



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM  
Departamento de Química  
Curso de Graduação em Química  
Estágio Supervisionado

Estudo comparativo das técnicas de headspace estático e  
microextração em fase sólida  
na análise de resíduos de incêndio.

Acadêmica: Lia Mara Loli  
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis, novembro de 2004.



Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM  
Departamento de Química  
Curso de Graduação em Química  
Estágio Supervisionado

Estudo comparativo das técnicas de headspace estático e  
micro-extração em fase sólida  
na análise de resíduos de incêndio.

Relatório de Estágio submetido ao  
Curso de Graduação em Química  
Requerido para obtenção do  
Grau de Bacharel em Química

Acadêmica: Lia Mara Loli  
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Florianópolis, novembro de 2004.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que auxiliaram, de alguma forma, na realização deste trabalho.

Agradecer ao professor Eduardo Carasek da Rocha pelo apoio e orientação. Ao professor Dílson Zanette e demais professores do Departamento de Química.

Agradecer ao Comando Geral do Corpo de Bombeiros de Florianópolis, em especial ao Capitão Vanderlei Vanderlino Vidal, pelo apoio e incentivo.

Aos meus colegas, Macedo, Wilson, Oliveira, Avelino e José Carlos pelos momentos de descontração.

As minhas amigas Denise, Maria Eulália, Fernanda, Vanice, Andressa, Aline e Juliana pelo apoio e amizade.

Agradecer em especial a Janaína pela dedicação e incentivo.

Aos colegas de curso pelos anos que passamos juntos.

Ao Gian pela paciência e auxílio na realização do trabalho.

Aos meus pais Antonio e Idília, juntamente com meu irmão Idian pela confiança e dedicação destes anos de luta.

## SUMÁRIO

Índice de figuras.....	i
Índice de tabela.....	ii
Índice de tabela.....	ii
SIGLAS E ABREVIACÕES.....	iii
RESUMO .....	iv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Química forense. ....	1
1.2. Corpo de Bombeiros.....	2
1.3. Microextração em Fase Sólida.....	3
1.3.1. Princípios básicos da microextração em fase sólida. ....	4
1.3.2. Parâmetros que afetam o processo de extração. ....	6
1.3.3. A eficiência da SPME aplicada à química Forense .....	7
2.1. Objetivo Geral .....	9
2.2. Objetivos específicos.....	9
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	10
3.1. Procedimentos de extração com SPME e Headspace Estático.....	10
3.2. Espectrometria de Massa (GC-MS).....	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	13
4.1. Escolha do tipo de fibra.....	13
4.1.2. Comparação entre as técnicas de SPME e Headspace Estático .....	16
5. CONCLUSÃO .....	19
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	20

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Dispositivo para micro-extração em fase sólida, realçando o conjunto da fibra responsável pela extração .....	4
<b>Figura 2:</b> Etapa de extração ou sorção dos analitos .....	5
<b>Figura 3:</b> Etapa de dessorção térmica dos analitos .....	5
<b>Figura 4:</b> Foto contendo a amostra.....	10
<b>Figura 5:</b> Representação da etapa de extração dos analitos via SPME.....	11
<b>Figura 6:</b> Representação da etapa de extração dos analitos via headspace estático.....	12
<b>Figura 7:</b> Cromatograma obtido através da análise da amostra utilizando uma fibra de PDMS.....	13
<b>Figura 8:</b> Cromatograma obtido através da análise da amostra utilizando uma fibra de PA. ....	14
<b>Figura 9:</b> Representação da eficiência das fibras de SPME no sistema estudado.. ..	16
<b>Figura 10:</b> Cromatograma obtido logo após incêndio.....	18
<b>Figura 11:</b> Cromatograma obtido 3 meses depois do incêndio.....	18
<b>Figura 12:</b> Cromatograma obtido através da análise de SPME com a fibra de PDMS.....	18

## ÍNDICE DE TABELA

<b>Tabela 1:</b> Fibras comerciais disponíveis para uso em SPME.....	6
<b>Tabela 2:</b> Representação dos resultados obtidos através da análise feita com a fibra de PDMS.....	15
<b>Tabela 3:</b> Representação dos resultados obtidos através da análise feita com a fibra de PA.....	15

## SIGLAS E ABREVIACÕES

**GC** - cromatografia gasosa

**GC-MS** - cromatografia gasosa acoplada com detector espectrômetro de massa

**HPLC** - cromatografia líquida de alta eficiência

**HP** - Hewlett Packard

**HS-SPME** - headspace com micro-extração em fase sólida

**PA** – poli(acrilato)

**PDMS** – poli (dimetilsiloxano)

**SPME** - micro-extração em Fase Sólida

**SPME-GC-MS** – micro-extração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massa.

**PDMS-DVB** - poli (dimetilsiloxano) – divinilbenzeno

**CW-DVB** - carbowax – divinilbenzeno

**COV** - compostos orgânicos voláteis

**BTEX** - benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno

## RESUMO

A micro-extração em fase sólida (SPME) é uma técnica relativamente recente e que vem sendo utilizada quanto à necessidade de criar um elo entre a matriz da amostra e o instrumento analítico. A SPME apresenta-se como uma técnica de preparo de amostras que dispensa o uso de solventes orgânicos e utiliza poucas etapas em seu procedimento. Neste trabalho fez-se um estudo comparativo entre SPME e headspace estático para a análise de um resíduo proveniente de um incêndio causado pelo uso de gasolina. Um sistema GC-MS foi utilizado para separação, identificação e quantificação dos analitos. Um estudo comparativo da eficiência de extração de duas fibras de SPME poli(acrilato) (PA) e poli(dimetilsiloxano) (PDMS) foi realizado. Durante as análises cerca de 13 analitos presentes na amostra foram extraídas por ambas as fibras. A fibra de PDMS apresentou maior eficiência, porque extraiu um maior número de compostos e as áreas destes foram relativamente maiores do que aquelas obtidas pela fibra de PA. O headspace estático utiliza o equilíbrio existente entre a fase gasosa e a amostra, sendo que a desvantagem do método é a baixa sensibilidade. O sistema HS-SPME mostrou-se mais eficaz que o sistema headspace estático, o qual é convencionalmente utilizado, para a análise de resíduos de incêndio. A referida técnica mostrou-se promissora para estudos de identificação de compostos orgânicos provenientes da gasolina em material que sofreu combustão.

