



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE FENÓIS EM AMOSTRAS
LIXIVIADAS DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

CRISLANE HANNAY TEIXEIRA

Florianópolis
Abril/2021

Crislane Hannay Teixeira

**OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA PARA A DETERMINAÇÃO DE FENÓIS EM AMOSTRAS
LIXIVIADAS DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Orientador: Luiz Augusto Dos Santos Madureira

Coorientadora: Karine Oliveira Garcia

Florianópolis
Abril/2021

Agradecimentos:

Aos meus pais, Gislane e Carlos, por terem me apoiado durante todos esses anos, fazendo o possível e impossível para que eu tivesse oportunidade de estudar e aprender.

Aos meus amigos, Alison e Nicoli, que me ajudaram a me manter calma durante os períodos difíceis da faculdade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pela orientação dada durante meus dias no laboratório.

A todos os professores da UFSC que me presentearam com o conhecimento durante todos esses anos.

Aos companheiros do laboratório 216 que sempre me auxiliaram no que eu precisava, em especial a Karine Garcia por me acompanhar nesse projeto.

Aos professores que compuseram a banca, Prof. Dr. Eduardo Carasek e Prof. Dr. Idejan Gross pelos conselhos e atenção ao trabalho apresentado.

A Petrobras e CNPq pelo apoio para o desenvolvimento deste projeto.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO DA LITERATURA	9
2.1 O PETRÓLEO	9
2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS	9
2.2.1 Lixiviação	10
2.3 OS FENÓIS	11
2.3.1 Propriedades dos fenóis	11
2.3.2 Acidez	12
2.3.3 Toxicidade dos fenóis	13
2.4 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO	16
2.4.1 SPME	16
2.4.2 Trabalhos com SPME	18
2.4.3 Influências na extração por SPME	18
2.4.3.1 pH	20
2.4.3.2 Temperatura	20
2.4.3.3 Força iônica	21
2.4.3.4 Agitação	21
2.4.3.5 Revestimento	21
2.4.4 Alguns tipos de revestimentos para SPME	20
3 OBJETIVOS	23
3.1 OBJETIVO GERAL	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
4 METODOLOGIA	24
4.1 AMOSTRAS	24
4.2 REAGENTES	24
4.3 INSTRUMENTAÇÃO	25

4.4 PROCEDIMENTO.....	26
4.4.1 Escolha da fibra.....	26
4.4.2 Otimização da fibra	28
4.5 SEGURANÇA NO LABORATÓRIO	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 LEITURA DOS DADOS	29
5.2 ESCOLHA DA FIBRA.....	30
5.3 OTIMIZAÇÃO DA FIBRA PA.....	32
5.3.1 Adição de cloreto de sódio	32
5.3.2 Tempo de extração.....	33
5.5 PERSPECTIVAS DE TRABALHO	34
6 CONCLUSÃO	37
7 REFERÊNCIAS.....	38

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Esquema simplificado do processo de obtenção do extrato lixiviado.....	10
FIGURA 2 Estrutura base de um fenol.....	11
FIGURA 3 Esquema de distribuição de cargas.....	12
FIGURA 4 Exemplo de fenóis e seus diferentes pKa's.....	13
FIGURA 5 Representação de um holder para SPME.....	17
FIGURA 6 Modos de extração em SPME.....	18
FIGURA 7 Estrutura simplificada do poliacrilato.....	21
FIGURA 8 Estrutura simplificada do polidimetilsiloxeno.....	22
FIGURA 9 Estrutura simplificada do divinilbenzeno.....	22
FIGURA 10 Amostras sólidas submetidas ao processo de lixiviação.....	24
FIGURA 11 Cromatograma obtido para o padrão de fenóis utilizando a fibra PA..	29
FIGURA 12 Cromatograma obtido utilizando as fibras PA e DVB/CAR/PDMS para os 16 fenóis.....	30
FIGURA 13 Relação das áreas para a fibra tripla e PA em concentração de padrão de 1 mg L ⁻¹	31
FIGURA 14 Comparação das áreas obtidas para as diferentes massas de NaCl.....	32
FIGURA 15 Comparação das áreas obtidas áreas os fenóis em tempos de extração de 10, 15, 18 e 20 minutos.....	33

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Toxicidade de alguns fenóis abordados neste trabalho.....	13
TABELA 2 Fenóis presentes na solução padrão.....	24
TABELA 3 Especificações das fibras.....	26
TABELA 4 Condições cromatográfica para extração de fenóis no GC/FID.....	27
TABELA 5 Valores das áreas dos compostos fenólicos analisados com os valores do desvio padrão obtidos com o uso das fibras Tripla (DVB/CAR/PDMS) e PA.....	31
TABELA 6 Comparação dos fenóis citados pela NBR e os estudados.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

LLE – Extração líquido-líquido (do inglês, *liquid-liquid extraction*)

DPX – Extração por ponteira descartável (do inglês, *disposable pipette extraction*)

SFE – Extração por fluído super crítico (do inglês, *supercritical fluid extraction*)

PLE – Extração com líquido pressurizado (do inglês *pressurized liquid extraction*)

SBSE – Extração sortiva em barras de agitação (do inglês, *stir-bar sorptive extraction*)

MSPD – Dispersão da matriz em fase sólida (do inglês, *matrix solid phase dispersion*)

SPME – Microextração em fase sólida (do inglês, *solid phase microextraction*)

FS – Sílica fundida

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

PA – Poliacrilato

PDMS – Polidimetilsiloxano

CAR – Carboxen

DVB – Divinilbenzeno

GC – Cromatografia gasosa (do inglês, *gas chromatography*)

FID – Detector por ionização em chama (do inglês, *flamme ionization detector*)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a otimização de alguns parâmetros da técnica de microextração em fase sólida (SPME) com o uso de fenóis para a posterior determinação em extrato lixiviado de resíduos sólidos. A separação e identificação dos compostos serão realizadas por meio da técnica de cromatografia a gás (GC). Os fenóis apresentam elevada toxicidade, sendo alguns deles reportados pela NBR:10004:2004, que trata sobre a classificação de resíduos sólidos. A avaliação das concentrações dos fenóis nos resíduos sólidos é feita nos extratos aquosos obtidos por meio dos ensaios de lixiviação. Entretanto, outros fenóis que são também prejudiciais e podem estar presentes no resíduo, não aparecem nesta norma. Tais compostos podem apresentar riscos ao meio ambiente como um todo se forem indevidamente descartados. Por isso o ensaio de lixiviação é fundamental para o destino adequado do descarte do resíduo. Tendo em vista a diversidade de compostos fenólicos possivelmente presentes nos extratos lixiviados de resíduos da indústria de petróleo, a proposta do trabalho é a otimização da metodologia analítica para posterior identificação do maior número possível de fenóis, bem como suas concentrações, presentes nessas amostras. A partir de uma análise crítica sobre a presença desses fenóis espera-se demonstrar a importância de uma readequação das normas para a inclusão de novos contaminantes nas normativas brasileiras. Como parte do desenvolvimento da metodologia, inicialmente duas fibras foram escolhidas para a extração de fenóis: a fibra de poliacrilato (PA) e a de divinilbenzeno/carboxen/podimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS). A que apresentou melhores resultados foi a PA sendo então submetida a uma etapa de otimização para a extração em resíduo lixiviado. O tempo de extração da fibra foi variado entre 10, 15, 18 e 20 min e a adição de cloreto de sódio entre 0, 0,6 e 1,2 g em um volume total de 4 mL de solução. Assim, tendo o melhor tempo de extração de 20 min e a quantidade de sal de 1,2 g, foi proposta a continuidade deste trabalho com os resultados obtidos para a extração de fenóis nas amostras lixiviadas de resíduos da indústria de petróleo.

Palavras-chave: SPME. Fenóis. Lixiviação. Otimização.

1 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos é um dos principais problemas que assolam o meio ambiente e as indústrias. Atualmente uma das principais fontes de resíduos são as indústrias petroquímicas que tem seus resíduos constituídos por moléculas inorgânicas e orgânicas carcinogênicas, como por exemplo os fenóis, apresentando grande toxicidade. Segundo a NBR 10004:2004, apenas alguns fenóis são tidos como problemáticos se presentes em resíduos petroquímicos ao passar pelo processo de lixiviação onde, neste processo, o resíduo é submetido a um ensaio de lixiviação para saber a capacidade de transferência dos compostos neste resíduo para então, poder descartá-los corretamente. Entretanto, dependendo da matriz, podem haver muitos outros fenóis presentes nesses resíduos que possuem toxicidade e não são abordados pela NBR10004:2004.

