

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA**

**APLICAÇÃO DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA  
ANÁLISE DE BTX (BENZENO, TOLUENO E XILENO) EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2013**

**ELIZANGELA CAVAZZINI CESCA**

**APLICAÇÃO DE MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA  
ANÁLISE DE BTX (BENZENO, TOLUENO E XILENO) EM AMOSTRAS  
AMBIENTAIS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dr. Péricles Khalaf.

Co-orientador: Dr. Marcio Barreto Rodrigues.

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Validação de método cromatográfico para determinação de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) em amostras ambientais** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora  
Nº 1.12 de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Dr. Péricles Khalaf.

Dr. Marcio Barreto Rodrigues.

Dra. Tatiane Oldoni

À minha família pela paciência e apoio, e aos meus amigos.  
Dedico.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pois em sua Palavra eu encontro conforto e esperança, para prosseguir lutando, mesmo quando tudo parece que não dará certo.

“Se Deus é por nós, quem será contra nós” Rm 8:31.

Meus agradecimentos ao orientador desse trabalho, Professor Dr. Péricles Khalaf, pela orientação e conhecimento dedicados.

Também agradeço imensamente ao professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues, por disponibilizar seu tempo, e seu conhecimento, e por guiar-me pelo caminho certo. Obrigada.

Ao professor Dr. Davi Costa da Silva, que faltam palavras para demonstrar toda minha gratidão por sua imensa ajuda, por disponibilizar seu tempo, e seu conhecimento. Obrigada.

Obrigada os membros da banca, por aceitarem o convite, o professor Dr. Marcio Barreto e a professora Dr. Tatiane Oldoni.

Obrigada a professora Sirlei Dias Teixeira, por ouvir-me, pelas palavras de calma, e pelo exemplo como professora.

Agradeço a professora Elizabeth Ap. K. Watthier, por disponibilizar o frasco de Murray para o processo de pré-concentração.

Agradeço em especial à minha mãe Rita que é um exemplo de mulher guerreira, a meu pai José, pelas palavras de apoio e incentivo, a minha irmã Adriana, pelo companheirismo e auxílio nas correções, e aos meus irmãos Marcelo e Rodrigo pelo apoio.

Aos estagiários do laboratório da UTFPR câmpus Pato Branco, Adriana, Anne, Bruna, Elis, Otto, Rafael, e a técnica do laboratório Edenes, a estagiária da central de análises Daniele, a Mayara, e a todos obrigada pelo auxílio e compreensão.

A todos os meus amigos e colegas da faculdade que em algum momento me auxiliaram da conclusão desse projeto.

*“A realidade é meramente uma ilusão,  
apesar de ser uma ilusão muito persistente.  
Abra os olhos da mente”*

*Albert Einstein*

## RESUMO

CESCA, Elizangela C. Aplicação de microextração líquido-líquido para análise de BTX (benzeno, tolueno e xileno) em amostras ambientais. 2013. 48f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

Os compostos voláteis BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e o xileno) presentes na gasolina, são altamente tóxicos, causando danos à saúde, para regulamentar esses compostos, que são encontrados na gasolina existem leis ambientais regidas pela Resolução CONAMA 420, que regulamenta os postos de combustíveis. Para a realização das análises cromatográficas de identificação e quantificação dos BTX utilizou-se o método EPA 8260B. A microextração líquido-líquido com o frasco de Murray foi aplicada para extração de BTX em amostras aquosas contaminadas utilizando-se hexano como solvente extrator com posterior análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Foram feitas análises da amostra composta coletada no final do tratamento do efluente gerado no posto e que passa por um processo de tratamento, a outra foi coletada sem tratamento nas rampas de lavagem, foi feito também uma mistura de BTX. Após a pré-concentração as amostras analisadas no CG/MS, que apresentou picos característicos dos compostos tolueno, m, p, o- xilenos. O método de extração se mostrou eficiente porém a análise foi qualitativa, mas demonstrou que a amostra com tratamento apresenta tolueno e m-xileno, devendo-se otimizar o método de extração e o método cromatográfico para se obter resultados mais confiáveis.

**Palavras-chave:** BTX. Postos de combustíveis. Cromatografia gasosa. Espectrometria de massa.

## ABSTRACTS

CESCA, Elizangela C. Applying liquid-liquid microextraction and analysis for BTX (benzene, toluene and xylene) in environmental samples. In 2013. 48 f. Completion of course work (BS in Chemistry), Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2013.

Volatile compounds BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) present in gasoline, are highly toxic, causing damage to health, to regulate these compounds, which are found in gasoline are environmental laws governed by CONAMA Resolution 420, which regulates the gas fuels. To make the chromatographic analyzes for the identification and quantification of BTX was used to EPA Method 8260B. The liquid-liquid microextraction with the bottle of Murray was applied for extraction of BTX contaminated aqueous samples using hexane as a solvent extractor and analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. Analysis were made of the composite sample collected at the end of the treatment the effluent from the post and passing through a treatment process, the other was collected untreated ramps washing, a mixture was also made of BTX. After pre-concentration of the samples analyzed in GC/MS, which showed characteristic peaks of the compounds toluene, m, p, o-xylenes. The extraction method was efficient but the analysis was qualitative, but showed that the treated sample shows toluene, m-xylene, and one should optimize the extraction method and chromatographic method to obtain more reliable results.

**Keywords:** BTX. Fuel stations. Gas chromatography. Mass spectrometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compostos aromáticos BTEX, 1) Benzeno, 2) Tolueno, 3) Etilbenzeno, 4) Orto- xileno, 5) Meta- xileno, 6) Para- xileno.....	16
Figura 2. Frasco de Murray de microextração líquido-líquido.....	22
Figura 3. Rampas de lavagem de veículos..	25
Figura 4. Final do processo de tratamento da água (a). Lançamento no rio Marrecas (b).....	25
Figura 5. Representação esquemática da coleta de amostra aquosa com tratamento.....	26
Figura 6. Amostras aquosas identificadas.....	27
Figura 7. Solução em frasco de Murray sob agitação. ....	28
Figura 8. Posto de combustível, origem da amostra. ....	30
Figura 9. Poços de monitoramento. ....	31
Figura 10. Caixa de tratamento. ....	31
Figura 11. Cromatogramas a) mistura de benzeno, tolueno e xileno solubilizados em hexano, b) amostra aquosa sem tratamento, c) amostra aquosa com tratamento....	34
Figura 12. Cromatogramas das amostras a) mistura BTX, b) sem tratamento, c) com tratamento, d) mistura benzeno e hexano.....	35
Figura 13. Espectro de massa, do para-xileno. ....	35
Figura 14. Cromatogramas: a) Em vermelho, corresponde à amostra sem tratamento, b) Em verde, corresponde à amostra com tratamento, c) Em laranja, corresponde ao hexano.....	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempo de retenção dos compostos analisados.....	33
--	----

## LISTA DE SÍMBOLOS

s – Desvio padrão absoluto

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  – Sulfato de sódio

m/z – razão massa carga

## LISTA DE ACRÔNIMOS

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno  
EPA – Agência de proteção ambiental Americana  
CG/MS – Cromatografia gasosa e espectrometria de massa  
INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia  
ANP – Agência nacional de petróleo  
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
SEMA – Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos  
LD – Limite de detecção  
LQ – Limite de quantificação  
CV – Coeficiente de variação  
CRM – Materiais de referência certificados  
pH – Potencial hidrogeniônico  
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
ISO – Organização internacional de normalização  
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas  
NBR – Norma Brasileira  
MLLE – Microextração Líquido- Líquido  
BTX – Benzeno, tolueno e xileno  
IAP – Instituto Ambiental do Paraná  
NIST – Instituto Nacional de padrões e tecnologia  
BTX padrão – Benzeno, tolueno e xileno amostra padrão  
BTX 5 - Benzeno, tolueno e xileno amostra sem tratamento  
BTX 2 – Benzeno, tolueno e xileno amostra com tratamento  
Benhex – benzeno e hexano  
m – meta  
p – para  
o – orto  
 $\mu\text{g}$  –micrograma

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
3.1 BTEX.....	16
3.2 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL .....	17
3.3 TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM ÓLEO .....	19
3.4 AMOSTRAGEM .....	19
3.5 MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	21
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>24</b>
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	24
4.2 REAGENTES .....	24
4.3 MÉTODOS .....	24
4.3.1 AMOSTRAGEM .....	24
4.3.2 PREPARO DE MISTURA DE BTX.....	27
4.3.3 CROMATÓGRAFO GASOSO/ ESPECTRÔMETRO DE MASSA.....	28
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>30</b>
5.1 AMOSTRAGEM .....	30
5.2 REAGENTES UTILIZADOS .....	32
5.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO .....	32
5.4 CROMATOGRÁFIA GASOSA ACOPLADO À ESPECTROSCOPIA DE MASSA.....	32
<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>40</b>
<b>APÊNDICES</b> .....	<b>43</b>
APÊNDICE A- LAUDOS DE ANÁLISES DE BTEX .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas por compostos orgânicos voláteis os chamados BTEX, ocorre devido ao vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis, de derramamentos por acidentes, tanto em rios como no mar, e pela deposição atmosférica, nas proximidades dos postos de combustíveis (BEZERRA, 2011).