# 1. INTRODUÇÃO

## **1.1. Química forense.**

O estudo da química forense teve início quando o Professor Henry Holmes Croft testemunhou quanto ao homicídio cometido pelo Dr. William Henry King. O professor Croft testemunhou que tinha encontrado onze grãos de arsênio no estômago da Sra. Sarah King e como consequência o Dr. King foi condenado pelo assassinato de sua esposa.

A meta principal da ciência forense é prover apoio científico para as investigações de danos, mortes e crimes inexplicáveis. A ciência da química forense lida com substâncias como tinturas, vidro, solos, metais, plásticos, explosivos e produtos derivados do petróleo. Um princípio básico da química forense é o fato de que todo e qualquer tipo de contato deixa um rastro<sup>1</sup>.

O desconhecimento das causas de incêndio leva um amplo e variado marco de consequências negativas. Umas afetam os profissionais como bombeiros, peritos, policiais e investigadores que conduzem as investigações; e outras, as economias e as seguradoras, que tem a responsabilidade de zelar pelo patrimônio de seus assegurados<sup>2</sup>.

## **1.2. Corpo de Bombeiros**

O Corpo de Bombeiros Militar de Florianópolis possui um laboratório equipado para fazer análises de agentes acelerantes presentes em incêndios; entre os agentes acelerantes encontram-se a gasolina, querosene e o diesel.

O Laboratório de Apoio Pericial do Corpo de Bombeiros está estruturado na divisão de Perícia de Incêndios, desenvolvendo suas atividades com base na Constituição Estadual de Santa Catarina que prevê no Art. 108 – inciso IV de 13 de junho de 2003 - realizar perícias de incêndio e de áreas sinistradas no limite de sua competência<sup>3</sup>.

A investigação de casos reais de sinistro tem demonstrado que os incêndios intencionalmente provocados estão em maior quantidade do que se imagina. Ocorre que, a prova material com a comprovação e identificação dos artifícios utilizados para produzir o fogo, constitui-se de elemento essencial para que se possa levar a efeito a investigação, identificação e julgamento dos responsáveis.

A perícia de incêndios é também o instrumento do qual o Corpo de Bombeiros se utiliza para reavaliar procedimentos operacionais de combate (técnicas e táticas), reavaliar a aplicabilidade das normas de segurança contra incêndio e dos sistemas preventivos das edificações.

Por meio da perícia, fecha-se o chamado ciclo operacional, constituído das seguintes fases: normativa (elaboração das normas de segurança contra incêndio); estrutura (instalação dos sistemas preventivos nas edificações); combate (fase em que se usam os meios para extinguir o incêndio) e fase pericial (onde se investiga o incêndio).

As análises dos resíduos de um incêndio são feitas por Cromatografia Gasosa, através de um cromatógrafo a gás modelo HP 5890 série II com detector de massa que apresenta limites de detecção consideráveis. A técnica de extração utilizada neste laboratório é o headspace estático.

O headspace é uma técnica de análise amplamente utilizada e de adequada sensibilidade para a determinação de compostos voláteis. Nesta

técnica, é feita a análise cromatográfica da fase gasosa que está em equilíbrio com a matriz. Como o analito é, necessariamente, mais volátil que a matriz, este volatiliza preferencialmente, podendo ser determinado sem os interferentes presentes na amostra. A principal vantagem do headspace é a possibilidade de determinação dos componentes voláteis na amostra a ser estudada de forma direta, ou seja, através da introdução da amostra no cromatógrafo a gás sem pré-tratamento.

Entretanto, o uso do headspace estático pode não ser adequado para situações onde os analitos de interesse estão em quantidades traços na matriz, como é o caso dos acelerantes em resíduos de incêndio. Com o objetivo de fomentar a pesquisa para identificação de agentes acelerantes presentes em resíduos de incêndio, foi sugerida a aplicação da técnica de microextração em fase sólida (SPME).

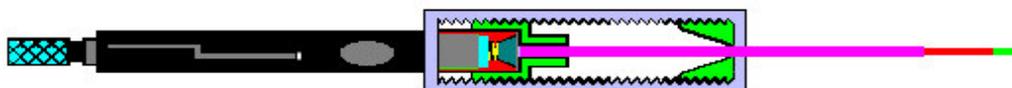
### ***1.3. Micro-extração em Fase Sólida***

A Micro-extração em Fase Sólida (SPME), desenvolvida por Janusz Pawliszyn e Arthur no final da década de 80, é uma técnica relativamente recente de extração com sorventes e tem sido empregada para operações que criam o elo entre a matriz química e o instrumento analítico<sup>4</sup>.

Freqüentemente, a GC é a técnica instrumental mais empregada para as etapas de identificação e quantificação que se segue à extração por SPME<sup>5</sup>. Ela é mais rápida e operacionalmente mais simples que muitas técnicas tradicionais<sup>5</sup>.

O princípio da técnica é a partição do analito entre a amostra matriz e um micro-componente extrator, o qual consiste de uma fase polimérica líquida ou sólida que recobre a fibra de sílica fundida. Devido à fragilidade destas fibras extratoras, elas são retraídas para dentro de um tubo hipodérmico durante as operações que não sejam danificá-las. O dispositivo básico de micro-extração em fase sólida (SPME) consiste de um bastão de sílica fundida de 100mm de comprimento, sendo que os últimos 10mm de uma das extremidades são recobertos com um fino filme polimérico<sup>6</sup>.

A Fig.1 ilustra uma fibra comercial com recobrimento, ou filme extrator. As espessuras dos recobrimentos (df) de fibras comerciais variam de 7 $\mu$ m a 100 $\mu$ m e seus volumes de 0,03 $\mu$ L a 0,7 $\mu$ L<sup>10</sup>. Quando se realiza amostragem num frasco, o êmbolo é puxado para cima, protegendo a fibra dentro da agulha. Assim que a agulha fura o septo de borracha, o êmbolo é empurrado para baixo, expondo a fibra à amostra. Os analitos extraídos pelo recobrimento da fibra são então desorvidos e analisado por um instrumento analítico.