Como os fenóis são, na sua maioria, moléculas que apresentam certa volatilidade, a microextração em fase sólida (SPME, do inglês solid phase microextraction) é uma boa técnica para determinação das concentrações dos fenóis em resíduos sólidos visto que, o número de etapas de extração é reduzido e assim diminui-se o tempo de exposição do analista aos fenóis. Ainda pode-se destacar que a técnica é bastante sensível e simples, servindo bem aos propósitos de quantificação quando utilizada em cromatografia a gás. Com o uso da SPME, pode-se verificar se os fenóis serão lixiviados em proporções distintas, por ficarem mais ou menos adsorvidos nas matrizes sólidas, e se o tipo de matriz irá influenciar no processo de extração.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de compostos inorgânicos e orgânicos, sendo que os hidrocarbonetos representam a fração majoritária desta mistura. Sua origem se deve a fração de matéria animal e vegetal que, ao serem enterradas no solo e perderem o contato com o oxigênio atmosférico por milênios, originam um grande acúmulo de compostos reduzidos de carbono. Esses compostos de carbono se acumularam na crosta terrestre, sendo submetidos a altas pressões e temperaturas e, assim, se transformando em petróleo, carvão e gás. ^[1,2]

O petróleo extraído é levado às refinarias para que passe por um processo de refino. Esse processo consiste na separação dos componentes do petróleo por meio de processos físico-químicos em frações de seus derivados, que são processados e convertidos nos produtos finais desejados. Ao final de todos esses processos, o que resta do petróleo é um material composto por muitas as substâncias indesejadas nos outros materiais e de difícil tratamento, sendo este, então, um resíduo sólido. ^[3]

2.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a associação brasileira de normas técnicas (ABNT) resíduos sólidos são:

“resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede

pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível” [4]

portanto, todo o composto sobressalente ao final do refino do petróleo e que não se tem soluções viáveis para seu tratamento ou utilização é definido como um resíduo sólido. Estes resíduos são classificados como perigosos por serem tóxicos e precisam passar por um processo de lixiviação.

2.2.1 Lixiviação

Para que se determine a quantidade de compostos tóxicos em resíduos sólidos, a norma determina que sejam feitas as análises em ensaios de lixiviação. O ensaio de lixiviação é um processo no qual o resíduo é exposto a uma simulação do meio extrator, para que se determine a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no mesmo (Figura 1). [5]

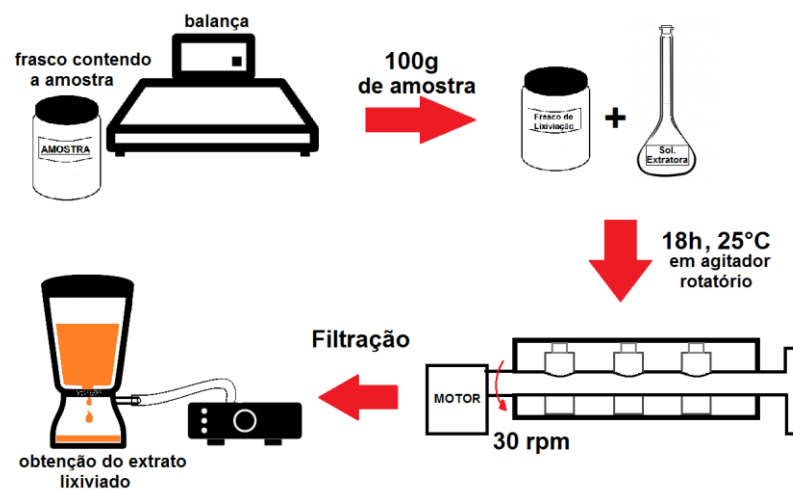


Figura 1. Esquema simplificado do processo de obtenção do extrato lixiviado segundo NBR 10005 (fonte: autoria própria).

2.3 OS FENÓIS

Os fenóis são compostos orgânicos que possuem como característica estrutural a presença de grupos OH (hidroxilas) ligados diretamente a um anel aromático. Essa classe de compostos é então derivada do hidroxibenzeno. [6,7]

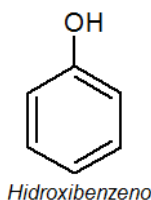


Figura 2. Estrutura base de um fenol.

Devido à presença da hidroxila os fenóis se parecem com os álcoois na sua capacidade de formar ligações de hidrogênio e na sua simetria em torno do átomo de oxigênio. O ângulo da ligação Ar-OH tem aproximadamente 109° e a hibridização do átomo de oxigênio é sp^3 . [8,9] A existência de um anel benzênico e uma hidroxila nos fenóis é o que confere a este grupo de composto diversas propriedades.

2.3.1 Propriedades dos fenóis

Os fenóis geralmente se apresentam como sólidos incolores em temperatura ambiente, mas, por serem facilmente oxidados, podem apresentar uma coloração avermelhada. [7] Quando estão em seu estado líquido possuem uma elevada temperatura de ebulição em decorrência da formação de ligações de hidrogênio entre suas hidroxilas. O oxigênio polarizado negativamente atrai o hidrogênio da outra molécula que está polarizado positivamente. A união causada pelas ligações de hidrogênio faz com que se torne necessário mais energia para o rompimento das ligações entre elas e, como consequência, aumentando a temperatura de ebulição para estes compostos. [8]

2.3.2 Acidez

Pela definição de Lewis, base são todas as substâncias que podem fornecer um par de elétron para a formação de uma ligação, e ácidos são todas as moléculas que podem receber este par de elétron para formar uma ligação. ^[10,11] Os fenóis possuem uma acidez mais elevada que os álcoois, porém são ácidos mais fracos que os ácidos carboxílicos.

O fator responsável pela maior acidez dos fenóis, em comparação com os álcoois, é a distribuição de carga elétrica nessas moléculas que tornam a ligação O-H mais fraca, deixando o hidrogênio mais suscetível a perda. A deslocalização eletrônica no íon fenóxido é devido às diversas estruturas contribuintes que estão em ressonância (figura 3). ^[8,12]

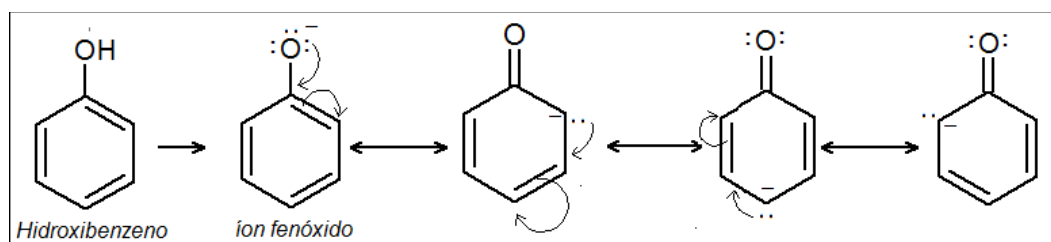


Figura 3. Esquema de distribuição de cargas na molécula de hidroxibenzeno.

(fonte: autoria própria).

O íon fenóxido é estabilizado por ressonância graças à deslocalização de sua carga negativa e, quando há grupos retiradores de elétrons, a acidez é aumentada visto que o efeito de distribuição de carga negativa é maximizado. Entretanto ao ter substituintes doadores de elétrons esse efeito de distribuição é minimizado e, tem-se assim, fenóis menos ácidos (figura 4). ^[8,10]

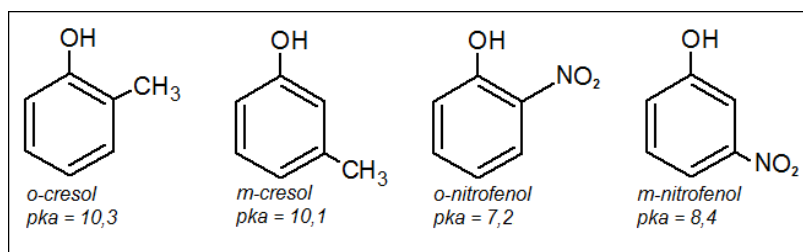


Figura 4. Exemplos de fenóis e seus diferentes pK_{as} . (fonte: autoria própria)

Tendo em vista as propriedades de acidez dos fenóis, estes compostos podem ser facilmente separados de outras funções orgânicas presentes em uma solução. A volatilidade dos fenóis facilita a determinação desses componentes por meio de técnicas de microextração quando estão presentes em matrizes sólidas e aquosas.

