UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

MIRRA ANGELINA NERES DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX NO AR DE AMBIENTES INTERNOS POR DI-CF-SPME-GC/MS

Belo Horizonte
2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.692

D. 925

MIRRA ANGELINA NERES DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE BTEX EM AR DE AMBIENTES INTERNOS POR DI-CF-SPME-GC/MS

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Orientador: Profa. Dra. Zenilda de Lourdes Cardeal

Coorientador: Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

S586d
2025
D

Silva, Mirra Angelina Neres da.
Desenvolvimento de método para determinação de BTEX em ar de ambientes internos por DI-CF-SPME-GC/MS [manuscrito] / Mirra Angelina Neres da Silva. 2025.
93 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.
Coorientador: Helvécio Costa Menezes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 82-92.

1. Química analítica – Teses. 2. Ar – Poluição – Medição – Teses. 3. Benzeno – Teses. 4. Tolueno – Teses. 5. Extração (Química) – Teses. 6. Cromatografia a gás – Teses. 7. Espectrometria de massa – Teses. 8. Química verde – Teses. I. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Orientadora. II. Menezes, Helvécio Costa, Coorientador. III. Título.

CDU 043

Elaborada por Márcia Cavalcanti Moreira – Bibliotecária – CRB6-3847.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEx

química
pós-graduação-ufmg

"Desenvolvimento de Método para Determinação de BTEX no Ar de Ambientes Internos por DI-CF-SPME-GC/MS"

Mirra Angelina Neres da Silva

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG

Prof. Helvécio Costa Menezes - Coorientador
UFMG

Profa. Leiliane Coelho André
UFMG/Farmácia

Prof. Rodinei Augusti
UFMG

Belo Horizonte, 05 de dezembro de 2025.

Documento assinado eletronicamente por **Zenilda de Lourdes Cardeal**, **Professora do Magistério Superior**, em 05/12/2025, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Rodinei Augusti**, **Professor do Magistério Superior**, em 05/12/2025, às 16:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes**, **Professor do Magistério Superior**, em 05/12/2025, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

Documento assinado eletronicamente por **Leiliane Coelho Andre**, **Professor(a)**, em 26/01/2026, às 12:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4796359** e o código CRC **D9C7E984**.

Ao meu pai Carlos Alberto Neres da Silva (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por ter protegido-me e guardado-me em todos os momentos.

Agradeço ao meu pai Carlos Alberto Neres da Silva (*in memoriam*) por ter acompanhado a minha trajetória escolar enquanto esteve vivo e por sempre incentivar-me a prosseguir nos estudos.

Agradeço a minha mãe Maria Gomes pelo apoio incondicional.

Agradeço ao meu médico psiquiatra Dr. Anderson de Melo Queiroz e a minha psicológa Dra. Cristiane Rodrigues que me ajudaram muito quando fiquei doente e pelo excelente trabalho que realizaram.

Agradeço a minha orientadora professora Dra. Zenilda Cardeal pela paciência infinita que teve comigo e pelo apoio incondicional.

Agradeço a meu coorientador professor Dr. Helvécio Costa Menezes pelo apoio durante o mestrado.

Agradeço aos meus amigos Dra Rosimeire Resende dos Santos, Dr. Luciano Lara, Ana Cristina Morgado e Dr. Josimar Batista pelo apoio, pelas orações e pela amizade.

Agradeço a minha tia Sandra Lúcia Machado e meu tio Realino pelas orações e apoio.

Agradeço aos professores Dr. Gregory Thomas Kitten e Dr. Wagner Nunes Rodrigues e à professora Dra. Karla Balzuweit por ter: recebido-me no Centro de Microscopia, oferecido-me um ambiente que propiciou a recuperação da minha saúde e incentivado-me a prosseguir com a pós-graduação.

Agradeço aos meus amigos de Centro de Microscopia Ms. Breno Moreira, Ms. Bruno Debien, Márcia Batista, William Tito, Dr. Itamar Daniel, Alexandre Caldas, Cézar Evangelista, Marcelo Cruz e Maria do Carmo.

Agradeço a assistente social Fabiane Maria Silva do Departamento de Recursos Humanos que me acompanhou durante o processo de remoção na UFMG.

Agradeço à Dra. Leônor Gonçalves por ter auxiliado no processo de remoção para o Centro de Microscopia da UFMG.

"Ensinar o povo a ver criticamente o mundo é sempre uma prática incômoda para os que fundam os seus poderes sobre a inocência dos explorados".

Paulo Freire

RESUMO

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno (BTEX) constituem um importante grupo de poluentes, provenientes principalmente dos derivados do petróleo, quando se considera as fontes antropogênicas. Em ambientes internos, os BTEX's são emitidos a partir da queima da madeira; queima de cigarros; emprego de aquecedores e fogões à lenha; tintas; adesivos; esmaltes; solventes desengordurantes; dentre outros. Fatores tais como tipo de construção e layout podem influir na concentração de BTEX em ambientes internos. Na atmosfera, esses compostos estão associados à formação do ozônio troposférico, um poluente que agrava problemas respiratórios e contribui para o aquecimento global. Além disso, o benzeno é carcinogênico, enquanto a exposição aos demais compostos desse grupo está associada ao desenvolvimento de doenças cardíacas, renais, pulmonares, e hematológicas em humanos. Os limites de exposição ocupacional a esses compostos preconizados pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH-USA) para uma jornada de trabalho de oito horas, são de 0,02 ppm para o benzeno e de 20 ppm para o tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente.*

As metodologias comumente empregadas para a determinação desses compostos no ar utilizam solventes muito tóxicos e/ou adsorventes à base de carvão ativo na etapa de extração. Neste trabalho foi desenvolvido um novo método para a determinação de BTEX no ar de ambientes internos, usando a microextração em fase sólida com fibra resfrida no modo imersão direta (*Cold Fiber- Direct Immersion – Solid Phase Microextraction* – CF-DI-SPME*)* com determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (*Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry* - GC/MS). A coleta do ar ambiente foi realizada por amostragem ativa, em baixa vazão, utilizando espumas de poliuretano (*Polyurethane Foams* - PUFs) como adsorventes, acondicionadas em cassetes de três seções. A extração dos analitos da espuma foi realizada por CF-DI-SPME com a fibra de polidimetilsiloxana/divinilbenzeno (PDMS/DVB). A extração ocorreu em meio aquoso, modificado pela adição de um modificador, à temperatura de 55 °C, em um bloco de alumínio contendo um furo central para abrigar o vial, durante 10 min e sob

agitação à 600 rpm. Concomitantemente, a fibra de SPME foi resfriada por placas Peltier acopladas a um dispositivo desenvolvimendo para esse fim. Findado o tempo de extração, a fibra de SPME foi recolhida e submetida a dessorção em cromatógrafo a gás por 210 segundos. A avaliação dos analitos foi realizada por GC/MS utilizando uma coluna 5% difenil e 95% polisiloxana com emprego de programação de temperatura. A metodologia foi validada. As figuras de mérito avaliadas incluíram linearidade, recuperação, precisão intermediária, repetibilidade, além dos limites de detecção e quantificação. Os limites de quantificação obtidos para etilbenzeno e os isômeros do xileno mostraram-se inferiores a outros trabalhos que empregaram HS-SPME-GC/MS para quantificar BTEX. A metodologia foi empregada na análise de amostras reais, coletadas por amostragem ativa, nas regiões de Belo Horizonte e Betim, por um período de 8 horas. Os resultados obtidos em relação às concentrações dos BTEX, nessas amostras, não alcançaram os limites estabelecidos na ACGIH, mas, em alguns casos, a concentração de benzeno mostrou-se acima do limite estabelecido pela OMS para ambientes internos. O novo método proposto é de custo reduzido, apresenta baixos limites de detecção e quantificação, e utiliza quantidades mínimas de solventes. A CF-DI-SPME permitiu miniaturizar a extração além de apresentar potencial para automatização. O escopo do método poderá ser extendido a outras classes de compostos presentes no ar de ambientes internos.

Palavras-chave: BTEX; microextração em fase sólida; cromatografia gasosa, espectrometria de massas; validação de métodos analíticos; química verde.

ABSTRACT

Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers (collectively known as BTEX) form an important group of pollutants primarily derived from petroleum products. In indoor environments, BTEX compounds can be emitted from sources such as wood combustion, cigarette smoke, heaters, wood stoves, paints, adhesives, varnishes, and degreasing solvents. Factors like building design and ventilation can also influence their indoor concentrations. In the atmosphere, BTEX compounds contribute to the formation of tropospheric ozone, a pollutant that exacerbates respiratory problems and contributes to global warming. Benzene is classified as a carcinogen, while exposure to the other BTEX components has been linked to cardiovascular, renal, pulmonary, and hematological disorders. The exposure limits recommended by the *American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH-USA)* for an 8-hour workday are 0.02 ppm for benzene and 20 ppm for toluene, ethylbenzene, and xylenes, respectively.

Common methodologies for determining these compounds in air typically employ highly toxic solvents and/or activated charcoal-based adsorbents during the extraction step. In this study, a new method was developed for the determination of BTEX compounds in indoor air using cold fiber direct immersion solid-phase microextraction (CF-DI-SPME), followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS).

Air sampling was performed actively at a low flow rate using polyurethane foams (PUFs) as adsorbents, packed in three-section cassettes. The extraction of analytes from the foam was carried out by CF-DI-SPME using a polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) fiber. The extraction occurred in an aqueous medium modified by the addition of 50.0 µL of a 1:1 (v/v) acetone/dichloromethane mixture at 55 °C for 15 min under 600 rpm agitation. Determination was performed by GC/MS using a 5% diphenyl–95% polysiloxane column with an initial temperature of 30 °C.

Method validation for BTEX determination by DI-CF-SPME-GC/MS followed the Eurachem guidelines. The evaluated figures of merit included linearity, recovery,

intermediate precision, repeatability, and limits of detection (LOD) and quantification (LOQ). The linearity study showed homoscedastic calibration curves with coefficients of determination (R^2) higher than 0.9. Recoveries ranged from 93% to 106%. Repeatability and intermediate precision were between 3.9%–17.9% and 4.6%–15.8%, respectively. The LOD and LOQ values ranged from 0.18 µg m^{-3} to 2.97 µg m^{-3} and from 0.61 µg m^{-3} to 9.91 µg m^{-3}, respectively. The LOQs obtained for ethylbenzene and xylene isomers were lower than those reported in other studies using HS-SPME-GC/MS for BTEX quantification. Real samples were collected in indoor environments in the municipalities of Betim and Belo Horizonte between January and April 2022. The results complied with the legal limits established.

The proposed method is low-cost, presents low detection and quantification limits, and uses minimal solvent volumes. CF-DI-SPME enables miniaturization of the extraction process and shows potential for automation. The method's scope can be extended to other classes of compounds present in indoor air.

Key-words: BTEX; solid phase microextraction; gas chromatography; mass spectrometry; analytical method validation; green chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações de degradação do tolueno catalisadas pelo radical hidroxil. (Fonte:adaptado de Atkinson, 2008). 23

Figura 2: Representação esquemática de amostradores passivos. (Fonte: adaptado de Dettmer *et al.*, 2003).... 26

Figura 3: Esquema para calibração de amostradores ativos. (Fonte: adaptado de Song et al., 2022)..... 27

Figura 4: Estrutura química típica do poliuretano. (Fonte: adaptado de Patti *et* al., 2021).... 29

Figura 5 : Imagem de amostras de espuma de poliuretano dopadas com poliacrilonitrila obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura. (Fonte: adaptada de Tang *et* al., 2022)..... 29

Figura 6: Componentes básicos para extração por SPME. (Fonte: Macedo, 2015). 30

Figura 7: Modos de extração e dessorção utilizados para SPME.(Fonte: Sajid *et al.*, 2019). 31

Figura 8: Dispositivo desenvolvido para resfriamento de fibra de SPME. (a) Desenho do dispositivo. (b) Dispositivo usado na extração. (Fonte:Adaptado de Haddadi et al., 2009)... 33

Figura 9: Esquema do sistema termoelétrico de resfriamento para CF-SPME. (A) Iustração esquemática; (B) Figura da parte interna desassociada: (b1) tubo para fibra de SPME e sensor de temperatura, (b2) placa peltier frio/quente, (b3) conector de fluxo, barra de escala de 1 cm. (Fonte: Adaptado de Resende dos Santos et al., 2021). 42

Figura 10: Montagem usada para a extração de BTEX por DI-CF-SPME. Descrição dos componentes do sistema. 1. Reservatório de água de resfriamento com blocos de gelo químico. 2. Mangueira para saída de água de resfriamento da placa Peltier. 3. Entrada de água para resfriamento da placa Peltier. 4.Fonte de energia para alimentação de Placa Peltier. 5. Chapa de aquecimento e agitação magnética. 6. Bloco de alumínio para aquecimento com furo na parte central para a introdução do vial de 20 mL contendo a amostra a ser extraída. 7. Dispositivo contendo a placa Peltier, sensor de temperatura e orifício para a introdução da fibra de SPME entre as placas e através do septo do vial de 20 mL. 8. Termômetro para monitorar a temperatura do bloco de alumínio. 43

Figura 11: Desenho do planejamento Doehlert descrito na Tabela 6. 47

Figura 12: Locais de coleta de amostras para avaliação do método proposto neste trabalho. Pontos de coleta em destaque, na cor vermelho. Fonte:(Adaptado de “Pontos de coleta nos municípios de Belo Horizonte e Betim”, 2024).. 49

Figura 13: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (Single Ion Monitoring) referente ao ensaio da condição 1 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L-1 de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno..... 54

Figura 14: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (Single Ion Monitoring) referente ao ensaio da condição 2 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno..... 54

Figura 15: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (Single Ion Monitoring) referente ao ensaio da condição 3 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno. 55

Figura 16: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (Single Ion Monitoring) referente ao ensaio da condição 4 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno..... 55

Figura 17: Cromatogramas de massas obtidos no modo *SIM* (Single Ion Monitoring) da solução de BTEX com concentração 20,0 µg L^{-1}, obtido a partir da extração com tipos distintos de fibras de SPME. (A) Fibra CW/DVB; (B) Fibra CAR/PDMS; (C) Fibra de PA; (D) Fibra de PDMS; (E) Fibra de PDMS/DVB. 57

Figura 18: Resultado do teste de recuperação das fibras de SPME em relação aos componentes dos BTEX obtidos a partir da análise da solução padrão de 20,0 µg L^{-1}. CW/DVB (n=3). PDMS (n=3), CAR/PDMS (n=4); PA (n=5) e PDMS/DVB (n=4). 58

Figura 19: Estruturas químicas dos monômeros e de substâncias presentes nas principais fibras de SPME empregadas no trabalho..... 60

Figura 20 Resultados do Teste para a escolha do modificador para os componentes do BTEX. 62

Figura 21: Resultados do Teste para a avaliação do volume adequado de modificador. 64

Figura 22: Gráfico de Pareto, sem interação de variáveis, obtido com os resultados descritos na Tabela 12..... 65

Figura 23: Gráfico de Pareto, com interação de variáveis, obtido com os resultados descritos na Tabela 12..... 66

Figura 24: Função desejabilidade obtida para extração de BTEX, por DI-CF-SPME, com as variáveis tempo de dessorção e tempo de extração. 67

Figura 25: Mapa de cores da desejabilidade obtida para extração de BTEX, por DI-CF-SPME com as variáveis tempo de dessorção e tempo de extração. 68

Figura 26: Previsão do coeficiente de variação para diversos níveis de calibração, extraído de Horwitz (2006)[101]..... 73

Figura 27. Avaliação da metodologia proposta neste trabalho para a determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS. (A) Critério 1: local de preparo da amostra; (B) Critério 2: quantidade de materiais perigosos; (C) Critério 3: sustentabilidade, reutilização e renovabilidade dos materiais; (D) Critério 4: quantidade de resíduos gerados; (E) Critério 5: quantidade de amostra utilizada; (F) Critério 6: quantidade de amostras preparadas por hora; (G) Critério 7: Integração e automação; (H) Critério 8: Consumo de energia; (I) Critério 8: Técnica de análise da amostra pós-preparo; (J) Critério 10: Segurança do operador; (K) Métrica da metodologia proposta após avaliação dos 10 critérios..... 75

Figura 28: Concentração de BTEX, em µg m^{-3}, obtida nas amostras coletadas. 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura química, número CAS, temperatura de ebulição, pressão de vapor, Log Kow , e Log Koa para os BTEX (Amin *et al.*, 2015; Medicine, 2024a, b, c, d, e). 21