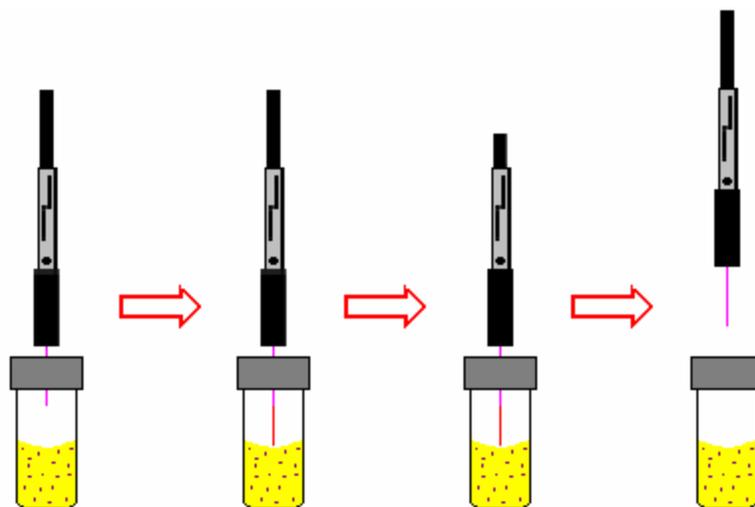
**Figura 1.** Dispositivo para micro-extração em fase sólida, realçando o conjunto da fibra responsável pela extração<sup>10</sup>.

### **1.3.1. Princípios básicos da micro-extração em fase sólida.**

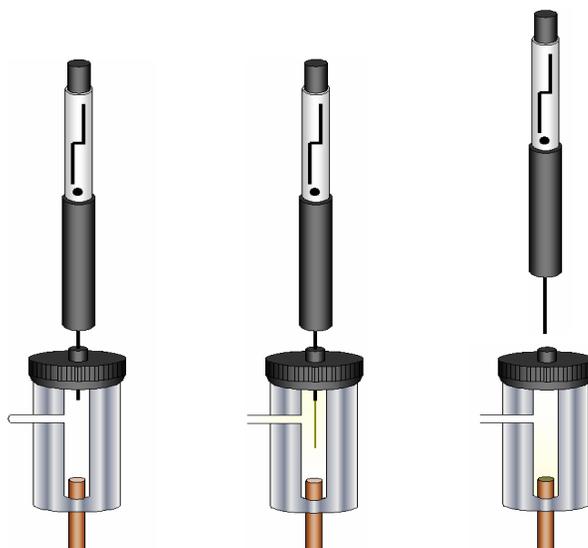
A técnica de SPME tem dois tipos de processos de amostragem mais comuns: a amostragem direta e a amostragem por headspace. Na amostragem direta, a fibra é colocada em contato direto com a amostra líquida ou gasosa, podendo ser aplicada para análise de gases e amostras líquidas relativamente limpas. Na amostragem por headspace, a fibra é suspensa na região confinada sobre a matriz da amostra. Esse tipo de amostragem é aplicado a amostras sólidas e líquidas com número maior de impureza, e os analitos devem ser voláteis ou semivoláteis.

O processo de SPME compreende basicamente dois passos: a extração (sorção) e a desorção dos analitos. No processo de extração, o dispositivo 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 da amostra e inserido no injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente desorvidos sob fluxo de gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica.<sup>4</sup>

Os passos de extração e dessorção para amostragem direta estão representados nas Fig.2 e 3, respectivamente.



**Figura 2:** Etapa de extração ou sorção dos analitos (amostragem direta)<sup>10</sup>.



**Figura 3:** Etapa de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo<sup>10</sup>.

### 1.3.2. Parâmetros que afetam o processo de extração.

A quantidade de analitos extraídos pela fibra na SPME pode ser afetada por vários parâmetros tais como: a) Características de recobrimento da fibra; (b) Tempo e temperaturas do processo de extração; c) Adição de sal ou compostos orgânicos; d) Modificação do pH; e) Agitação; f) Volume de amostra, etc<sup>8</sup>.

A escolha do recobrimento mais adequado é muito importante para obtenção de boa seletividade para os analitos de interesse. O princípio de que “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado à seleção da fibra conforme as propriedades do analito em estudo e estão sumarizados na Tabela 1. Desta forma, fibras com recobrimento de baixa polaridade, como poli (dimetilsiloxano) (PDMS), mostram excelente seletividade para compostos apolares ou pouco polares e vice-versa.

**Tabela 1:** Fibras comerciais disponíveis para uso em SPME.

Fibras Recobertas	Filme	Uso	Aplicação
Polidimetilsiloxano (PDMS)	100µm	GC-HPLC	Compostos orgânicos pouco polares
	30µm	GC-HPLC	
	7µm	GC-HPLC	
Poliacrilato (PA)	85µm	GC-HPLC	Compostos orgânicos polares
Polidimetilsiloxano Divinilbenzeno (PDMS-DVB)	65µm	GC	Hidrocarbonetos Aromáticos
	60µm	HPLC	
Carbowax -DVB	65µm	HPLC	Compostos polares como álcoois/éteres

A temperatura de extração tem dois efeitos opostos sobre o processo de SPME. Um aumento na temperatura durante a extração aumenta a difusão dos analitos em direção à fibra. Por outro lado, este aumento na temperatura reduz a

constante de distribuição dos analitos, pois a etapa de adsorção é um processo exotérmico<sup>9</sup>.

Uma maneira de aumentar a quantidade de alguns analitos retidos no recobrimento da fibra é o ajuste do pH. O pH da amostra pode ser alterado para valores que aumentem a quantidade de analito na forma neutra durante a extração.

Muitos estudos têm mostrado que a adição de sal, cloreto de sódio na maioria dos casos, também aumenta a retenção dos analitos no recobrimento da fibra<sup>8</sup>. A adição de sal pode freqüentemente aumentar a recuperação dos analitos quando métodos de extração são utilizados. Este comportamento pode ser explicado em termos da solvatação dos analitos. Inicialmente, a recuperação dos analitos é aumentada devido ao efeito “salting out”, pelo qual as moléculas de água formam esferas de hidratação ao redor dos íons do sal. Estas esferas de hidratação reduzem a concentração de água disponível para dissolver moléculas de analito, deslocando-os da fase extratora<sup>6</sup>.

