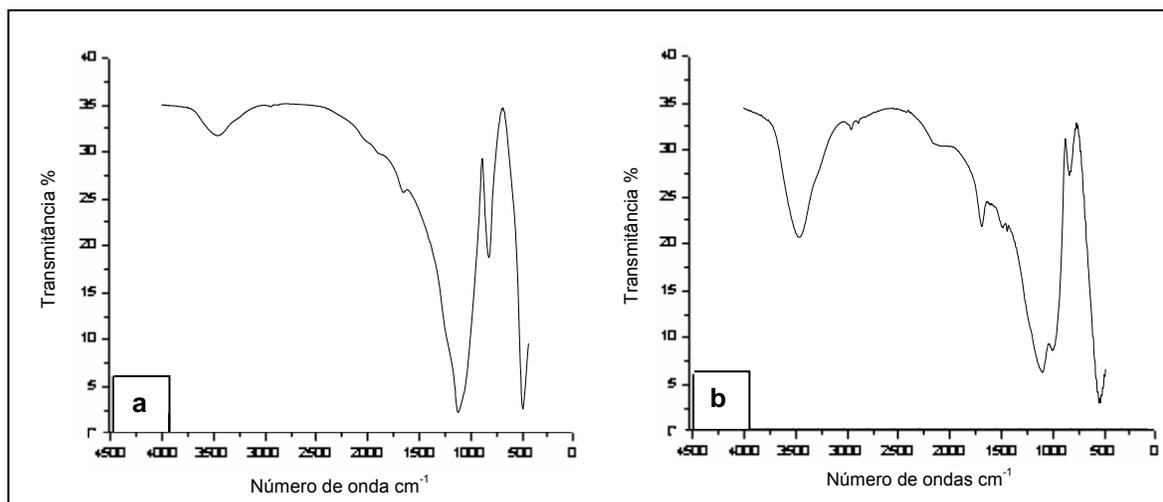


Figura 13 : Espectros de Infravermelho dos suportes utilizados no desenvolvimento das fibras de SPME (a) fibra ótica e (b) fibra de vidro cerâmico.

A análise dos espectros da **Figura 13** mostra uma grande semelhança entre os suportes. A exceção é um desdobramento da banda atribuída ao estiramento assimétrico para SiO_2 em 1096 cm^{-1} (espectro a), em duas bandas (espectro b) uma a 1033 cm^{-1} e outra a 938 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico para SiO_2 , influenciada pela concentração de BaO na composição do suporte de vidro cerâmico.

A evidência do maior número de grupos silanóis na superfície do suporte de vidro cerâmico, quando comparado ao suporte de fibra ótica é confirmada pelo aumento da intensidade da banda em 3445 cm^{-1} (espectro b) que corresponde ao estiramento simétrico dos grupos OH que compõem as fibras.

5.4. ESTUDOS PRELIMINARES

Os estudos preliminares visaram a seleção das melhores fibras desenvolvidas no processo de recobrimento dos suportes, para aplicação em SPME-GC em estudos posteriores. Todas as fibras desenvolvidas passaram pela análise de HS-SPME-GC e, foram realizados com uma solução aquosa de tolueno e isômeros de xileno com concentração de 5 mg L^{-1} .

5.4.1. Absorção

O estudo de absorção foi realizado pela exposição das fibras, por 15 minutos, ao *headspace* de uma solução de tolueno e isômeros de xileno. Este estudo visou a seleção das melhores fibras, recobertas pelo processo sol-gel, em termos de absorção.

Na **Tabela 7**, encontram-se os suportes utilizados, a condição de recobrimento destes suportes e os resultados, dispostos em valores médios de áreas (triplicata), obtidas no processo de absorção das fibras, recobertas com PDMS pelo processo sol-gel.

Tabela 7: Suportes, forma de recobrimento e áreas médias (triplicata) encontradas no estudo de absorção das diferentes fibras desenvolvidas.

Suportes	Forma de recobrimento	Tolueno	Xileno	Xileno	Xileno
	25 °C, 2 ciclos de				
Fibra ótica	recobrimento de 24 h	12118	5736	20240	2500
	25 °C, 3 ciclos de				
Fibra ótica	recobrimento de 24 h	25854	10147	33410	3773
	40 °C, 3 ciclos de				
Fibra ótica	recobrimento de 2 h	11081	4414	16078	2122
	40 °C, 3 ciclos de				
Fibra ótica	recobrimento de 24 h	22932	7939	30317	4063
	60 °C, 3 ciclos de				
Fibra ótica	recobrimento de 2 h	25356	9518	35036	4857
Fibra de vidro	25 °C, 2 ciclos de				
Cerâmico	recobrimento de 24 h	16136	7570	27728	3596
	25 °C, 3 ciclos de				
Fibra de vidro	recobrimento de 24 h	35509	12773	48344	4719
	60 °C, 3 ciclos de				
Fibra de vidro	recobrimento de 2 h	35624	16664	55535	5867

A partir da **Tabela 7** pode-se comprovar que o número de ciclos de recobrimento interfere diretamente na absorção dos analitos pela fibra, devido ao fato de que um ciclo de recobrimento a mais leva a uma maior espessura do filme de PDMS sobre o suporte. Além disto como visto anteriormente nas análises de SEM (item 5.3, **Figura 7**), o recobrimento que possui rugosidades proporciona uma maior área de contato para absorção dos analitos. Nota-se também que entre as formas de recobrimento com temperaturas de 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas e 60°C com 3 ciclos de recobrimento de 2 horas a absorção dos analitos pelas fibras são equivalentes.

Porém, como discutido anteriormente, com o aumento da temperatura no processo de recobrimento há uma aceleração na gelificação da solução sol-gel, o que pode acarretar em um recobrimento menos reprodutível.

5.4.2. Tempo de equilíbrio

Após a determinação da absorção dos analitos pelas fibras desenvolvidas, tornou-se necessário o estudo do tempo de equilíbrio, com o intuito de se obter o tempo necessário para que a quantidade máxima de analito fosse absorvida pela fibra, ou seja, o tempo necessário para que o equilíbrio dos analitos entre a matriz da amostra e a fibra de SPME fosse alcançado. Para este estudo utilizou-se as fibras de ambos os suportes, recobertas a 25 °C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas.

Os gráficos da **Figura 14** mostram os resultados obtidos no estudo do tempo de equilíbrio. A análise destes gráficos prova que tanto as fibras desenvolvidas com suportes de fibra ótica e de fibra de vidro cerâmico, quanto a fibra comercial de PDMS tem o mesmo tempo de equilíbrio, aproximadamente 15 minutos. A espessura do filme do recobrimento afeta diretamente no processo de extração. Como o recobrimento das fibras desenvolvidas apresenta porosidade no recobrimento, mesmo com uma espessura de filme menor que a fibra comercial essas fibras precisam de um pouco mais de tempo para alcançar o equilíbrio fibra-analitos, justificando assim a semelhança nos tempos de equilíbrio encontrados.