2.3.3 Toxicidade dos fenóis

A toxicidade de fenóis pode ser relatada de diferentes formas dependendo de quais parâmetros são avaliados, mas, desde muito tempo sabe-se que estes compostos apresentam riscos à saúde humana e ao ambiente como pode ser observado pela tabela 1.

Tabela 1. Toxicidade de alguns fenóis abordados neste trabalho.

	Toxicidade*	Bioacumulação*
4-cloro-3-metilfenol	Nocivo se ingerido ou em contato com a pele. Muito tóxico para organismos aquáticos.	Carpa 42 dias
2-clorofenol	Tóxico em contato com a pele ou se inalado. Tóxico para os	Bluegill 28 dias

	organismos aquáticos, com efeitos prolongados.		
2-metil-4,6-dinitrofenol	Fatal se ingerido, em contato com a pele ou se inalado. Suspeito de provocar defeitos genéticos. Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.	Dados disponíveis	não
o-cresol**	Tóxico ao ser ingerido ou em contato com a pele. Perigo para a água potável. Alteração das características organolépticas de proteínas de peixe.	Não é previsto.	
m-cresol**	Tóxico ao ser ingerido ou em contato com a pele. Tóxico para os organismos aquáticos. Perigo para a água potável. Alteração das características organolépticas de proteínas de peixe.	Carpa dourada 3 dias	
p-cresol**	Tóxico ao ser ingerido ou em contato com a pele. Tóxico para os organismos aquáticos. Alteração das características organolépticas de proteínas de peixe.	Não é previsto.	
2-nitrofenol	Pode ser nocivo se ingerido.	Dados	não

	Nocivo para os organismos disponíveis. aquáticos, com efeitos prolongados. Toxicidade para peixes, invertebrados aquáticos e bactérias.	
pentaclorofenol	Tóxico se ingerido ou em contato com a pele. Fatal se inalado. Suspeito de provocar câncer. Muito tóxico para os organismos aquáticos.	Truta arco-íris 6 dias
fenol	Tóxico se ingerido, em contato com a pele ou se inalado. Suspeito de provocar defeitos genéticos. Tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.	Não é previsto.
2,3,4,6-tetraclorofenol	Tóxico por ingestão ou contacto com a pele. Possivelmente carcinogênico para os humanos. Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.	Dados não disponíveis.
2,4,6-triclorofenol**	Nocivo se ingerido. Suspeito de provocar câncer. Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.	Guppi 36 dias

* Dados retirados das fichas de segurança disponibilizadas pela Merck.

** Fenóis listados com limite máximo em extrato lixiviado pela NBR10004.

2.4 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

A extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid extraction*) é uma das formas mais comuns de preparação de amostras. Nesta técnica, utiliza-se um solvente orgânico imiscível com água como fase extratora; os analitos hidrofóbicos sofrerão partição entre a fase aquosa e a fase orgânica, sendo transferidos à fase orgânica de acordo com sua afinidade por esta última. Em vista de seu processo demorado e trabalhoso, a LLE demanda grande tempo de extração, necessita de elevadas quantidades de solventes com alto grau de pureza e, ainda, há a formação de emulsões. [13,14]

Visando um melhor procedimento de extração, novos métodos de extração começaram a ser desenvolvidos, visando melhorias no número de etapas, tempo de extração e na redução de solventes. Dentre as técnicas atualmente estudadas destacam-se a DPX (do inglês, *disposable pipette extraction*), [15] a extração por fluido super crítico (SFE do inglês, *supercritical fluid extraction*), [16] extração com líquido pressurizado (PLE, do inglês *pressurized liquid extraction*), [17] extração sortiva em barras de agitação (SBSE do inglês, *stir-bar sorptive extraction*) [18], a dispersão da matriz em fase sólida (MSPD do inglês, *matrix solid phase dispersion*). [19]

A microextração em fase sólida (SPME) ganhou grande destaque dentre as técnicas atuais por ser livre de solventes, seletiva e uma técnica sensível. Sendo então uma boa alternativa em comparação às técnicas tradicionais de extração, visto que estas necessitam de maior tempo de bancada e utilizam grandes quantidades de solventes tóxicos. [20]

2.4.1 SPME

A SPME é uma técnica que acopla a amostragem, extração, isolamento e pré-concentração do analito em apenas uma etapa. Sendo muito aplicada para compostos que apresentam certa volatilidade. [21,22] Foi desenvolvida no ano de 1990 por Arthur

e Pawliszyn, consistindo-se na captura dos analitos em uma fibra de sílica recoberta por um sólido adsorvente, excluindo-se o uso de solventes e materiais muito complicados. [23,24]

O dispositivo consiste de um bastão de fibra ótica, de sílica fundida (FS), com 10 mm de uma extremidade recoberta com um filme fino de um polímero (ex., poliacrilato = PA) ou de um sólido adsorvente (ex., carvão ativo microparticulado = Carboxen). A fibra fica protegida por um holder (aplicador) (Figura 5). [25]

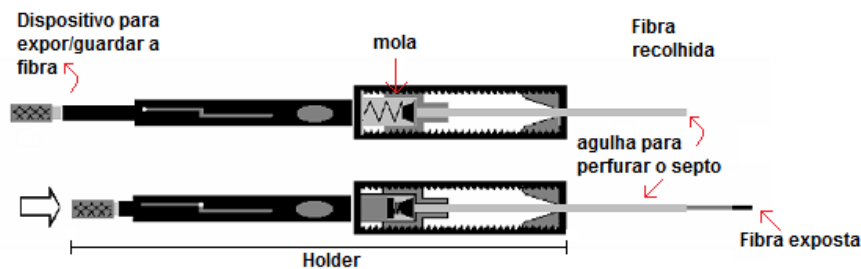


Figura 5. Representação de um holder para SPME com a fibra extraída e exposta. (adaptado de Biajoli, 2008).

A amostragem por SPME pode ocorrer, principalmente, por dois modos básicos: Pelo modo *headspace* ou por extração direta. No modo direto a fase adsorvente é mergulhada diretamente na fase líquida/gasosa em que se deseja fazer a extração. Já o modo *headspace*, que é o mais utilizado, a fase sorvente entra em contato com o vapor em equilíbrio com a amostra (Figura 6). [26]

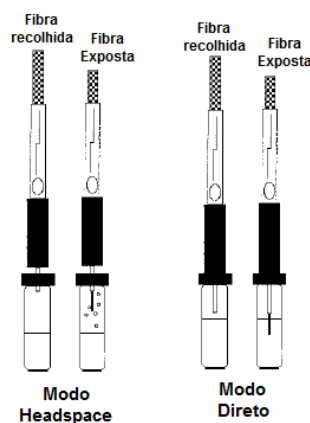


Figura 6. Modos de extração em SPME (Adaptado de Valente e Augusto, 1998)

Durante o procedimento de *headspace* o analito está envolvido em um equilíbrio entre três fases distintas; a amostra em fase líquida ou sólida, o vapor gerado pela amostra e, por fim, a fase extrativa. [26] Assim, uma extração SPME no modo *headspace* é governado pela seguinte equação de equilíbrio:



2.4.2 Trabalhos com SPME

Nos últimos anos se desenvolveram diversos artigos que comprovam a eficiência da SPME para uma vasta gama de compostos como, por exemplo, a determinação de BTEX em resíduo petroquímico, [22] análise de fenóis em água bruta e tratada, [27] determinação de pesticidas em arroz, [21] avaliação da migração de derivados do benzeno a partir de resíduos [28] e determinação de compostos voláteis de quatro frutas nativas da América do Sul. [29]

2.4.3 Influências na extração por SPME

A velocidade de extração pode ser descrita pela dependência de três etapas:

1. A velocidade com que o analito sofre a dessorção de superfícies sólidas se estas estiverem presentes no meio.
2. A migração do analito através do ar ou de uma solução.
3. A difusão do analito no revestimento da fibra. [30] Durante o procedimento de extração, algumas variáveis podem ser estudadas a fim de se melhorar a eficiência das extrações, tais como mudanças no pH, temperatura de extração da amostra, agitação da amostra, força iônica, entre outras. [13]

2.4.3.1 pH

No modo *headspace*, o pH da amostra pode afetar a volatilidade no momento da extração visto que, pHs baixos podem, como no caso dos fenóis, protoná-los

tornando-os mais suscetíveis à volatilização.