Outro parâmetro importante a ser otimizado em SPME é o volume da amostra, uma vez que ele está diretamente relacionado à sensibilidade do método. O volume da amostra é, em geral, muito maior que o volume da fibra. Isto significa que a quantidade de analito extraído é independente do volume da amostra, devido ao volume da amostra ser infinitamente maior comparado com o volume da fibra; sendo proporcional apenas ao coeficiente de partição, à concentração da amostra e ao volume da fibra<sup>6</sup>.

### ***1.3.3. A eficiência da SPME aplicada à química Forense***

A SPME é uma técnica econômica, rápida e sensível para a análise de resíduos de amostras sólidas e líquidas, como de líquidos combustíveis e de explosivos. Os explosivos são detectados facilmente em concentrações de partes por trilhão e os líquidos combustíveis são detectados em níveis abaixo daqueles que utilizam os métodos convencionais<sup>11</sup>.

Nos últimos cinco anos, a SPME se mostrou como uma poderosa técnica na preparação de amostras para a análise de traços de compostos químicos em resíduos de incêndios e explosões. A técnica de SPME utilizando o headspace foi aplicada também à análise de substâncias inflamáveis e líquidos combustíveis no corpo humano<sup>11</sup>. A SPME tem muitas vantagens quando aplicada a uma variedade de amostras incluindo as espécies forenses, permite a amostragem múltipla e a preservação da amostra ao minimizar o risco da contaminação da mesma, devido à manipulação simplificada, é freqüentemente mais rápida do que técnicas tradicionais e pode ser prontamente automatizada.

Usando a SPME é possível que se permita à confirmação das amostras positivas que previamente não foram detectadas. Finalmente, a eliminação dos solventes pode diminuir as despesas dos laboratórios de ciência forense e reduzir o risco dos analistas que estão sendo expostos a substâncias tóxicas<sup>11</sup>.

No geral, análises mais temporárias e mais hidrofílicas são recuperadas com melhor resultado pela amostragem do headspace, visto que para os explosivos a recuperação é otimizada utilizando-se análise de headspace com SPME e a fibra de PDMS-DVB<sup>11</sup>.

Os métodos de SPME provaram ser superiores aos métodos existentes de extração para líquidos combustíveis e explosivos com as recuperações melhoradas, que traduzem limites de detecção mais baixos com tempos de análise mais curtos, manipulação mínima da amostra e a redução ou a eliminação significativa de solventes orgânicos<sup>11</sup>.

Os desenvolvimentos futuros na aplicação de SPME à análise de líquidos combustíveis e de traços explosivos das espécies forenses incluirão provavelmente o desenvolvimento e o uso aumentado da amostragem e de análise de campo incluindo a GC. Os obstáculos à aceitação difundida incluem a necessidade de otimização adicional para métodos de SPME-HPLC e o estabelecimento de métodos padrão para resíduos líquidos inflamáveis ou combustíveis, solos, sedimentos e soluções aquosas<sup>11</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

### ***2.1. Objetivo Geral***

- Comparar a eficiência de extração de agentes acelerantes de resíduos de incêndio através da SPME e o método convencional de headspace estático.

### ***2.2. Objetivos específicos***

- Testar a eficiência de extração de diferentes fibras de SPME;
- Otimização dos parâmetros cromatográficos;
- Otimização dos parâmetros de extração dos componentes presentes na amostra;
- Contribuir para o aperfeiçoamento do Laboratório de Perícia em Incêndio do Corpo de Bombeiros Militar de Santa Catarina;
- Contribuir com desenvolvimentos metodológicos e instrumentais para esta técnica.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Procedimentos de extração com SPME e Headspace Estático

Analisou-se uma amostra coletada no Município de Sombrio - SC, proveniente de uma explosão seguida de um incêndio, o ponto de coleta desta foi próximo ao fogão. Amostra contendo papel higiênico apresentava odor característico proveniente da gasolina. A mesma foi condicionada num frasco de 20mL devidamente lacrada e encaminhada para análise. Esta amostra foi dividida em três partes iguais, resultando em 0,5g cada conforme Fig.4. Para realizar esta etapa utilizou-se uma balança eletrônica de precisão de marca Gehaka.

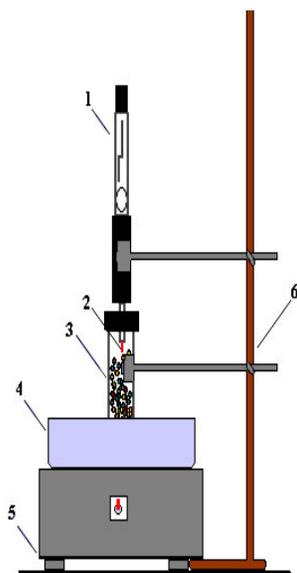


**Figura 4:** amostra contendo papel higiênico dividido em partes iguais.

Fibras comerciais de SPME recobertas com PA de 85  $\mu\text{m}$  de espessura e PDMS de 100  $\mu\text{m}$  de espessura foram utilizadas. Ambas fibras foram adquiridas da Supelco (Oakville, ON, Canadá). De acordo com as instruções do fornecedor, as fibras recobertas com PA e PDMS, foram condicionadas sob gás hélio a 300  $^{\circ}\text{C}$  por 2 horas e 250  $^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, respectivamente, antes de serem usadas.

Na etapa de extração dos componentes presentes na amostra através de SPME, as fibras foram, individualmente, mantidas por 30 minutos diretamente no

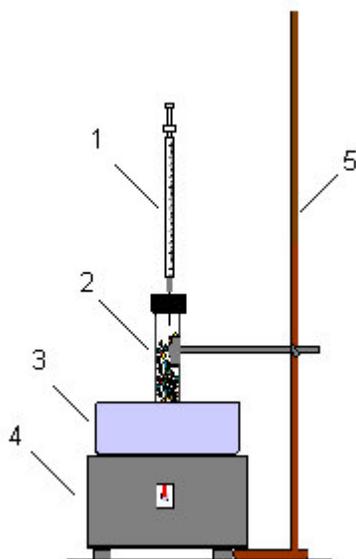
headspace da amostra. O frasco contendo a amostra foi mantido em banho Maria a uma temperatura em torno de 95 °C, conforme representado na Fig.5.