Por esta razão existem órgãos ambientais que cada vez mais, tem buscado fiscalizar, os postos devido ao fato de esses compostos serem prejudiciais a saúde.

Em virtude desses compostos apresentarem problemas para a saúde, existe uma preocupação com a concentração desses compostos em meio aquoso, com esse intuito foi analisado amostras de água de um posto de combustível da cidade de Francisco Beltrão.

Neste trabalho, foi empregado um método de pré-concentração a microextração líquido-líquido com frasco de Murray e posterior análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS) para identificar BTX (benzeno, tolueno e xileno) em amostras ambientais.

Após os resultados dos cromatogramas foram estudados os picos característicos dos compostos de interesse, o benzeno, o tolueno e dos isômeros m, p, o- xileno.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicação de microextração líquido-líquido associada a cromatografia gasosa com detector de massas para análise de BTX (benzeno, tolueno e xileno).

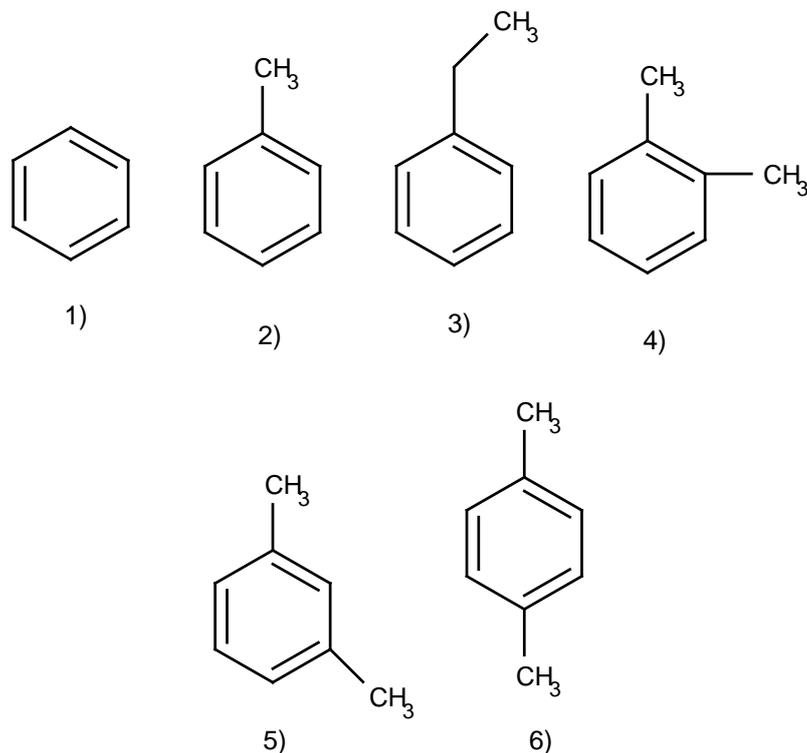
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar amostragem em posto de combustível na cidade de Francisco Beltrão, região do Sudoeste do Paraná.
- Realizar ensaios de extração e recuperação de BTX em amostra sintética e real.
- Adequar o método escolhido para o cromatógrafo e analisador de massa existente.
- Avaliar o método de microextração líquido-líquido por frasco de Murray.
- Comparar as amostras de água coletadas antes e após o tratamento do efluente.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 BTEX

A gasolina é um derivado do petróleo, que tem sua composição em proporções de espécies de hidrocarbonetos de acordo com as características, e processos de refino do petróleo, e dentre alguns dos hidrocarbonetos presentes na gasolina estão o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno e seus isômeros nas configurações orto, meta e para, todos são compostos aromáticos altamente estáveis, solúveis em água e tóxicos para o meio ambiente e para a saúde humana, provocando irritação nos olhos e pele, sendo também depressores do sistema nervoso central. O benzeno é considerado carcinogênico pela Organização Mundial da Saúde (BEZERRA, 2011 e HELENO, 2010).



**Figura 1- Compostos aromáticos BTEX, 1) Benzeno, 2) Tolueno, 3) Etilbenzeno, 4) Orto- xileno, 5) Meta- xileno, 6) Para- xileno.**

### 3.2 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

Os postos de gasolina instalam seus tanques de armazenamento de combustível, na grande maioria das vezes enterrados no terreno onde o posto se localiza, o problema de contaminação acontece quando, pela falta de uma instalação adequada contra a corrosão, os tanques apresentam vazamento para o solo e posteriormente atingem as águas subterrâneas, sendo os maiores contaminantes de águas por BTEX.

Ocorrem contaminações também pela deposição atmosférica destes compostos voláteis da gasolina, provenientes do momento do abastecimento dos veículos ou contaminação por acidentes com caminhões tanque (BEZERRA, 2011 e HELENO, 2010).

A agência nacional de petróleo (ANP) regulamenta a qualidade e os percentuais de BTEX da gasolina. Segundo Regulamento técnico da ANP nº. 05/2001, a gasolina tipo C deve apresentar no máximo 1% (v/v) de benzeno e 45% compostos aromáticos (v/v).

No Brasil o Ministério da saúde através da portaria nº 158 de 2004 estabelece que a quantidade máxima permitida para o benzeno é 5 µg/L, tolueno 0,17 mg/L, etilbenzeno 0,2 mg/L e xileno 0,3 mg/L em águas destinadas para o consumo humano.

Para cumprir com a legislação ambiental as análises de águas dos postos de combustíveis são realizadas semestralmente, por laboratórios certificados. No entanto, na região do sudoeste do Paraná não há nenhum laboratório certificado pelos órgãos competentes para realizar estas análises, desta forma, as amostras são enviadas para a cidade de Cascavel, Paraná.

Para que a coleta seja realizada corretamente, os responsáveis pelas análises coletam a água subterrânea de quatro poços instalados no terreno do posto, conforme a geologia e o declive do terreno. Estes poços possuem trinta centímetros de diâmetro e sete metros de profundidade, onde a água se acumula e pode ser coletada. Também é coletada água de uma caixa de tratamento, onde deságua o efluente tratado oriundo das canaletas do posto da área de abastecimento, assim como água da lavagem de veículos, quando o posto disponibiliza este serviço.

A lei que regulamenta o percentual de BTEX máximo permitido em águas é a resolução CONAMA 396 de 2008, onde prevê que a concentração máxima para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em águas subterrâneas é 5 µg/L, 170 µg/L, 200 µg/L e 300 µg/L, respectivamente como valores de referência de qualidade (VRQ), ou quantidade máxima permitida.

Devido à identificação de contaminações e problemas ambientais, as leis ambientais estão cada vez mais rígidas quanto à manutenção dos tanques de combustíveis, tratamento e lançamento da água de lavagem de veículos e destino adequado ao óleo usado proveniente da troca de óleo.

Surgiram novas resoluções e normas para a instalação de novos postos, que dentre algumas normas exige que o posto esteja no mínimo a 100 m de rios, e 50 m de residências (IAP, 2009).

Algumas legislações, que regulamentam postos de combustíveis, estão dispostas a seguir, onde segundo o Instituto Ambiental do Paraná (Legislação Ambiental, 78.).

Resolução CONAMA 273, de 29 de novembro de 2000 - "Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços".

Lei Estadual 14.984, de 28 de dezembro de 2005 - Dispõe que a localização, construção e modificações de revendedoras, conforme específica, dependerão de prévia anuência Municipal, e adota outras providências.

Resolução SEMA 021, de 04 de Julho de 2011 - Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios para Postos de combustíveis e/ou Sistemas Retalhistas de Combustíveis e dá outras providências.

Resolução SEMA 034, de 07 de Novembro de 2011 - **Dispõe sobre a Revisão da Resolução SEMA 021 de 04 de Julho de 2011.**

Resolução CONAMA 420, de 28 de Dezembro de 2009 - **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.**

**DECISÃO DE DIRETORIA Nº 263/2009/P, de 20 de outubro de 2009 - Dispõe sobre a aprovação do Roteiro para Execução de**

## **Investigação Detalhada e Elaboração de Plano de Intervenção em Postos e Sistemas Retalhistas de Combustíveis.**

### **3.3 TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM ÓLEO**

Os óleos lubrificantes assim como a gasolina e o óleo diesel derivados do petróleo, são fontes de contaminação de hidrocarbonetos, sendo o benzeno o mais perigoso, pois é um composto com anel aromático, que tem potencial carcinogênico. (GUIA BÁSICO, 2007).

Os óleos lubrificantes novos ou usados (óleo queimado) possuem um agravante, pois persistem por longo tempo no meio ambiente ao entrarem em contato com água, esgoto ou com o solo. Estima-se que 1 litro de óleo lubrificante usado ou contaminado pode contaminar 1 milhão de litros de água, comprometendo sua oxigenação (GUIA BÁSICO, 2007).