Ao assumir que apenas moléculas não dissociadas podem ser extraídas pela fibra e que em uma solução existam moléculas dissociadas e não dissociadas, a diminuição do pH fará com que mais moléculas estejam neutras em partição com a fibra. [30,31]

2.4.3.2 Temperatura

Ao elevar a temperatura do meio isto pode favorecer a passagem dos compostos mais pesados para o estado de vapor, mas, se aquecer demais pode prejudicar a interação dos compostos mais leves com a fibra que trabalha em um processo de sorção sendo este desfavorecido em altas temperaturas.^[13]

Este desfavorecimento é devido ao processo de partição entre os analitos e a fase extratora da fibra ser exotérmico. Portanto um aumento excessivo na temperatura pode diminuir o coeficiente de distribuição e, assim, diminuir a sorção do analito pela fase extratora.^[32]

2.3.3.3 Força iônica

A força iônica pode influenciar a atividade dos íons em solução e prejudicar a sorção dos compostos na fibra em decorrência da competição entre os íons pelos sítios de troca. ^[33]

A adição de sal pode aumentar ou diminuir a quantidade de analito que é extraída pela fibra e, geralmente, o efeito extrativo causado pela adição de sal aumenta com o aumento da polaridade dos compostos. Esse efeito é conhecido como “*Salting out*”, onde a presença de eletrólitos em soluções aquosas diminui a atividade desta solução fazendo com que haja uma diminuição na solubilidade de compostos hidrofóbicos na fase aquosa. ^[30,31]

Normalmente o efeito “*salting out*” é mais utilizado para o modo HS-SPME. Para compostos orgânicos em fase aquosa ocorre um decréscimo da solubilidade destes

no solvente, na presença de sais. Ao diminuir a solubilidade de uma solução contendo fenóis, por exemplo, esta passará mais facilmente da solução para o *headspace*, sendo então adsorvida pela fibra e resultando em um menor tempo de extração.^[30]

2.4.3.4 Agitação

A agitação da amostra é fundamental para um menor tempo de extração visto que, sem a agitação, a velocidade do processo é controlada por difusão sendo este lento. Portanto, ao agitar a amostra durante a extração por SPME, a transferência de massa é acelerada por facilitar a difusão dos analitos no meio.^[13]

2.4.3.5 Revestimento

O tipo de revestimento da fibra é de suma importância para a interação com o analito e é necessário que se garanta uma boa seletividade no processo de extração. A escolha do revestimento vai depender das características do analito.^[25,13]

As características da fibra também podem influenciar no tempo de extração, assim como sua espessura e porosidade. Caso a fibra possua um recobrimento mais fino, as extrações podem ocorrer de formas mais rápidas pois diminuem o tempo de equilíbrio, entretanto, uma menor espessura, acarreta numa menor quantidade de analito extraído. Tendo em vista isto, a diminuição da espessura pode acabar comprometendo a análise.^[26,24] Já fibras com maior porosidade apresentam uma maior área superficial que facilita a extração, sendo boas para a extração em análises de níveis traço ou para analitos com constantes de distribuição pequenas.^[30,13]

2.4.4 Alguns tipos de revestimentos para SPME

2.4.4.1 Poliacrilato (PA)

PA é um polímero que, a temperatura ambiente, é rígido. Possui grande afinidade com a água por ser polar e, conseqüentemente, em SPME suas fibras são

mais utilizadas para a extração de compostos polares em meio aquoso. Essa fase tem alta afinidade com compostos aromáticos e analitos oxigenados (Figura 7).^[30]

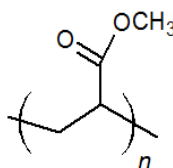


Figura 7. Estrutura simplificada do poliacrilato (fonte: autoria própria).

2.4.4.2 Polidimetilsiloxano (PDMS)

O PDMS é um polímero orgânico sintético, sendo um elastômero de silicone. Para as fibras de SPME é a fase não polar mais comum sendo um bom material de extração para analitos hidrofóbicos (Figura 8).^[31,34]

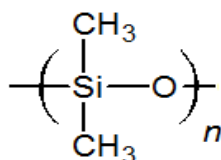


Figura 8. Estrutura simplificada do polidimetilsiloxano (fonte: autoria própria).

2.4.4.3 Carboxen (CAR)

Fibras feitas com essa fase possuem uma maior porosidade. Seus poros são distribuídos em diferentes tamanhos e volumes, podendo ter mais analitos presos a ela. Ao combinar essa fase com a de PDMS cria-se uma fase bipolar para compostos menores.^[30]

2.4.4.4 Divinilbenzeno (DVB)

DVB é comumente usado em monitoramento de ar, sendo um polímero poroso. Diferente de fibras de CAR, as fibras de DVB possuem poros maiores e são mais uniformes, sendo ideal para a extração de C₆-C₁₅. Podem também extrair moléculas maiores (Figura 9).^[30,31]

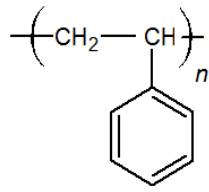


Figura 9. Estrutura simplificada do divinilbenzeno (fonte: autoria própria).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Otimização do método de extração por SPME para que se possa avaliar a presença de diversos compostos fenólicos no extrato lixiviado provenientes de resíduo sólido da indústria petroquímica, além dos estabelecidos pela NBR10004:2004.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar qual fibra apresenta uma melhor resposta para a extração fenóis.
- Avaliar as condições cromatográficas para a separação dos analitos de interesse.
- Otimizar o tempo de extração e a adição de sal para a fibra que apresentar melhores resultados para a extração de fenóis.
- Propor a validação dos resultados obtidos para os parâmetros de otimização.
- Propor a verificação da existência de outros fenóis perigosos extraídos no processo de lixiviação que não são abordados pela ABNT 10004:2004. E a determinação da concentração dos mesmos, utilizando os resultados obtidos neste trabalho.

4 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAS

As amostras de resíduos sólidos foram fornecidas por uma indústria de petróleo brasileira, e as mesmas foram utilizadas para a obtenção de extratos lixiviados para a continuidade deste trabalho (Figura 10).

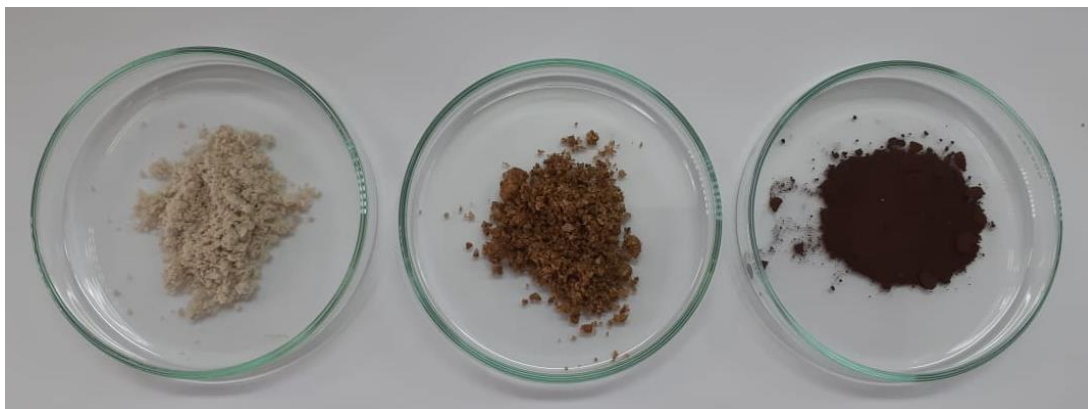


Figura 10. Amostras sólidas que foram submetidas ao processo de lixiviação.
(Fonte: Marina Coelho)

4.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados na etapa de preparo de amostras foram: água ultrapura (Milli-Q), cloreto de sódio (Labsynth, Brasil), ácido clorídrico (Dinâmica, Brasil) e uma solução padrão de fenóis obtida da (Sigma-Aldrich, Saint Louis, EUA) (tabela 2).