**Figura 5:** Representação da etapa de extração dos analitos: 1) holder; 2) fibra exposta; 3) vial com amostra; 4) banho aquecido; 5) chapa de aquecimento; 6) suporte universal com garras.

O mesmo procedimento foi utilizado para extração via headspace estático, onde se utilizou uma seringa “gas-tight” e um dispenser syringes com capacidade de 1,0 mL da marca SGE obtida da Hewlett Packard (Austrália) conforme Fig.6.

A etapa de dessorção térmica da amostra, utilizando SPME ou modo convencional, foi realizada por 5 minutos no injetor do cromatógrafo. As temperaturas utilizadas para a dessorção térmica foram de 250 °C, 280 °C e 250 °C, respectivamente, para fibras PDMS, fibras PA e headspace estático.



**Figura 6:** Representação da etapa de extração dos analitos para o método convencional: 1) seringa “gás-tight”; 2) vial com amostra; 3) banho aquecido; 4) chapa de aquecimento; 5) suporte universal com garras.

### **3.2. Espectrometria de Massa (GC-MS)**

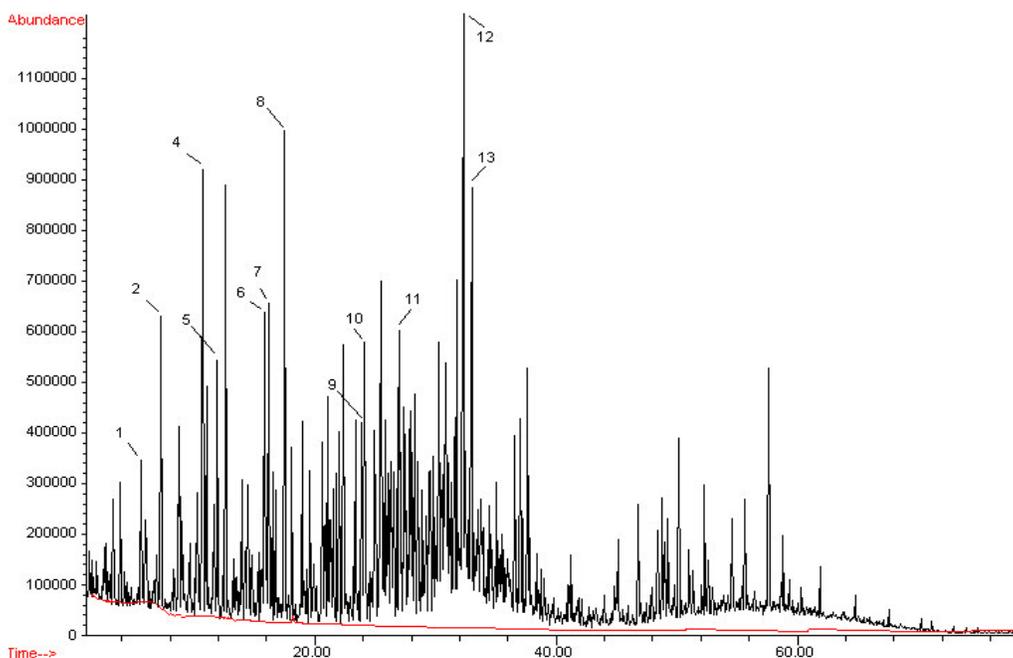
As análises foram conduzidas num espectrômetro de massa modelo HP 5890 série II equipado com injetor “split-splitless”. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida AGILENT da marca HP-5 de 30 m com 0,25 mm de espessura e com fase estacionária de 5% fenil metil poli(siloxano). O gás de arraste utilizado foi o hélio, com fluxo de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ , modo de análise SCAN (varredura de espectros), modo de ionização utilizado foi impacto eletrônico a 70 eV. O programa de temperatura otimizado foi: temperatura inicial de 30 °C durante 5 minutos com taxa de aquecimento de 3 °C/min; até alcançar a temperatura de 230 °C onde permaneceu por 1 minuto, então aumentou-se a temperatura a 10 °C/min, até que atingiu-se a temperatura de 280 °C onde permaneceu por 1 minuto. O tempo dessa corrida foi de 78 minutos. As temperaturas do injetor e detector para a fibra PDMS e seringa foi de 250 °C e 280 °C respectivamente e para a fibra PA as análises foram feitas com a temperatura de 280 °C tanto para o injetor quanto para o detector. As amostras foram analisadas no modo “splitless” durante toda a análise.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

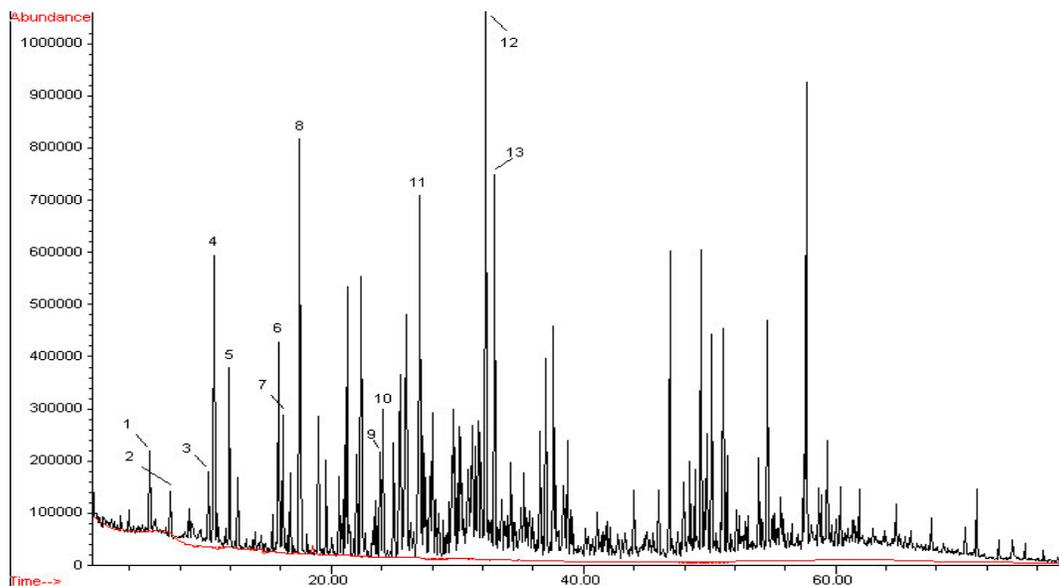
### 4.1. Escolha do tipo de fibra

Neste trabalho avaliou-se a eficiência de extração de duas fibras de SPME (PDMS e de PA). A fibra de PDMS pareceu ser a melhor escolha, para extrações efetuadas no modo headspace com SPME, na análise da amostra contendo gasolina.