Tabela 2: Limites de exposição aos BTEXs referentes a uma jornada de trabalho em ambientes laborais. (Fonte: *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*, 2025). 22

Tabela 3: Características físicas de espumas de poliuretano. 29

Tabela 4: Modificadores e combinações de modificadores utilizados no Teste do Modificador. 44

Tabela 5: Planejamento fatorial 2^3 para identificação de variáveis que influenciam a extração por DI-CF-SPME. 46

Tabela 6: Planejamento Doehlert para as condições de extração DI-CF-SPME. 47

Tabela 7: Características dos locais de coleta de amostras em ambientes internos. 49

Tabela 8: Condições empregadas para determinação de BTEX pela técnica de cromatografia gasosa a partir do preparo por microextração em fase sólida[83–87]. 52

Tabela 9: Condições cromatográficas avaliadas para seleção do método de análise. 53

Tabela 10: Parâmetros cromatográficos selecionados para a análise de BTEX. 56

Tabela 11: Resultados do Teste de Tukey realizados entre pares de fibras de SPME. 59

Tabela 12: Equações de regressão, coeficiente de determinação, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa linear de trabalho, relativos ao método de determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS. 65

Tabela 13: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos neste trabalho e por outros pesquisadores empregando a técnica de SPME (Baimatova *et al.*, 2016; Bolat *et al.*, 2024; Flórez Menéndez *et al.*, 2000; Halder *et al.*, 2022a; Kurmanbayeva *et al.*, 2024), (Omarova *et al.*, 2023). 70

Tabela 14: Dados obtidos para repetibilidade, precisão intermediária e recuperação obtidos para a determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS. 71

Tabela 15: Concentração de BTEX nas amostras reais. 72

Tabela 16: Limites de exposição ocupacional determinados pela NR15. 76

Tabela 17: Tabela 17: Limites de exposição ocupacional determinados pela NR15 e pela ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), 2025**. .....** 78

LISTA DE ABREVIATURAS

ACGIH	-	*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*
ANOVA	-	Análise de variância
BAuA	-	*Federal Institute for Occupational Safety and Health*
BTEX	-	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e m,p,o-xileno
CAR	-	Carboxeno
CAR/PDMS	-	Carboxeno/Polidimetilsiloxano
CAS	-	Serviço de Síntese Química (*Chemical Abstracts Service)*
COV	-	Composto Orgânico Volátil
CRM	-	Padrão de referência certificado (*Certified Reference Material*)
CV	-	Coeficiente de variação
CW/DVB	-	Polietilenoglicol modificado/Divinilbenzeno (*Carbowax/Divinylbenzene*)
DI-CF-SPME	-	Microextração em fase sólida por imersão direta com fibra resfriada (*Direct Immersion Cold Fiber Solid Phase Microextration*)
GC/MS	-	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*)

HS-SPME	-	Microextração em fase sólida com amostragem na fase gasosa confinada em frasco hermeticamente fechado (*Head Space Solid Phase Microextration*)
LD	-	Limite de Detecção
LQ	-	Limite de Quantificação
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMQO	-	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MS	-	Espectrometria de Massas (*Mass Spectrometry*)
NIOSH	-	*National Institute for Occupational Safety and Health*
NR15	-	Norma Regulatória 15
OSHA	-	*Occupational Safety and Health Administration*
PA	-	Poliacrilato (*Polyacrylate*)
PDMS	-	Polidimetilsiloxano
PPB	-	Partes Por Bilhão
PPM	-	Partes Por Milhão
PUF	-	Espuma de Poliuretano (*Polyurethane Foam)*
SIM	-	Monitoramento de Íon Selecionado (Selected Ion Monitoring)
SPME	-	Microextração em Fase Sólida (*Solid Phase Microextration*)
PDMS/DVB	-	Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (*Polydimethylsiloxano/Divinylbenzene*)

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 20

1.1 Fontes de emissão dos BTEX 20

1.2 Métodos de amostragem de BTEX 24

1.3 Microextração em fase sólida 30

1.4 Validação de métodos analíticos 34

2 **OBJETIVOS** 36

2.1 Objetivo geral 36

2.2 Objetivo específicos 36

3 **MATERIAIS E MÉTODOS** 37

3.1 Suprimentos e equipamentos 37

3.2 Reagentes e insumos 39

3.3 Softwares 39

3.4 Condições cromatográficas 39

3.5 Procedimentos para coleta e extração de BTEX 40

3.5.1 Preparo da espuma de poliuretano 40

3.5.2 Extração dos analitos a partir de soluções padrão de BTEX por DI-CF-SPME 41

3.5.3 Seleção da fibra de SPME para e extração de BTEX por DI-CF-SPME 43

3.5.4 Escolha do modificador 44

3.5.5 Otimização do volume do modificador de melhor desempenho na recuperação de BTEX por DI-CF-SPME 45

3.5.6 Avaliação das variáveis que influenciam na extração por DI-CF-SPME 45

3.5.7 Planejamento Doehlert 46

3.5.8 Validação do método analítico 48

3.5.9 Coleta de amostras reais 48

4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 51

4.1 Condições cromatográficas para determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS 51

4.2 Seleção da fibra para DI-CF-SPME 56

4.3 Teste para a escolha do modificador 61

4.3.1 Otimização do volume de modificador para extração dos BTEX por DI-CF-SPME 63
4.4 Determinação das variáveis que influenciam no processo de DI-CF-SPME 64
4.5 Determinação do ponto ótimo das variáveis que influenciam o processo de DI-CF-SPME: planejamento Doehlert 67
4.6 Validação do método de determinação de BTEX: por DI-CF-SPME 69
4.7 Princípios da Química Verde e a metodologia desenvolvida neste trabalho 73
4.8 Concentração de BTEX em amostras reais 76
5 **CONCLUSÕES** 80
REFERÊNCIAS 82
APÊNDICE A -TERMO DE CONSENTIMENTO 93

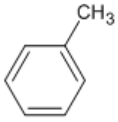
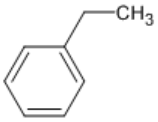
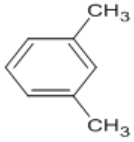
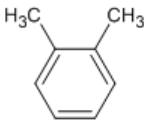
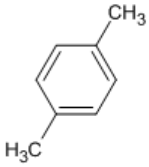
1 INTRODUÇÃO

1.1 Fontes de emissão dos BTEX

Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, e m,p,o-Xilenos (BTEX) são compostos monoaromáticos que são empregados em diversos processos industriais. O benzeno é empregado como material de partida para dar origem ao tolueno, etilbezeno e m,p,o-xileno. Esses derivados são utilizados na fabricação de plásticos, tintas, adesivos e borrachas. O uso de benzeno em produtos foi abolido no Brasil por meio da Portaria Interministerial n°775, de 28 de abril de 2004 publicada pelo Ministério do Trabalho e Emprego. Por isso, o benzeno é convertido em alquilbenzeno para emprego na fabricação de produtos. Os BTEX estão presentes no petróleo e em seus derivados, como contaminantes. Suas fontes antropogênicas incluem atividades da indústria petroquímica, operações em postos de combustível, emissões veiculares (queima de gasolina e diesel), gases de coqueria e o uso de produtos domésticos. Entre as fontes naturais, destacam-se o vulcanismo, e os incêndios florestais (He *et al.*, 2015; Słomińska *et al.*, 2014) .

A Tabela 1 mostra a estrutura química e as principais propriedades físico-químicas dos BTEX. Devido à sua elevada volatilidade, eles são classificados como compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds - VOCs*) (Sowmya *et al.*, 2024; Yu *et al.*, 2022). Uma vez lançados no ambiente podem distribuir-se para o ar, água, solo, sedimentos e biota. Na atmosfera contribuem para o *smog* fotoquímico, formando ozônio troposférico. Além disso, podem participar de reações químicas que resultam na formação de material particulado (*Particulate Matter*) atmosférico com diâmetro inferior a 2,5 µm ($PM_{2,5}$), o que afeta de modo significativo a qualidade do ar de ambientes externos e internos (Idris *et al.*, 2020). Durante o processo de decomposição atmosférica, os BTEX podem interferir nos ciclos biogeoquímicos, alterando a dinâmica dos gases de efeito estufa (Alenezi, 2021; Barros *et al.*, 2019).

Tabela 1. Estrutura química, número CAS, temperatura de ebulição, pressão de vapor, Log K_{ow} , e Log K_{oa} para os BTEX (Amin *et al.*, 2015; Medicine, 2024a, b, c, d, e).

Nome	Estrutura química	Número CAS	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg)	Log K_{ow} (log L kg-1)	Log K_{oa} (log L kg^{-1})
Benzeno		71-43-2	80-81 a 760 mmHg	94,8 a 25°C	2,13	2,774
Tolueno		108-88-3	110-111 a 760 mmHg	28,4 a 25°C	2,73	3,296
Etilbenzeno		100-41-4	136	9,6 a 25°C	3,15	3,642
m-xileno		108-38-3	139	8,29 a 25°C	3,20	3,700
o-xileno		95-47-6	144	6,65 a 25°C	3,12	3,700
p-xileno		106-42-3	138	8,84 a 25°C	3,15	3,700

Kow = coeficiente de partição octanol/água; Koa = coeficiente de partição octanol/ar

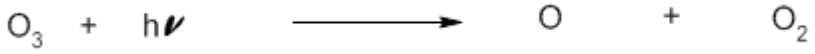
A concentração de BTEX em ambientes internos tornou-se objeto de estudo global devido aos seus riscos à saúde, à toxicidade e às doenças graves que podem causar, tais como câncer, no caso do benzeno, e as doenças cardiovasculares (Alsbou et al., 2020). Esses compostos são emitidos por diversas fontes em espaços interiores, incluindo: queima de produtos naturais tais como madeira e tabaco; combustíveis; tintas industriais; adesivos; agentes desengordurantes; aerossóis; tráfego de veículos; atividades industriais; lareiras; fogões a lenha, aquecedores; arquitetura da construção; dentre outras (Alsbou *et al.*, 2020; Khoshakhlgh *et al.*, 2025). Na tabela 2, descrevem os limites de exposição ao BTEX preconizados pelo ACGIH

(*American Conference of Governmental Industrial Hygienist*) referente a uma jornada de trabalho de 8 horas. (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), 2025) . A OMS (Organização Mundial de Saúde) publica regularmente um documento intitulado *Who Indoor Air Quality Guideline*, que estabele os parâmetros de qualidade do ar para ambientes internos residenciais.Diversas substâncias químicas são listadas neste documento com os seus respectivos limites de exposição em ambientes internos residenciais. O benzeno é listado como uma substância crítica e apresenta limite de exposição interna de 6×10^{-6} µg m^{-3} por 1 µg m^{-3} de ar (Organização Mundial de Saúde (OMS), 2014).

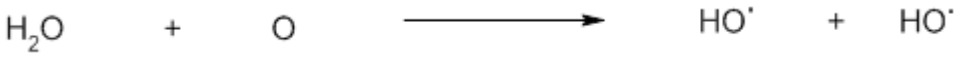
Tabela 2: Limites de exposição aos BTEXs referentes a uma jornada de trabalho em ambientes laborais. (Fonte: *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*, 2025)

Analito	Limite de exposição para uma jornada de trabalho (ppm)
Benzeno	0,02
Tolueno	20
Etilbenzeno	20
Xilenos	20

Os BTEX podem ter sua concentração afetada na atmosfera pela precipitação de chuva, temperatura e intensidade de luminosa (Popitanu *et al.*, 2021). Na troposfera, os radicais hidroxila originam-se da reação entre a água e o oxigênio nascente, oriundo da decomposição do ozônio pela radiação ultravioleta, reação 3. A radiação ultravioleta é capaz de fornecer energia suficiente para gerar promover a quebra de ligações entre os átomos de oxigênio. O oxigênio nascente ataca as moléculas de água dando origem aos radicais hidroxila, reação 4.



Reação 3: Formação de oxigênio nascente a partir da fotólise do ozônio troposférico.



Reação 4: Formação de radicais hidroxila catalisada por radical oxigênio na presença de água.

Os radicais hidroxila exercem um papel relevante no processo de degradação de BTEX na atmosfera. Esses radicais promovem a quebra de ligações pi nos anéis aromáticos desses compostos, aumentando a funcionalização dessas espécies e tornando-as mais susceptíveis à clivagem oxidativa (Słomińska *et al.*, 2014). A figura 1 mostra um esquema das reações do radical hidroxila com o tolueno bem como o caminho preferencial de fragmentação. Além de identificar as vias de degradação dos compostos BTEX é crucial determinar seus produtos de degradação, pois esses derivados podem exibir maior carcinogenicidade e mutagenicidade do que os compostos originais (Qu *et al.*, 2006).

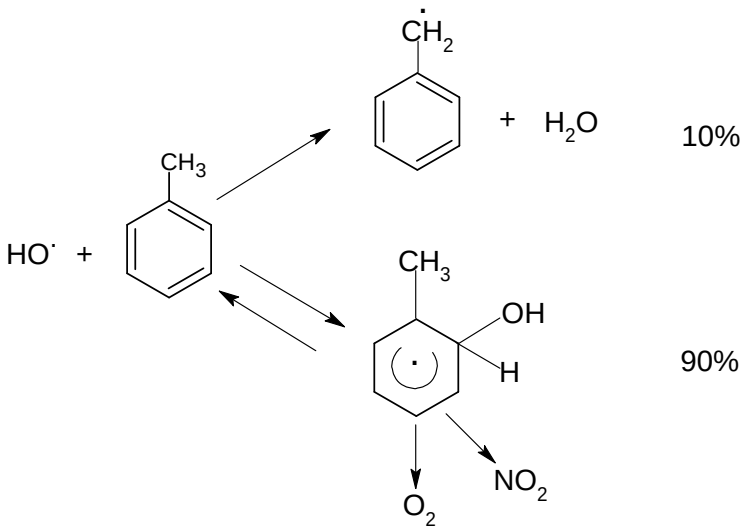


Figura 1: Reações de degradação do tolueno catalisadas pelo radical hidroxil. (Fonte: adaptado de ATKINSON, 2008).

A formação de ozônio troposférico é catalisada pela reação entre COVs e óxidos de nitrogênio (Correa et al., 2012), processo que também gera nitrato de peroxiacetil (PAN) (Słomińska et al., 2014). Do ponto de vista toxicológico, o benzeno é classificado como carcinogênico e mutagênico pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2024). A exposição aos BTEX está associada a danos em sistemas vitais, incluindo nervoso, cardiovascular, renal, hematológico e respiratório (Alenezi, 2021), com evidências de indução de leucemia em populações expostas (Ainsworth *et al.*, 2012; Anenberg *et al.*, 2010).

1.2 Métodos de amostragem de BTEX

A amostragem dos BTEX em ar de ambientes internos (*indoor*) comumente baseia-se na adsorção desses compostos em uma fase sólida específica, através da qual o ar ambiente é difundido. O modo de introdução do ar na região que contém o material adsorvente definirá o tipo de amostragem, que se divide em passiva ou ativa.

A amostragem passiva ou difusa, consiste na introdução espontânea do ar a ser amostrado para o interior do tubo que contém o sorvente de modo espontâneo, sem o auxílio de bombas ou oustros dispositivos auxiliares. Para que o ar possa fluir em direção ao interior do tubo, a pressão interna do tubo deve ser inferior à pressão atmosférica, criando um gradiente que favorece a difusão do ar para o interior do dispositivo (Tomaz, 2016). Entre as principais vantagens da amostragem passiva, destacm-se: o fácil manuseio dos dispositivos, a praticidade de instalação, o baixo custo de aquisição, a facilidade para a realização de replicatas de coleta, a maior aceitação por parte dos individuos monitorados, a dispensa de calibradores de fluxo e a flexibilidade de instalação em diferentes locais (CRUZ, Lícia Passos dos Santos; CAMPOS, 2002; Huang *et al.*, 2018; MENEZES, 2011; Tomaz, 2016). Para determinar com precisão a concentração do analito, na região de interesse, é necessário determinar a taxa de amostragem do dispositivo, ou seja, a taxa de difusão do ar externo para o interior do tubo. A obtenção deste

parâmetro crítico demanda a utilização de uma metodologia validada e paralela, tal como preconizado na literatura (Tomaz, 2016). Pois, o processo de difusão é influenciado pelos seguintes parâmetros: geometria do dispositivo, concentração do poluente no ar, tempo de amostragem, temperatura local, pressão ambiental, umidade, tipo de adsorvente, velocidade do vento, modo de estocagem, tempo entre coleta e análise (CRUZ, Lícia Passos dos Santos; CAMPOS, 2002; Laboratory., 1995; Tomaz, 2016). Embora os fabricantes forneçam taxas de amostragem padronizadas para seus amostradores (FRANKLIN, 2023) e os coeficientes de difusão dos analitos possam ser obtidos em bancos de dados consolidados, essaes valores são válidos para condições ambientais específicas e restritas. Na prática, as taxas de amostragem mantêm-se constantes apenas dentro de faixas limitadas de velocidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar, variáveis que exercem influência crítica sobre a cinética de difusão..