Por este motivo que é de suma importância que os postos de combustíveis que fazem a lavagem de veículos, façam o tratamento do efluente gerado, impedindo que os contaminantes poluam o meio ambiente (GUIA BÁSICO, 2007).

Os postos de combustíveis têm caixas separadoras, onde ocorre a separação da água e do óleo podendo ser por força gravitacional ou por coalescência.

A separação gravitacional se utiliza da diferença de densidade. A separação por coalescência é feita por alguns materiais com características oleofílicas, ou seja, que atraem o óleo e por consequência hidrofóbicas, que repelem a água.

### **3.4 AMOSTRAGEM**

Uma das formas de contaminação da água por BTEX nos postos de combustíveis é através da lavagem dos veículos, onde o óleo lubrificante dos motores dos automóveis no processo de lavagem são removidos para o efluente, conforme. Também pode ocorrer contaminação nas canaletas que cercam a área das bombas de combustíveis.

As condições básicas para o desenvolvimento da cromatografia gasosa é que a amostra seja volátil ou volatilizável e termicamente estável, os compostos BTEX apresentam estas características, porém são necessários alguns cuidados na etapa de coleta da amostra para que não alterem o resultado da análise (BEZERRA, 2011 e HELENO, 2010).

A extração do BTEX da amostra de água faz-se perante a utilização de algumas técnicas como a utilização de *headspace* (volume entre o líquido da amostra e a tampa do recipiente, onde se encontra a amostra volatilizada) estático e dinâmico, técnica sensível para amostras de traços de substâncias (BEZERRA, 2011).

Outra forma muito utilizada é de microextração em fase sólida com imersão direta de fibra na amostra, ou com analitos extraídos na fase *headspace*. Com o objetivo de melhorar a extração utiliza-se um *saltin in* como, por exemplo, o cloreto de sódio. Algo importante a se definir é qual a quantidade ideal a ser utilizada do sal, pois em relação à salinidade, o efeito da força iônica pode aumentar ou diminuir as quantidades extraídas do analito (BEZERRA, 2011 e HELENO, 2010).

Os materiais empregados para a coleta de amostra devem ser de borossilicato e serem limpos com ácido cítrico, e rinsados com água Milli-Q<sup>®</sup>, após secos e armazenados. Algumas metodologias descrevem que antes da coleta de amostra líquida (água) a ser analisada, é colocado no *vials* (frasco) certa quantidade de cloreto de sódio, após a coleta da amostra é adicionado o padrão interno (variando conforme metodologia).

Os *vials* posteriormente lacrados com tampa e septo adequados são armazenados em recipientes em temperaturas de 4<sup>o</sup> a 5<sup>o</sup>C até a chegada ao laboratório, e após transferidos para refrigeradores mantidos a temperatura de 4<sup>o</sup>C, até a análise (BEZERRA, 2011 e HELENO, 2010).

Para um resultado confiável as análises devem ser feitas em triplicata, e os cuidados acima mencionados devem ser para todos os frascos utilizados para a coleta das amostras, pois estes cuidados com a amostra garantem um resultado confiável da real quantidade de BTEX na amostra de água, visto que a baixas temperaturas, os hidrocarbonetos monoaromáticos se mantêm estáveis (BEZERRA, 2011 e HELENO, 2010).

As técnicas de pré-extração e pré-concentração de amostras exigem que se tenha cuidado com a amostra na, coleta, armazenamento, com a solubilidade no

momento de extração, na pré-concentração, no isolamento dos compostos de interesse e análise qualitativa e quantitativa.

Outros fatores a serem verificados na amostragem, se a quantidade coletada é suficiente para a análise, devendo-se garantir a integridade da amostra até a análise, controlando os agentes pH, luz e temperatura.

Autores como CARASEK (2002) e WATTHIER (2006) sugerem a utilização do frasco de Murray na pré-concentração de poluentes orgânicos e de matrizes aquosas na técnica de microextração líquido-líquido.

### 3.5 MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A partição ou extração por solvente é um método para separar componentes de uma mistura líquida, baseada na diferença de solubilidade de dois líquidos imiscíveis geralmente água e um solvente orgânico. Onde o processo de separação faz a extração das substâncias de uma fase à outra (SKOOG, 2006).

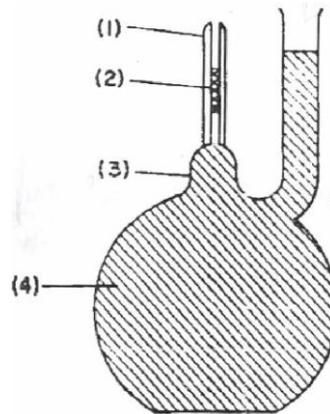
Utilizando os conceitos de polaridade, onde segundo Queiroz (2001), a eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente orgânico, da razão das fases e do número de extrações.

O soluto que está na fase aquosa, migrará para a fase orgânica idealmente, porém para verificar quanto do soluto em questão é recuperado calcula-se a recuperação, obtendo-se uma constante ( $k$ ) que é a razão da atividade das duas fases, também conhecida como constante de distribuição, permitindo calcular a concentração do soluto após varias extrações, e também a concentração do soluto na fase aquosa (SKOOG, 2006).

A microextração líquido-líquido (MLLE) é uma técnica de preparo de amostra, ou pré-concentração de matrizes aquosas, que apresenta vantagens em relação a outras técnicas, onde a quantificação das espécies contaminantes é em função da concentração, que em geral apresenta-se em níveis de traços (CARASEK, 2002).

As vantagens é que o solvente orgânico utilizado é em quantidade reduzida e somente uma etapa de manipulação é necessária, reduzindo assim contaminações e perdas de analitos por volatilização. Quando possível é indicado fazer sucessivas extrações, para melhor transferir o analito para a fase orgânica (CARASEK, 2002).

Para fazer a microextração o procedimento utiliza o frasco de Murray, conforme Figura 2, onde 1 L de amostra é adicionado ao frasco juntamente com 1 ml de solvente orgânico, após mantêm-se sob agitação por determinado tempo para a migração do analito da fase aquosa para a fase orgânica, deixando repousar por certo tempo, então retira-se a fase orgânica com uma seringa, para posterior análises cromatográficas ou espectroscópicas.



**Figura 2 – Frasco de Murray de microextração líquido-líquido, (1) tubo capilar, (2) camada de solvente, (3) frasco volumétrico, (4) amostra de água. (WATTHIER, 2006 (Fonte: Carasek, 1997))**

Neste tipo de análise são vários os parâmetros que podem ser otimizados, de acordo com o tipo do contaminante a ser identificado, pois é possível ajustar o tipo de solvente utilizado, o tempo de agitação, o tempo de repouso, o pH da solução, a adição de *salt in* (sal), que poderá aumentar a força iônica do meio, ou até mesmo a não adição do sal a solução. Todos esses parâmetros são importantes para a otimização do experimento (WATTHIER, 2006).

Pesquisa como a de HELENO, 2010 que trata de quantificação de BTEX em amostras de água, utilizando como método de extração o *headspace* por SPME, por ser o mais indicado para amostras voláteis, porém é um método caro, e que envolve instrumentação mais complexa, e nem sempre consegue um resultado satisfatório, pois nesta pesquisa o autor afirma que usando o método cromatográfico escolhido por ele e o método de extração citado, não foi possível obter os isômeros m, p-xilenos separados no cromatograma.

Baseando-se em trabalhos como o de WALTHIER (2006), que desenvolveu a técnica de microextração líquido-líquido com o auxílio do frasco de Murray para pré-concentração de pesticidas orgânicos, presentes em níveis de traço em amostras de

água coletadas, em rios da cidade de Pato Branco. Os resultados obtidos indicam que o método é eficiente e por isso foi escolhido para a pré-concentração de BTX nas amostras aquosas.

## 4 METODOLOGIA

O método utilizado foi o EPA 8260B, seguindo a legislação brasileira publicada pela ABNT a NBR/ISO/IEC 17025 em janeiro de 2001, que é utilizada para determinação de compostos orgânicos voláteis por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/MS), em amostras de água.

### 4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram o cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa. Os materiais utilizados foram o frasco de Murray de 1,25 L; seringa 5 mL e agulha; agitador magnético e barra magnética 2 cm; frascos âmbar de 1L; pipetas volumétricas de 1mL; *vials* de vidro; eppendorf.

### 4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram o hexano (solvente), com pureza de 95% e marca Alphatec. O benzeno, com pureza de 99,5%, marca VETEC. O tolueno com pureza de 99,95%, marca Pró Análise. E o xileno, marca Procito. Os reagentes não são de grau analítico. Utilizou-se água destilada para as diluições, e o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para retirar a umidade das amostras após a extração.