Antes da análise por SPME foi feito um chamado branco da fibra para que nenhum pico da amostra seja proveniente da fibra. Os cromatogramas obtidos nestas análises estão nas Fig.7 e 8 para as fibras de PDMS e PA, respectivamente. Pode-se observar pelos cromatogramas que quando se utilizou a fibra de PDMS o número de compostos extraídos foi maior do que quando se utilizou a fibra de PA. Porém como os intuítos deste trabalho eram detectar componentes presentes na gasolina, procurou-se nos cromatogramas somente os 13 compostos indicados na literatura<sup>11</sup>. Todos os 13 compostos foram identificados por espectrometria de massa usando ambas as fibras, portanto as duas fibras PDMS e PA foram eficientes neste trabalho.



**Figura 7:** Cromatograma obtido através da análise da amostra utilizando uma fibra de PDMS. Os compostos 1-13 estão representados na Tabela 2.



**Figura 8:** Cromatograma obtido através da análise da amostra utilizando uma fibra de PA. Os compostos 1-13 estão representados na Tabela 3.

Nas tabelas 2 e 3 estão representados os compostos identificados nas análises com suas respectivas probabilidades esses dados foram obtidos do programa chemstation do próprio cromatógrafo. Esses compostos são todos provenientes da gasolina e esses dados são comprovados pela literatura<sup>11</sup>.

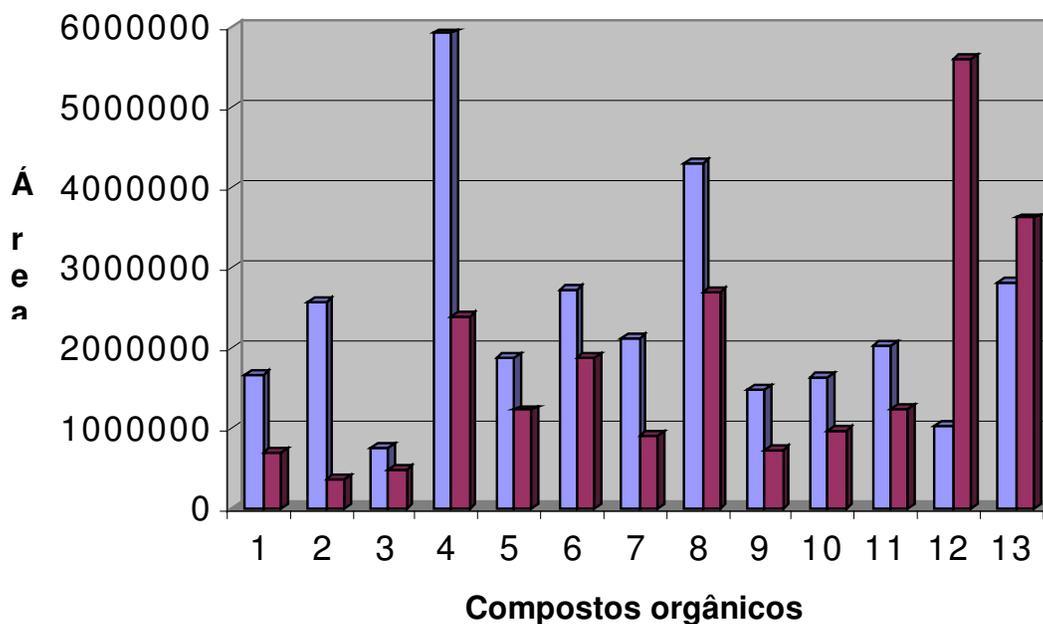
Através das áreas destes 13 compostos para ambas as fibras, foi possível comparar a eficiência destas como está representado na Fig.9. Esta figura indica que a fibra de PDMS é mais eficiente na extração dos 11 primeiros compostos e a fibra de PA é mais eficiente na extração dos 2 últimos compostos (naftalenos). Este resultado pode ser atribuído a alta polaridade destes compostos e, portanto, a maior afinidade pela fibra de PA, a qual é mais polar.

**Tabela 2:** Representação dos resultados obtidos através da análise feita com a fibra de PDMS.

	<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>	<b>Probabilidade (%)</b>	<b>Área do pico</b>
<b>1</b>	Tolueno	5,57	90	1665581
<b>2</b>	Octano	7,25	93	2579138
<b>3</b>	Etil benzeno	10,25	94	761543
<b>4</b>	p-xileno/m-xileno	10,71	95/95	5923398
<b>5</b>	o-xileno	11,93	97	1886348
<b>6</b>	3-etil tolueno/4 etil tolueno	15,82	91/90	2740396
<b>7</b>	1,2,4-trimetil benzeno	16,17	91	2121035
<b>8</b>	1,2,3-trimetil benzeno	17,52	94	4308519
<b>9</b>	1,2,4,5-tetrametil benzeno	23,88	95	1478518
<b>10</b>	1,2,3,5-tetrametil benzeno	24,11	95	1623697
<b>11</b>	Naftaleno	27,06	95	2030048
<b>12</b>	2-metil naftaleno	32,30	94	1043229
<b>13</b>	1-metil naftaleno	33,01	97	2826744