Além disso, a amostragem passiva apresenta algumas desvantagens: baixa sensibilidade para monitoramentos de curto intervalo de tempo, não é flexível quanto à taxa de amostragem e não permite a determinação instantânea ou em tempo real da concentração dos poluentes (CRUZ, Lícia Passos dos Santos; CAMPOS, 2002).

A figura 2 mostra dois tipos de amostrador passivo e seus componentes principais.

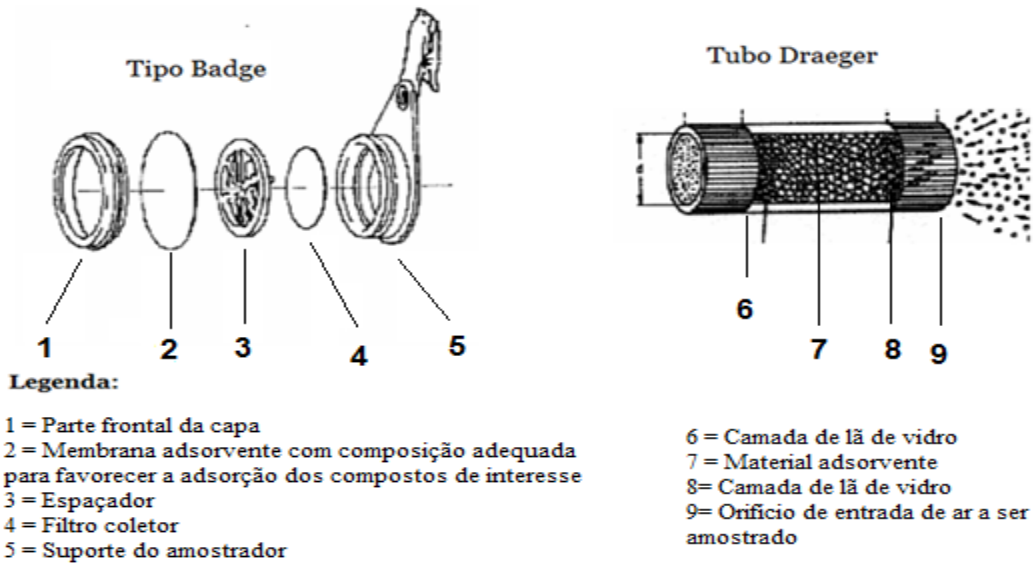


Figura 2: Representação esquemática de amostradores passivos. (Fonte: adaptado de Dettmer *et al.*, 2003).

A amostragem ativa envolve o emprego de uma bomba de amostragem associada a um dispositivo que contém o material sorvente. O ar a ser amostrado é succionado pela bomba para o interior do dispositivo com uma taxa de amostragem adequada para cada tipo de analito (CRUZ, Lícia Passos dos Santos; CAMPOS, 2002; Song *et al.*, 2022). Nesse tipo de sistema de amostragem, a calibração é feita com o auxílio de um medidor, que permite o ajuste preciso do volume de ar amostrado por unidade de tempo (taxa de fluxo).

A Figura 3 mostra um esquema de calibração de amostradores ativos (Song *et al.*, 2022).

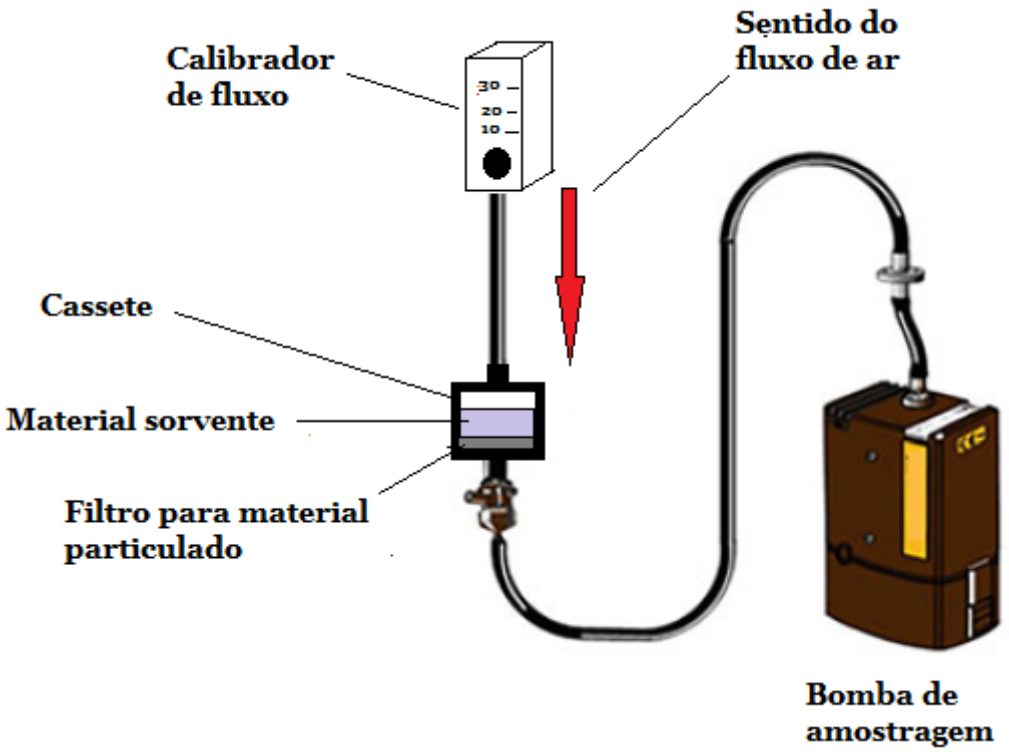


Figura 3: Esquema para calibração de amostradores ativos. (Fonte: adaptado de Song *et* al., 2022).

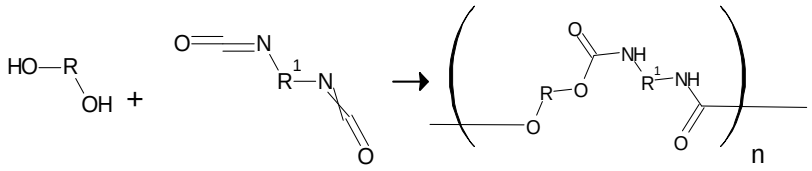
A amostragem ativa pode ser realizada de modo contínuo ou descontínuo (CRUZ, Lícia Passos dos Santos; CAMPOS, 2002). Na amostragem ativa contínua, o sistema de coleta está acoplado ao sistema de detecção de modo a permitir, em tempo real, a detecção e quantificação dos analitos selecionados para monitoramento, caso apresentem concentrações próximas ao limite mínimo de detecção do sistema (CRUZ, Lícia Passos dos Santos; CAMPOS, 2002). Os dispositivos de captação de fluxo e medição estão acoplados de maneira a possibilitar que o tempo entre a coleta e a resposta analítica seja obtido automaticamente em poucos segundos (Boubel, R. W.; Fox, D. L.; Turner, D. B.; Stern, 1994).

A amostragem ativa descontínua consiste em realizar a coleta por um determinado tempo e com uma taxa de amostragem apropriada para cada analito (Cruz *et al.*, 2008). A coleta pode ser feita sem pré-concentração ou com pré-concentração. Na amostragem sem pré-concentração, o ar é captado a uma taxa específica para cada analito e armazenado diretamente em um recipiente. Os recipientes podem ser ampolas de vidro, botijões metálicos e,

bolsas de polímero ("bags") despressurizadas com controle de entrada e saída de fluxo (Cruz *et al.*, 2008). Após a coleta, as amostras são enviadas para análise em laboratório. Na amostragem com pré-concentração, o ar passa através de um dispositivo de concentração, capaz de reter seletivamente o analito de interesse por meio de um processo físico (Cruz *et al.*, 2008). Dentre os dispositivos de pré-concentração, são utilizados adsorventes, soluções de absorção e sistemas criogênicos (Cruz *et al.*, 2008). O modo descontínuo de amostragem é o mais empregado (Cruz *et al.*, 2008), pois, com frequência, não é possível acoplar o sistema de amostragem com a técnica de análise, visto que muitos equipamentos exigem condições específicas de operação.

O carvão ativo e o poliuretano são materiais que se destacam como adsorventes de compostos voláteis e semi-voláteis no ar, em ambos os modos de amostragem, passivo e ativo. Bretón *et* al. (2020) empregou tubos de vidros preenchidos com carvão ativado para monitorar a concentração de BTEX em centros urbanos do México (Cerón Bretón *et al.*, 2020). Fridén et. al. (2011) estudou a concentração de parafinas cloradas em ambientes internos, por amostragem ativa descontínua, usando como dispositivo pré-concentração fibra de vidro e espuma de poliuretano (Fridén *et al.*, 2011). Melymuk *et* al. (2015) estimou a concentração de artefatos de compostos orgânicos semi-voláteis em amostras de ar, por amostragem ativa, empregando dispositivo contendo fibra de quartzo e camadas de espuma de poliuretano (Melymuk *et al.*, 2016).

A figura 4 mostra a estrutura química do poliuretano e a figura 5 mostra imagens de alta resolução de amostras de espuma de poliuretano de diversas densidades, obtida por MEV. A tabela 3 mostra algumas características físicas de espumas de poliuretano. Embora o poliuretano tenha uma área superficial menor que a do carvão ativado e exiba poros maiores, esse material mostra-se capaz de reter materiais voláteis e semi-voláteis. Além disso, o poliuretano é um material facilmente encontrado e de baixo custo.



Poliol Diisocianato Poliuretano

Figura 4: Estrutura química típica do poliuretano. (Fonte: adaptado de Patti *et* al., 2021).

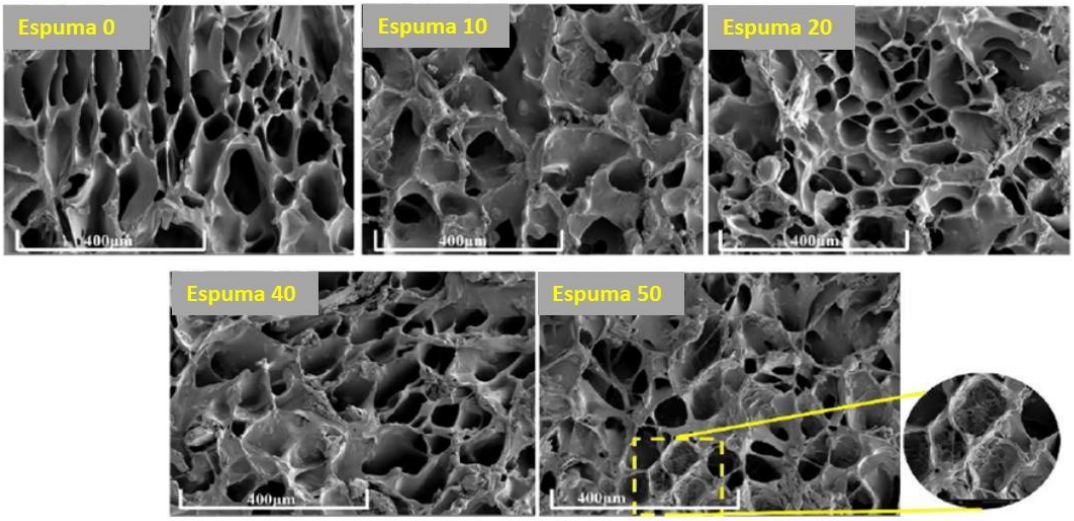


Figura 5: Imagem de amostras de espuma de poliuretano dopadas com poliacrilonitrila obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura. (Fonte: adaptada de Tang *et* al., 2022).

Tabela 3: Características físicas de espumas de poliuretano.

Densidade (ppi)	Superfície específica ($m^2\ g^{-1}$)	Diâmetro dos poros (mm)	Porosidade
10	0,3158	1,92	0,97
20	0,3179	1,43	0,96
25	-	1,18	0,95

Fonte: Adaptado de Mohammed et. al. (2018) e Tang et. al. (2022) (Mohammed *et al.*, 2018; Tang *et al.*, 2022).

1.3 Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida (*Solid Phase Microextraction* -SPME) é uma técnica de preparo de amostra que possibilita extração e pré-concentração seletiva de analitos em diversos tipos de matrizes. Neste método o mecanismo de sorção é estabelecido através dos equilíbrios entre o analito, na matriz que o abriga, e o material sorvente presente na fibra (Lashgari *et al.*, 2019). A micro fibra usada fica depositada sobre um suporte de sílica ou metal (Sajid *et al.*, 2019). Após o processo de sorção na fibra, realiza-se o processo de dessorção dos analitos que é realizado térmicamente no injetor do cromatógrafo à gás.

Os estudos pioneiros sobre a técnica datam de 1990 (Arthur *et al.*, 1990) e muita evolução tem sido descrita nos últimos anos, com o desenvolvimento de novas fibras e a automação do processo. Os pressupostos da técnica são o emprego mínimo de solventes orgânicos ou a extração sem a adição de solventes (Aspromonte *et al.*, 2022; Sajid *et al.*, 2019), o uso de quantidades diminutas de amostra (Aspromonte *et al.*, 2022; Sajid *et al.*, 2019), seletividade e recuperação elevadas (Li *et al.*, 2015). A fibra é comercializada com diferentes materiais sorventes, selecionado considerando-se o grau de afinidade com o analito que se deseja extrair. Apresenta-se na figura 6 os componentes básicos do sistema *SPME*.

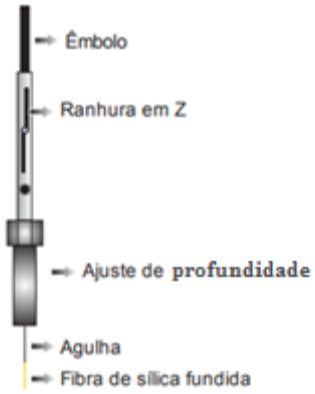


Figura 6: Componentes básicos do sistema SPME. (Fonte: Macedo, 2015).

A figura 7 mostra um esquema referente ao processo de sorção e dessorção com a fibra de *SPME*.

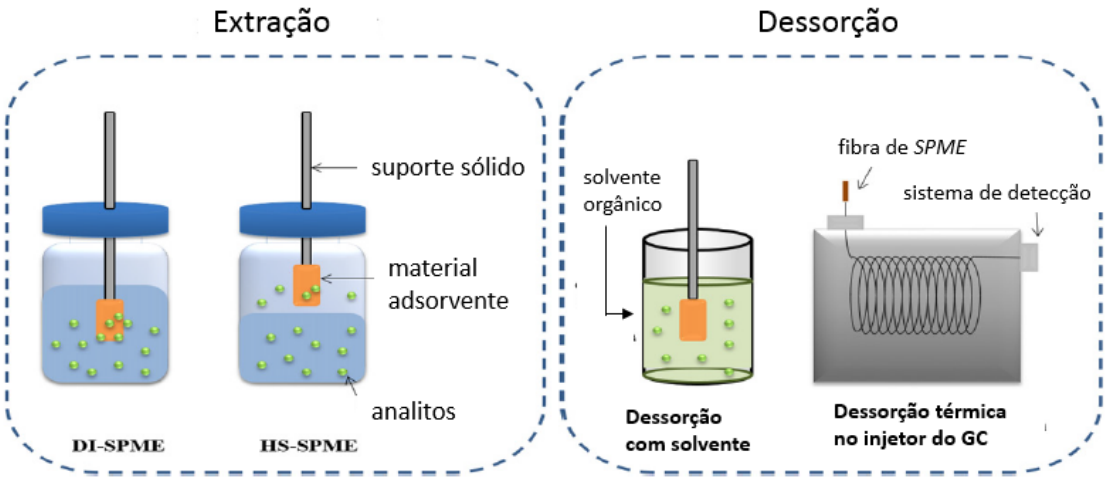


Figura 7: Modos de extração e dessorção utilizados para SPME.(Fonte: Sajid *et al.*, 2019).