### 4.3 MÉTODOS

#### 4.3.1 AMOSTRAGEM

A água do processo de lavagem acumulada, e o lodo residual passam por duas caixas separadoras retirando partículas maiores, depois passam por um processo de tratamento nas caixas separadoras na direção que indica a seta vermelha da Figura 3, num total de sete caixas, onde a última possui um filtro equalizador, que retém os compostos de hidrocarbonetos.

O lodo é retirado periodicamente por uma empresa especializada em gerenciamento de resíduos.



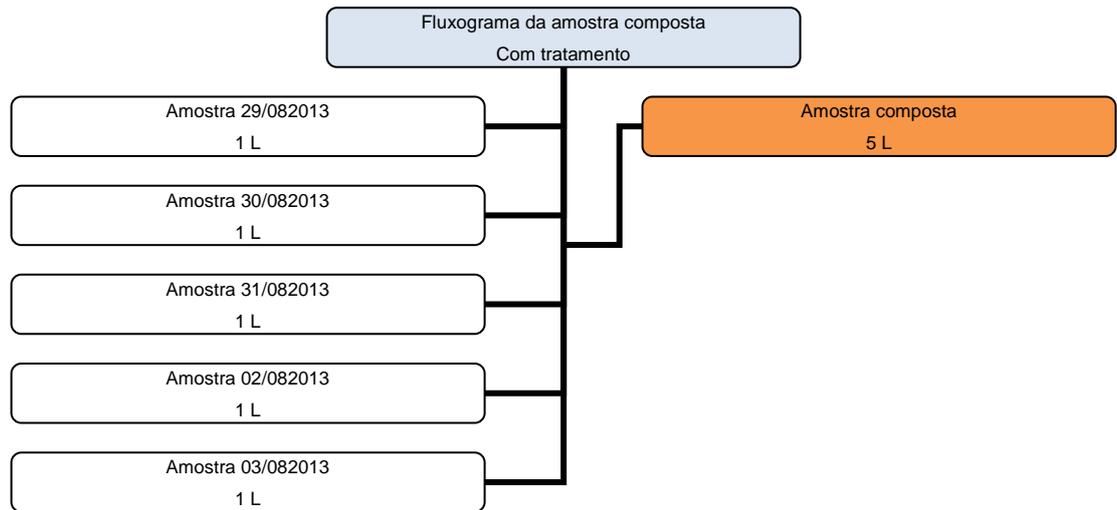
Figura 3 – Rampas de lavagem de veículos (Fonte: própria).

Posteriormente ao processo de tratamento a água é lançada no rio Marrecas, que fica próximo ao posto como mostra a Figura 4. Ressalta-se que empresas monitoram semestralmente a qualidade da água após o tratamento.



Figura 4 – Final do processo de tratamento da água (a). Lançamento no rio Marrecas (b).  
(Fonte: própria)

As amostras foram coletadas em um posto de combustível no Município de Francisco Beltrão, do dia 29/08/2013 a 03/09/2013 em horários entre 17:30 e 18:30 totalizando 5 amostras conforme Figura 5. Posteriormente em laboratório essas amostras foram misturadas, para obtenção de uma amostra composta representativa totalizando 5 L, procedeu-se a pré-concentração.



**Figura 5 – Representação esquemática da coleta de amostra aquosa com tratamento.**

Para verificar se o tratamento do efluente gerado no posto de combustível é eficiente foi coletado 1L de água da rampa de lavagem, ou seja, que não passou por nenhum tipo de tratamento sendo indicado o local da coleta na Figura 3.

Para fazer a coleta, foram utilizados frascos âmbar de 1 L, que foram lavados em água potável e posteriormente, enxaguados com a própria solução utilizada para análise. Local da coleta indicado na Figura 4 (a). As amostras foram identificadas conforme Figura 6, e armazenadas a temperatura de  $\pm 4^{\circ}\text{C}$ , até o dia da pré-concentração, que não ultrapassou a data limite de sete dias de armazenagem das amostras.



Figura 6 – Amostras aquosas identificadas. (Fonte: própria)

#### 4.3.2 PREPARO DE MISTURA DE BTX

As condições de tempo de agitação e tempo de repouso, escolhidas para a microextração líquido-líquido do BTX, foram baseadas no trabalho de WALTHIER, 2006, que segundo o autor estas foram as melhores condições testadas para os compostos de interesse analisados.

Preparou-se uma mistura com benzeno, tolueno e xileno, utilizando-se 0,05 mL de cada substância para 1,25 L de água destilada, no frasco de Murray acrescentando-se pelo tubo capilar o solvente hexano, e logo em seguida, se iniciou a agitação por 10 minutos, e posteriormente o repouso por 10 minutos, conforme Figura 7. Após a microextração líquido-líquido, a fase apolar foi retirada pelo tubo capilar com o auxílio de uma seringa, sendo armazenado em eppendorf, e adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para retirar a umidade, após foi filtrado, e posteriormente armazenado em *vial* e refrigerado até análise.

Da amostra composta foi utilizado 1,25L e procedeu-se a pré-concentração da mesma forma que para a mistura de BTX. Para a amostra aquosa coletada na rampa de lavagem e que não teve nenhum tipo de tratamento no posto de combustível, foram feitos os mesmos procedimentos de microextração que os citados para a amostra composta e para a mistura de BTX.



**Figura 7 – Solução em frasco de Murray sob agitação (Fonte: própria)**

#### 4.3.3 CROMATÓGRAFO GASOSO/ ESPECTRÔMETRO DE MASSA.

Para colocar em prática a metodologia escolhida, foi necessário fazer algumas adaptações de acordo com o cromatógrafo disponível, modelo de coluna e espectrômetro, onde os parâmetros seguidos estão descritos abaixo.

O cromatógrafo gasoso utilizado é o Varian CG-MS, modelo CG 431, acoplado ao espectrômetro de massas, coluna capilar da marca Varian, Factorfour com 30 m de comprimento e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, com baixo sangramento. Coluna capilar apolar de tamanho 30 m x 0,25 mm, com 95% dimetil e 5% difenil polisiloxano. Utilizou-se como gás de arraste o hélio. A temperatura inicial selecionada foi de 40°C, por 3 minutos. Temperatura final 260°C, assegurando que todos os compostos sejam eluidos. Temperatura de injeção da amostra 250°C. Temperatura final de corrida do analito 250°C. Rampa de temperatura 8°C por minuto. Tempo total da corrida 75 minutos por amostra. Proporção de divisão 1: 100.

Espectrômetro de massas utilizado modelo MS 210 (íon trap). Foi selecionada a faixa de massa de 50 a 250 uma. Tempo de varredura 1,6 scan/seg, em média. Armadilha de elétrons automática.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 AMOSTRAGEM

No controle semestral da qualidade da água feita por uma empresa certificada pelo Inmetro ou outro órgão competente, é feito monitoramento dos pontos representados na Figura 8, que posteriormente emite o laudo de aprovação enviando uma via para a empresa e outro para o IAP. Alguns exemplos de laudos e ficha de amostragem se encontram no apêndice.

O ponto B representa onde foi coletada as amostra aquosas que geraram a amostra composta.

Os círculos em vermelho correspondem aos poços de monitoramento, com profundidade de 7 m e largura de 0,30 m, que armazenam a água das chuvas que penetram o solo, e que pelo caimento do terreno ficam armazenadas nesses poços. O monitoramento serve para identificar caso houver, contaminação da água e do solo, pelo vazamento de combustível oriundo da corrosão dos tanques que ficam enterrados no terreno do posto, onde mostra a seta A da Figura 8.