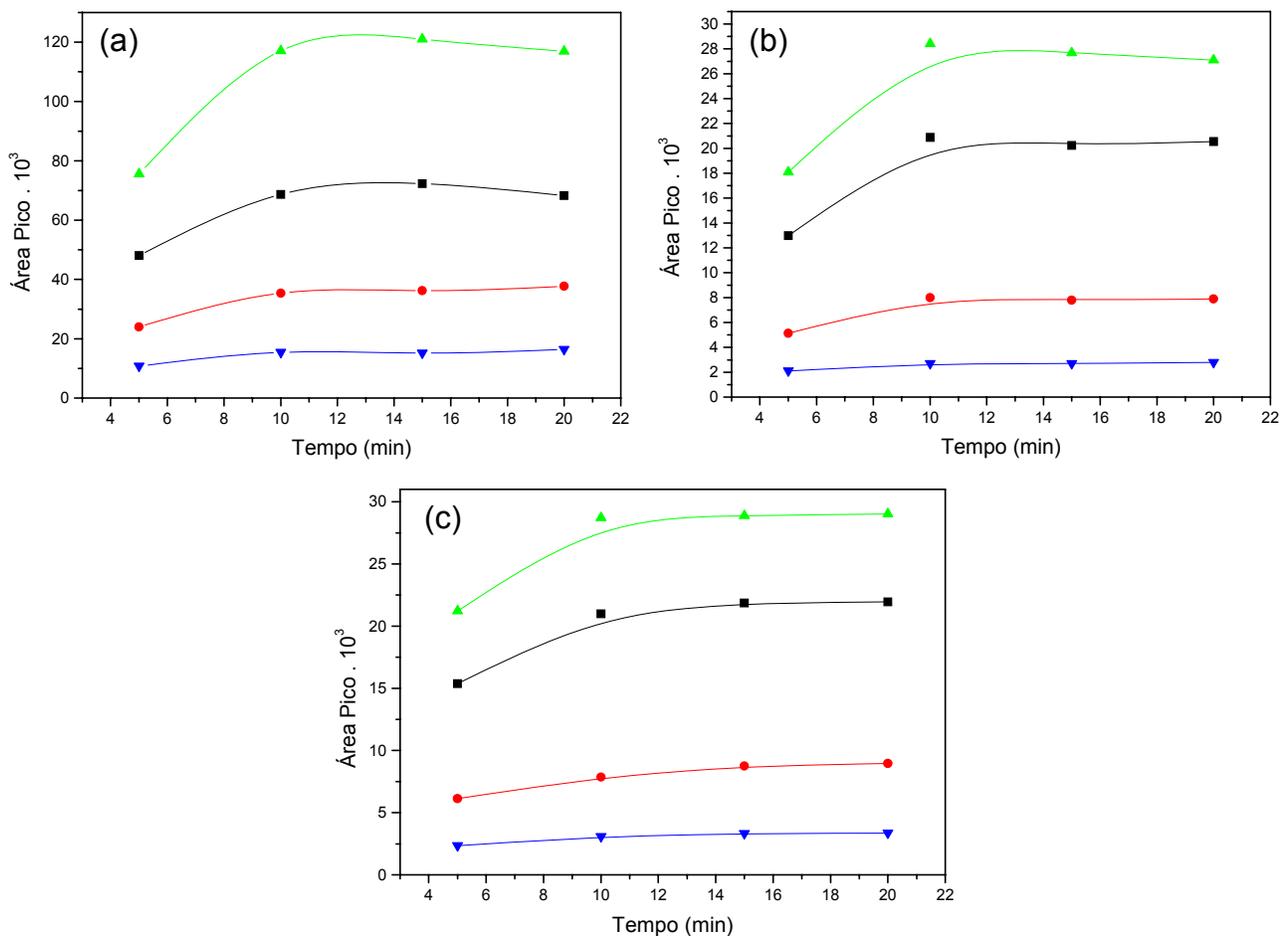


Figura 14: Gráficos resultantes do estudo do tempo de equilíbrio das fibras (a) comercial se PDMS 100 μ m e das fibras desenvolvidas, com recobrimento de PDMS por processo sol-gel, com os suportes (b) de fibra ótica e (c) de fibra de vidro cerâmico em análises de (■) tolueno e (▼ ● ▲) isômeros do xileno.

5.4.3. Repetibilidade

O estudo de repetibilidade foi realizado através de sete extrações de 15 minutos para cada fibra. Cada extração utilizando uma nova solução aquosa de tolueno e isômeros de xileno com concentração de 5 mg L⁻¹.

Os resultados de desvios padrão relativos para este estudo encontram-se na **Tabela 8**.

Tabela 8: Resultados encontrados no estudo de repetibilidade, RSD (%) n = 7, das fibras fabricadas e da fibra comercial de PDMS 100 μm .

Fibras	Tolueno RSD (%)	Xileno RSD (%)	Xileno RSD (%)	Xileno RSD(%)
Fibra Comercial PDMS 100 μm	4,54	18,13	15,18	14,22
Fibra de vidro cerâmico, 3 ciclos de recobrimento de 24 h a 25 °C	5,38	4,87	5,30	8,32
Fibra ótica, 3 ciclos de recobrimento de 24 h a 25 °C	7,43	10,87	8,21	8,96
Fibra ótica, 3 ciclos de recobrimento de 24 h a 40 °C	11,89	13,62	14,90	13,92
Fibra de vidro cerâmico, 3 ciclos de recobrimento de 2 h a 60 °C	7,55	11,99	8,33	8,16
Fibra ótica, 3 ciclos de recobrimento de 2 h a 60 °C	7,61	13,12	12,60	14,31

Este estudo mostrou que o suporte de fibra de vidro cerâmico, recoberto a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas foi o que apresentou melhor RSD, quando comparado ao suporte de fibra ótica recoberto sob as mesmas condições e a fibra comercial de PDMS 100 μm . As fibras desenvolvidas com temperaturas de 40 °C e 60 °C mostraram maiores valores de desvio padrão relativo, este fato pode ser justificado pela aceleração do processo sol-gel que ocorre com o aumento de temperatura.

5.4.4. Reprodutibilidade

Para o estudo de reprodutibilidade, na confecção das fibras, foram fabricadas 5 fibras de cada suporte (de fibra ótica e de fibra de vidro cerâmico) sob as mesmas condições. E essas fibras foram utilizadas em análises de tolueno e isômeros de xileno, nas condições otimizadas anteriormente. Os resultados deste estudo estão descritos na **Tabela 9**.

Tabela 9: Fibras fabricadas e seus respectivos RSD (%), obtidos no estudo de reprodutibilidade.

Fibras	Tolueno RSD (%)	Xileno RSD (%)	Xileno RSD (%)	Xileno RSD(%)
Fibra de vidro cerâmico, 3 ciclos de recobrimento de 24 h a 25 °C	5,10	8,26	8,82	8,21
Fibra ótica, 3 ciclos de recobrimento de 24 h a 25 °C	7,42	10,87	8,47	8,96
Fibra ótica, 3 ciclos de recobrimento de 24 h a 40 °C	14,06	20,59	20,83	17,35
Fibra de vidro cerâmico, 3 ciclos de recobrimento de 2 h a 60 °C	8,73	12,48	9,35	9,93
Fibra ótica, 3 ciclos de recobrimento de 2 h a 60 °C	8,58	13,01	13,9	13,6

Pode-se constatar pela análise dos resultados, **Tabela 9**, que os suportes com recobrimentos realizados a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas mostraram os menores desvios, como já era previsto. Esse menor desvio deve-se ao fato da melhor formação do recobrimento durante o processo sol-gel.

5.4.5. Separação cromatográfica

Na **Figura 15**, tem-se um cromatograma que mostra a separação cromatográfica da mistura de tolueno e isômeros de xileno para as fibras desenvolvidas, com ambos os suportes, a temperatura de 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas.