Tabela 2. Fenóis presentes na solução padrão.

Padrão	Concentração* ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Massa Molar (g mol^{-1})	pKa (25 °C)
4-cloro-3-metilfenol	2000	142,58	9,55
2-clorofenol	2000	128,55	8,52
2,4-diclorofenol	2000	163,00	7,89

2,6-diclorofenol	2000	163,00	6,79
2,4-dimetilfenol	2000	122,16	10,60
2,4-dinitrofenol	2000	184,11	4,09
2-metil-4,6-dinitrofenol	2000	198,13	4,31
o-cresol	2000	108,14	10,29
m-cresol	1000	108,14	10,10
p-cresol	1000	108,14	10,30
2-nitrofenol	2000	139,11	7,23
4-nitrofenol	2000	139,11	7,15
pentaclorofenol	2000	266,30	4,70
fenol	2000	94,11	9,99
2,3,4,6-tetraclorofenol	2000	231,90	5,22
2,4,5-triclorofenol	2000	197,40	6,23
dinoseb	2000	240,21	4,40

* Concentração dos fenóis no padrão comercial adquirido.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

Para o procedimento de pesagem foi utilizado uma balança analítica (Bel engineering) e, para homogeneização, um agitador vórtex (Phoenix). Ao se observar a necessidade de verificar o pH da solução um pHmetro (Lutron) foi utilizado. Na etapa de extração utilizou-se uma fibra de microextração (tabela 3), um agitador magnético (Dist) e um banho-maria (Dist). As análises foram feitas em um GC modelo GC-2014

(Shimadzu) com suas especificações descritas na Tabela 4, utilizando-se um detector FID.

Tabela 3. Especificações das fibras.

Composição da fibra	Sigla	Diâmetro do filme	Marca
Poliacrilato	PA	85 μm	Supelco
Divinilbenzeno/Carboxe no/Polidimetilsiloxeno	DVB/CAR/PDMS	50/30 μm	Supelco

4.4 PROCEDIMENTO

Os procedimentos foram feitos a princípio para a escolha da melhor fibra de trabalho. As fibras que foram avaliadas são a de poliacrilato (PA) e a fibra tripla (DVB/CAR/PDMS). Após a escolha, a fibra com melhores resultados foi submetida a um processo de otimização.

4.4.1 Escolha da fibra

A solução contendo os padrões foi mantida em temperatura ambiente até seu descongelamento e, em seguida, homogeneizada em um vórtex.

Foram preparadas soluções em triplicata dentro de uma capela de exaustão contendo 0,1 mL de solução padrão estoque (40 mg L^{-1}), 5 μL de solução de HCl a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 1,2g de cloreto de sódio e água ultrapura até um volume final de 4 mL. o pH de todas as soluções foi mantido em torno de 2. As soluções em triplicatas foram colocadas em frascos com um volume de 20 mL para o procedimento de extração com a fibra de SPME.

Cada um dos frascos de 20 mL foi mantido em agitação por 5 min, com o auxílio de um agitador magnético e uma barra magnética, e em banho-maria (60 °C) para que se atingisse o pré-equilíbrio. Após os 5 min, a fibra foi exposta aos vapores da solução (modo *headspace*) durante 18 min para que o sistema atingisse o equilíbrio. Manteve-se a agitação e o banho maria neste tempo.

Passado o tempo de 18 min, recolheu-se a fibra e esta foi injetada no GC-FID, nas condições apresentadas na Tabela 4. No cromatógrafo a fibra ficou exposta por 10 min no injetor, garantindo a dessorção dos analitos e, após isto, retirada de dentro do injetor.

O procedimento acima foi o utilizado para as duas fibras, para que assim elas fossem submetidas às mesmas condições de extração e possam ser comparadas. A massa de NaCl (1,2g), o tempo de exposição da fibra (18 min) e o tempo de exposição no injetor (10 min) foram obtidos de trabalhos anteriores (referência 25).

Tabela 4. Condições cromatográficas para extração de fenóis no GC/FID

Coluna (J&W, DB-5, USA) 5% de fenila, 95% polidimetilsiloxano	30 m x 0,32 mm di x 0,25 µm de fase estacionária
Taxa de aquecimento da coluna	50 °C (5 min) 6 °C min ⁻¹ até 120 ° C 8 °C min ⁻¹ até 220 ° C 15 °C min ⁻¹ até 280 ° C
Gás de arraste	N ₂ fluxo constante de 3 mL min ⁻¹
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detector	280 °C

Os resultados obtidos para as duas fibras foram analisados e a que apresentou maior sensibilidade para a quantificação dos fenóis na amostra padrão foi a escolhida para a determinação dos fenóis na amostra lixiviada.

4.4.2 Otimização da fibra

Após determinada a fibra que melhor extraiu os fenóis, foi feito um procedimento para que se soubesse as melhores condições de extração para essa fibra. Primeiramente foi averiguado a adição de diferentes massas de cloreto de sódio na solução, mantendo todo o resto igual ao descrito no item 4.4.1 As massas de cloreto de sódio que foram adicionadas e testadas foram, primeiramente, a extração sem a adição do cloreto de sódio, adicionando-se 0,6g e, por último, 1,2g do mesmo.

Determinado a melhor massa de cloreto de sódio, o procedimento foi repetido, mas, desta vez, alterando-se o tempo de exposição da fibra no modo *headspace* em 10, 15, 18 e 20 minutos.

4.5 SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

Durante todas as etapas foram utilizados os equipamentos apropriados para a proteção do analista, como jaleco 100% algodão, luvas, calça jeans e sapato fechado. Ao manusear os padrões de fenóis e amostra lixiviada foi necessário estar em uma capela com o exaustor ligado, devido aos teores tóxicos dos compostos presentes nessas soluções.

Todos os resíduos foram colocados em bombonas propriamente identificadas para que sejam levados ao sistema de gerenciamento de resíduos da UFSC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 LEITURA DOS DADOS

A partir dos cromatogramas os fenóis foram identificados como:

A = fenol, **B** = 2-clorofenol, **C** = o-cresol, **D** = m-cresol, **E** = p-cresol, **F** = 2-nitrofenol, **G** = 4-nitrofenol, **H** = 2,4-dimetilfenol, **I** = 2,4-diclorofenol, **J** = 2,6-diclorofenol, **K** = 4cloro-3-metilfenol, **L** = 2,4,6-triclorofenol, **M** = 2,4,5-triclorofenol, **N** = pentaclorofenol.

Como pode-se observar, as condições cromatográficas geraram uma boa resolução para a separação tendo em vista que os picos estão bem definidos e estreitos. Também podemos observar que a ordem de eluição dos compostos seguiu de acordo com o aumento da massa molar dos analitos (figura 11).