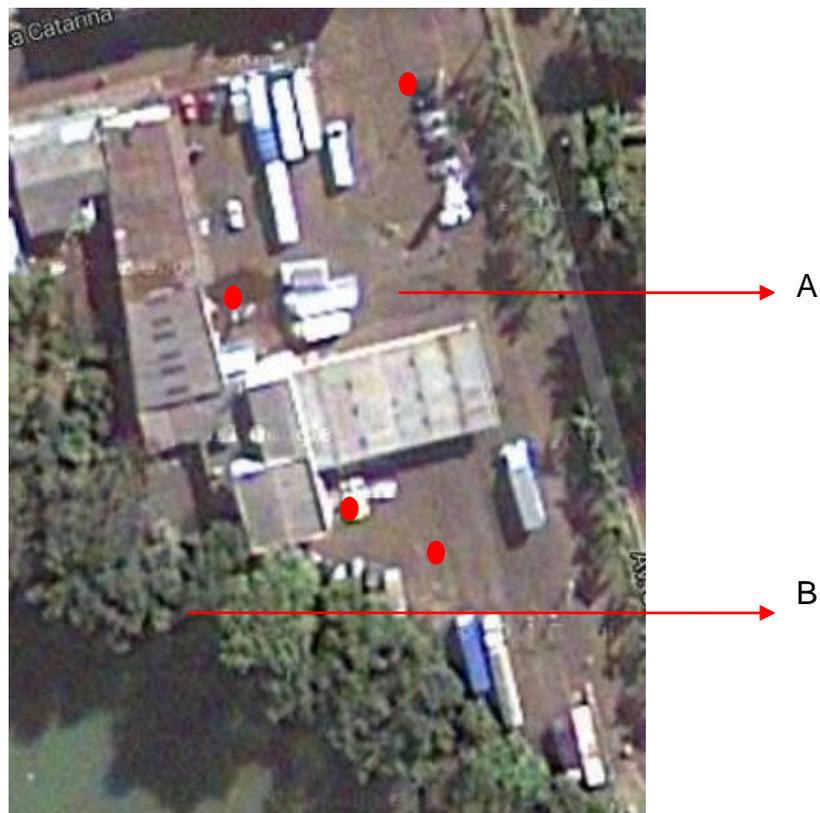
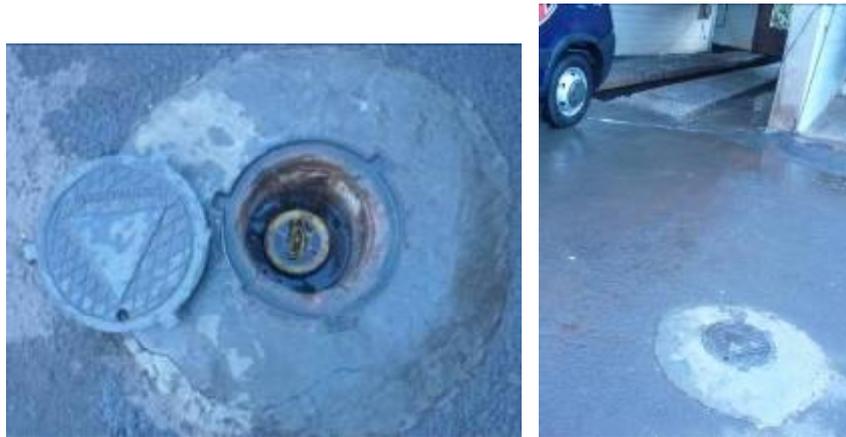


Figura 8 – Posto de combustível, origem da amostra (Fonte: Google Maps).

Como os poços de monitoramento são utilizados para um fim específico, eles ficam cobertos com tampa de metal exterior, e outra tampa interior “lacrada”, que não permite a entrada de água das chuvas pela superfície, conforme mostra a Figura 9, e para a coleta da água é utilizado uma haste de 7 metros, onde prende-se um frasco (conforme descrição do proprietário do posto).



**Figura 9 – Poços de monitoramento (Fonte: própria).**

A água das canaletas que fica em volta das bombas de abastecimento, que pode ter contaminação por BTEX, por deposição dos voláteis da gasolina, gasolina líquida, graxas e detergente, provenientes dos procedimentos do momento de abastecimento, é enviada para uma caixa de tratamento menor, conforme mostra a Figura 10, para a descontaminação.



**Figura 10 – Caixa de tratamento (Fonte: própria).**

## 5.2 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados, hexano (solvente), benzeno, tolueno e o xileno, não são de grau analítico, e com esses compostos foi preparada uma mistura.

O xileno utilizado, não possuía identificação na embalagem sobre qual configuração se orto, meta ou para, e ao analisar o cromatograma observou-se que o xileno está como mistura dos isômeros, sendo possível afirmar que a maior quantidade é o p-xileno, que é a configuração mais estável.

A concentração dos componentes da mistura foi calculada a partir das informações de pureza dos rótulos dos reagentes. A concentração do benzeno 512 µg, do tolueno 438 µg, e do xileno 384 µg, em água destilada, porém não foi possível quantificar o percentual de recuperação da microextração através dos cromatogramas, pois a análise foi qualitativa.

## 5.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO

No início da microextração a temperatura das amostras aquosas estavam na faixa de  $13^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , e o pH das soluções em aproximadamente 6,6.

O método de microextração líquido-líquido foi testado, e se mostrou um método fácil, rápido e barato, comparando com o método utilizado no trabalho de HELENO, 2010. Nessas primeiras análises foi possível fazer a extração dos compostos de BTX de amostras aquosas, porém não quantificar.

## 5.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE MASSA.

O equipamento foi ambientado conforme metodologia descrita no item 4.3.4, com a mistura preparada com o benzeno, tolueno e xileno, solubilizados em hexano, onde se iniciou a corrida cromatográfica, e após deu-se início a análise das amostras.

Na Figura 11 o primeiro cromatograma (a) corresponde a mistura de benzeno, tolueno e xileno, o segundo (b) corresponde a amostra aquosa sem

tratamento, o terceiro (c) corresponde a amostra aquosa após tratamento para retirada do BTX do efluente gerado no posto.

Com base na biblioteca NIST 05 os hidrocarbonetos de interesse apareceram em todos os cromatogramas com picos intensos na faixa de tempo de 3 até 10 minutos, e outro pico intenso bem acentuado em 31,02 minutos, que é devido a alguma contaminação do contato com plástico, conforme Tabela 1 e Figura 11.

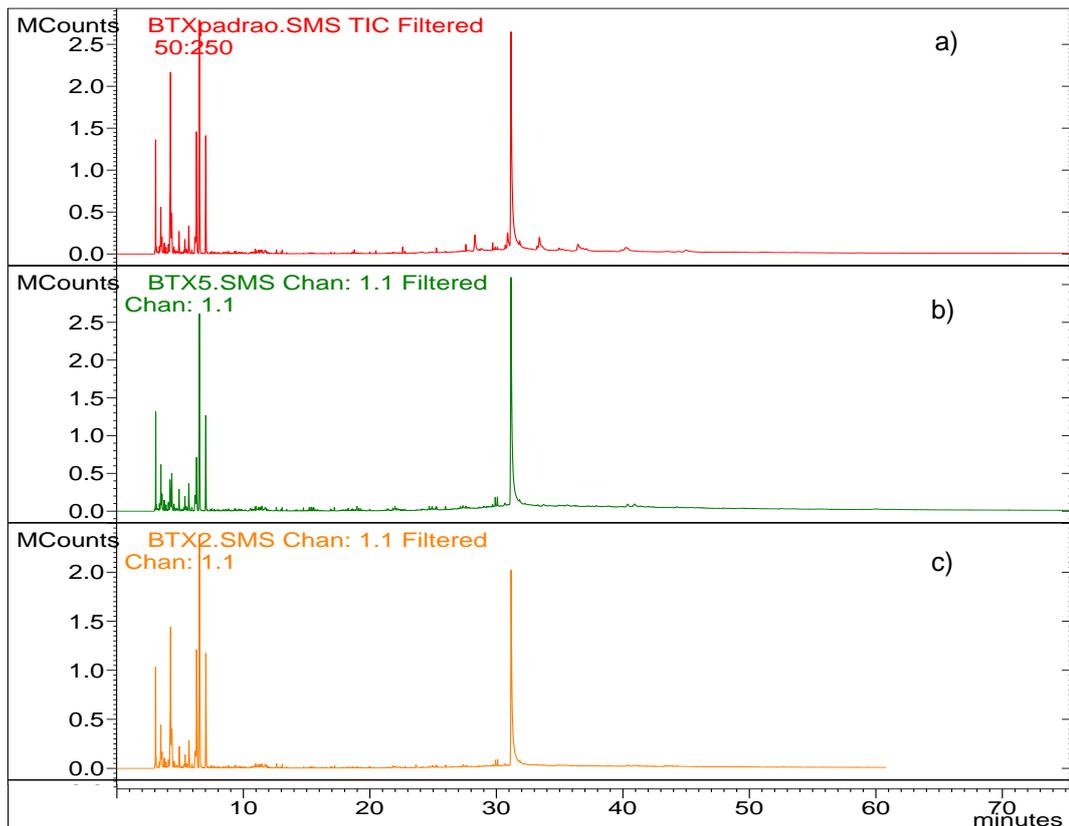
**Tabela 1 – Tempo de retenção dos compostos analisados.**

Compostos analisados	Tempo de retenção em minutos
Benzeno	5,09
Tolueno	4,34
Meta-xileno	6,27
Para-xileno	6,54
Orto-xileno	7,08
Ftalatos	31,02

Existem diversos parâmetros que influenciam na extração da amostra, assim como nos resultados dos cromatogramas, um deles é que todas as embalagens e utensílios de laboratório sejam de borossilicato, que não apresentam o contaminante ftalato, além de ser menos poroso, e trocar menos calor com o ambiente.

Com estas informações pode-se afirmar que houve contaminação da amostra por ftalatos, um composto que é adicionado aos plásticos para dar flexibilidade. Não é possível precisar em que momento exato ocorreu a contaminação, se no processo de tratamento ainda no posto, coleta das amostras, pelas tampas dos frascos de vidro âmbar, ou da seringa utilizada na microextração.

