

Desenvolvimento e validação de método de extração de compostos orgânicos voláteis (COV) por HS/SPME e análise por GC/MS.

Vagner Fernandes Knupp* (PQ), Fernanda Cristina Fonseca Camargo (IC), Fernanda C. Verediano (IC), Jussara Brant de Carvalho (IC), Marcela Aparecida Silva Pereira (IC).

vagner.knupp@cetec.br

Palavras Chave: COV, SPME, GC, água.

Introdução

As portarias 518 do Ministério da Saúde e 357 do CONAMA apresentam valores máximos permitidos em água para uma série de compostos orgânicos voláteis (COV). Estas análises podem ser realizadas pelos métodos ISO 10301¹ e 11423-1². Estes métodos são usados para análises, de benzeno, tolueno, etilbenzeno, monoclorobenzeno, estireno, xilenos (orto, meta e para) pelo método padronizado ISO 10301 e os compostos 1,1-dicloroetano; 1,2-dicloroetano; 1,2,3-triclorobenzeno; 1,2,4-triclorobenzeno; 1,3,5-triclorobenzeno; cloreto de vinila, diclorometano, tetracloreto de carbono, tetracloroetano, tricloroetano, clorofórmio, bromofórmio, bromodichlorometano e dibromodichlorometano pelo método ISO 11423-1. Este trabalho propõe uma técnica para quantificação desses compostos em uma só análise utilizando microextração em fase sólida (SPME). Parâmetros de análise cromatográfica foram estudados, bem como os de extração (em frasco de 40mL): fibras polidimetilxiloxano 100µm e polidimetilxiloxano/divinilbenzeno 65µm; fibra em *headspace* ou diretamente no líquido; 6, 20 e 45°C; 6, 9 e 11g de NaCl; volumes 20, 25 e 30mL; pH 2, 7 e 12; extração em 30, 40 e 60min, com e sem agitação. Precisão intermediária e robustez foram estabelecidas. A recuperação de cada compostos foi determinada para efluente de indústria têxtil, águas mineral e tratada. LD e LQ foram determinados pela relação sinal-ruído de padrão 0,5µg/L. Possível interferência dos solventes metanol, acetato de etila e hexano foram testadas por adição de volumes cada vez maiores em incrementos de 50µL à padrões de 10µg/L.

Resultados e Discussão

Melhores resultados foram obtidos com extração a 20°C durante 45 minutos, utilizando-se 9,0g de NaCl, pH neutro, volume de 25mL, com fibra extratora polidimetilsiloxano/divinilbenzeno 65µm. As recuperações se apresentaram entre 80% e 123% para matrizes de água mineral, entre 72% e 113% para água tratada e 76% a 111% para o efluente fabril. Os três solventes testados influenciaram negativamente no resultado das análises, a área dos sinais diminuem à medida que o volume dos solventes aumenta. Assim, as curvas de calibração devem ser construídas mantendo-se o volume do solvente dos padrões fixo. Da mesma forma, é

importante contaminar as amostras com a mesma quantidade de solvente utilizada na construção da curva. O estudo da robustez da técnica mostrou que todas as variáveis, nas etapas de extração e análise, são relevantes ao processo. A precisão foi estabelecida e apresentou bons resultados, variando entre 2,09% e 15,66%. A técnica se mostrou eficaz na sorção e dessorção dos analitos. Apresenta baixo custo, simples amostragem e é limpa, não utiliza solvente. A alta pré-concentração dos analitos confere menores LD, entre 0,004 e 2,799µg/L, e LQ, entre 0,013 e 9,333µg/L. As técnicas ISO citadas apresentam LQ entre 0,1 e 200µg/L.

Conclusões

Na técnica de SPME é importante manter o volume do solvente, originado dos padrões, fixo na construção da curva analítica e na análise das amostras, para que a quantificação seja feita de maneira correta. Os ensaio de robustez mostraram que a técnica é muito sensível às variações de todos os parâmetros de extração e análise, portanto estes devem ser rigorosamente monitorados para que não ocorra distorção dos resultados. O método é mais sensível que os métodos ISO^{1,2}, apresentando LD e LQ mais baixos. A técnica SPME pode ainda ser aplicada a diferentes matrizes e os 22 analitos são quantificados em uma única corrida. Por fim, a técnica é viável, simples, de baixo custo operacional e eficaz na detecção e quantificação de compostos orgânicos voláteis halogenados e aromáticos em matrizes aquosas.

Agradecimentos

À Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, à Universidade Federal de Minas Gerais e à Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais.

¹ ISO 10301. *Water quality - Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons - Gas-chromatographic methods*. Genève, Switzerland, 1997.

² ISO 11423-1 - *Water quality - Determination of benzene and some derivatives - Part 1: Head-space gas chromatographic method*. Genève, Switzerland, 1997.

³ Oliveira, L. C. A.; Silva, F. C.; Carvalho, C. R.; Pereira, F. V. *Análise de BTX em água usando headspace microextração em fase sólida (HS-MSFS) e CG- DIC*. 23a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 2000.