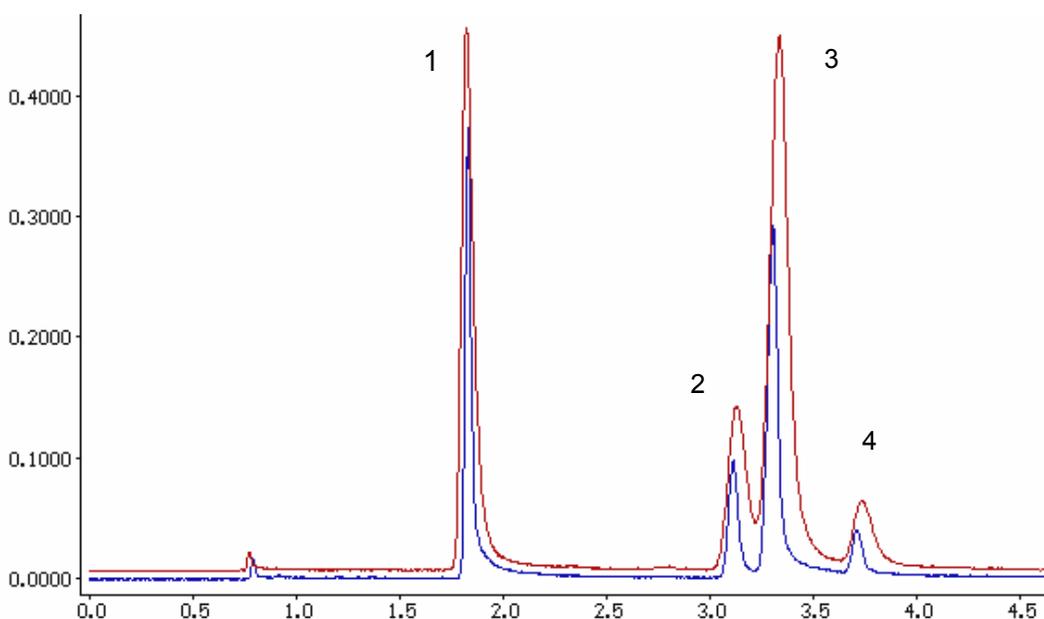


Figura 15: Cromatograma referente a separação cromatográfica da mistura de (1) tolueno e (2,3,4) isômeros de xileno (5 mg L^{-1}) com as fibras desenvolvidas a temperatura de 25°C e 3 ciclos de recobrimento de 24 horas utilizando o — suporte de fibra ótica e — suporte de vidro cerâmico.

A análise do cromatograma da **Figura 15** mostra boa separação entre os compostos, especialmente entre os isômeros meta e para xileno (2 e 3) que são de difícil separação. A menor resolução, ou, menor separação entre os analitos, para o cromatograma que utiliza a fibra de vidro cerâmico como suporte deve-se ao fato desta fibra absorver mais que a fibra que utiliza o suporte de fibra ótica.

5.5. ESTUDOS ANALÍTICOS

Todos os estudos analíticos foram realizados com solução aquosa de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, utilizando somente as fibras que obtiveram melhor recobrimento, com bons valores de absorção e desvios padrão relativos nos estudos de repetibilidade e reprodutibilidade obtidos anteriormente (fibras recobertas a 25°C com 3 ciclos de recobrimentos de 24 horas) e a fibra comercial de PDMS 100 µm.

5.5.1. Tempo de pré-equilíbrio

O tempo de pré-equilíbrio foi estudado para otimização do tempo de equilíbrio dos analitos entre amostra e *headspace*. Este estudo foi utilizado para diminuição do tempo de exposição da fibra com o *headspace* da amostra, podendo assim, reduzir o tempo necessário para o equilíbrio entre os analitos e o recobrimento da fibra.

Utilizou-se uma solução aquosa de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno, com concentração de 2 mg L⁻¹, e os resultados encontrados estão dispostos através dos gráficos da **Figura 16**. A análise desta figura indica que o tempo de equilíbrio entre a amostra e seu *headspace* é em torno de 4 minutos para todas as fibras empregadas. O tempo de pré-equilíbrio utilizado nos estudos posteriores foi fixado como 5 minutos.

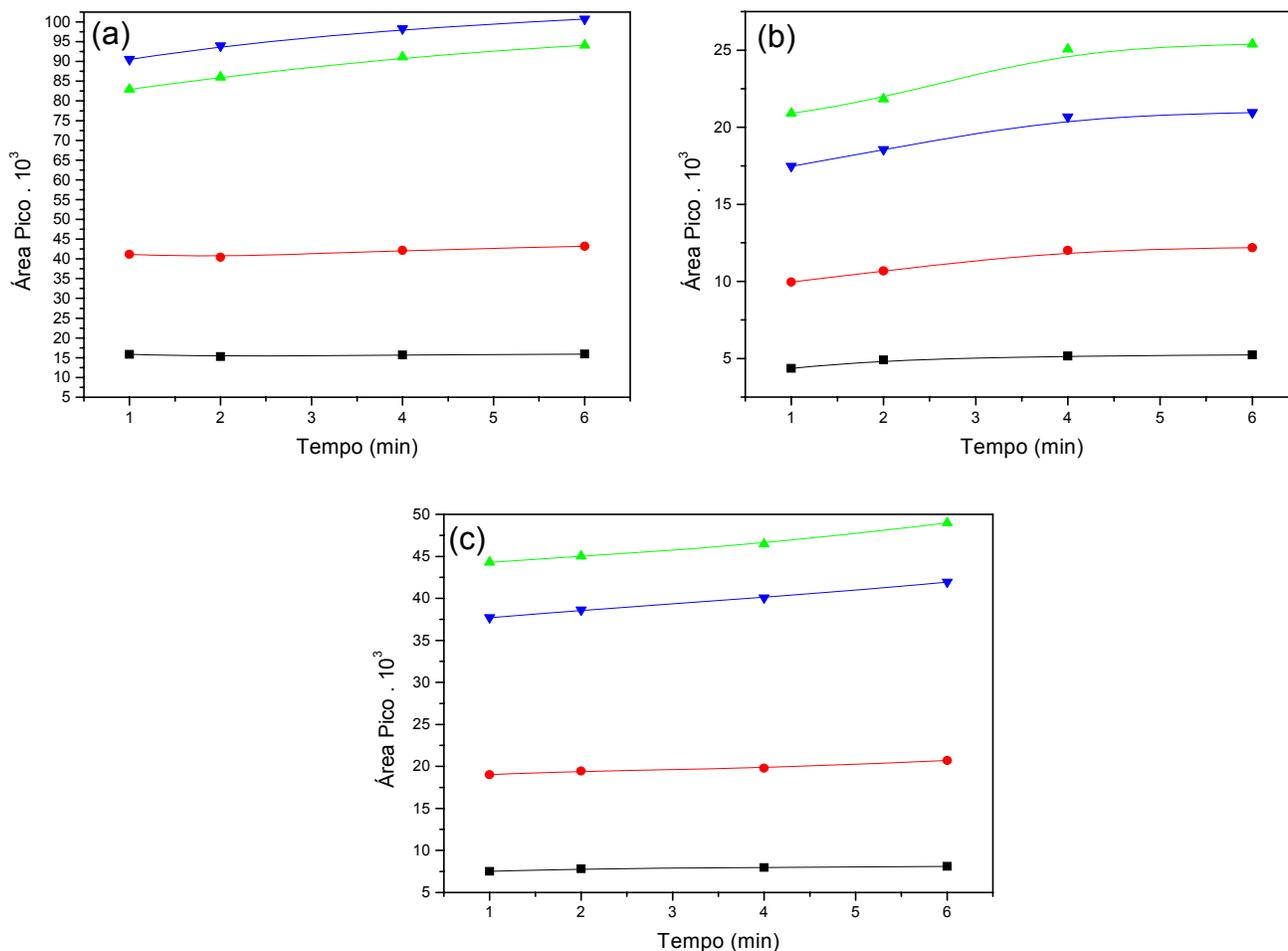


Figura 16 : Gráficos referentes ao estudo do tempo de pré-equilíbrio das fibras (a) comercial de PDMS 100 μ m, e das fibras desenvolvidas com recobrimento de PDMS por processo sol-gel com os suportes (b) de fibra ótica e (c) de fibra de vidro cerâmico em análises de (■) benzeno, (●) tolueno, (▼) o-xileno e (▲) etilbenzeno.