Os métodos de extração comumente empregados em SPME são a imersão direta (Direct Immersion), conhecida como DI-SPME, amostragem da fase gasosa (Headspace), conhecido como HS-SPME, e a amostragem com fibra protegida (Hollow Fiber), conhecido como HF-SPME (SAJID, 2019).

No processo de adsorção por DI-SPME, a fibra de SPME é exposta diretamente a uma solução, como mostrado na figura 7. Trata-se de uma estratégia de adsorção adequada para amostras líquidas de baixa complexidade em relação à composição química e para amostras aquosas (SAJID, 2019) Geralmente, para empregar essa técnica, faz-se necessário o emprego de aquecimento e agitação para favorecer o deslocamento dos analitos da matriz para a solução. Para analitos que estejam em amostras líquidas, que contém interferentes ou que sofram influência da matriz, faz-se necessário realizar um tratamento prévio (*clean up*) das amostras para a aplicação do processo de DI-SPME (SAJID, 2019). Pode haver interferentes presentes em algumas matrizes que podem ser adsorvidas na fibra de SPME de modo irreversível, inviabilizando a reutilização da mesma (SAJID, 2019).

O modo de extração *Headspace* possibilita a amostragem dos analitos que estejam em equilíbrio com a fase gasosa no recipiente que contém os

compostos de interesse e a matriz que os abriga (Sowmya *et al.*, 2024). Deste modo, a fibra de SPME não mantém contato diretamente com a matriz durante o processo de extração (Sowmya *et al.*, 2024). Isso contribui para o aumento da vida útil da fibra (Sowmya *et al.*, 2024). Além disso, reduz a ocorrência de danos físicos à fibra e a adsorção de componentes não voláteis e de elevada massa molecular (Kuráň *et al.*, 1996; Sowmya *et al.*, 2024). A não utilização de solventes figura com uma das vantagens da extração nesse modo. Entretanto, o modo *Headspace* mostra-se mais adequado para analitos voláteis ou passíveis a volatilização a temperaturas moderadas (SAJID, 2019). Outro ponto a ser observado é que alguns analitos podem interagir de forma muita intensa com a matriz de modo a desfavorecer a transferência do analito para a fase gasosa (S. *et al.*, 2024). Isso pode conduzir a uma baixa recuperação do analito e a adoção de estratégias laboriosas para a redução do efeito de matriz. A figura 7 mostra a configuração do processo de extração por Headspace.

Aquecimento moderado pode ser usado na extração por HS-SPME e DI-SPME, para aumentar o coeficiente de distribuição analito/matriz solução ou fase gasosa (Ghiasvand *et al.*, 2006; Menezes *et al.*, 2013; Xu *et al.*, 2016). Entretanto, o aumento da temperatura pode reduzir o coeficiente de distribuição solução/fibra ou fase gasosa/fibra, diminuindo a recuperação dos analitos (Xu *et al.*, 2016). O aumento da pressão interna do vial promovido pelo aquecimento pode provocar perdas de compostos voláteis durante o período de aquecimento e no momento de inserção da fibra de SPME (Xu *et al.*, 2016). Além disso, a elevação da temperatura desfavorece a sorção do analito pela fibra porque esse processo é exotérmico (Haddadi *et al.*, 2009; Menezes *et al.*, 2013). Pawliszyn e Zhang introduziram a técnica de SPME com fibra resfriada usando uma câmara de resfriamento (CF-SPME), enquanto a amostra é aquecida durante o processo de extração (Haddadi *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 1994). A figura 8 mostra um dispositivo para resfriamento de fibras de SPME. A técnica de HS-CF-SPME tem-se mostrado aplicável na extração de compostos voláteis e semivoláteis, Xu et. al, 2016, empregou fibras resfriadas na análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHA's) em areia (Xu *et al.*, 2016). Menezes et. al, 2013 analisou PHA's usando a técnica de DI-CF-SPME em

amostras de água de nascentes, onde comparou os resultados obtidos por DI-SPME com os obtidos por DI-CF-SPME, obtendo maior recuperação de analitos com o emprego de DI-CF-SPME (Menezes *et al.*, 2013).

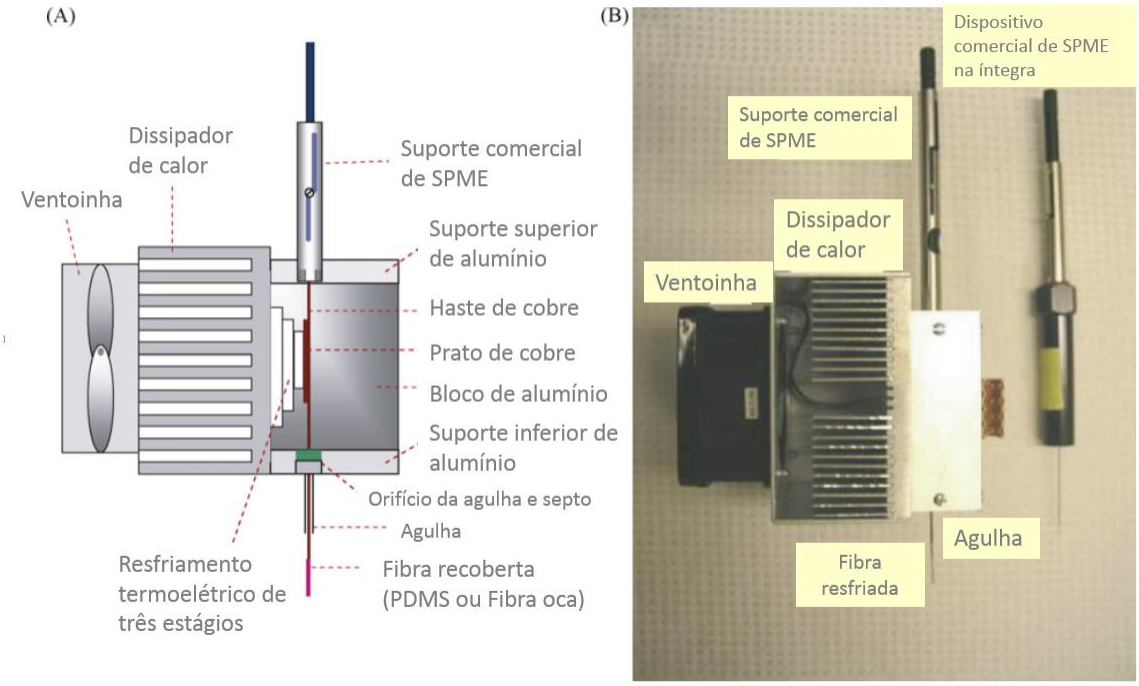


Figura 8: Dispositivo para resfriamento de fibra de SPME. (a) Desenho do dispositivo. (b) Dispositivo usado na extração. (Fonte:Adaptado de Haddadi *et al.*, 2009).

Algumas variáveis podem influir nos equilíbrios a serem estabelecidos nos processos de extração por SPME. Dentre as variáveis destacam-se: variação do pH do meio, força iônica, a presença de substâncias que são adsorvidas paralelamente aos analitos (Brinco *et al.*, 2024).

A escolha da técnica adequada de extração por SPME dependerá das características do analito e da matriz que o abriga.

1.4 Validação de métodos analíticos

A validação dos métodos analíticos permite definir as condições nas quais um método é adequado a determinado nível de confiança, para ser aplicado na quantificação de determinado analíto (B. Magnusson. *et al.*, 2014). Nesse processo, faz-se necessário avaliar o desempenho do método empregando-se testes estatísticos para indicar se o mesmo atende aos pré-requisitos preconizados aos modelos aos quais se ajustam os dados e às figuras de mérito a serem avaliadas no processo de validação. As figuras de méritos correspodem aos parâmetros relacionados ao desempenho de um método analítico. Ribeiro (2008) e as comumente avaliadas são seletividade, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), faixa ótima de trabalho, veracidade, precisão, determinação da incerteza e robutez (B. Magnusson. *et al.*, 2014; Ribeiro, Fabiana Alves de Lima; Ferreira, Márcia Miguel Castro; Morano, Sandra Campilongo; Silva, Lucimara Rodrigues da; Schneider, 2008). Neste trabalho foram avaliadas as seguintes figuras de mérito: linearidade, repetibilidade, precisão intermediária, recuperação, limite de detecção e limite de quantificação.

A linearidade é o parâmetro que avalia a capacidade do método em fornecer respostas analíticas proporcionais à concentração das substâncias que se pretende determinar NATA (National Association of Testing Authorities), 2012. A quantificação, nesse contexto, pode ocorrer de forma direta ou por meio de um modelo matemático que se ajuste ao conjunto de dados NATA (National Association of Testing Authorities), 2012. A precisão é um parâmetro de validação que estima a variação entre medidas realizadas no mesmo dia (*intraday*) e em dias diferenters (*interday*), de amostras homogêneas independentes, com concentração conhecida, realizadas pelo mesmo operador, por repetidas vezes, em um mesmo equipamento e em condições definidas (“Agência de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 166 de 24 de julho de 2017, Brasília”, 2017, “European Medicines Agency; ICH Harmonised tripartite guideline - Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1); London, 2005.”, 2005; B.

Magnusson. *et al.*, 2014; Laboratory., 1995; Tellinghuisen, 2019; WHO, 2016). Neste trabalho, o limite de detecção foi estimado baseado nos parâmetros da curva analítica e na análises de amostras branco. A expressão matemática utilizada para a determinação do LOD foi a descrita por Mcnair *et* al. 2009, equação 2.

$$LD = y_b + 3 \times s'_o \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde, y_b = coeficente linear da reta de regressão linear obtida na calibração.
s'_o = desvio padrão em relação ao número de réplicas.

O LQ foi calculado em termos de concentração através da equação 3 (Araujo, 2009):

$$LQ = y_b + 10 \times s'_o \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde, y_b = coeficente linear da reta de regressão linear obtida na calibração.
s'_o = desvio padrão em relação ao número de réplicas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver método DI-CF-SPME-GC/MS para determinar BTEX no ar de ambientes internos.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Adequar espumas comerciais de poliuretano para avaliar viabilidade na adsorção de compostos monoaromáticos no ar;
- ✓ Otimizar condições cromatográficas para determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS;
- ✓ Determinar as condições ótimas para a extração por DI-CF-SPME;
- ✓ Validar o método de determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS;
- ✓ Aplicar a metodologia desenvolvida para determinar BTEX em ambientes internos localizados em munícipios do Estado de Minas Gerais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Suprimentos e equipamentos

Agitador magnético com aquecimento, Fisatom, modelo 752 A (Perdizes, SP, Brasil);

Balança analítica, incerteza de medição u = ± 0,00001 g (modelo AUW220D; SHIMADZU (Kyoto, Japão);

Banho de ultrassom, SONITOP 404A, Soni-Tech do Brasil (São Bernardo do Campo, SP, Brasil).

Barra magnética cilíndrica de teflon com dimensões comprimento de 15 mm e espessura de 5 mm. GLASSLAB (SP, Brasil);

Bloco de alumínio com dimensões 8 cm x 6 cm x 8 cm com furo central de diâmetro 2,3 cm.

Bomba de amostragem programável Gilian, modelo BDX II, para poeira e gases, com display e ajuste de tempo programável, Instrutherm (São Paulo, Brasil).

Calibrador analógico de baixa vazão para bombas de amostragem, com capacidade de calibrar vazões na faixa de (60 a 600) mL/min, com dimensões (105x28x20) mm e com temperatura de operação de (20 a 50)°C, modelo NCB-01, Next Instrumentos (São Paulo, Brasil).

Coluna para cromatografia gasosa J&W, modelo DB-5 MS ultra inert, com dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), Agilent Technologies (Santa Clara, CA, EUA);

Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, modelo QP2010 Plus; SHIMADZU (Kyoto, Japão);

Espuma de poliuretano, PUF D16, largura 1,90 m, espessura 4 mm, densidade 16 kg m^{-3}, Ecoflex (Belo Horizonte, Brasil).

Estufa, Biomatic (Porto Alegre, Brasil);

Frascos de vidro transparente com tampa de rosca de capacidade de 20,0 mL da Supelco, referência 27199 (Bellefonte, EUA);

Freezer, Consul (CVU18) (São Bernardo do Campo, Brasil);

Fibra de microextração em fase sólida Carboxeno/Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), com espessura de filme de 75 µm e diâmetro externo da agulha de 0,642 mm para uso com holder manual, Supelco, referência 57344-U (Bellefonte, EUA);

Fibra de microextração em fase sólida Carbowax/Divinilbenzeno (CW/DVB), com espessura de filme de 70 µm e diâmetro externo da agulha de 0,566 mm para uso com holder manual, Supelco, referência 57336-U (Bellefonte, EUA). Produto com fabricação descontinuada;

Fibra de microextração em fase sólida Poliacrilato (PA), com espessura de filme de 85 µm e diâmetro externo da agulha de 0,566 mm para uso com holder manual, Supelco, referência 57304 (Bellefonte, EUA);

Fibra de microextração em fase sólida Polidimetilsiloxano (PDMS), com espessura de filme de 100 µm e diâmetro externo da agulha de 0,566 mm para uso com holder manual, Supelco, referência 57300-U (Bellefonte, EUA);

Fibra de microextração em fase sólida Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (PDMS/DVB), com espessura de filme de 65 µm e diâmetro externo da agulha de 0,566 mm para uso com holder manual, Supelco, referência 57326-U (Bellefonte, EUA);

Membrana de filtração PVC, com diâmetro de 37 mm, com poros de 5 µm, não estéril, Kasvi (Rio de Janeiro, RJ, Brasil);

Micropipetas de diferentes volumes, Gilson, Inc. (Middleton, EUA);

Septo de borracha em PTFE/Butyl de 20mm de diâmetro adquiridos da Supelco, referência 27201 (Bellefonte, EUA);

Termômetro digital, tipo espeto, com capacidade de medidas no intervalo de -50°C a 300°C, marca INCOTERM (São Paulo, Brasil);

3.2 Reagentes e insumos

Acetona pureza ≥ 99%; MERCK (Darmstadt, Alemanha);

Acetonitrila, grau HPLC/UV, J. T. Baker (New Jersey, EUA);

Água ultrapura ELGA, PURELAB Classic (Lane End, England);

Clorofórmio, pureza ≥ 99,8%; J.T.Baker, (New Jersey, EUA);

Detergente neutro Extran®, Merck (Sumaré, Brasil);

Diclorometano, grau HPLC, Sigma-Aldrich (Bellefonte, EUA);

Etanol, grau HPLC, J. T. Baker (New Jersey, EUA);

Extran® MA02, Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA);

Gás hélio comprimido, pureza de 99,999%, Air Products (Belo Horizonte, Brasil);

Material de Referência Certificado BTEX 2000 µg/mL, Supelco, referência CRM47993 (Bellefonte, EUA);

Metanol, grau HPLC, J. T. Baker (New Jersey, EUA).

3.3 Softwares

Microsoft Office Excel 365, Microsoft Corporation (Redmond, EUA);

Statistica 11, *StatSoft*® Inc. (Hamburgo, Alemanha).

3.4 Condições cromatográficas

Todas as análises de BTEX foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas da marca Shimadzu, modelo QP2010 Plus (Kyoto, Japão). Foi utilizada uma coluna capilar da Agilent J&W (Santa Clara, EUA), modelo DB-5 MS ultra inert, comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme, polidimetilsiloxana. A

programação de temperatura iniciou em 30°C durante 3 min; aquecimento a 3°C min^{-1} até 40°C, mantido por 3 min; 5°C min^{-1} até 70°C; taxa de 20°C min^{-1} até 180°C, mantido por 2 min. O gás hélio de alta pureza (99,999%) foi empregado como gás de arraste com fluxo de 0,85 mL min^{-1}. As temperaturas selecionadas para o injetor, interface e fonte de íons foram respectivamente 180°C, 250°C, 230°C. O modo de injeção foi o *splitless* com tempo de 2 min. Após esse intervalo, foi adotado o modo de injeção *split* com razão de divisão (*split ratio*) 1:20. Os íons gerados no espectrômetro de massa foram avaliados por meio do monitoramento de íon selecionado (*Selected Ion Monitoring – SIM)*, no monoquadrupolo. O benzeno foi monitorado pela transição de massa de razão massa/carga, *m/z*, 78 e ocorreu no intervalo de análise de 2,7 min a 5 min. Tolueno, etilbenzeno, m,o,p-xileno foram avaliados pelas transições de massa com razão massa/carga 91, 92 e 106. As transições escolhidas para o BTEX são típicas dessas subtâncias em espectrômetros de massa, com ionização por impacto de elétrons, com energia de 70 eV. As transições de massa referentes ao tolueno, etilbenzeno e m,o,p-xileno foram monitoradas no intervalo de 5,01 min a 22,75 min. O tempo de corte do solvente foi de 2,7 min.