Os cromatogramas obtidos na Figura 11 demonstraram que as amostras analisadas possuem os isômeros m, p e o- xilenos, e o tolueno, que para serem mais bem visualizados foram apresentados na Figura 12. Porém o benzeno não foi detectado. Uma possível explicação do não aparecimento do pico referente ao benzeno, é a rampa de temperatura utilizada e a vazão do gás, e que devem ser otimizados.



**Figura 11 – Cromatogramas a) mistura de benzeno, tolueno e xileno solubilizados em hexano, b) amostra aquosa sem tratamento, c) amostra aquosa com tratamento.**

Como os reagentes utilizados não são de grau cromatográfico, foi realizada a leitura de uma amostra do hexano com o benzeno (0,05 mL de benzeno em 1 mL de hexano) com concentração de 641 $\mu$ g de benzeno.

Analisando os cromatogramas da Figura 12, na faixa de tempo de 6 a 7,5 minutos. E comparando as análises das amostras da mistura de benzeno, tolueno e xileno, da amostra aquosa sem tratamento, da amostra aquosa com tratamento, e a amostra da mistura de benzeno e hexano, observou-se que todos os cromatogramas apresentam os picos característicos dos xilenos indicados na Figura 12, onde o pico número (1) é o m-xileno, o pico número (2) é o p-xileno, e o pico número (3) é o-xileno.

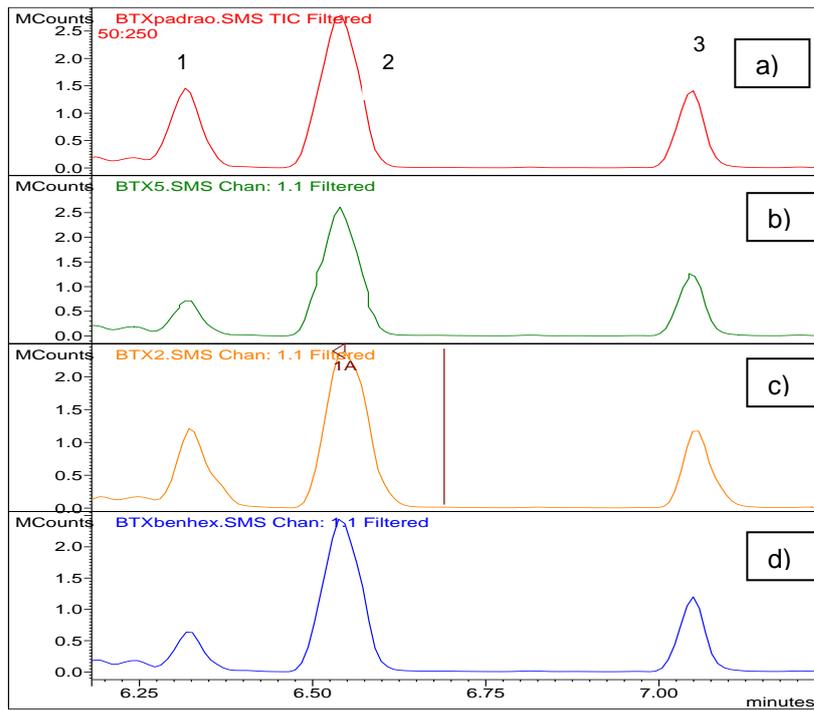


Figura 12 – Cromatogramas das amostras a) Mistura BTX, b) Sem tratamento, c) Com tratamento, d) Mistura benzeno e hexano.

A Figura 13 apresenta o espectro de massa do p-xileno, onde o íon molecular corresponde ao pico com  $m/z$  105, e o pico base  $m/z$  91,1 no tempo de retenção de 6,54 minutos.

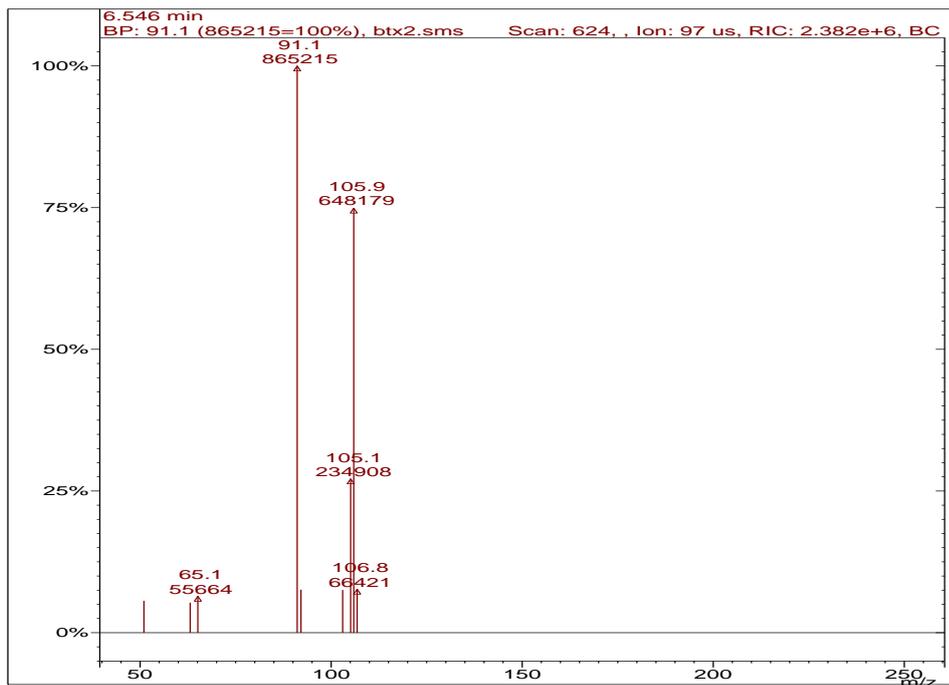
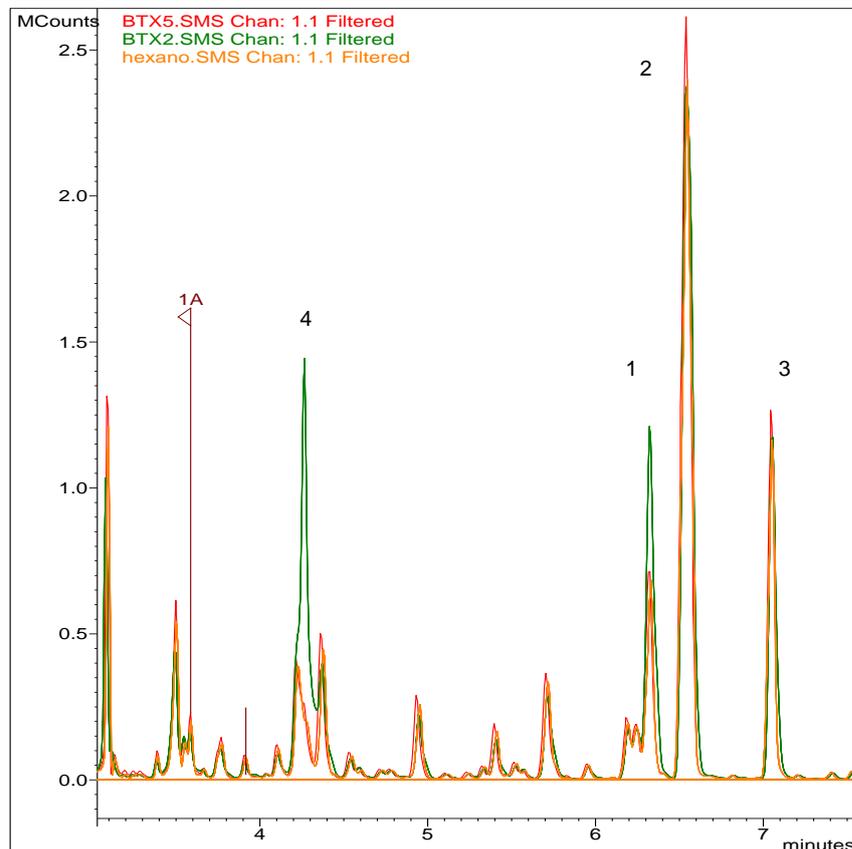


Figura 13 – Espectro de massa, para-xileno.

Para verificar de qual dos reagentes, hexano ou do benzeno provinha os picos característicos dos xilenos como impureza, ambos foram analisado separados, onde o cromatograma do hexano confirmou a contaminação pelos isômeros do xileno.

O cromatograma do benzeno apresentou, diversos picos que são impurezas contidos no reagente.

Na Figura 14, foram comparados os cromatogramas da amostra aquosa sem tratamento, da amostra aquosa com tratamento, e do solvente hexano, onde foram identificados os picos característicos do tolueno (4), e do *m,p,o*- xileno (identificados na figura com 1,2,3 respectivamente).



**Figura 14 – Cromatogramas: a) Em vermelho, corresponde à amostra sem tratamento, b) Em verde, corresponde à amostra com tratamento, c) Em laranja, corresponde ao hexano.**

Seria de se esperar que a amostra sem tratamento apresentasse picos com maior intensidade, pois além de supostamente conter os compostos de interesse, as concentrações do tolueno e o xileno presentes no solvente hexano se somariam.