5.5.2. Tempo de equilíbrio

O estudo do tempo de equilíbrio visa encontrar o tempo necessário para que ocorra a saturação dos sítios ativos da fibra pelo analito, ou seja, o tempo de

equilíbrio entre os analitos da amostra e a fibra de SPME. Para tanto utilizou-se o tempo de pré-equilíbrio de 5 minutos e uma solução de BTEX com concentração de 2 mg L^{-1} .

Os resultados obtidos neste estudo estão dispostos sob a forma de gráficos, encontrados na **Figura 17**.

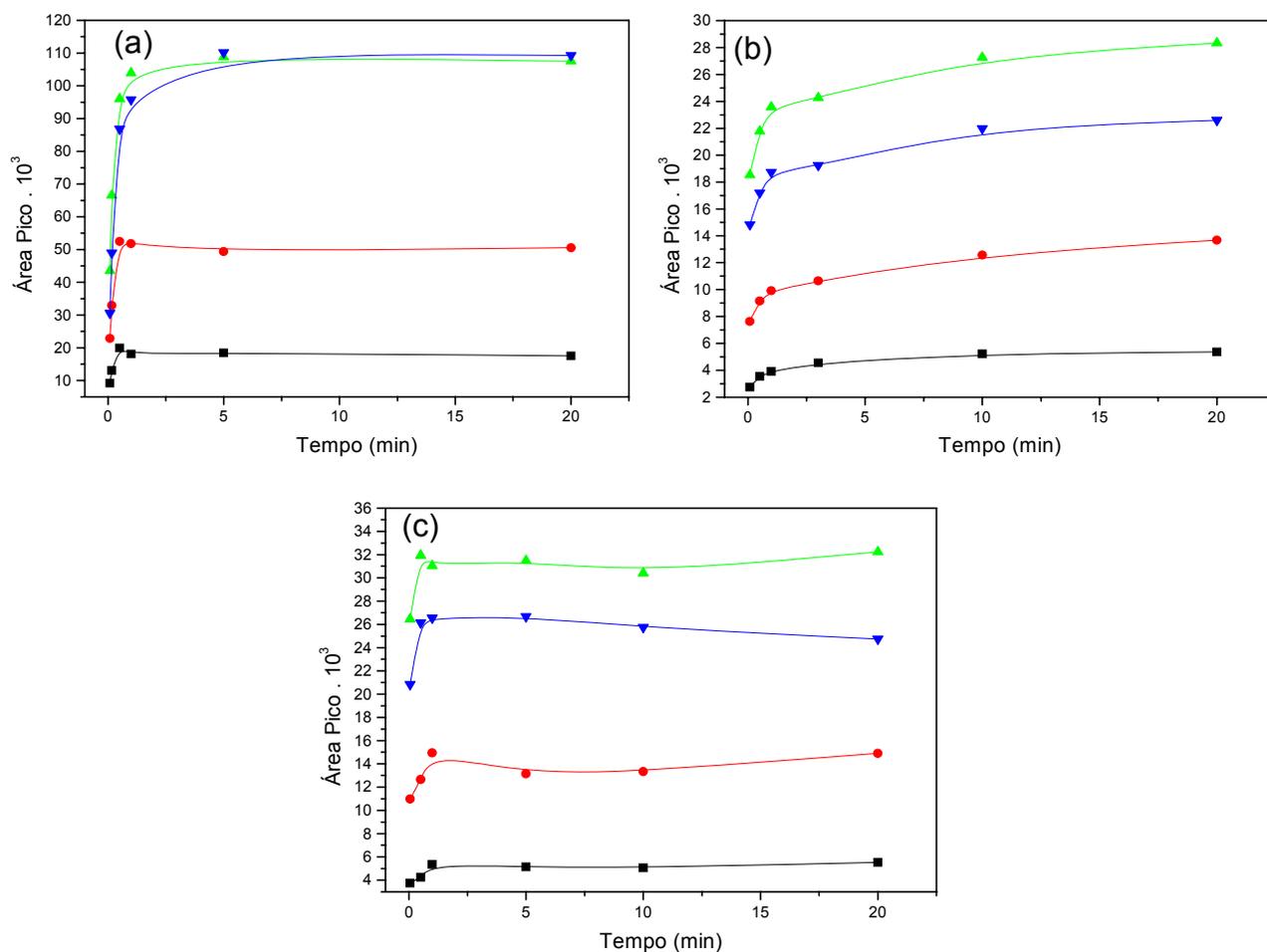


Figura 17 : Gráficos referentes ao estudo do tempo de equilíbrio das fibras (a) comercial de PDMS $100\mu\text{m}$, e das fibras desenvolvidas com recobrimento de PDMS por processo sol-gel com os suportes (b) de fibra ótica e (c) de fibra de vidro cerâmico em análises de (■) benzeno, (●) tolueno, (▼) o-xileno e (▲) etilbenzeno.

A análise dos resultados obtidos mostra que o tempo de equilíbrio para ambas as fibras é de aproximadamente 10 minutos, sendo esse o tempo utilizado para os estudos posteriores.

5.5.3. Repetibilidade

O estudo de repetibilidade foi realizado com a mistura de BTEX com concentração de 2 mg L^{-1} , e teve um total de sete extrações para cada fibra (cada extração utilizando uma nova solução), com um tempo de pré-equilíbrio de 5 minutos e um tempo de equilíbrio de 10 minutos. Os resultados de desvios padrões relativos para este estudo encontram-se na **Tabela 10**.

Tabela 10: Resultados de RSD (%) das fibras fabricadas e fibra comercial de PDMS $100 \mu\text{m}$ no estudo analítico de repetibilidade.

Analitos	Fibra Comercial PDMS $100 \mu\text{m}$ RSD(%)	Fibra de vidro cerâmico RSD(%)	Fibra ótica RSD(%)
Benzeno	5,06	4,49	10,71
Tolueno	4,02	4,42	10,19
Etilbenzeno	3,19	5,26	12,01
o-Xileno	3,61	4,16	11,93

O estudo de repetibilidade mostrou que a fibra desenvolvida com suporte de fibra de vidro cerâmico, recoberto a 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas, foi a que apresentou melhor RSD, quando comparado com a fibra que utilizou suporte de fibra ótica recoberto sob as mesmas condições. Mostrou também, que os valores de RSD desta fibra foram equivalentes ao da fibra comercial de PDMS $100 \mu\text{m}$.

5.5.4. Reprodutibilidade

Para o estudo de reprodutibilidade das fibras desenvolvidas foram utilizadas 5 fibras de cada suporte (fibra ótica e fibra de vidro cerâmico) fabricadas sob as mesmas condições (25°C, 3 ciclos de recobrimento de 24 horas). Essas fibras foram submetidas à análise de uma mistura de BTEX com concentração de 2 mg L⁻¹. A **Tabela 11** contém os resultados desse estudo.

Tabela 11: Resultados de RSD (%) encontrados no estudo de reprodutibilidade das fibras desenvolvidas.

Analitos	Fibra de vidro cerâmico	Fibra ótica
	RSD (%)	RSD (%)
Benzeno	6,2	11,6
Tolueno	6,1	12,6
Etilbenzeno	7,2	11,4
o-Xileno	7,0	11,7

Pode-se comprovar neste estudo que as fibras desenvolvidas com o suporte de fibra ótica apresentaram valores de RSD aceitáveis porém, as fibras desenvolvidas com suporte de vidro cerâmico apresentaram melhores resultados de RSD.