3.5 Procedimento para coleta e extração de BTEX

3.5.1 Preparo da espuma de poliuretano

Em trabalhos anteriores realizados pela Rede Mineira de Cromatografia Avançada (RMCA) do Departamento de Química da UFMG, foi verificado que as espumas de poliuretano são capazes de adsorver compostos voláteis (PAIVA, 2019). A espuma de poliuretano (PUF) foi cortada em formato de disco com diâmetro de 2,5 cm. Em seguida, os discos de PUF foram submetidos à limpeza com solução detergente Extran® (0,5% v/v) em banho de ultrassom por 60 min. Os discos foram submetidos à limpeza com água corrente até a completa remoção do detergente e, posteriormente, foram enxaguados com água do tipo I. Por fim, foram transferidos à estufa para remoção da umidade e

de possíveis componentes voláteis adsorvidos na espuma. A temperatura escolhida para o processo de secagem foi de 100°C. Os discos permaneceram na estufa até a completa remoção da água. Concluso o processo de secagem, os discos de poliuretano foram armazenados em frascos fechados hermeticamente no dessecador, na presença de sílica gel anidra.

3.5.2 Extração dos analitos a partir de soluções padrão de BTEX por DI-CF-SPME

Para otimizar os parâmetros do método cromatográfico e de extração por DI-CF-SPME (D*irect Immersion Cold Fiber Solid Phase Microextraction*), inicialmente foram empregadas soluções padrão de BTEX com concentração de 20,0 µg L^{-1}. Esta foi preparada a partir de uma solução estoque intermediária de BTEX com concentração de 80,00 mg L^{-1}, em metanol. Para o preparo da solução de 20,00 µg L^{-1}, foi pipetado 25,0 µL da solução padrão intermediária de BTEX. O volume pipetado foi transferido para um balão volumétrico de 100,0 mL, semipreenchido com água do tipo I. O volume do balão volumétrico foi completado até o menisco, observando as técnicas adequadas de preparo de soluções, com água do tipo I. A solução de 20,00 µg L^{-1} foi transferida para um frasco de vidro, com capacidade de 20 mL, de modo a preencher aproximadamente a totalidade do frasco. Um disco de PUF, previamente limpo conforme orientações descritas no “Item 3.5.1”, e uma barra magnética foram adicionados ao frasco. Um volume de 150,0 µL de modificador, solvente ou mistura de solventes que auxiliam na transferência dos analitos da espuma para a solução, foi adicionado ao frasco, que foi então lacrado com lacre de alumínio contendo no centro um septo de Teflon® (PTFE). Nos testes iniciais, o modificador empregado foi a acetonitrila. O frasco foi alocado no centro de um bloco de alumínio, que continha um furo central cilíndrico, com diâmetro de 2,5 cm, que estava sobre uma chapa aquecimento da e agitação magnética. A temperatura de aquecimento, a velocidade de rotação e o tempo de aquecimento selecionados foram respectivamente: 70°C, 600 rpm e 15 min O dispositivo de resfriamento, que contém as placas Peltier

foi conectado à parte superior do frasco que estava colocado no orifício do bloco de alumínio. Em seguida, introduzia-se a fibra de SPME, previamente condicionada conforme orientações do fabricante, entre as placas Peltier do sistema de resfriamento, de modo que a haste metálica da fibra perfurasse o septo do vial até alcançar a solução de 20,0 µg L^{-1}. A figura 9 mostra o esquema do sistema de resfriamento da fibra utilizado na extração CF-DI-SPME (Resende dos Santos *et al.*, 2021) e a Figura 10 mostra uma foto desse dispositivo. A extração acontecia por um período de 15 min sob um gradiente de temperatura, visto que a parte inferior do frasco correspondia à "zona quente" e a parte superior, próxima à placa Peltier, à "zona fria". Após extração, a fibra era imediatamente submetida ao processo de dessorção no injetor do cromatógrafo a gás, conforme parâmetros descritos no "Item 3.4".

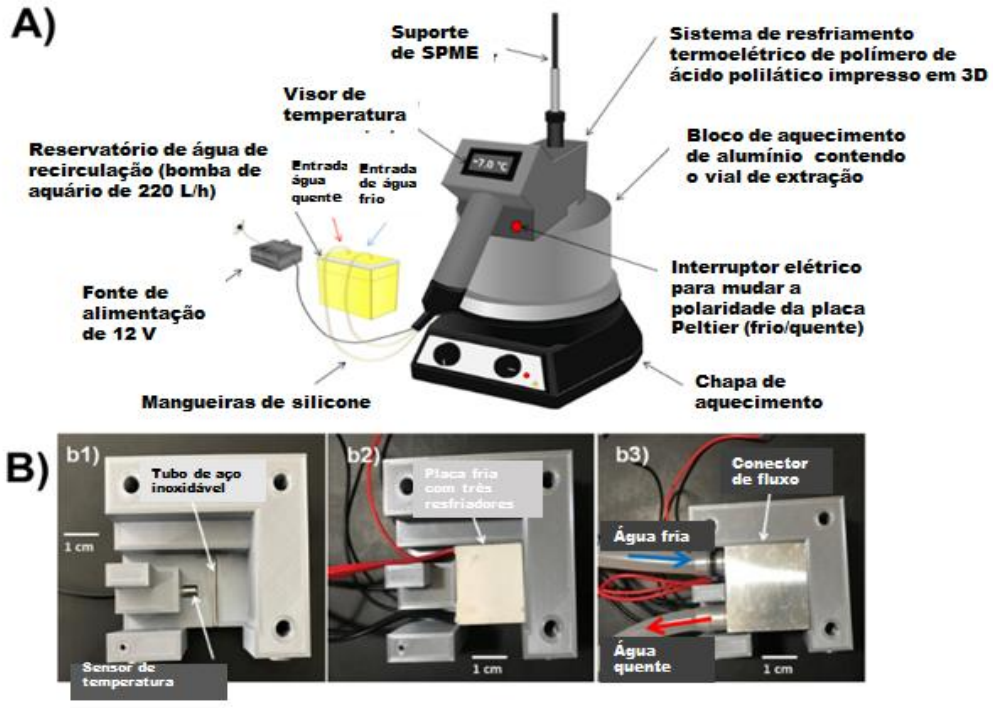


Figura 9: Esquema do sistema termoelétrico de resfriamento para CF-SPME. (A) Iustração esquemática; (B) Figura da parte interna desassociada: (b1) tubo para fibra de SPME e sensor de temperatura, (b2) placa peltier frio/quente, (b3) conector de fluxo, barra de escala de 1 cm. (Fonte: Adaptado de Resende dos Santos *et al.*, 2021).

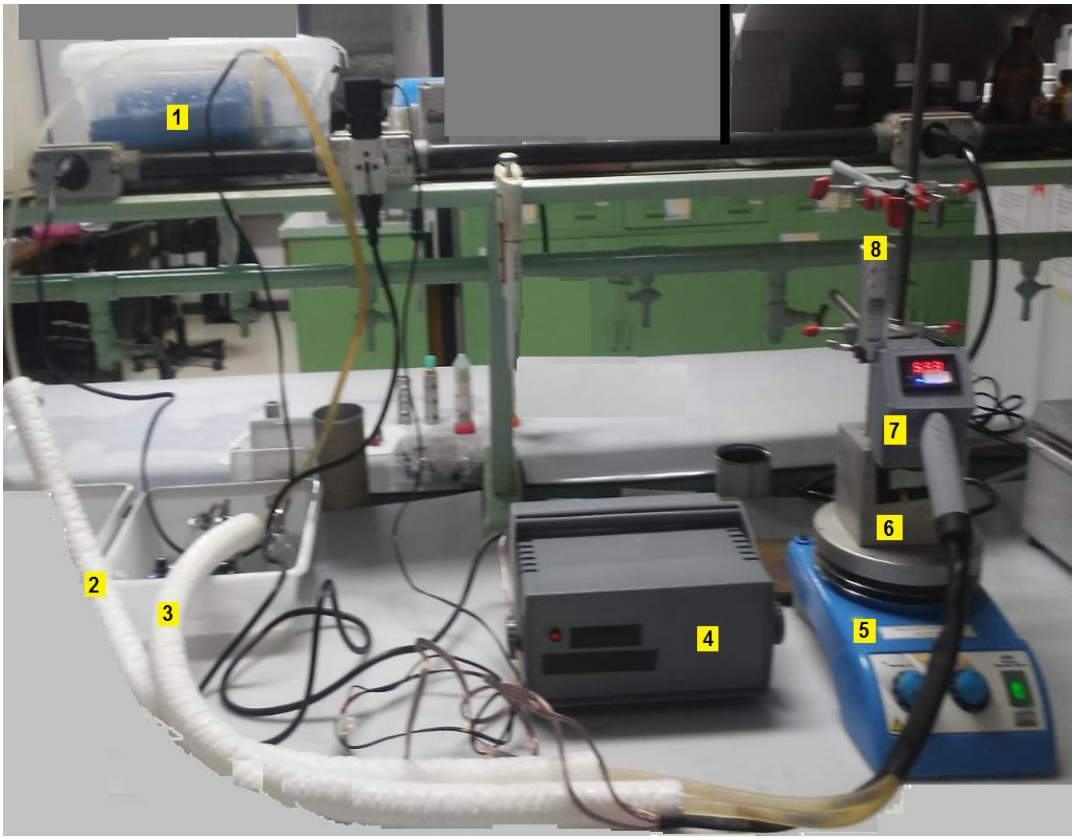


Figura 10: Montagem usada para a extração de BTEX por DI-CF-SPME. Componentes do sistema: 1. Reservatório de água de resfriamento com blocos de gelo químico. 2. Mangueira para saída de água de resfriamento da placa Peltier. 3. Entrada de água para resfriamento da placa Peltier. 4. Fonte de energia para alimentação de Placa Peltier. 5. Chapa de aquecimento e agitação magnética. 6. Bloco de alumínio para aquecimento com furo na parte central para a introdução do vial de 20 mL contendo a amostra a ser extraída. 7. Dispositivo contendo a placa Peltier, sensor de temperatura e orifício para a introdução da fibra de SPME entre as placas e através do septo do vial de 20 mL. 8. Termômetro para monitorar a temperatura do bloco de alumínio.

3.5.3 Seleção da fibra de SPME para extração de BTEX por DI-CF-SPME

Cinco tipos de fibras microextração foram testadas para selecionar a fibra de SPME mais adequada para a extração dos BTEX por DI-CF-SPME: Carbovax/Divinilbenzeno (CW/DVB) com espessura de 70 µm; Carboxen/Polidimetilsiloxana (CAR/PDMS) com espessura 75 µm; Poliacrilato (PA) com espessura 85 µm; PDMS com espessura 100 µm;

Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (PDMS/DVB) com espessura de 65 µm. Os parâmetros cromatográficos empregados no processo de dessorção foram os descritos no “Item 3.4”. Os testes foram realizados com solução padrão de BTEX de concentração 20,0 µg L^{-1}, em presença de disco de PUF, em um frasco de vidro com capacidade para 20 mL, com o auxílio de uma barra magnética. A extração ocorreu conforme procedimentos descritos no “Item 3.5.2”, na temperatura de 70°C, por 15 min e com adição de 150,0 µL de acetonitrila, como modificador. Os critérios empregados para a seleção da fibra foram o valor da área do analito, obtida no cromatograma, e a definição dos sinais analíticos desses componentes.

3.5.4 Escolha do modificador

Nestes ensaios, foi empregada fibra de *SPME* com composição *DVB/PDMS*. Os modificadores selecionados, bem como as combinações entre eles, são descritos na tabela 4. O volume utilizado de modificador em cada teste foi de 150,0 µL. Os testes foram realizados em triplicata.

Tabela 4: Modificadores e combinações de modificadores utilizados no Teste do Modificador.

Modificador	Composição
1	Acetona
2	Diclorometano
3	Hexano
4	Acetonitrila
5	Acetato de etila
6	Solução 1:1 de Acetona/Diclorometano
7	Solução 1:1 de Acetona/Hexano
8	Solução 1:1 de Acetona/Acetonitrila
9	Solução 1:1 de Acetona/Metanol
10	Solução 1:1 de Acetona/Acetato de etila

3.5.5 Otimização do volume do modificador de melhor desempenho na recuperação de BTEX por *DI-CF-SPME*

Após a seleção do modificador que promoveu a maior recuperação dos analitos, foi realizado o teste do volume adequado de modificador para ser adicionado no momento da extração por *DI-CF-SPME.* Os volumes testados foram 50,0 µL, 100,0 µL e 150,0 µL. A solução padrão de BTEX de concentração de 20,0 µg L^{-1}, na presença de disco de PUF, previamente tratado conforme indicado no "Item 3.5.1", foi empregada para a realização do teste.

3.5.6 Avaliação das variáveis que influenciam na extração por *DI-CF-SPME*

Foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 para identificar as variáveis que influenciam no processo de DI-CF-SPME, nas condições descritas no "Item 3.5.2". As variáveis escolhidas para o estudo foram: tempo de extração, temperatura de extração e tempo de dessorção. Os testes foram conduzidos, em relação ao preparo de amostra, de acordo com os parâmetros descritos no "Item 3.5.2", usando como modificador 50,0 µL de uma solução 1:1 v/v de acetona/diclorometano. A condição cromatográfica adotada foi a descrita no "Item 3.4". A solução padrão de BTEX utilizada foi a de concentração 20,0 µg L^{-1}, na presença de discos de PUF, tratados conforme orientações do "Item 3.5.1". O software Statistica®, versão 11, foi empregado para gerar o planejamento fatorial 2^3 com 1 ponto central e os gráficos de Pareto, com e sem interação entre as variáveis. Os experimentos realizados são descritos na tabela 5.

Tabela 5: Planejamento fatorial 2^3 para identificação de variáveis que influenciam a extração por *DI-CF-SPME.*

Ensaio	Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (°C)	Tempo de dessorção (min)	Valores codificados
1	10	25	1	1
2	30	25	1	1
3	10	75	1	1
4	30	75	1	1
5	10	25	4	1
6	30	25	4	1
7	10	75	4	1
8	30	75	4	1
9	20	50	2,5	0
10	20	50	2,5	0
11	20	50	2,5	0

3.5.7 Planejamento *Doehlert*

O planejamento *Doehlert* foi escolhido como ferramenta para identificar os pontos ótimos associados às variáveis que mais impactam no processo de DI-CF-SPME, descrito no “Item 3.5.2”. Doehlert foi utilizado neste trabalho por propiciar a análise, a correlação e a otimização de múltiplas variáveis que influem em um determinado processo com a realização de poucos experimentos (Cataldi *et al.*, 2007; Ferreira *et al.*, 2004). Os pontos ótimos dessas variáveis corresponderam aos valores, ou faixa de valores, nos quais a recuperação de BTEX foi maior. O planejamento escolhido apresentou um total de nove experimentos, descritos na tabela 6. Os ensaios foram conduzidos utilizando o procedimento de extração descrito no “Item 3.5.2”, exceto pelos tempos de extração e dessorção que seguiram os parâmetros mostrados na tabela 6. As condições cromatográficas descritas no “Item 3.4” foram empregadas. A solução padrão de BTEX de concentração 20,0 µg L^{-1}, na

presença dos discos de PUF, tratados conforme relatado no “Item 3.5.1”, foi a referência nesse teste. Os intervalos avaliados no planejamento Doehlert para o tempo de dessorção e para a temperatura de extração foram respectivamente: 170 a 250 segundos e 55 a 75°C.

Tabela 6: Planejamento Doehlert para as condições de extração DI-CF-SPME.