Porém ao analisar o cromatograma da Figura 14, a amostra com tratamento apresenta o pico (4) que corresponde ao tolueno com intensidade maior em comparação com o hexano, demonstrando certa quantidade de tolueno na amostra. Assim como o pico (2) que corresponde à meta-xileno, e que apresenta maior intensidade do que para o hexano. Suspeita-se que a contaminação da amostra aquosa com tratamento, por tolueno e meta-xileno seja devido a saturação do filtro equalizador pelos compostos de BTX presentes na água.

Não é possível afirmar se a concentração dos compostos BTX está acima do permitido pela legislação vigente, pois não foi feita análise quantitativa.

O método de microextração líquido-líquido por frasco de Murray é eficiente. Porém não pode se afirmar que o solvente é o que melhor extrai os hidrocarbonetos BTEX, para isso é necessário fazer um trabalho estatístico em cima dos parâmetros em cada etapa da microextração, para a otimização.

Deve-se também aperfeiçoar o método cromatográfico empregado, pois são diversas as variáveis do equipamento CG/MS, que poderá produzir resultados diferentes, como exemplo de parâmetro, a vazão do gás ou a rampa de temperatura.

## CONCLUSÕES

Contaminações do meio ambiente têm causado preocupação, nos órgãos oficiais, principalmente por BTEX, pois esses compostos são comprovadamente carcinogênicos.

A técnica de microextração líquido-líquido com frasco de Murray, utilizada para pré-concentração do BTX (benzeno, tolueno e xileno) neste trabalho, mostrou pelos resultados obtidos que é eficiente, simples, barato e rápido, sendo determinado pelo equipamento CG/MS.

A metodologia foi aplicada a amostras de água oriundas de um posto de combustível de Francisco Beltrão, antes e depois do tratamento que é realizado no posto. Onde foi identificado que a amostra com tratamento apresentou tolueno e m-xileno, porém não foi possível verificar a concentração dos compostos nas amostras aquosas e nem na mistura do BTX elaborada, pois a análise foi qualitativa.

## **SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros, deve-se otimizar o processo de microextração na pré-concentração, fazendo testes como por exemplo, substituir o solvente extrator e estudar o fator de recuperação, além de verificar se a adição de sal a solução vai alterar a força iônica do meio, devendo-se estudar o tempo de agitação e o tempo de repouso.

Para auxiliar o trabalho é necessário fazer um planejamento estatístico, para então poder quantificar o BTEX por CG/MS com o método proposto.

## REFERÊNCIAS

ANVISA, SEBRAE. **Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma assistência à habilitação**. Brasília, 2005. 76 p.

BEZERRA. Paula Gimenez; et al. **Validação de métodos cromatográficos acoplado ao purge and trap para análises ambientais**. Cadernos Geociências, v.8, n.1, 2011.

BRASIL. Resolução nº 899, de 29 de Maio de 2003. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA)**.

BRASIL. Documento Orientativo: DOQ-CGCRE-008, de 2003. Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. **Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO)**.

BRASIL. Orientações sobre Credenciamento. **Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO)**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/>>. Acesso em: 18 de março de 2013.

BRASIL. Resolução nº 021 de 1 de Janeiro de 2011. Secretaria do Estado e Meio Ambiente e Recursos Hídricos. **Instituto Ambiental do Paraná (IAP)**. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/DEPAM/Resolucao\\_SEMA\\_021\\_2006.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/DEPAM/Resolucao_SEMA_021_2006.pdf)>. Acesso em: 18 de março de 2013.

BRASIL. Legislação para Postos de Combustíveis. **Instituto Ambiental do Paraná (IAP)**. Disponível em: <<http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=891>>. Acesso em: 18 de março de 2013.

BRASIL. Resolução nº 396 de 3 de Abril de 2008. **Publicado no DOU** nº 66, de 7 de Abril de 2008, Seção 1, página 64-68.

BRASIL. Portaria n.º 518 de 25 de março de 2004. **Ministério da Saúde**. Brasília, DF, 2004.

BRASIL. Portaria nº 309 de 27 de Dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. **Publicada no DOU** de 28 de Dezembro de 2001, Brasília, DF, 2001.

BRASIL. Resolução SEMA nº 38 de 19 de Agosto de 2009. Estabelece a distância de postos de combustíveis e demais imóveis. Disponível em: [http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/RE\\_SOLUCOES/RESOLUCAO\\_38\\_POSTOS\\_DE\\_COMBUSTIVEIS.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/RE_SOLUCOES/RESOLUCAO_38_POSTOS_DE_COMBUSTIVEIS.pdf). Acesso em: 18 de Agosto de 2013.

BRITO, Flavia do Vale; et al. Estudo de contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundos de postos de distribuição no Brasil. **3º Congresso Brasileiro de P&P em Petróleo e Gás**. Salvador, 2 a 5 de outubro, 2005.

CARASEK, E. et al. Pré-concentração de Chumbo e Cádmiu em um Sistema de microextração Líquido e Determinação por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 5, 748-752, 2002.

EWING, Galen Wood. **Métodos instrumentais de análise química**. Tradução Idel Aurora, Teodoro de Souza Campos. São Paulo. Editora Edgard Blucher Ltda, 1972.

GUIA BÁSICO. **Gerenciamento de óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados**. Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte – APROMAC. Gráfica do SENAI/SP, 2007.

GOOGLE Earth. Versão 1.3.21.153. Imagem disponível em: <https://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR>. Acesso em 05/09/2013.  
HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. Ed. Rio de Janeiro. LTC, 2003.

HELENO, Fernanda F.; et al. **Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por headspace e micro extração em fase sólida**, Quím. Nova. Vol.33, nº 2, 329-336, 2010.

ISO. Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. **General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, ISO/IEC 17025:2005(E)**. 2005.

NETO, Francisco R. de Aquino, et al. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro. Interciência, 2003.

OHLWEILER, Otto Alcides. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro, 1981.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **Métodos de Extração e/ou Concentração de Compostos Encontrados em Fluidos Biológicos para Posterior**

Determinação Cromatográfica. **Revista Química Nova**, Campinas, v. 24, n. 1, 68-76, 2001.

ROSOLINO, Paula. **Utilização de espectrofotômetro infravermelho portátil para a determinação quantitativa de compostos orgânicos voláteis (BTEX) em amostras de efluentes líquidos**. 2012. 119 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, Andréa M. S. et al. A PVC sensing phase for determination of BTEX in water employing mid- infrared spectroscopy. **Revista Elsevier**, 2007.

SILVERSTEIN, Robert M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Tradução de Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2007, p.70-122.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos da química analítica**. Tradução Marco Grassi, revisão técnica Celio Pasquani da 8ª Ed. São Paulo. Cengage Learning, 2011.

WALTHIER, Elizabeth Ap. K. **Método de pré-concentração de agroquímicos organoclorados em águas superficiais utilizando a técnica de microextração líquido-líquido**. 2006. 97p. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina, 2006.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A- LAUDOS DE ANÁLISES DE BTEX



LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS

### CERTIFICADO DE ENSAIO HIDROCARBONETOS BTEX EM ÁGUA

Registro N°

Produto: **ÁGUA**  
 Data Amostragem: 14/05/2013 - Hora Coleta: 08:38  
 Data Recebimento: 15/05/2013  
 Data Análise: 24/05/2013  
 Empresa:   
 Endereço:  - FRANCISCO BELTRAO  
 Cidade: FRANCISCO BELTRAO  
 Origem: PM 01  
 Temperatura Amostra: 20.0° C  
 N° do Lacre: //  
 Observação:

Analista:   
 Amostrador:   
 Código: 1243

Parâmetros	Unid	Resultados	Valor de Referência (*)
Benzeno	µg/l	< 2,0	5
Tolueno	µg/l	< 2,0	170
Etil Benzeno	µg/l	< 2,0	200
Xilenos	µg/l	< 2,0	300
Branco de Análise	µg/l	ND	---
Fator de Diluição		1,0	---
Surrogate	%	104	35 a 135%

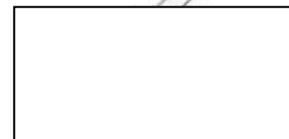
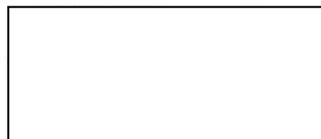
**Observações:**

Os resultados constantes neste certificado são válidos somente para a amostra identificada acima.  
 (\*) Resolução Sema nº 021 de 04 de Julho de 2011; Padrões de Potabilidade segundo Portaria nº 2.914, de 12 dezembro de 2011 Ministério da Saúde; Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health – Summary Tables, Update 2002; Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e de Água Subterrânea – Valores de Intervenção e Resolução CONAMA nº 420/09

**Metodologia de Referência:**

PTE – 06 Determinação de BTEX em Água.  
 EPA METHOD 5021, Simultaneous determination of Volatile Aromatic and Halogenated Hydrocarbons in Water and Soil by FID Equilibrium Headspace Analysis - Journal of High Resolution Chromatography.  
 Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005.