5.5.5. Separação Cromatográfica

Na **Figura 18**, tem-se um cromatograma que mostra a separação cromatográfica da mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno para a fibra desenvolvida, com o suporte de fibra de vidro cerâmico a temperatura de 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas.

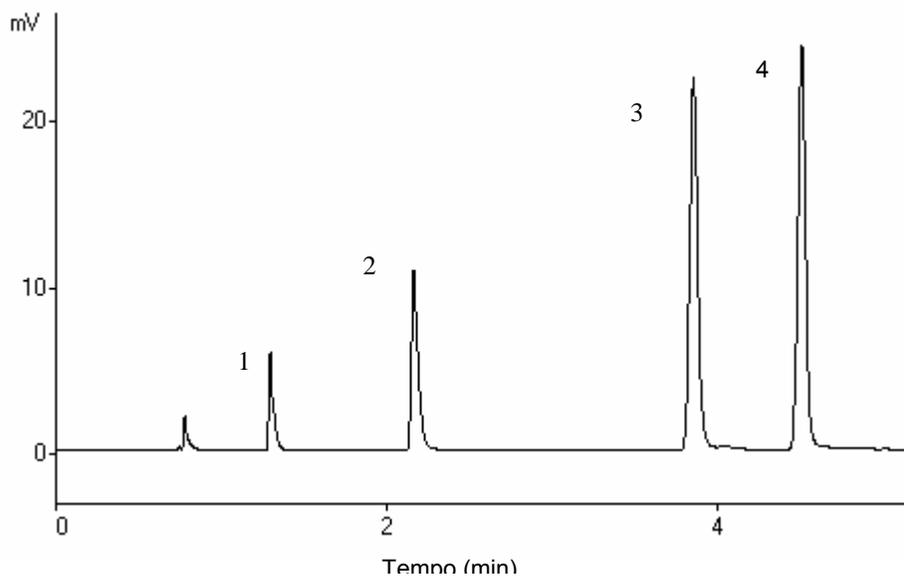


Figura 18: Cromatograma referente a separação cromatográfica da mistura (2 mgL^{-1}) de (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno e (4) o-xileno realizado com a fibra desenvolvida com o suporte de vidro cerâmico, a temperatura de 25°C e 3 ciclos de recobrimento de 24 horas.

A análise da **Figura 18** mostra uma excelente separação para os compostos analisados.

5.5.6. Curva de Calibração

A curva de calibração foi preparada a partir de solução padrão de BTEX com concentrações entre 25 e $2000 \mu\text{g L}^{-1}$. As condições de extração foram as otimizadas anteriormente. Obteve-se através da curva de calibração as linearidades (r), limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) de cada analito para a fibra comercial de PDMS e para a fibra de vidro cerâmico. Os resultados estão apresentados nas **Tabelas 12** e **13**, respectivamente.

Tabela 12: Valores encontrados através da curva de calibração realizada com a fibra comercial de PDMS (100 μm).

Analito	Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	25 – 2000	0,999	0,086	0,29
Tolueno	25 – 2000	0,999	0,063	0,21
Etilbenzeno	25 – 2000	0,999	0,27	0,89
o-xileno	25 – 2000	0,999	0,13	0,42

Tabela 13: Valores encontrados através da curva de calibração realizada com a fibra com suporte de vidro cerâmico.

Analito	Faixa de concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzeno	25 – 2000	0,998	0,3	1,1
Tolueno	25 – 2000	0,999	0,70	2,34
Etilbenzeno	25 – 2000	0,999	0,21	0,74
o-xileno	25 – 2000	0,999	0,26	0,88

Os valores de Limites de Detecção e Limites de Quantificação foram determinados de acordo com as equações 1 e 2 [54], respectivamente:

$$LD = \frac{3,3 \times \text{desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} \quad (\text{equação 1})$$

$$LQ = \frac{10 \times \text{desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} \quad (\text{equação 2})$$

Sendo o desvio padrão obtido através de 6 extrações do “branco” (menor concentração possível) sob as condições otimizadas anteriormente.

As curvas de calibração externa foram utilizadas para determinação da concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno nas amostras sintéticas obtidas, a partir de gasolina comercial. As **Tabelas 14** e **15** apresentam os resultados quando utilizada a fibra comercial de PDMS com espessura de filme de 100 μm e a fibra de PDMS confeccionada em nosso laboratório utilizando o suporte de fibra de vidro cerâmico, respectivamente.

Tabela 14: Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno nas diferentes amostras sintéticas obtidas com a fibra comercial de PDMS 100 μm .

Analitos	Amostra 1 (mg L ⁻¹)	Amostra 2 (mg L ⁻¹)	Amostra 3 (mg L ⁻¹)	Amostra 4 (mg L ⁻¹)	Amostra 5 (mg L ⁻¹)
Benzeno	43,0	41,8	28,9	44,7	40,6
Tolueno	30,4	25,8	20,8	28,9	25,6
Etilbenzeno	1,7	1,2	1,0	1,4	1,1
o-xileno	3,8	2,6	2,2	2,8	2,5

Tabela 15: Concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno nas diferentes amostras sintéticas obtidas com a fibra de suporte de vidro cerâmico.

Analitos	Amostra 1 (mg L ⁻¹)	Amostra 2 (mg L ⁻¹)	Amostra 3 (mg L ⁻¹)	Amostra 4 (mg L ⁻¹)	Amostra 5 (mg L ⁻¹)
Benzeno	11,4	15,7	16,6	18,5	14,7
Tolueno	7,5	9,8	10,4	10,6	9,9
Etilbenzeno	0,59	0,65	0,63	0,67	0,64
o-xileno	0,98	0,99	0,97	1,13	1,02

Os resultados apresentados, nas **Tabelas 14 e 15**, foram corrigidos pelo fator de diluição das amostras. É relevante mencionar que as análises foram feitas em períodos diferentes e, portanto, devido a perdas por volatilidade os resultados obtidos são diferentes.

Também é relevante mencionar que o nível de concentração que a técnica atingiu está abaixo do limite máximo destes poluentes em água, de acordo com as normas do Ministério da Saúde. O benzeno foi exceção. Entretanto, os experimentos permitiriam reduzir a concentração do benzeno abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e também não foi utilizado a máxima sensibilidade do equipamento.

A **Figura 19** mostra um cromatograma obtido pela fibra de PDMS com suporte de fibra de vidro cerâmico na análise de uma amostra sintética de gasolina.