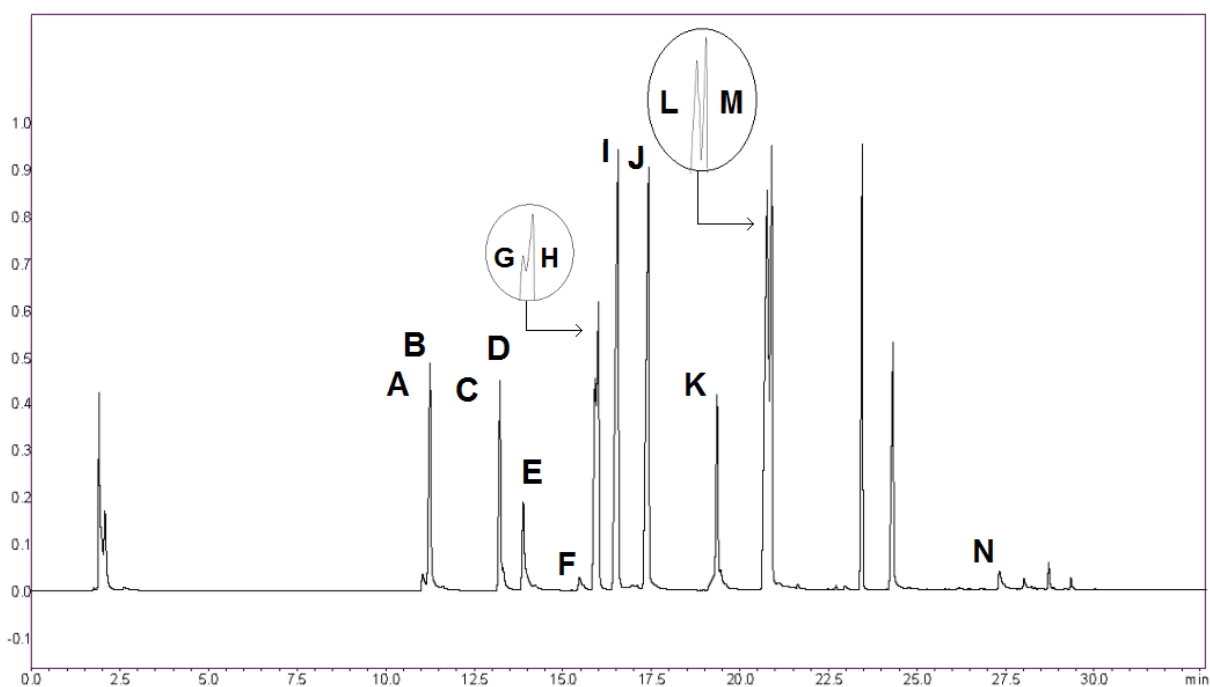


Figura 11. Cromatograma obtido para o padrão de fenóis utilizando a fibra PA com tempo de extração de 20 min, 83% de saturação de NaCl e concentração de padrões de 1 mg L⁻¹. **A** = fenol, **B** = 2-clorofenol, **C** = o-cresol, **D** = m-cresol, **E** = p-cresol, **F** = 2-nitrofenol, **G** = 4-nitrofenol, **H** = 2,4-dimetilfenol, **I** = 2,4-diclorofenol, **J** = 2,6-diclorofenol, **K** = 4cloro-3-metilfenol, **L** = 2,4,6-triclorofenol, **M** = 2,4,5-triclorofenol, **N** = pentaclorofenol.

5.2 ESCOLHA DA FIBRA

Para que haja uma quantificação das substâncias com precisão, uma avaliação do revestimento da fibra se faz necessária, visto que uma boa seletividade depende da interação entre a fibra e o analito de interesse. Tendo em vista que se trata de fenóis e estes são compostos polares, é necessário que as fibras apresentem um caráter polar para que os fenóis se mantenham presos aos poros no processo de sorção.

As fibras PA e DVB/CAR/PDMS são as que mais se enquadram nesse requisito e, ao testá-las, com os padrões de fenóis, obteve-se os resultados mostrados na figura 12.

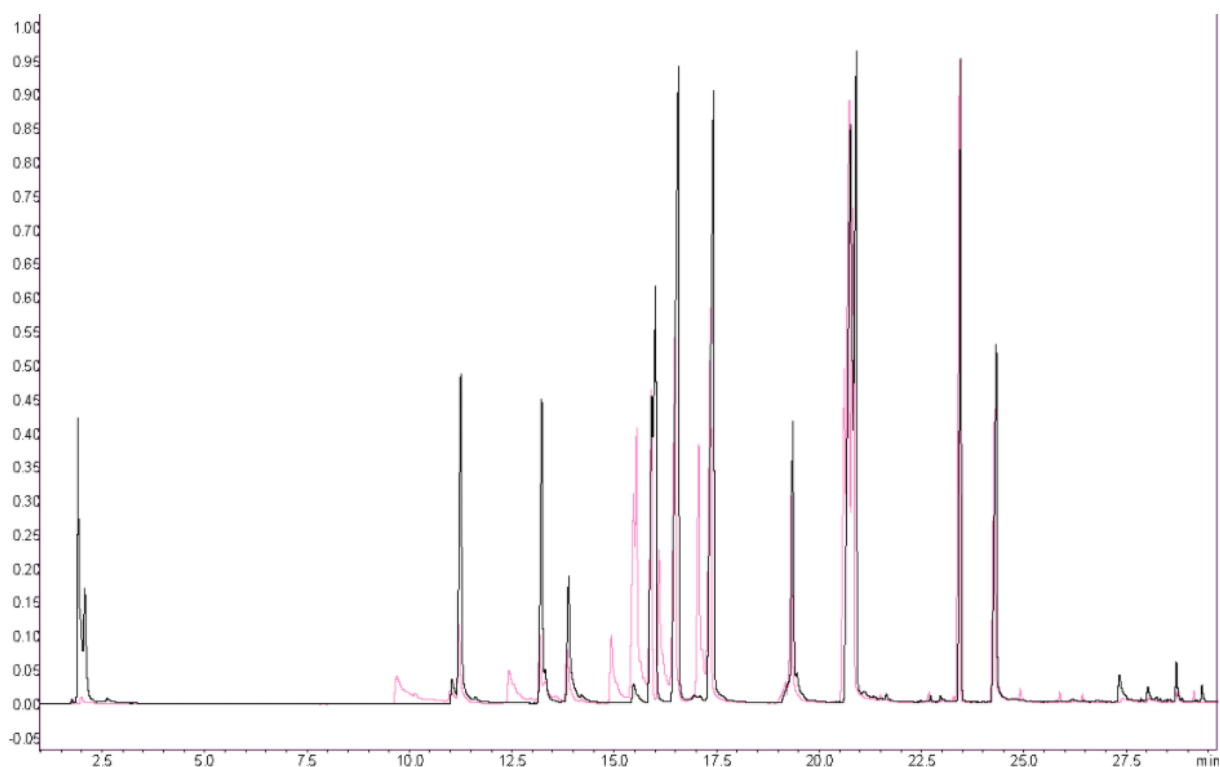


Figura 12. Cromatograma de comparação obtido para os 16 fenóis, utilizando a fibra DVB/CAR/PDMS (rosa) e PA (preta).

Ao analisar as áreas obtidas para as duas fibras, a fibra tripla apresentou um desvio padrão de 18,71 e a fibra PA de 14,09 (Tabela 5) sendo, esta última, a que apresentou melhor resultado (Figura 13). Portanto a fibra PA, por possuir um caráter mais hidrofílico, obtém melhor resposta para compostos polares em meio aquoso, como é o caso dos fenóis.

Tabela 5. Valores das áreas dos compostos fenólicos analisados com os valores do desvio padrão obtidos com o uso das fibras Tripla (DVB/CAR/PDMS) e PA.

Tretenção	Area med	desvio	(desv/med)x100	3	Tretenção	Area med	desvio	(desv/med)x100	3
10.998	197378,1	117.914	59,7401		11.250	272427,4	98.860	36,28872	
11.205	514036,2	72.291	14,06347		11.389	1680445	988.346	58,81454	
13.175	821663,5	236.720	28,80987		13.237	2079190	41.841	2,012387	
13.848	478176,6	34.904	7,299424		13.849	885951,9	434.996	49,09928	
15.474	324587,6	280.506	86,41916		13.935	692522,2	633.976	91,54588	
15.546	1458329	200.026	13,7161		15.429	551380,8	129.666	23,51659	
15.909	2049742	91.395	4,458856		15.536	112113,9			
16.486	3284753	671.784	20,45158		15.993	4871191	22.802	0,468098	
17.349	2557363	341.490	13,35322		16.546	5932885	7.156	0,120616	
19.323	1434573	123.406	8,602249		17.400	5282784	932.130	17,64468	
20.620	4646053	933.548	20,09335		19.350	1232639	140.675	11,41248	
20.738	2788708	521.780	18,71045		20.793	6036581	851.014	14,09762	
20.836	2581927	549.483	21,28189		20.891	3898037	345.699	8,868553	
24.284	1883360			TRIPLA	24.301	2103224	245.030	11,65019	PA
28.050	51700,3	Dp=	18,71045				Dp =	14,09762	