Experimento	X_1	X_2	Tempo de dessorção(s)	Temperatura de extração(°C)
1	-0,87	-0,50	170	60
2	-0,87	0,50	170	70
3	0,00	-1,00	210	55
4	0,00	0,00	210	65
5	0,00	0,00	210	65
6	0,00	0,00	210	65
7	0,00	1,00	210	75
8	0,87	-0,50	250	60
9	0,87	0,50	250	70

A figura 11 mostra o desenho do planejamento Doehlert descrito na Tabela XI.

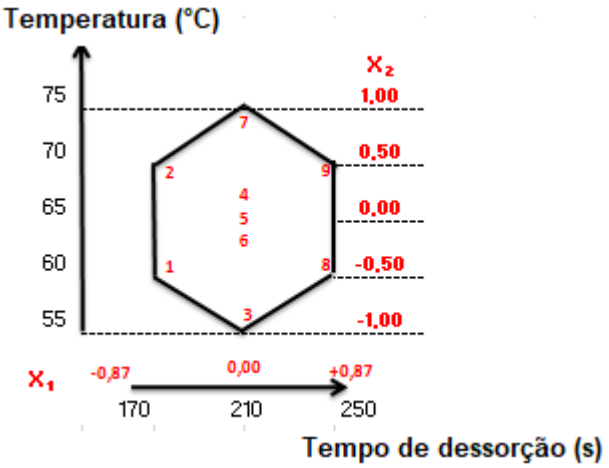


Figura 11: Desenho do planejamento Doehlert descrito na Tabela 6.

3.5.8 Validação do método analítico

Empregou-se o guia Eurachem (B. Magnusson. *et al.*, 2014) como referência para a validação do método proposto para determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS. As figuras de mérito avaliadas foram linearidade, recuperação, precisão intermediária, repetibilidade e limites de detecção e quantificação.

Avaliou-se a linearidade a partir da construção de curvas analíticas para cada analito. A faixa de concentração avaliada foi de 1,0 a 49,0 µg L^{-1}. Empregaram-se sete soluções de calibração cujas concentrações variaram de 8,0 µg L^{-1}. Preparam-se as soluções a partir do material de referência certificado BTEX 2000,0 µg mL^{-1}. Os procedimentos aos quais essas soluções foram submetidas foram respectivamente os descritos nos itens 3.5.2, exceto pelo volume de modificador que foi de 50,0 µL. Cada nível de calibração foi avaliado em triplicata.

Avaliou-se a precisão intra-dia realizando seis análises independentes de três níveis de calibração no mesmo dia. Os níveis avaliados foram os de concentração 9,0, 25,0 e 41,0 µg L^{-1}. Estimou-se a precisão inter-dia a partir de seis análises independentes dos referidos níveis de concentração em dias distintos.

3.5.9 Coleta de amostras reais

Realizaram-se coletas de ar, em ambientes internos, em dez pontos na região metropolitana de Belo Horizonte (RMBH). A figura 12 mostra o mapa da RMBH. As características dos locais de coleta das amostras são mostradas na tabela 7. Os pontos de coletas das amostras foram escolhidos a partir dos seguintes critérios de inclusão: proximidade de vias de tráfego intenso e de áreas verdes, logística do transporte das amostras até o laboratório.

Figura 12: Locais de coleta de amostras nos municípios de Belo Horizonte e Betim, 2024. Pontos de coleta na cor vermelho, e numerados de acordo com os dados da tabela 7.

Tabela 7: Características dos locais de coleta de amostras em ambientes internos.

Ponto de coleta	Munícipio	Coordenadas geográficas (latitude/longitude)	Características	Distância da via de maior tráfego de veículos (m)
1	Belo Horizonte	19°52'18'' S 43°57'49,50'' O	Laboratório de pesquisa	940
2	Belo Horizonte	19°51'46,51'' S 43°57'29,81 O	Guarita de alvenaria	8
3	Belo Horizonte	19°51'46,51'' 43°57'29,81"	Escola -Sala de informática com aproximadamente 30 computadores	241
4	Belo Horizonte	19°52'18'' S 43°57'49,50'' O	Laboratório de pesquisa	940
5	Belo Horizonte	19°52'18'' S 43°57'49,50'' O	Laboratório de Rede de Dados	940
6	Betim	19°58'30,50" S 44°11'15,72" O	Residência	32
7	Betim	19°54'5,79" S 43°56'48,80"	Residência	109
8	Betim	19°59'0,28" 44°11'49,24"	Residência	590
9	Belo Horizonte	19°52'18'' S 43°57'49,50'' O	Residência	300
10	Belo Horizonte	19°53'33,50" S 43°54'45,22" O	Setor administrativo	5100

Para realizar a coleta nos ambientes internos, solicitou-se autorização dos responsáveis pelo ambiente por meio de Termo de Livre Consentimento Esclarecido (TLCE), elaborado especificamente para a realização deste trabalho. Esse documento, encontra-se nos Anexos. As coletas foram realizadas por amostragem ativa descontínua, usando-se a bomba de amostragem Gilian BDX-II, ajustada para operar em baixa vazão, adequadas à determinação de VOCs. De acordo com a norma técnica NIOSH 1501, que estabelece os parâmetros para a determinação de BTEX por amostragem ativa, usando tubos de carvão ativo, divididos em duas seções, a taxa de amostragem de ar deve ser menor que 0,2 L min^{-1} (PENDERGRASS, 2003). O tempo de amostragem foi de 8 h, correspondente a uma jornada de trabalho e compatível com o tempo indicado para amostragens em ambientes internos (Methods for sampling and analysis of chemical pollutants in indoor air, 2020). Acoplou-se à bomba de amostragem o cassete de três seções. Na extremidade destinada à entrada de ar, nesse cassete, colocou-se um filtro de membrana de poros 5 µm, de PVC e com diâmetro de 37 mm. Sobre o filtro, colocou-se a espuma de poliuretano com densidade de 16 kg m^{-3}, espessura de 4 mm, cortada no formato do cassete e tratada previamente conforme procedimento descrito no item 3.5.1. Acoplou-se a saída do cassete à bomba de amostragem. Antes da realização da coleta, calibrou-se o fluxo de entrada de ar no conjunto, cassete-adsorvente-bomba, com o auxílio de um calibrador de fluxo, para valores inferiores à 0,2 L min^{-1}. Posteriormente, afixou-se o conjunto em um suporte universal à distância de 1,5 m (Methods for sampling and analysis of chemical pollutants in indoor air., 2020) do chão e iniciou-se a coleta. Para cada coleta, anotou-se a taxa de amostragem de ar no momento da calibração. Findada a coleta, procedeu-se a extração de BTEX da espuma de poliuretano e do filtro com as condições otimizadas por DI-CF-SPME-GC/MS. Antes da realização da análise das amostras, realizou-se a análise de uma amostra “branco”, que consistiu em extrair de uma espuma de poliuretano, previamente limpa, usando o método de extração por DI-CF-SPME, possíveis traços de BTEX.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Condições cromatográficas para determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS

As condições cromatográficas para os testes iniciais basearam-se em trabalhos publicados na literatura empregando a técnica de cromatografia gasosa para análise de BTEX. Outro fator observado na seleção de trabalhos, foi a técnica de preparo de amostra, no caso, a extração por microextração em fase sólida. A tabela 8 mostra as condições cromatográficas e de preparo de amostra que foram empregadas para a análise de BTEX, descritas na literatura.

Considerando os dados mostrados na tabela 8, foram selecionadas as condições cromatográficas iniciais e os parâmetros de análise para a análise de BTEX (tabela 9). A partir dos dados da tabela 8, pode-se notar que os BTEX são encontrados em diversas matrizes. González *et al.*, 2017, determinou a concentração dos BTEX em amostras de dentes de fumantes.

Tabela 8: Condições empregadas para determinação de BTEX pela técnica de cromatografia gasosa a partir do preparo por microextração em fase sólida (González *et al.*, 2017; Maya *et al.*, 2019; Paris *et al.*, 2018; Saber *et al.*, 2019; Tumbiolo *et al.*, 2004).

Autor	Matriz	Analitos	Coluna	Condições de análise	Fibra de SPME* empregada e modo de extração
Saber et al. 2019, p.3-5.	Água residual da produção de coque	BTEX e compostos orgânicos semi-voláteis	J&W DB-5 MS ultra inert (30 m x 0,25 mm diâmetro interno. x 0,25 µm espessura de filme)	Programação de temperatura: 40°C (5 min); 10°C min^{-1} a 210°C (1min); 7°C min^{-1} a 300°C (7min). Injetor: 290°C Interface: 320°C Fonte de íons: 240°C Detecção: Espectrometria de massas	CAR/PDMS 75 µm. Extração por *Head Space*.
Maya e Ghani 2019, p.2 -4.	Água residual	BTEX	SGE BP5 (30 m x 0,25 mm diâmetro interno, 0,25 µm de espessura de filme)	Programação de temperatura: 50°C (4 min); 20°C min^{-1} a 240°C (3min). Injetor: 240°C Detector: 280°C Detecção: Ionização em Chama	Fibra de imidazolato zeolítico síntetizada pelo grupo e PDMS 75 µm .Extração por *Head Space*.
Paris et al.2018, p.111-112.	Frutas	Hidrocarbonetos monocíclicos e policíclicos	J&W DB-5 MS ultra inert (60 m x 0,25 mm diâmetro interno. x 0,25 µm espessura de filme)	Programação de temperatura: 40°C (2 min); 2°C min^{-1} a 55°C (5min); 4°C min^{-1} a 100°C (5 min); 60°C min^{-1} a 200°C; 2°C min^{-1} a 250°C; 30°C min^{-1} a 300°C (5 min). Injetor: 200°C Interface: 300°C Fonte: 250°C Detecção: Espectrometria de massas	Car/PDMS 75 µm. Extração por *Head Space*.
González et al. 2017, p.111-113.	Dente	BTEX	SGE BP5 (30 m x 0,25 mm diâmetro interno, 0,5 µm de espessura de filme)	Programação de temperatura: 35°C (3 min); 5°C min^{-1} a 90°C; 100°C min^{-1} a 250°C (10 min). Injetor: 290°C Interface: não informado Fonte: 120°C Detecção: Espectrometria de massas	Car/PDMS 85 µm. Extração por *Head Space*.
Tumbiolo et al., 2004, p.825-826.	Ar	BTEX	CP-Sil	Programação de temperatura: 40°C (4 min); 20°C min^{-1} a 160°C (2 min); 90°C min^{-1} a 250°C (5 min). Injetor: 260°C Interface: 170°C Fonte: 150°C Detecção: Espectrometria de massas	Car/PDMS 75 µm. Extração por *Head Space*.

*CAR/PDMS = *Carboxeno/Polidimetilsiloxano* ; PDMS = *Polidimetilsiloxano*

Tabela 9: Condições cromatográficas avaliadas para seleção do método de análise.

Condição	Parâmetro de aquisição
1	Programação de temperatura: 40°C (6 min); 1,5°C min^{-1} a 130°C Fluxo na coluna: 1,00 mL min^{-1} Injetor: 180°C Interface: 200°C Fonte de íons: 200°C
2	Programação de temperatura: 30°C; 0,1°C min-1 a 32°C; 2,4°C min^{-1} a 110°C; 6,5°C min^{-1} a 215°C. Fluxo na coluna: 1,99 mL min^{-1} Injetor: 250°C Interface: 250°C Fonte de íons: 230°C
3	Programação de temperatura: 30°C; 0,1°C min-1 a 32°C; 2,4°C min-1 a 110°C; 6,5°C min-1 a 215°C. Fluxo na coluna: 1,00 mL min-1 Injetor: 300°C Interface: 300°C Fonte de íons: 230°C
4	Programação de temperatura: 30°C (3 min); 3°C min-1 a 40°C (3 min); 5°C min-1 a 70°C; 20°C min-1 a 180°C. Fluxo na coluna: 0.95 mL min-1 Injetor: 250°C Interface: 250°C Fonte de íons: 250°C

A partir dos dados apresentados na tabela 9, selecionou-se como temperatura inicial para o forno de coluna o valor de 40°C. Entretanto, nessa condição, os sinais cromatográficos referente ao benzeno, etilbenzeno, m,p- xileno e o-xileno não se mostraram com resolução adequada. Além disso, os sinais referentes ao etilbenzeno, ao m,p-xileno e ao o-xileno apresentaram picos duplos, que podem ser observados na figura 13. Nas replicatas de análise, por vezes, o sinal referente ao benzeno não foi observado nos cromatogramas, empregando-se a condição 1. Por conseguinte, as novas tentativas de ajuste dos parâmetros de análise cromatográficas foram realizadas com temperatura inicial do forno de coluna inferior a 40°C.

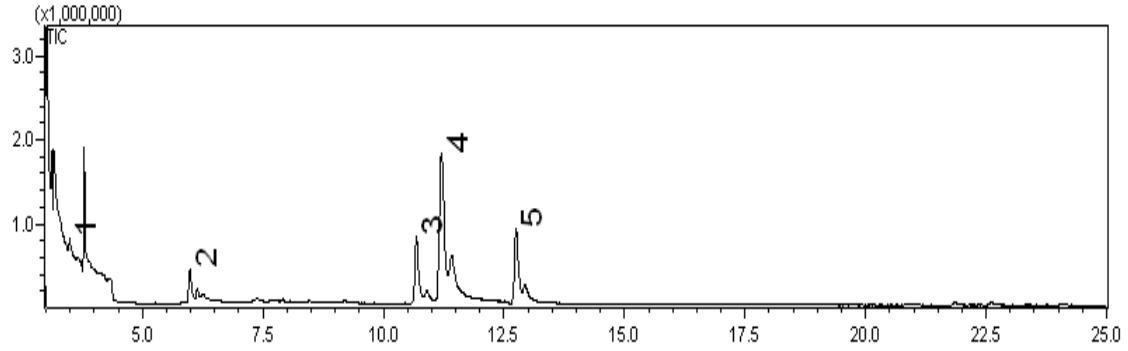


Figura 13: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) referente ao ensaio da condição 1 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno.

A alteração do programa de temperatura, condição 2, descrita na tabela 9, aumentou a retenção do benzeno, e possibilitou a obtenção de sinais cromatográficos com melhor resolução para todos os compostos. Porém, os compostos m e p- xileno foram eluídos em um único sinal cromatográfico. A figura 14 mostra o cromatograma obtido na análise da solução padrão de BTEX com o emprego da condição 2.

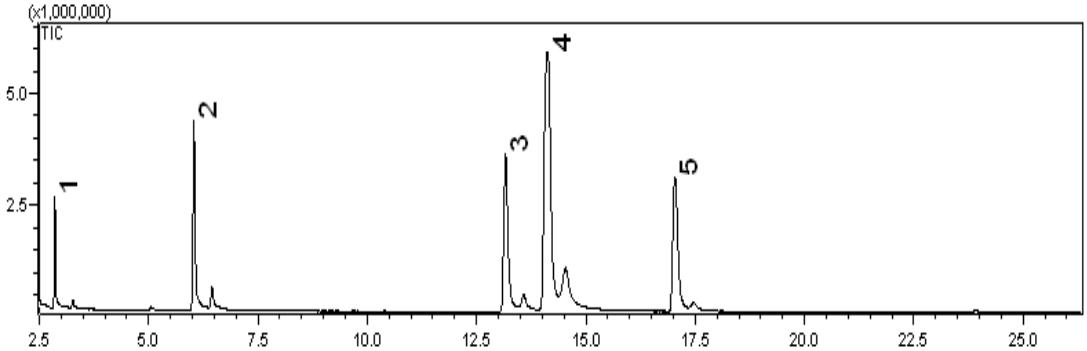


Figura 14: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) referente ao ensaio da condição 2 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno.

O emprego da condição 3, descrita na Tabela 9, possibilitou a obtenção de sinais cromatográficos definidos para todos os compostos. Todavia, o tempo

de análise mostrou-se longo. A figura 15 mostra o cromatograma obtido na análise da solução padrão de BTEX com o emprego da condição 3.