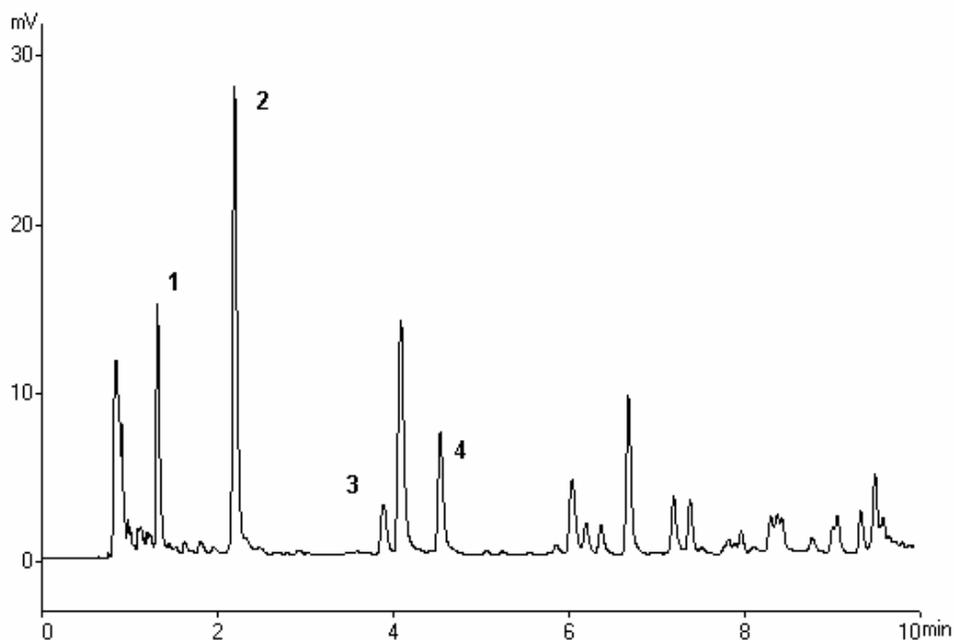


Figura 19: Cromatograma referente à análise de uma amostra sintética de gasolina, realizada com a fibra de PDMS com suporte de fibra de vidro cerâmico confeccionada a temperatura de 25°C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas, (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno e (4) o-xileno.

Analisando a **Figura 19** percebe-se uma boa separação entre os analitos de nosso interesse, o que comprova que a metodologia desenvolvida para determinação de BTEX e que a fibra desenvolvida, com o suporte de vidro cerâmico, podem ser aplicadas na determinação destes poluentes em amostras aquosas. Nota-se também a semelhança entre os tempos de retenção para os compostos BTEX com os da **Figura18**.

5.6. Análise de água de poços de monitoramento

A análise de água subterrânea de poços de monitoramento, que serve para detectar possíveis vazamentos de tanques em postos de combustíveis, foi realizada utilizando a fibra comercial de PDMS 100 μm e a metodologia desenvolvida no decorrer do trabalho para determinação de BTEX. Como sabemos, os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno fazem parte da composição da gasolina e de óleos combustíveis. Assim, qualquer alteração nos valores de BTEX na análise de água desses poços de monitoramento indica que há vazamentos nos tanques de armazenamento de combustíveis dos postos analisados, o que é um fato preocupante, já que, a água analisada (subterrânea) serve para o consumo humano.

Ao todo foram analisados 20 amostras localizadas em quatro pontos diferentes de 5 postos de combustível de Florianópolis.

Foram construídas curvas de calibração externa com concentrações que variam de 0,5 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Após a construção das curvas as amostras de água subterrânea foram analisadas.

Na **Tabela 16**, tem-se os valores encontrados, nesta etapa do trabalho, para cada amostra.

Tabela 16: Concentrações de BTEX encontradas nas análises de água subterrânea de poços de monitoramento utilizando a fibra comercial de PDMS (n=3).

Amostra	Concentrações encontradas ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	
Posto 1	1	—	—	—	—
	2	—	—	—	—
	3	$0,92 \pm 0,12$	$0,57 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,09$
	4	$2,35 \pm 0,26$	$0,59 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,10$
Posto 2	1	—	—	—	—
	2	$2,68 \pm 0,09$	$2,32 \pm 0,12$	$1,26 \pm 0,15$	$1,83 \pm 0,34$
	3	—	—	—	—
	4	$3,21 \pm 0,63$	$5,11 \pm 1,62$	$1,58 \pm 0,09$	$3,01 \pm 0,95$
Posto 3	1	$0,50 \pm 0,13$	$0,72 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,03$
	2*	$38,6 \pm 8,15$	$10,82 \pm 3,07$	$22,25 \pm 4,17$	$24,06 \pm 2,92$
	3	—	—	—	—
	4	—	—	—	—
Posto 4	1	—	—	—	—
	2	$0,83 \pm 0,10$	—	—	—
	3	—	—	—	—
	4	—	—	—	—
Posto 5	1	—	—	—	—
	2	$1,12 \pm 0,22$	—	$0,50 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,13$
	3	$1,24 \pm 0,06$	—	—	—
	4	—	—	—	—

— não detectado

* amostra descartada por contaminação na coleta

Através da análise da **Tabela 16** constata-se que as análises de água subterrânea de poços de monitoramento mostraram que as concentrações de tolueno, etilbenzeno e o-xileno encontram-se bem abaixo do limite máximo permitido pela Portaria N°1469 do Ministério da Saúde, em todos os postos analisados. No caso do benzeno, o Posto de combustível 1, ponto 4, e posto 2 pontos 2 e 4 apresentaram os valores de concentrações 2,35; 2,68; e 3,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Levando em consideração que o valor do limite máximo de

concentração permitido para este composto é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, estes valores são preocupantes, já que a água analisada serve para consumo humano. Os valores encontrados no Posto 3, ponto 2 serão desconsiderados já que houve a contaminação da amostra no momento da coleta. Apenas no posto 4 não foram detectados os compostos tolueno, etilbenzeno, o-xileno, sendo que neste posto apenas um ponto mostrou contaminação por benzeno, e em valores aceitáveis. No posto 5, da mesma forma, os compostos detectados estão em concentrações abaixo das concentrações máximas permitidas em valores aceitáveis.

6. CONCLUSÃO

O recobrimento dos suportes, com PDMS, por processo sol-gel mostrou-se eficiente e, dentre as fibras desenvolvidas em nosso laboratório, a que utiliza como suporte vidro cerâmico apresentou superioridade quando comparada com a fibra que utiliza suporte de fibra ótica. O melhor processo de recobrimento foi o que utilizou a temperatura de 25 °C com 3 ciclos de recobrimento de 24 horas. A espessura de filme obtida neste processo foi de cerca de 44 μm , que é muito importante, já que grupos de pesquisa que utilizam o mesmo recobrimento em suportes de fibra ótica alcançam somente cerca de 10 μm de espessura de filme [37]. Isso evidencia que o suporte de vidro cerâmico possui características diferentes que o suporte de fibra ótica, como por exemplo, mais grupamentos OH em sua superfície, o que torna interessante o seu estudo para outros recobrimentos poliméricos via reação sol-gel.

Nos estudos preliminares e analíticos, a fibra com suporte de vidro cerâmico mostrou-se superior à fibra ótica e equivalente à fibra comercial de PDMS 100 μm quando comparado os resultados de repetibilidade. Nos estudos de reprodutibilidade entre as fibras desenvolvidas, esta mesma fibra, apresentou os menores valores de RSD, mostrando sua superioridade em relação à fibra com suporte de fibra ótica desenvolvida sob as mesmas condições.

A metodologia de HS-SPME-GC para benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno foi adequada para as análises das amostras sintéticas produzidas a partir de gasolina comercial.

A metodologia desenvolvida, incluindo a fibra de SPME confeccionada em nosso laboratório, permite a análise de águas para o monitoramento de BTEX e satisfaz a Portaria N° 1469 de dezembro de 2000 do Ministério da Saúde.

As análises de água subterrânea de poços de monitoramento encontrados em postos de combustíveis para determinação de BTEX, utilizando a fibra

comercial mostraram que em todos os postos analisados as concentrações de de tolueno, etilbenzeno e o-xileno encontram-se abaixo do limite máximo permitido pela Portaria N°1469. Para o benzeno, o Posto de combustível 1, ponto 4, e posto 2 pontos 2 e 4 apresentaram os valores de concentrações 2,35; 2,68; e 3,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Levando em consideração que o valor limite de concentração para este composto é de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, estes valores são preocupantes, já que a água analisada serve para consumo humano.