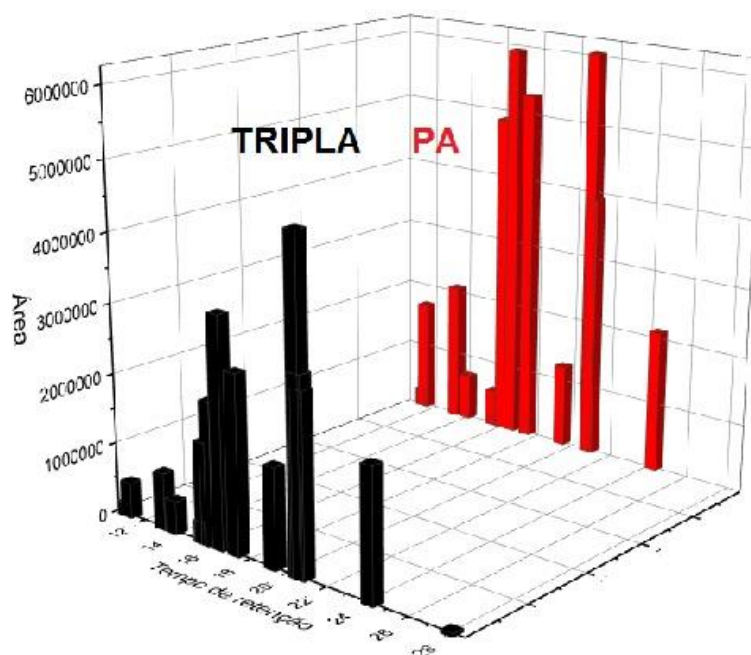


Figura 13. Relação das áreas e tempo de retenção para a fibra tripla e PA em concentração de padrão de 1 mg L⁻¹.

5.3 OTIMIZAÇÃO DA FIBRA PA

Com a melhor fibra escolhida para a determinação de compostos fenólicos, as condições de extração podem ser melhoradas. Visando diminuir o manuseio de soluções agressivas ao analista e preservar ao máximo as condições do meio extrator em uma amostra lixiviado, a otimização para a fibra PA ocorreu com mudanças nos tempos de extração de 10, 15, 18 e 20 minutos; e na massa de NaCl. O pH manteve-se o do meio lixiviado de aproximadamente 2,5.

5.3.1 Adição de cloreto de sódio

Os íons presentes na solução, por estarem sendo solvatados por moléculas de água, fazem com que os fenóis sejam mais facilmente separados da água, tendo mais moléculas de fenóis livres da interação com o solvente, mais facilmente passarão para o estado gasoso e serão adsorvidas pela fibra.

Assim, como mostrado na **figura 14**, quanto mais íons presentes no solvente, mais íons serão solvatados por moléculas de água e assim o processo de extração se apresentou, de um modo geral, mais robusto na maior massa adicionada de NaCl (1,2 g). A exceção foi o pentaclorofenol cujo aumento na massa de NaCl causou uma redução na quantidade extraída. Isso pode ser explicado pela baixa polaridade deste composto em comparação aos outros, tendo assim menor influência do efeito de *salting out*.

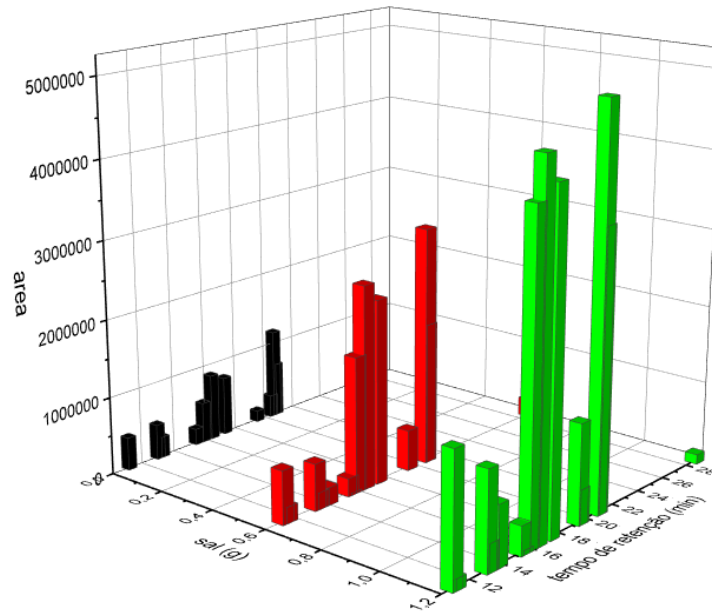


Figura 14. Comparação das áreas obtidas para as diferentes massas de NaCl.

5.3.2 Tempo de extração

A partir do gráfico (figura 15) obtido para os 4 diferentes tempos de exposição da fibra no modo *headspace*, nota-se que o tempo de 20 minutos possui maiores áreas se comparado aos de 10, 15 e 18 min.

Para compostos fenólicos mais pesados, um maior tempo de extração favorece a transferência de massa da matriz para o *headspace* visto que quanto mais pesado mais lento será essa transferência. Ainda, por se tratar de uma etapa de equilíbrio, a massa extraída pelo processo se torna constante quando se atinge o tempo em que a fibra, solução e amostra entram em equilíbrio. Pelo gráfico abaixo nota-se que a área entre 18 min e 20 min em alguns pontos estão relativamente próximos, demonstrando que o tempo equilíbrio não está longe desses valores.

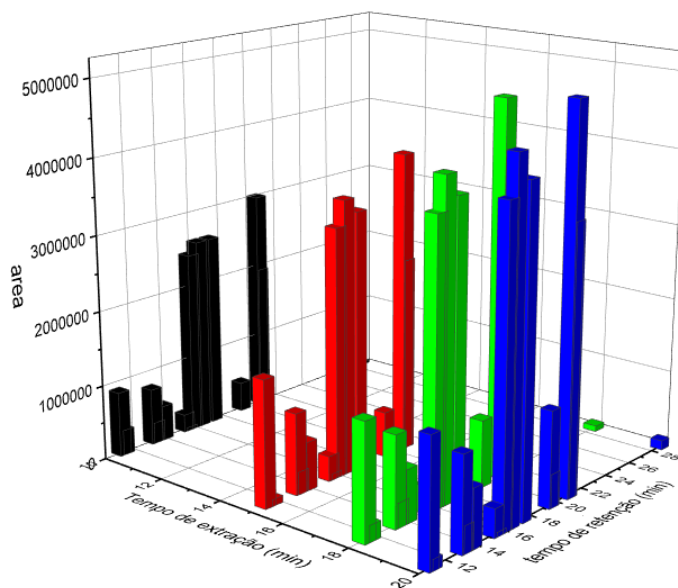


Figura 15. Comparação das áreas obtidas para os fenóis em tempos de extração de 10, 15, 18 e 20 minutos.

5.5 PERSPECTIVAS DE TRABALHO

Devido à situação atual do nosso país em decorrência da pandemia e isolamento social, propõem-se a continuidade deste trabalho validando os resultados obtidos para a otimização da extração de fenóis e aplicá-los em amostras lixiviadas de resíduos petroquímicos. Os resíduos contendo fenóis apresentam grande problema para a natureza devido sua grande toxicidade e, mesmo podendo existir diversos deles, apenas alguns poucos são limitados pela NBR 10004 em extrato lixiviado.

Tendo em vista a boa relação entre a fibra PA e a extração de fenóis, a amostra lixiviada pode ser exposta ao mesmo procedimento descrito neste trabalho aplicando a técnica de SPME e, para a separação e identificação dos fenóis, a utilização de um GC/FID. Propõe-se que os resultados sejam comparados com os padrões para que se encontre quais os diferentes fenóis foram lixiviados das amostras e se a quantidade nas amostras pode ser o suficiente para afetar o meio ambiente e a vida de modo geral.

Propõe-se também que seja analisada a quantidade nas amostras lixiviadas dos 5 fenóis presentes na norma que possuem uma concentração limite, para identificar se esses resíduos estão ou não de acordo com a norma (Tabela 5).

Tabela 6. Comparação dos fenóis citados pela NBR e os estudados.

Fenóis apresentados na norma para extrato lixiviado	Concentração máxima no extrato lixiviado (mg/L)	Fenóis estudados neste trabalho
o-cresol	200	o-cresol
p-cresol	200	p-cresol
m-cresol	200	m-cresol
Cresóis totais	200	Cresóis totais
Pentaclorofenol	0,9	Pentaclorofenol
2,4,5-triclorofenol	400	2,4,5-triclorofenol
2,4,6-triclorofenol	20	4-cloro-3-metilfenol
		2-clorofenol
		2,4-diclorofenol
		2,6-diclorofenol
		2,4-dimetilfenol
		2,4-dinitrofenol
		2-metil-4,6-dinitrofenol
		2-nitrofenol
		4-nitrofenol

fenol

2,3,4,6-tetraclorofenol

dinoseb

6 CONCLUSÃO

Para este trabalho o emprego da técnica de SPME se mostrou de grande eficiência na determinação de fenóis ao se utilizar a fibra de poliacrilato que, por apresentar uma característica mais polar, teve uma melhor resposta na adsorção dos fenóis que também possuem certa polaridade.