**Tabela 3:** Representação dos resultados obtidos através da análise feita com a fibra de PA.

	<b>Composto</b>	<b>Tempo de retenção (min)</b>	<b>Probabilidade (%)</b>	<b>Área do pico</b>
<b>1</b>	Tolueno	5,61	93	695643
<b>2</b>	Octano	7,24	81	370643
<b>3</b>	Etil benzeno	10,26	94	489800
<b>4</b>	p-xileno/m-xileno	10,71	97/97	2399771
<b>5</b>	o-xileno	11,94	97	1228673
<b>6</b>	3-etil tolueno/4 etil tolueno	15,83	91/93	1880734
<b>7</b>	1,2,4-trimetil benzeno	16,17	94	910287
<b>8</b>	1,2,3-trimetil benzeno	17,50	94	2697560
<b>9</b>	1,2,4,5-tetrametil benzeno	23,87	94	731335
<b>10</b>	1,2,3,5-tetrametil benzeno	24,08	95	971628
<b>11</b>	Naftaleno	27,06	95	1244586
<b>12</b>	2-metil naftaleno	32,30	94	5599386
<b>13</b>	1-metil naftaleno	32,99	95	3620678



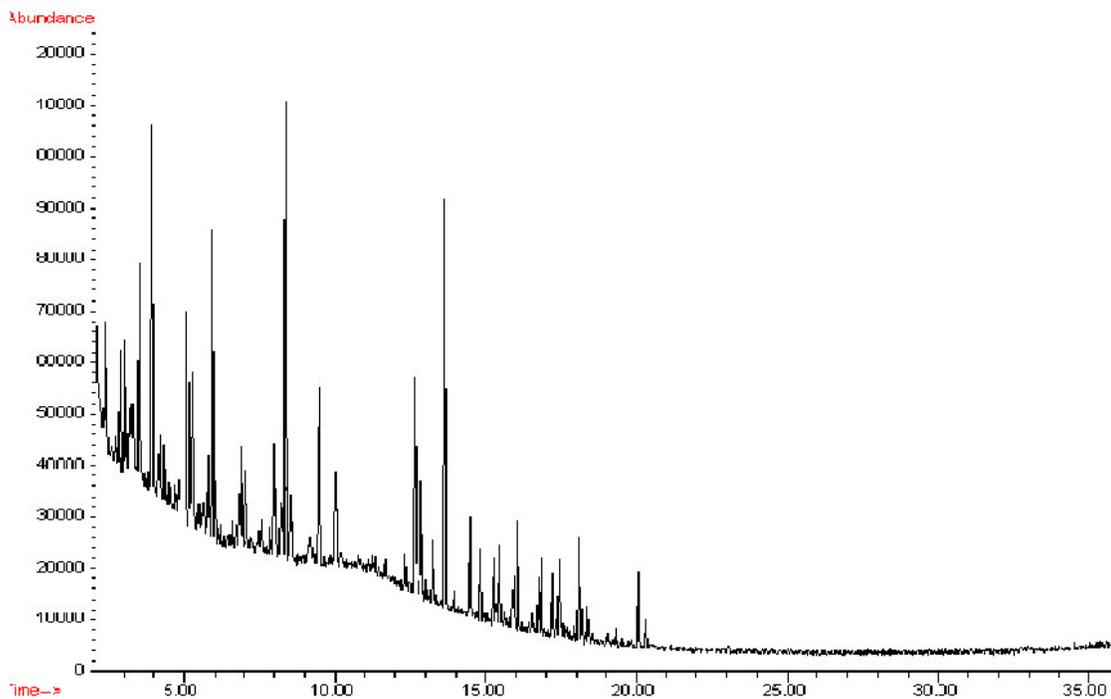
**Figura 9:** Representação da eficiência das fibras de SPME no sistema estudado. ■ fibra de PDMS e ■ fibra de PA

#### 4.1.2. Comparação entre as técnicas de SPME e Headspace Estático

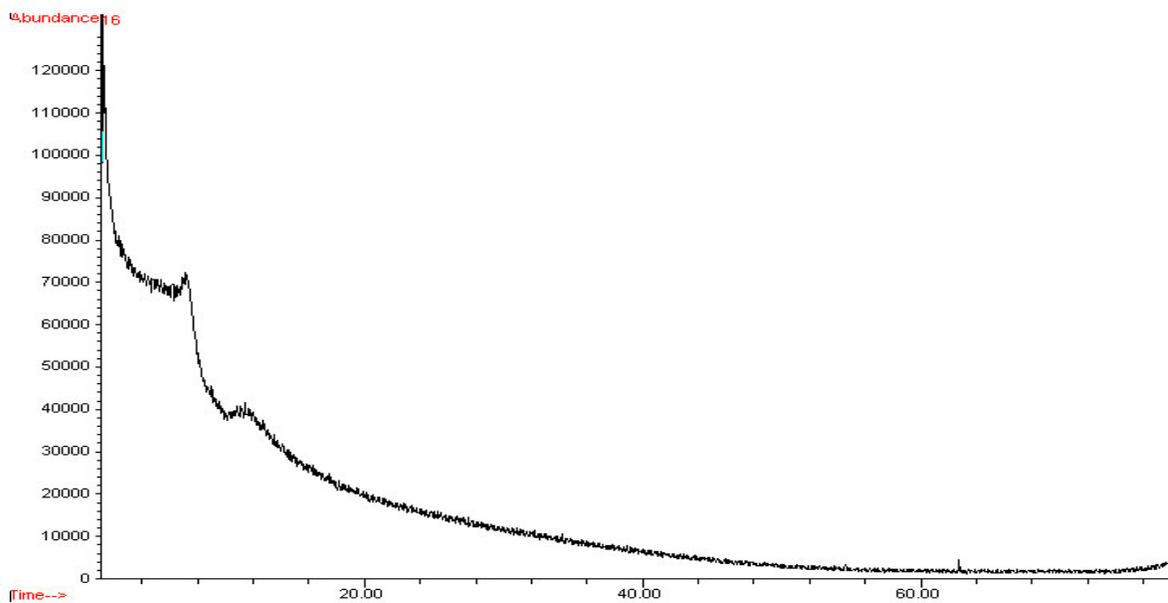
Um procedimento importante para comparação de um método de SPME com outros métodos convencionais é aplicá-los em amostras de casos reais, comparando-se os resultados. A mesma amostra foi analisada logo após a coleta e 3 meses depois de ocorrido o incêndio. O cromatograma obtido na análise feita após a coleta está representado na Fig.10 e na Fig.11 está representado o cromatograma obtido 3 meses após o incêndio, ambos utilizando a técnica de headspace convencional. Para comparar a eficiência entre as técnicas, foi feita uma análise da mesma amostra (3 meses depois) utilizando a técnica de SPME obtendo-se o cromatograma que está representado na Fig.12. A técnica de SPME mostrou-se superior a técnica convencional sendo permitido a extração de 13 analitos provenientes da gasolina. As extrações com ambas as fibras PDMS e de PA foram melhores do que com a seringa “gas-tight”, devido a sua capacidade de pré-concentração dos analitos.