BIBLIOGRAFIA

- 1 – CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, J.J.P.; *Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil effect of ethanol*; **Water Science Technology**, 34, 311-318, (1996).
- 2 – CORSEUIL, H. X.; HUNT, S. C.; SANTOS, R. C. F.; *The influence of gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTEX biodegradation*; **Water Research**, 32, 2065-2072, (1998).
- 3 – TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; *Contaminação de águas por BTX e processos utilizados na remediação de sítios contaminados*, **Química Nova**, 27, 441-446, (2004).
- 4 – PENNER, G. C., *Estudos laboratoriais da contaminação de gasolina com o uso de detector de fotoionização*, **Universidade Federal de São Carlos** (2001).
- 5 – FERNANDES, M.; *Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina - Tese de doutorado, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Catarina*, (2002).
- 6 – WATTS, R.J.; HALLER, D.R.; JONES, A.P.; TELL, A. L.; *A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions*, **Journal of Hazardous Materials**, 76, 73-89, (2000).
- 7 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Annual Book of ASTM Standards: Standards guide for a risk-based corrective action applied at petroleum release sites (designation: E 1739-95), Philadelphia, PA, n.11.04, 875-917, (1995).
- 8 – LYMAN W. J.; REIDY, P.J.; LEVY, B.; Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments, Michigan, C. K. Smoley, (1992).
- 9 – KNOX, R.C.; SABATINI, D.A.; CANTER, L.W.; Subsurface transport and fate processes. Boca Raton: Lewis Publishers, Florida, (1993).

-
- 10 – PEÑALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCÉ, R.M.; *Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples*, **Trends in Analytical Chemistry**, 18, 557-567, (1999).
- 11 – PAWLISZYN, J.; Solid Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley-VCH, New York, (1997).
- 12 – ALPENDURA, M. F.; *Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis - A review*, **Journal of Chromatography A**, 889, 3-14, (2000).
- 13 – EISERT, R., PAWLISZYN, J.; *Design of automated solid-phase microextraction for trace analysis of organic compounds in aqueous samples*, **Journal of Chromatography A**, 776, 293-303, (1996).
- 14 – EISERT, R., LEVSEN, K.; *Development of a prototype system for quasi-continuous analysis of organic contaminants in surface or sewage water based on in-line coupling of solid-phase microextraction to gas chromatography*, **Journal of Chromatography A**, 737, 59-65, (1996).
- 15 – CHIAROTTI, M.; MARSILI, R.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; *Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of residual solvent trapped into illicit cocaine exhibits using head-space solid-phase microextraction*, **Journal of Chromatography B**, 772, 249-256, (2002).
- 16 – MILLÁN S.; SAMPEDRO M. C.; et al; *Coupling solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography for direct and sensitive determination of halogenated fungicides in wine*; **Journal of Chromatography A**, 995, 135-142, (2003).
- 17 – OLESIK, J.W.; KINZER, J.A.; GRUNWALD, E.J.; et al; *The potential and challenges of elemental speciation by capillary electrophoresis inductively coupled plasma mass spectrometry and electrospray or ion spray mass spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 53, 239-251, (1998).

-
- 18 - VALENTE, A. L. P., AUGUSTO, F.; *Micro-extração por fase sólida*, **Química Nova**, 23 (4), 523-529, (2000).
- 19 – ZANG, Z.; PAWLISZYN, J.; *Quantitative Extraction Using an Internally Cooled Solid Phase Microextraction Device*; **Analytical Chemistry**, 67, 34-43, (1995).
- 20 – SOUZA, E.S., CARASEK, E.; *A new procedure for solid-phase microextraction using a flow-through system with air segmentation*; **Analyst**; 127, 603, (2002).
- 21 – Nome, R.C., Carasek, E.; *Comparative Study of the use of Flow-through systems with and without air segmentation for determination of phenols by Solid-phase Microextraction-Gas chromatography*, **Chromatographia**, 59, 387-391, (2004).
- 22 – LOUCH, D., MOTLAGH, S., PAWLISZYN, J.; *Dynamics of organic-compound extraction from water using liquid-coated fused-silica fibers*, **Analytical Chemistry**, 64, 1182, (1992).
- 23 – MOTLAGH, S., PAWLISZYN, J.; *On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography*, **Analytical Chimica Acta**, 284, 265, (1993).
- 24 – PROSEN H., ZUPANCIC-KRALJ L.; *Solid-phase microextraction*, **Trends Analytical Chemistry**, 18 , 272-281, (1999).
- 25 – DJOZAN, D., ASSADI, Y., HOSSEINZADEH, S.; *Anodized aluminum wire as a solid-phase microextraction fiber*, **Analytical Chemistry**, 73, 4054-4058, (2001).
- 26 - HARVEY, S.D., NELSON, D.A., WRIGHT, B.W., GRATE, J.W.; *Selective stationary phase for solid-phase microextraction analysis of Sarin (GB)*, **Journal of Chromatography A**, 954, 217-225, (2002).

-
- 27 - LEE, X.P.; KUMAZAWA, T.; SATO, K.; SENO, H.; ISHII, A.; SUAUKI, O.; *Improved extraction of ethanol from human body fluids by headspace solid-phase microextraction with a Carboxen-polydimethylsiloxane-coated fiber*; **Chromatographia**, 47, 593-598, (1998).
- 28 - OLIVEIRA, A. F.; SILVEIRA, C. B.; CARASEK, E.; CAMPOS, S. D.; CAMPOS, E. A. *Niobium (V) Oxide Coated on Thin Glass-Ceramic Rod as a Solid Phase*. **Talanta**, (2005). No prelo.
- 29 - GIARDINA, M.; OLESIK, S. V.; *Aplication of low-temperature glassy carbon films in solid-phase microextraction*; **Analytical Chemistry**; 73, 5841-5851, (2001).
- 30 - GIARDINA, M.; OLESIK, S. V.; *Aplication of low-temperature glassy carbon-coated macrofibers for solid-phase microextraction analysis of simulated breath volatiles*; **Analytical Chemistry**; 75, 1604-1614, (2003).
- 31 - LIU, Y., SHEN, Y., LEE, M.L.; *Porous layer solid-phase microextraction using silica bonded phases*; **Analytical Chemistry**; 69, 190-195, (1997).
- 32 - XIA, X., LEIDY, R. B.; *Preparation and characterization of porous silica-coated multifibers for solid-phase microextraction*; **Analytical Chemistry**; 73, 2041-2047, (2001).
- 33 - WAN, H. B., CHI, H., WONG, M. K., MOK, C. Y.; *Solid-phase microextraction using pencil lead as sorbent for analysis of organic pollutants in water*; **Analytica Chimica Acta**; 298, 219-223, (1994).
- 34 - WU, J., MULLET, W. M., PAWLISZYN, J.; *Eletrochemically controlled solid-phase microextraction based on conductive polypyrrole films*; **Analytical Chemistry**; 74, 4855-4859, (2002).
- 35 - BORTOLUZZI, J.H.; *Confecção de fibras de Micro-extração em fase sólida e aplicação na determinação de produtos da degradação térmica do poli(propileno) – Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Catarina*; (2003).