A otimização do processo de extração pode ser feita ao se variar o tempo de exposição da fibra a solução contendo o padrão de fenóis, quanto maior foi o tempo de exposição maior foi a quantidade de fenóis extraídos. A adição de sal também apresentou o mesmo resultado para esta solução, onde a maior quantidade adicionada de 1,2 gramas de NaCl foi a que obteve uma maior resposta nas áreas dos cromatogramas. Esta maior resposta é graças ao efeito de *Salting out*, que provocou uma diminuição da solubilidade dos fenóis no solvente.

Com os resultados obtidos para a otimização da fibra PA é proposto neste trabalho que seja analisado extratos lixiviados de resíduos petroquímicos, com a técnica de SPME, para que se obtenha os compostos fenólicos presentes nestas amostras e a quantidade dos mesmos. Com esta resposta em mãos, é proposto também que seja feito a comparação dos resultados obtidos com a norma NBR10004:2004 para saber se, destes fenóis encontrados, algum deles está em concentrações que ofereçam riscos para a saúde ambiental e humana e se eles são ou não abrangidos pela norma citada.

7 REFERÊNCIAS

1. ANDRADE, Juliano; AUGUSTO, Fábio; JARDIM, Isabel. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética química**, Campinas, 21 v. 35, n. 3, p. 19, 2010. 22
2. STIGLIANI, William; SPIRO, Thomas. Química ambiental. 2. ed. São Paulo: Person, 2011. p. 22. 24
3. SZKLO, Alexandre; ULLER, Victor; BONFÁ, Márcio. **Fundamentos do refino de petróleo: Tecnologia e economia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 26 p. 29. 27
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004 – Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 29
5. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10005 – Procedimento para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 3
6. CONSTANTINO, Mauricio Gomes. **Química Orgânica: Curso básico universitário**. Cidade: Ltc, 2008. p. 389. 5
7. CAMPOS, Moura. **Fundamentos de Química Orgânica**. Cidade: Edgard Blücher Ltda, 2004. p. 306-310. 7
8. MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 6. ed. Cidade: Thomson, 2005. p. 586-591.

9. SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B.. **Química Orgânica**. 9. ed. Cidade: Ltc, 2009. p. 261-267.
10. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.. **Química Orgânica**. 4. ed. Cidade: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983. p. 1154 e 47-50.
11. RUSSEL, John B.. **Química Geral**. 2. ed. Cidade: Makron, 1994. Pg 457-459.
12. CAREY, Francis. **Química Orgânica**. 7. ed. São Paulo: Amgh, 2011. p.1019-1024.
13. BIAJOLI, André Francisco Pivato. **FIBRAS PARA SPME (MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA) RECOBERTAS COM NOVOS ORMOSILS SOL-GEL**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
14. MA, J. et al. Determination of Organophosphorus Pesticides in Underground Water by SPE-GC-MS. **Journal Of Chromatographic Science**, [s.l.], v. 47, n. 2, 22 p.110-115, 1 fev. 2009. Oxford University Press (OUP).
15. UAN, Hongxia et al. Multiresidue Analysis of Pesticides in Fruits and Vegetables Using Disposable Pipette Extraction (DPX) and Micro-Luke Method. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [s.l.], v. 58, n. 10, p.5973-5981, 26 maio 2010. American Chemical Society (ACS).
16. NUNES, Gilvanda Silva; SANTOS, Teresa Cristina R.. EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO DE ALGUNS INSETICIDAS CARBAMATOS EM AMOSTRAS DE BATATA, COM DETERMINAÇÃO POR HPLC/FLUORESCÊNCIA E CONFIRMAÇÃO POR HPLC/ ESPECTROMETRIA DE MASSAS. **Química Nova**, São Luís, v. 25, n. 2, p.214-220, ago. 2001.
17. OTERO, Paz et al. Pressurized Liquid Extraction (PLE) as an Innovative Green

Technology for the Effective Enrichment of Galician Algae Extracts with High Quality Fatty Acids and Antimicrobial and Antioxidant Properties. **Marine Drugs**, [s.l.], v. 16, n. 5, p.156-156, 10 maio 2018.

18. BALTUSSEN, Erik et al. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. **Journal Of Microcolumn Separations**, [s.l.], v. 11, n. 10, p.737-747, 1999. Wiley.

19. DÓREA, Haroldo S.; LIMA SOBRINHO, Ledjane. Analysis of Pesticide Residues in Rice Using Matrix Solid-Phase Dispersion (MSPD). **J. Braz. Chem. Soc.**, São Cristóvão, v. 15, n. 5, p.690-694, set. 2004.

20. Y. Jabalia, M. Milleta, M. El-Hoz. Optimization of a DI SPME-GC–MS/MS method for multi-residue analysis of pesticides in waters. **Microchemical Journal**, Strasbourg, v. 147, p.83-92, jun. 2019.

21. OMENA, Eduarda; CARASEK, Eduardo; OENNING, Anderson Luiz. A green and simple sample preparation method to determine pesticides in rice using a combination of SPME and rotating disk sorption devices. **Analytica Chimica Acta**, Florianópolis, v. 1069, p.57-67, 3 set. 2019.

22. FRENA, Morgana; TONIETTO, Alessandra Emanuele; MADUREIRA, Luiz Augusto dos Santos. Application of Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography for the Determination of BTEX in Solid Petroleum Residues. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, Florianópolis, v. 00, n. 00, p.1-7, 1 jul. 2013.

23. KOTOWSKA, Urszula; ŻALIKOWSKI, Maciej; ISIDOROV, Valery A.. HS-SPME/GC–MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 184, n. 5, p.2893-2907, 18 jun. 2011. Springer Nature.

24. VALENTE, Antonio Luiz Pires; AUGUSTO, Fabio. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.523-530, ago. 2000. FapUNIFESP (SciELO).
25. MEDEIROS, Camilla Rigoni. **DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM EXTRATOS AQUOSOS DE RESÍDUOS SÓLIDOS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
26. H. S. Dórea, A. Gaujac, S. Navickiene. Microextração em fase sólida: aspectos termodinâmicos e cinéticos. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 4, n. 7, p.1-7 14 jul. 2008.
27. SIMÕES, Natércia Guerra et al. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water. **Chemosphere**, [s.l.], v. 68, n. 3, p.501-510, jun. 2007. Elsevier BV.
28. Jocinei Dognini; MADUREIRA, L. A. S. Evaluation of Benzene Derivatives Migration from Solid Residuals by Alternative Leaching Process Using HS SPME GC MS. **Journal of the Brazilian chemical**, Florianópolis, v. 01, p. 1-9, 2018.
29. SILVA, Aline Priscilla Gomes da et al. Volatile Compounds Determined by SPME-GC, Bioactive Compounds, In Vitro Antioxidant Capacity and Physicochemical Characteristics of Four Native Fruits from South America. **Plant Foods For Human Nutrition**, [s.l.], v. 74, n. 3, p.358-363, 17 jun. 2019. Springer Science and Business Media LLC.
30. WERCINSKI, S. **Solid Phase Microextraction: A practical guide**. 1ª Ed. California: Taylor & Francis, 1999. p.
31. PAWLISZYN, J. **Handbook of Solid Phase Microextraction**. 1ª ed. Canada:

Elsevier,

2012.

32. DIAS, Adriana Neves. **CORTIÇA: UMA NOVA ABORDAGEM COMO FASE EXTRATORA PARA MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E MICROEXTRAÇÃO EM BARRA ADSORTIVA**. 2015. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

33. PIERANGELI, Maria Aparecida Pereira et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 36, n. 8, p. 1077-1084, Aug. 2001.

34. MOREIRA, Núria Renata Pinheiro. **Estudo de várias propriedades mecânicas do polidimetilsiloxano (PDMS) usado em dispositivos biomédicos**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Biomédica, Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2013.