É importante ressaltar que a comparação baseou-se em perfis de extração efetuados num mesmo dia. Isto foi realizado com o objetivo de minimizar o efeito

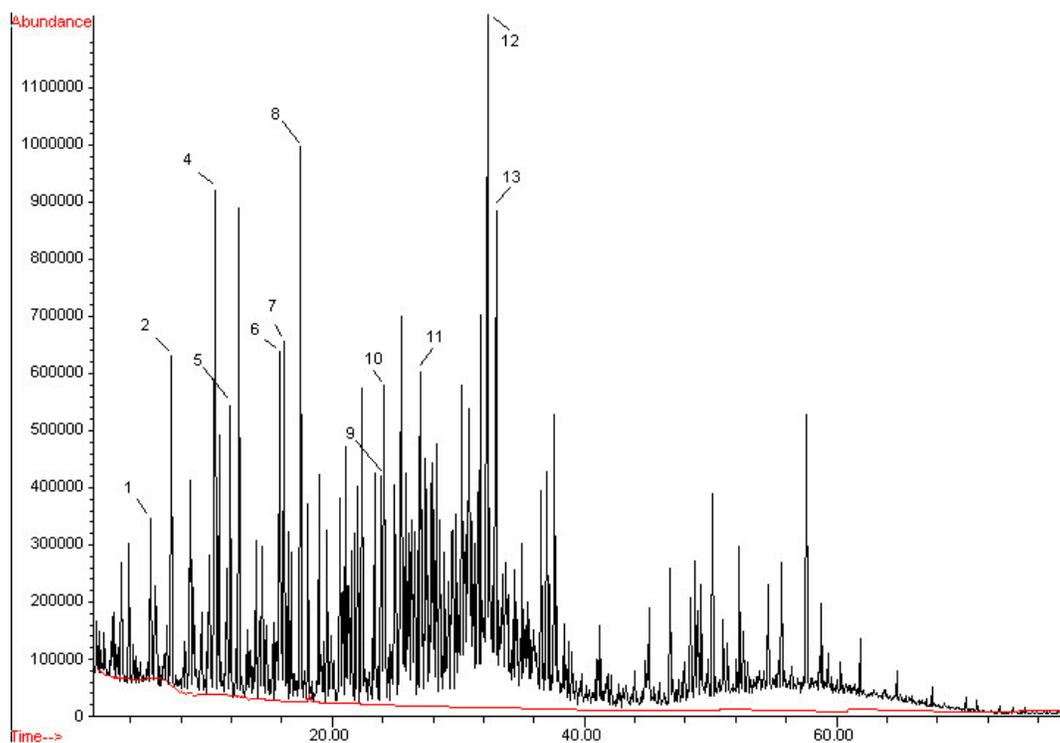
de erros indeterminados como a variação na sensibilidade do equipamento de análise e na capacidade de sorção das fibras de SPME.



**Figura 10:** Cromatograma obtido pela análise por headspace convencional após o incêndio.



**Figura 11:** Cromatograma obtido pela análise em headspace convencional (3 meses depois).



**Figura 12:** Cromatograma obtido através da análise de SPME com a fibra de PDMS.

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho pode se concluir que a técnica de SPME é muito mais eficiente e sensível para a análise de analitos traços provenientes de resíduos de incêndio provocados pela adição de gasolina do que a técnica de headspace estático.

Também pode se concluir que a fibra de PDMS e de PA são eficientes em estudos de identificação de agentes acelerantes de resíduo de incêndio. Neste estudo a fibra de PDMS apresentou melhor eficiência de extração que a fibra de PA.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [http://: www.beq.iqm.unicamp.br](http://www.beq.iqm.unicamp.br)
2. PHILLIPPS, C., McFADDEN, D., *Inestigación Del Origen Y Causas de los Incendios*, Ed. Mapfre, S.A., 1984.
3. [http://: www.tre-sc.gov.br/legjurisp](http://www.tre-sc.gov.br/legjurisp)
4. ARTHUR, C.L., PAWLISZYN, J., *Solid-phase Microextraction with thermal-desorption using fused-silica optical fibers*, **Analytical Chemistry**, 62, 2145 (1990).
5. PAWLISZYN, J. *New directions in sample preparation for analysis of organic compounds*, **Trends in Analytical Chemistry**, 14, 113 (1995).
6. VALENTE, A.L.P., AUGUSTO, F., *Microextraçãoem fase sólida*, **Química Nova**, 23, 523 (2000).
7. JOHNSON, W.E., FENDIGER, N.J., PLIMMER, J.R., *Solid-phase for Pesticides from water*, **Analytical Chemistry**, 63, 1510 (1991).
8. LOUCH, D., MOTLAGH, S., PAWLISZYN, J., *Dynamics of Organic-Compound Extracion from water*, **Analytical Chemistry**, 64, 1182 (1992).
9. NOME, R.C., *Uso de um Novo Método de agitação para Micro-extração em Fase Sólida na Determinação de fenóis em Água*, Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, (2002).

10. FURTON, K.G., ALMAIRALL, J.R., Application of solid-phase micro-extraction to the recovery of explosives and ignitable liquids residues from forensic specimens. **Journal of Chromatographic A**. 885,419,42 (2000).

11. ALMAIRALL, J.R., KENNETH G.F., *Characterization of background and pyrolysis products that may interfere with the forensic analysis of fire debris*. **Analytical Chemistry**, 51-67, (2004).

12. BORTOLUZZI, J.H., *Confecção de fibras de microextraçãoem fase sólida (SPME) e aplicação na determinação de produtos da degradação térmica do poli(propileno)*, Dissertação de Mestrado em Química, UFSC, (2003).