-
- 36 – YUN, L.; *High extraction efficiency solid-phase microextraction fibers coated with open crown ether stationary phase using sol-gel technique*, **Analytica Chimica Acta**, 486, 63-72, (2003).
- 37 - CHONG, S.L., WANG, D., HAYES, J.D., WILHITE, B.W., MALIK, A.; *Sol-gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers os enhanced thermal stability*; **Analytical Chemistry**; 69, 3889-3898, (1997).
- 38 - WANG, Z., XIAO, C., WU, C., HAN, H.; *High-performance polyethylene glycol-coated solid-phase microextraction fibers using sol-gel technology*; **Journal of Chromatography A**; 893, 157-168, (2000).
- 39 – XIAO, C., HAN, S., WANG, Z., XING, J., WU,C.; *Application of the polysilicone fullerene coating for solid-phase microextraction in the determination of semi-volatile compounds*, **Journal of Chromatography A**, 927, 121-130, (2001).
- 40 – ZENG, Z., QIU, W., HUANG, Z.; *Solid-phase microextraction using fused-silica fibers coated with sol-gel-derived hidroxy-crown ether*, **Analytical Chemistry**, 73, 2429-2436, (2001).
- 41 - ZENG, Z., QIU, W., YANG, M., WEI, X., HUANG, Z., LI, F.; *Solid-phase microextraction of monocyclic aromatic amines using novel fibers coated with crown ether*, **Journal of Chromatography A**, 934, 51-57, (2001).
- 42 – YU, J., DONG,L., WU, C., WU, L., XING,J.; *Hydroxyfullerene as a novel coating for solid-phase microextraction fiber with sol-gel technology*, **Journal of Chromatography A**, 978, 37- 48, (2002).
- 43 – WANG, D., XING, J., PENG, J., WU, C.; *Novel benzo-15-crown-5 sol-gel coating for solid-phase microextraction*, **Journal of Chromatography A**, 1005, 1-12, (2003).
- 44 – CAI, L., XING, J., DONG, L., WU,C.; *Application of polyphenylmethylsiloxane coated fiber for solid-phase microextraction combined with microwave-assisted extraction for the determination of organochlorine pesticides in*

-
- Chineses teas*, **Journal of Chromatography A**, 1015,11-21, (2003).
- 45 – LI, X., ZENG,Z., GAO, S., LI, H.; *Preparation and characteristics of sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction*, **Journal of Chromatography A**, 1023, 15-25, (2004).
- 46 – LI, X., ZENG,Z., ZHOU, J.; *High termal-stable sol-gel-coated calix[4]arene fiber for solid-phase microextraction of clorophenols*, **Analytica Chimica Acta**, 509, 27-37, (2004).
- 47 – BRINKER, C.J., SCHERER, G.W.; Sol-gel Science: The physics and chemistry of Sol-gel Processing, Academic Press, San Diego, (1990).
- 48 – LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, S.C.; *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, **Progress in Solid State Chemistry**, 18, 259-341, (1988).
- 49 – ALFAYA, A. S.; KUBOTA, L.; *A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores*, **Química nova**, 25, 835 (2002).
- 50 – SILVEIRA, C. B.; DENOFRÉ, S. C.; CASTRO, S. C.; KAWANO, Y.; *Preparation and characterization of glass-ceramic material in the BaO-Li₂O- ZrO₂-SiO₂ system and their depedence on treatment temperatures* **Materials Research Bulletin**, 34, 1661-1671, (1999).
- 51 – SILVEIRA, C.B.; *Desenvolvimento de fibras de vidro recobertas com óxido de nióbio para utilização em micro-extração em fase sólida – Tese de Doutorado, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de Santa Catarina*; (2003).
- 52 – OLIVEIRA, A. F.; *Apliação de óxido de nióbio (V) como fase extratora em Micro-extração em fase sólida (SPME) - Trabalho de conclusão de curso, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina*; (2003).

- 53 – OLIVEIRA, Aline Fernandes de; SILVEIRA, Cristian Berto da; CARASEK, Eduardo; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de. *The Use of a Thin Glass-Ceramic Rod as a surface for sol-gel coating in the preparation of SPME fibers*. **Chromatographia**, 61, 277-283, 2005.
- 54 – RIBANI, M; BOTOLLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C.; *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*, **Química Nova**, 27, 771-780, (2004).

ANEXO I

I.I. Prêmios e títulos

2002 Melhor Painel Apresentado na 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBQ.

II. PRODUÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

II.1. Trabalhos resumidos em eventos

- 1- OLIVEIRA, Aline Fernandes, SILVEIRA, Cristian Berto da, CARASEK, Eduardo, Recobrimento de dois diferentes suportes de fibra de SPME com pdms através da técnica sol-gel.
XII SBQ-Sul, Gurapuava, 2004
- 2- OLIVEIRA, Aline Fernandes, SILVEIRA, Cristian Berto da, CARASEK, Eduardo. The use of a thin glass-ceramic rod as a surface for sol-gel coating technology for the preparation of solid phase microextraction. Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO, 2004. Campos do Jordão.
- 3- OLIVEIRA, Aline Fernandes, SILVEIRA, Cristian Berto da, CARASEK, Eduardo. Desenvolvimento de um novo suporte de fibra de SPME para recobrimento com PDMS através da técnica sol-gel
27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador.
- 4- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Nova Metodologia para Determinação de Álcoois por Microextração em Fase Sólida (SPME) Utilizando Nova Fibra de Vidro

Recoberta com Nb₂O₅.

XI Encontro de Química da Região SuL, Pelotas.

- 5- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Elvio Antônio de. Recobrimento de Fibras de Vidro com Nb₂O₅ Utilizando-se da Técnica de Deposição de Vapor Químico (CVD).

XI Encontro de Química da Região SuL, Pelotas.

- 6- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de. Nova Metodologia para Determinação de Álcoois por Microextração em Fase Sólida (SPME) Utilizando Nova Fibra de Vidro Recoberta com Nb₂O₅.

26^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas.

- 7- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Elvio Antônio de. Recobrimento de Fibras de Vidro com Nb₂O₅ Utilizando-se da Técnica de Deposição de Vapor Químico (CVD).

26^a. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas.

- 8- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CARASEK, Eduardo, CAMPOS, Elvio Antônio de. Recobrimento de Fibras de Vidro para Serem Utilizadas na Microextração em Fase Sólida.

25^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas.

- 9- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de, CARASEK, Eduardo. Recobrimento de Fibras de Vidro para Utilização em SPME

- X ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL , 2002, Joinville.
- 10- OLIVEIRA, Aline Fernandes de, SILVEIRA, Cristian Berto da, CAMPOS, Silvia Denofre de, CAMPOS, Elvio Antônio de, CARASEK, Eduardo. Recobrimento de Fibras de Vidro para Utilização em Micro-extração em Fase Sólida. SEPEX, 2002, Florianópolis
- 11- OLIVEIRA, Aline Fernandes, CARASEK, Eduardo, CRISTIANO, Renata. Micro-extração em fase sólida: Estado da Arte e perspectivas futuras. IX Encontro de Química da Região Sul, 2001. Londrina.

II.1.2 Artigos completos publicados em periódicos

- 1- OLIVEIRA, Aline Fernandes de; SILVEIRA, Cristian Berto da; CARASEK, Eduardo; CAMPOS, Elvio Antônio de; CAMPOS Silvia Denofre de. *Producing Glass Fibers Coated with Nb₂O₅ for use in SPME*. Colloids and Surfaces. v.259, p.15 - 22, 2005.
- 2- OLIVEIRA, Aline Fernandes de; SILVEIRA, Cristian Berto da; CARASEK, Eduardo; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de. *The Use of a Thin Glass-Ceramic Rod as a surface for sol-gel coating in the preparation of SPME fibers*. Chromatographia. v.61, p.277 - 283, 2005.
- 3- OLIVEIRA, Aline Fernandes de; SILVEIRA, Cristian Berto da; CARASEK, Eduardo; CAMPOS, Silvia Denofre de; CAMPOS, Elvio Antônio de. *Niobium (V) Oxide Coated on Thin Glass-Ceramic Rod as a Solid Phase*. Talanta, v.66, p.74 - 79, 2005.