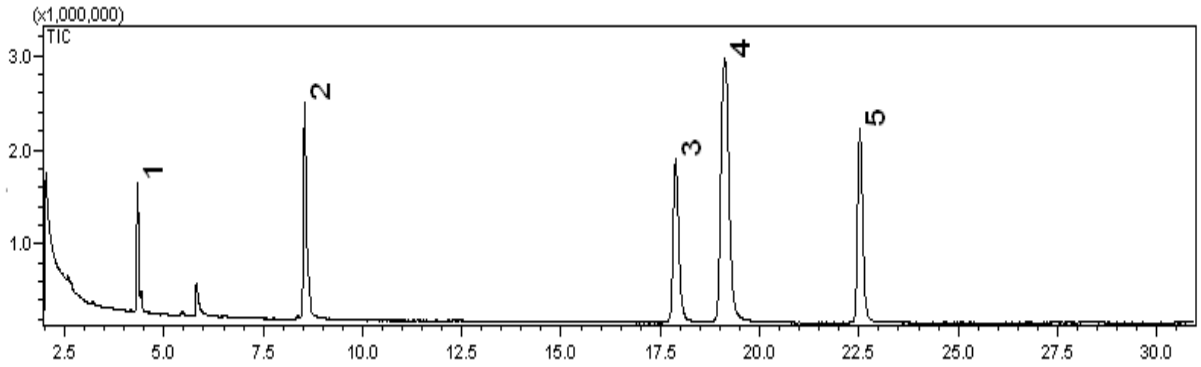


Figura 15: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) referente ao ensaio da condição 3 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno.

A condição 4, que foi a selecionada com alguns ajustes, propiciou sinais cromatográficos adequados para todos os analitos e com menor tempo de análise. A figura 16 mostra o resultado da separação cromatográfica da solução padrão de BTEX com a adoção da condição 4, descrita na Tabela 8.

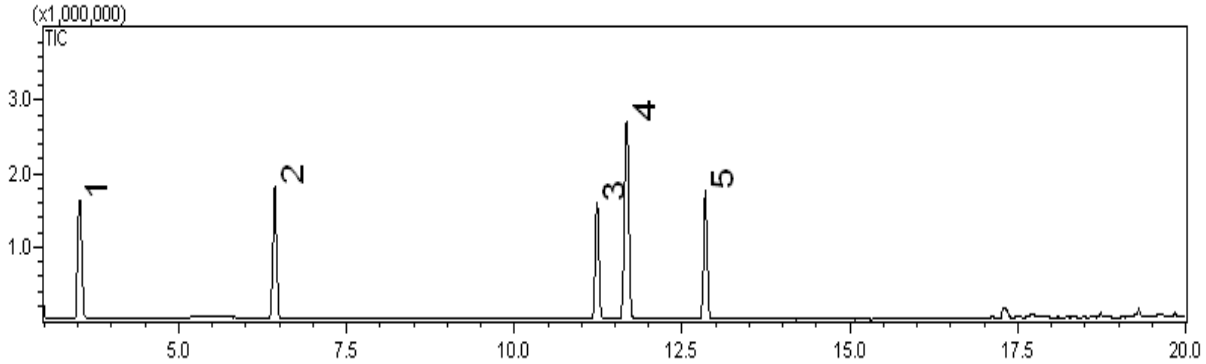


Figura 16: Cromatograma de massas obtido no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) referente ao ensaio da condição 4 (Tabela 9), com solução padrão a 20,0 µg L^{-1} de BTEX (1) benzeno; (2) tolueno; (3) etilbenzeno; (4) m,p-xileno; (5) o-xileno.

Os parâmetros cromatográficos selecionados para a análise de BTEX, neste traballho, são descritos na **tabela 10**, que basicamente corresponde à condição 4, descrita na **tabela 9**, com algumas modificações.

Tabela 10: Parâmetros cromatográficos selecionados para a análise de BTEX.

Condição	Parâmetro de aquisição
5	Programação de temperatura: 30°C (3 min); 3°C min^{-1} a 40°C (3 min); 5°C min^{-1} a 70°C; 20°C min^{-1} a 180°C (2 min). Fluxo na coluna: 0,85 mL min^{-1} Injetor: 180°C Interface: 200°C Fonte de íons: 200°C Modo de injeção: splitless Tempo de amostragem no injetor: 2 min Razão de divisão (*split ratio*): 20

4.2 Seleção da fibra para DI-CF-SPME

A figura 17 mostra o perfil cromatográfico da solução padrão de 20,0 µg L^{-1} de BTEX obtido após o emprego das fibras de SPME selecionadas para o teste. A figura 18 relaciona a intensidade da resposta dos analitos no espectrômetro de massas com o tipo de fibra de SPME usada no preparo da amostra.

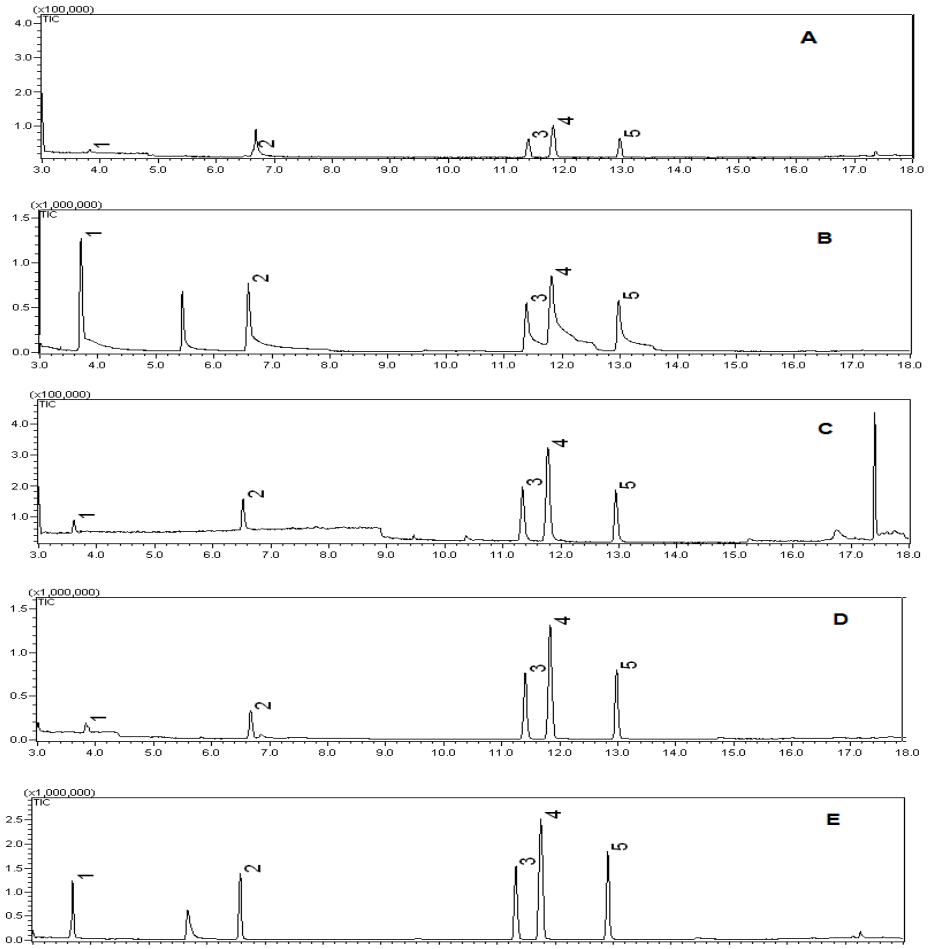


Figura 17: Cromatogramas de massas obtidos no modo SIM (*Single Ion Monitoring*) da solução de BTEX com concentração 20,0 µg L^{-1}, obtido a partir da extração com tipos distintos de fibras de SPME. (A) Fibra CW/DVB; (B) Fibra CAR/PDMS; (C) Fibra de PA; (D) Fibra de PDMS; (E) Fibra de PDMS/DVB.

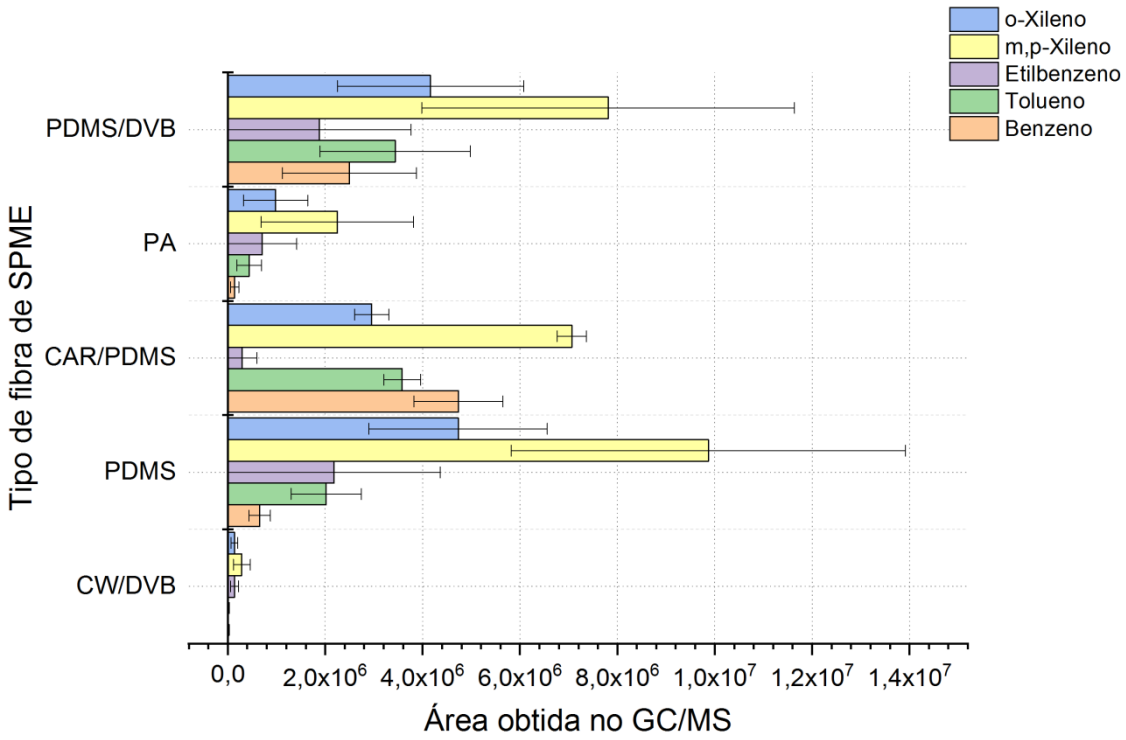


Figura 18: Resultado do teste de recuperação das fibras de SPME em relação aos componentes dos BTEX obtidos a partir da análise da solução padrão de 20,0 µg L^{-1}. CW/DVB (n=3). PDMS (n=3), CAR/PDMS (n=4); PA (n=5) e PDMS/DVB (n=4).

Os dados obtidos com o teste das fibras de SPME em relação à recuperação dos BTEX foram analisados por ANOVA de um fator, no nível de significância de 95%. Os resultados indicaram que a hipótese nula de variâncias iguais deve ser rejeitada. Com a finalidade de identificar os pares de conjuntos de dados que exibem, no nível de significância avaliado, diferenças estatísticas entre as médias, realizou-se o Teste de Tukey no nível de significância de 95%. Os resultados deste teste são sumarizados na tabela 11.

A análise visual da figura 18 permite identificar as fibras PDMS/DVB, CAR/PDMS e PDMS como as que possibilitaram maiores recuperações dos BTEX. Os resultados do Teste de Tukey, mostrados na tabela 11, indicam que as médias obtidas por essas fibras não exibem diferença estatística, em termos de recuperação de BTEX, no nível de significância avaliado. Por outro lado, quando essas fibras são comparadas às fibras CW/DVB ou PA, diferenças estatísticas são observadas no nível de significância de 95%.

Tabela 11: Resultados do Teste de Tukey realizados entre pares de fibras de SPME.

Par de fibra de SPME	*Sig. Equals**
PDMS - CW/DVB	1
CAR/PDMS - CW/DVB	1
CAR/PDMS - PDMS	0
PA – CW/DVB	0
PA - PDMS	1
PA – CAR/PDMS	1
PDMS/DVB – CW/DVB	1
PDMS/DVB - PDMS	0
PDMS/DVB – CAR/PDMS	0
PDMS/DVB - PA	1

*Sig. Equals = 0, indica que as médias podem ser consideradas equivalentes no nível de significância de 95%.

Sig. Equals = 1, indica que as médias não podem ser consideradas equivalentes no nível de significância de 95%.

Avaliou-se adicionalmente a homogeneidade das variâncias das médias das respostas analíticas obtidas a partir do emprego das fibras. Para tal finalidade, utilizou-se o Teste de Levene. Os resultados obtidos para este teste indicam que as variâncias das respostas obtidas para as fibras não são estatisticamente equivalentes no nível de confiança de 95%.

Considerando-se os resultados obtidos com o emprego da ANOVA, Teste de Tukey e Teste de Levene, adotaram-se também como critérios para a seleção da fibra os seguintes parâmetros: área dos analitos; repetibilidade dos resultados nas replicatas dos testes, e resolução cromatográfica. Seguindo-se esses critérios, selecionou-se a fibra de PDMS/DVB para a continuação do trabalho. Embora, os dados mostrados na figura 18 mostrem as fibras de PDMS e de CAR/PDMS com recuperação significativa, em testes posteriores não foi possível reproduzir os resultados. A extração com a fibra de PDMS/DVB mostrou-se mais eficiente e reprodutível ao longo dos testes, nas condições avaliadas.

Considerando as interações intermoleculares, os resultados obtidos com o emprego das fibras de SPME podem ser interpretados considerando a intensidade das interações que os analitos estabelecem com os componentes

dessas fibras. A figura 19 mostra a estrutura química básica dos polímeros que compõem as fibras comerciais utilizadas. A estrutura da fase denominada Carboxen não consta na figura 19 por tratar-se de uma fase de composição complexa.

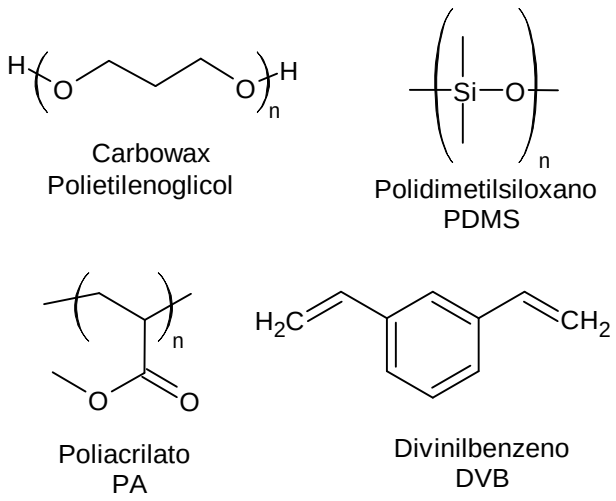


Figura 19: Estruturas químicas dos monômeros e de substâncias presentes nas principais fibras de SPME empregadas no trabalho.

Baseando-se nas informações mostradas na figura 19, infere-se que, nas condições de análise selecionadas, a associação do polidimetilsiloxano com o divinilbenzeno (PDMS/DVB) aumentou a intensidade das interações intermoleculares com os analitos BTEX, em comparação ao uso exclusivo do do polidimetilsiloxano. A presença do divinilbenzeno aumenta a polaridade e a superfície de interação entre a fibra e os analitos, favorecendo interações entre seus anéis aromáticos e aqueles presentes nos compostos analisados (Czernek *et al.*, 2024). Além disso, o anel aromático presente no divinilbenzeno, ao interagir com o anel aromático dos BTEX, ficam coplanares, formando uma espécie de dímero, intensificando as interações intermoleculares entre a fibra e os analitos.

Em trabalhos descritos na literatura relativos à determinação de BTEX por *HS-SPME-GC/MS* em amostras de ar, nota-se o emprego de fibras de PDMS (Baimatova *et al.*, 2016; Halder *et al.*, 2022b; Palmisani *et al.*, 2020). Entretanto, caso haja nas amostras um teor elevado de água, o emprego de fibras de média polaridade tais como CAR/PDMS e DVB/PDMS pode aumentar

a recuperação dos analitos (Orazbayeva *et al.*, 2017; Paris *et al.*, 2018; Saber *et al.*, 2019).

4.3 Teste para a escolha do modificador

O modificador é um solvente orgânico que ao ser adicionado à matriz aquosa, favorece a transferência de massa dos analitos para a fibra (Aulakh *et al.*, 2005; Czernek *et al.*, 2024; Jaroch *et al.*, 2019).

Os resultados indicaram que o uso de modificadores em quantidade superiores a 50,0 µL promoveu a saturação do detector do espectrômetro de massas. Por conseguinte, o volume de 50 µL foi selecionado para realização de todos os ensaios.