Mínimo Detectável: 1µg/l  
 ND: Não Detectado



DOC – 56

Data: Mar/2012

Revisão: 01



LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS

## CERTIFICADO DE ENSAIO HIDROCARBONETOS BTEX EM ÁGUA

Registro Nº

Produto: ÁGUA  
Data Amostragem: 14/05/2013 - Hora Coleta: 08:41  
Data Recebimento: 15/05/2013  
Data Análise: 24/05/2013

Analista:   
Amostrador:   
Código: 1243

Empresa:   
Endereço:

Cidade: FRANCISCO BELTRAO

Origem: PM 02

Temperatura Amostra: 21,0° C

Nº do Lacre: //

Observação:

Parâmetros	Unid	Resultados	Valor de Referência (*)
Benzeno	µg/l	< 2,0	5
Tolueno	µg/l	< 2,0	170
Etil Benzeno	µg/l	< 2,0	200
Xilenos	µg/l	< 2,0	300
Branco de Análise	µg/l	ND	---
Fator de Diluição		1,0	---
Surrogate	%	96	35 a 135%

### Observações:

Os resultados constantes neste certificado são válidos somente para a amostra identificada acima.  
(\*) Resolução Sema nº 021 de 04 de Julho de 2011; Padrões de Potabilidade segundo Portaria nº 2.914, de 12 dezembro de 2011 Ministério da Saúde; Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health – Summary Tables, Update 2002; Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e de Água Subterrânea – Valores de Intervenção e Resolução CONAMA nº 420/09.

### Metodologia de Referência:

PTE – 06 Determinação de BTEX em Água.  
EPA METHOD 5021, Simultaneous determination of Volatile Aromatic and Halogenated Hydrocarbons in Water and Soil by FID Equilibrium Headspace Analysis - Journal of High Resolution Chromatography.  
Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005.

Mínimo Detectável: 1µg/l

ND: Não Detectado



DOC – 56

Data: Mai/2012

Revisão: 01



LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS

## CERTIFICADO DE ENSAIO HIDROCARBONETOS BTEX EM ÁGUA

Registro N°

Produto: ÁGUA  
 Data Amostragem: 14/05/2013 - Hora Coleta: 08:44  
 Data Recebimento: 15/05/2013  
 Data Análise: 24/05/2013  
 Empresa:   
 Endereço:   
 Cidade: FRANCISCO BELTRAO  
 Origem: PM 03  
 Temperatura Amostra: 20,2° C  
 N° do Lacre: //  
 Observação:

Analista:   
 Amostrador:   
 Código: 1243

Parâmetros	Unid	Resultados	Valor de Referência (*)
Benzeno	µg/l	< 2,0	5
Tolueno	µg/l	< 2,0	170
Etil Benzeno	µg/l	< 2,0	200
Xilenos	µg/l	< 2,0	300
Branco de Análise	µg/l	ND	---
Fator de Diluição		1,0	---
Surrogate	%	54	35 a 135%

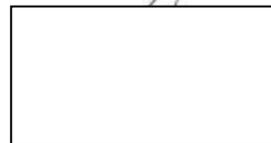
### Observações:

Os resultados constantes neste certificado são válidos somente para a amostra identificada acima.  
 (\*) Resolução Sema nº 021 de 04 de Julho de 2011; Padrões de Potabilidade segundo Portaria nº 2.914, de 12 dezembro de 2011 Ministério da Saúde; Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health – Summary Tables, Update 2002; Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e de Água Subterrânea – Valores de Intervenção e Resolução CONAMA nº 420/09

### Metodologia de Referência:

PTE – 06 Determinação de BTEX em Águas.  
 EPA METHOD 5021, Simultaneous determination of Volatile Aromatic and Halogenated Hydrocarbons in Water and Soil by FID Equilibrium Headspace Analysis - Journal of High Resolution Chromatography, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005.

Mínimo Detectável: 1µg/l  
 ND: Não Detectado



DOC – 56

Data: Mar/2012

Revisão: 01


**LABORATÓRIO DE ANÁLISES AMBIENTAIS**

## CERTIFICADO DE ENSAIO HIDROCARBONETOS BTEX EM ÁGUA

 Registro N° 

Produto: ÁGUA  
 Data Amostragem: 14/05/2013 - Hora Coleta: 08:48  
 Data Recebimento: 15/05/2013  
 Data Análise: 24/05/2013  
 Empresa:   
 Endereço:   
 Cidade: FRANCISCO BELTRAO  
 Origem: PM 04  
 Temperatura Amostra: 20.1° C  
 N° do Lacre: //  
 Observação:

Analista:   
 Amostrador:   
 Código: 1243

Parâmetros	Unid	Resultados	Valor de Referência (*)
Benzeno	µg/l	< 2,0	5
Tolueno	µg/l	< 2,0	170
Etil Benzeno	µg/l	< 2,0	200
Xilenos	µg/l	< 2,0	300
Branco de Análise	µg/l	ND	---
Fator de Diluição		1,0	---
Surrogate	%	80	35 a 135%

**Observações:**

Os resultados constantes neste certificado são válidos somente para a amostra identificada acima.  
 (\*) Resolução Sema nº 021 de 04 de Julho de 2011; Padrões de Potabilidade segundo Portaria nº 2.914, de 12 dezembro de 2011 Ministério da Saúde; Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health - Summary Tables, Update 2002; Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e de Água Subterrânea - Valores de Intervenção e Resolução CONAMA nº 420/09

**Metodologia de Referência:**

PTE - 06 Determinação de BTEX em Água.  
 EPA METHOD 5021, Simultaneous determination of Volatile Aromatic and Halogenated Hydrocarbons in Water and Soil by FID Equilibrium Headspace Analysis - Journal of High Resolution Chromatography.  
 Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 21st Edition, 2005.

**Mínimo Detectável: 1µg/l**

ND: Não Detectado



DOC - 56

Data: Mar/2012

Revisão: 01

 <b>SINDICombustíveis-PR</b> <b>Chronion Análises Químicas</b>	<b>SOLICITAÇÃO DE ANÁLISE</b> Cadeia Custódia Poços de Monitoramento N° Registro: <u>4308</u>
--	---

Código - Solicitante: \_\_\_\_\_  
 Endereço: \_\_\_\_\_  
 Bairro CRISTO REI Cidade: FRANCISCO BELTRAO  
 Contato: \_\_\_\_\_ Fone: 00-0000-0000

Tipo de Amostra: \_\_\_\_\_ N° do Lacre: 1

PONTO DE AMOSTRAGEM: (1) Montante (2) Jusante  
 ( ) PM1 ( ) PM2 ( ) PM3 (  ) PM4 ( ) PM5 ( ) PM6 ( ) PM7 ( ) PM8 ( ) PM9 ( ) PM

TIPO DE ANÁLISES: (  ) BTEX (  ) PAH's ( ) TPH Outros: \_\_\_\_\_

**ESGOTAMENTO DO POÇO DE MONITORAMENTO:**

Água estagnada:  
 pH: 6.07 Condutividade: 121.8 Temperatura °C: 20.3  
 Água após esgotamento:  
 pH: 6.03 Condutividade: 117.5 Temperatura °C: 20.1

Data: 14.05.13 Horário: 8:20 Temp. Ambiente: 16.0 Umidade do Ar: 89.0

Condições climáticas: ( ) Estável (  ) Parcialmente estável ( ) Chuvoso

Nível	Prof. Pç.	Col. H <sub>2</sub> O	Vol. Esg.	Temp. Esg.
<u>7.0</u>	<u>7.85</u>	<u>0.85</u>	<u>4.30</u>	<u>2.2 MIN.</u>
Recarga			Temp. Recarga	Vol. Amostrado
<u>7.80</u>	<u>-</u>	<u>7.48</u>	<u>28 MIN.</u>	<u>1100ML</u>

**Características organolépticas da água estagnada:**

Cor: INC Turbidez: N Odor: Inodoro

**Coleta de amostra:**

Data: 14.05.13 Horário: 8:48 Temp. Ambiente: 16.1 Umidade do Ar: 89.0

Condições climáticas: ( ) Estável (  ) Parcialmente estável ( ) Chuvoso

pH final: 6.03 Condutividade final: 117.5 Temperatura °C: 20.1

**Unidades:**

Lineares: metros

Volume: litros

Tempo: minutos

Cor: incolor(inc), branco(Br), cinza(cin), amarelo(am), marrom claro(mar.cl.), marrom escuro(mar.esc.)

Odor: inodoro ou em caso de odor especificar

Observações: excedida 3lit

Amostrado por: [Assinatura] Visto: [Assinatura]  
 Recebido por: [Assinatura] Visto: [Assinatura]  
 Cliente da amostragem: \_\_\_\_\_  
 Data Recebimento: 15/05 Horário Recebimento: 16:00 Temperatura °C: 20