A figura 20 mostra os gráficos com os resultados do Teste para a escolha do modificador para os componentes dos BTEX. Os dados mostrados nos gráficos da figura 20 correspondem aos ensaios que puderam ser realizados com 50 µL de modificador.

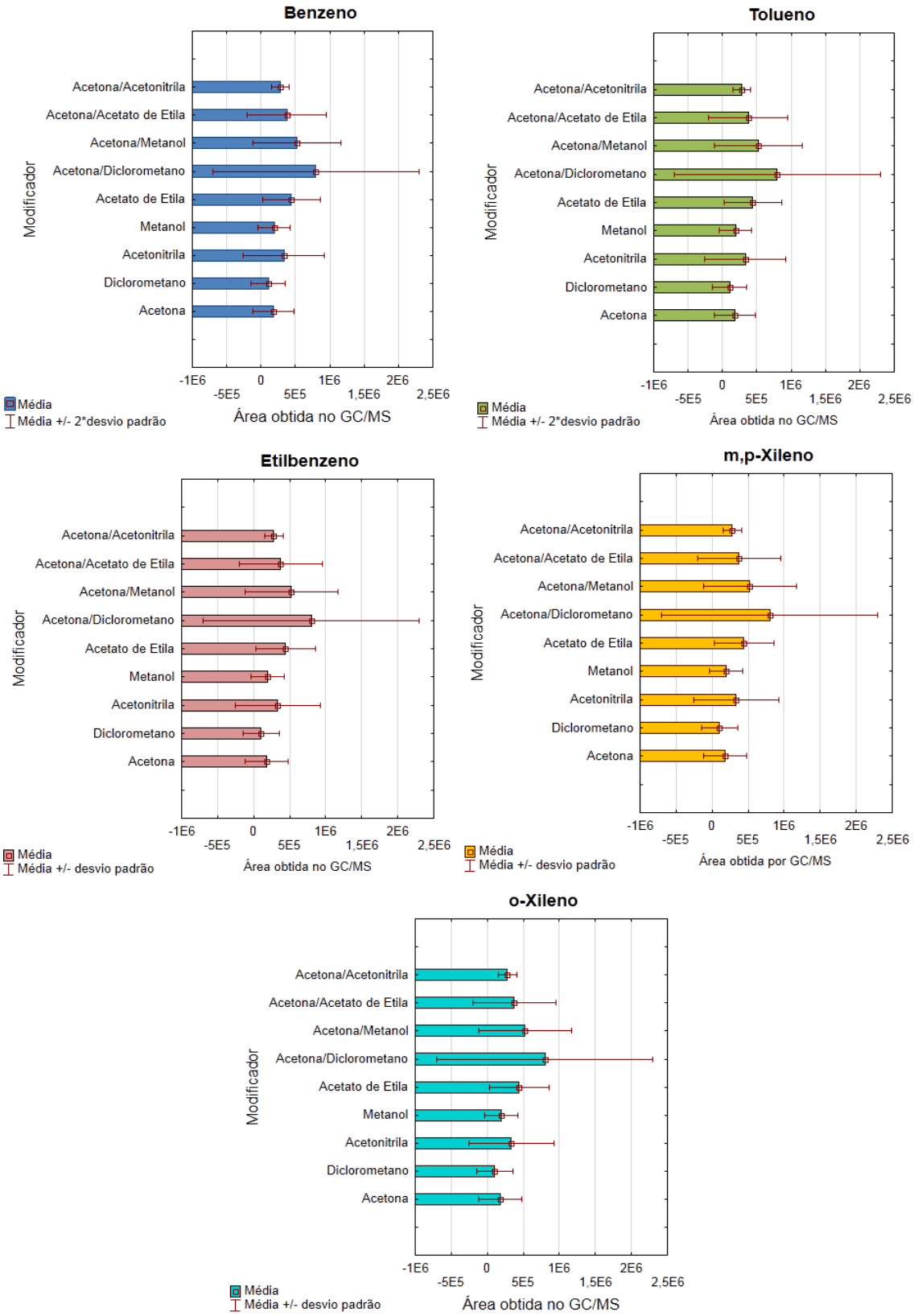


Figura 20: Resultados do Teste para a escolha do modificador adequado para a extração dos analitos.

Os dados mostrados na figura 20 indicam que a combinação acetona/diclorometano possibilitou maior recuperação de BTEX por *DI-CF-SPME, de modo geral.* A elevada variabilidade observada no conjunto de dados, obtidos com o emprego desta combinação de solventes, pode ser explicada devido ao fato de o resfriamento da placa Peltier não ser realizado com água com temperatura constante e passível de controle. A transferência de massa dos analitos para a fibra de SPME envolve dois equilíbrios consecutivos. A primeira etapa está relacionada à transferência dos BTEX da espuma de PUF para a fase aquosa. Em seguida, há transferência da fase aquosa para a fibra de SPME. Portanto, a mistura diclorometano/acetona contribuiu para deslocar o primeiro equilíbrio no sentido da fase aquosa, reduzindo a polaridade da fase aquosa e favorecendo a extração dos BTEX da espuma. Uma vez na fase aquosa os analitos podem ser sorvidos pela fibra (Sajid *et al.*, 2019).

4.3.1 Otimização do volume de modificador para extração dos BTEX por *DI-CF-SPME*.

Os resultados do volume ideal de modificador, no caso mistura 1:1 v/v de acetona/diclorometano, apontam o volume de 50 µL como o que promoveu maior recuperação média dos analitos. Apresenta-se na figura 21 um gráfico que estabelece a relação entre os analitos e a resposta obtida após o emprego da técnica de GC/MS. A partir da análise dessa figura, selecionou-se o volume de 50 µL de modificador para todos os ensaios realizados posteriores. Comparado ao volume de solvente orgânico utilizado no método oficial, descrito na NIOSH 1501, o método proposto emprega um volume 20 vezes menor.

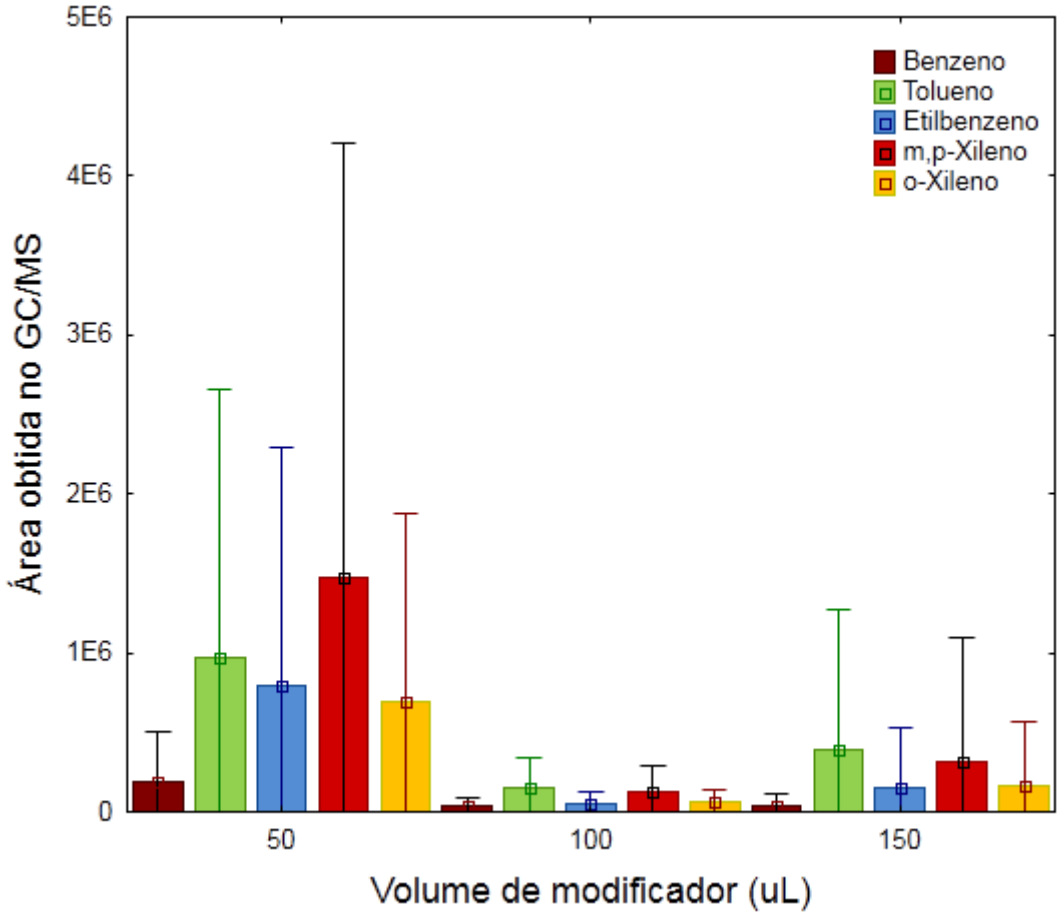


Figura 21: Resultados do Teste para a avaliação do volume adequado de modificador.

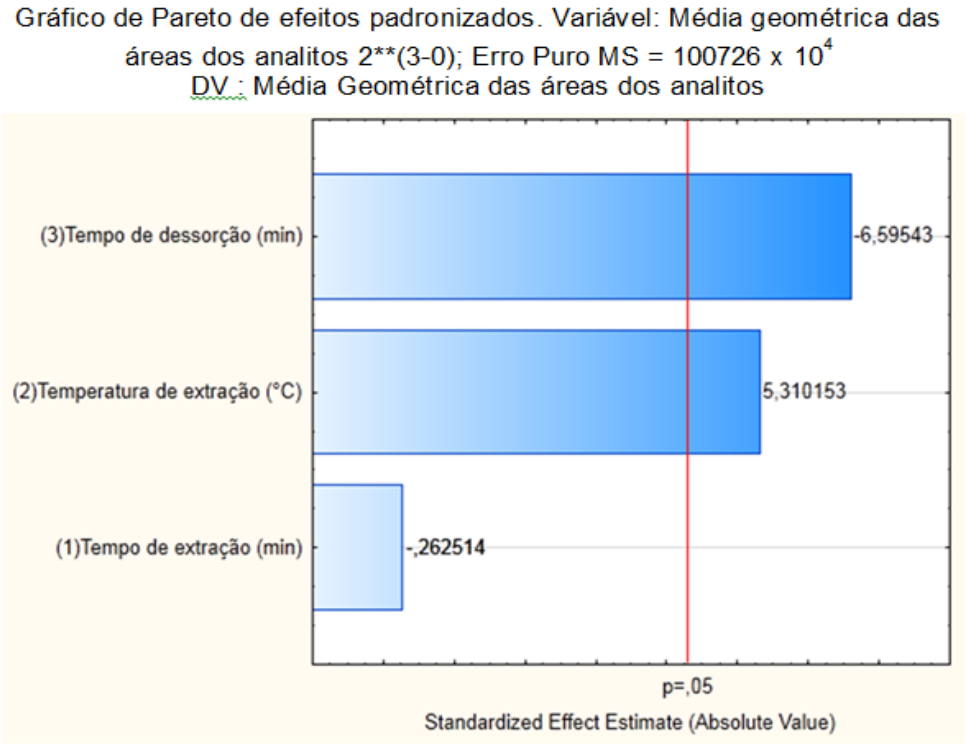
4.4 Determinação das variáveis que influenciam na extração por *DI-CF-SPME*

A tabela 10 mostra os resultados obtidos após a realização dos 11 experimentos, descritos no “Item 3.5.6”, relativos ao planejamento fatorial 2^3 com 1 ponto central. A coluna intitulada como “Média Geométrica” nessa tabela mostra o valor da média geométrica das áreas do BTEX obtidas em cada experimento.

Tabela 12: Resultados do planejamento fatorial 2^3 com um ponto central.

Experimento	Tempo de extração (min)	Temperatura de extração (°C)	Tempo de dessorção (min)	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p,m-xileno	o-xileno	Média geométrica
1	10	25	1	603474	569264	71141	119421	72975	184361
2	30	25	1	1788333	1407302	153725	255557	154339	433220
3	10	75	1	671871	1049987	188107	313839	174628	373542
4	30	75	1	356769	872527	303670	534244	297541	431888
5	10	25	4	784977	500241	54715	91165	56895	161960
6	30	25	4	517955	351048	38213	62544	35580	109107
7	10	75	4	735397	1270466	204776	344877	195502	418905
8	30	75	4	183404	323924	81647	136760	83979	140989
9	20	50	2,5	893587	1502384	236026	396883	230689	492622
10	20	50	2,5	740130	722758	96951	160548	97888	441122
11	20	50	2,5	502504	1060302	253423	450788	255121	434737

De posse dos dados descritos na tabela 10, plotou-se o gráfico de Pareto para as variáveis: tempo de extração, temperatura de extração e tempo de dessorção. A figura 22 mostra o gráfico de pareto relativo aos dados mostrados na tabela 12.



Estimativa dos efeitos padronizados (Valores absolutos)

Figura 22: Gráfico de Pareto, sem interação de variáveis, obtido com os resultados descritos na **Tabela 12**.

Os dados mostrados nas figuras 24 e 25 indicam o tempo de dessorção e a temperatura como variáveis que influenciam no processo de *DI-CF-SPME*. Como o tempo de extração não influenciou na recuperação dos analitos, selecionou-se 10 minutos como tempo de extração para os ensaios subsequentes.

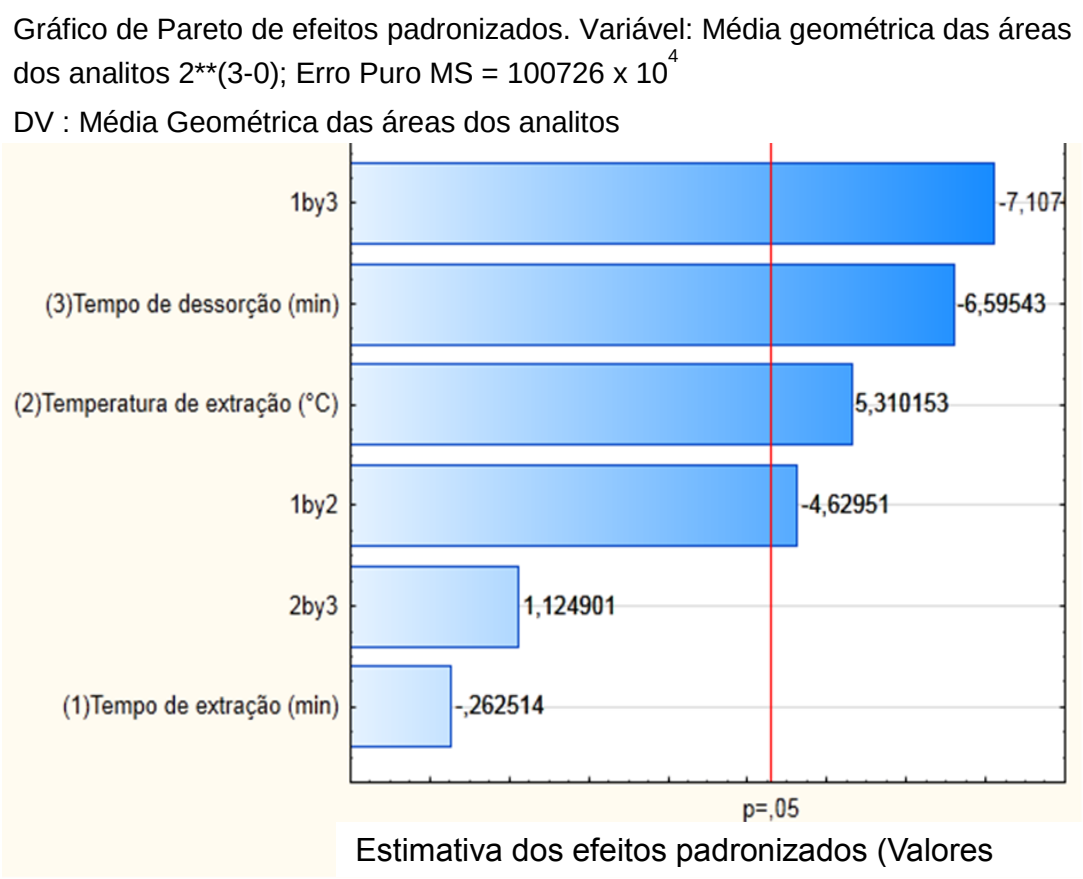


Figura 23: Gráfico de Pareto, com interação de variáveis, obtido com os resultados descritos na **Tabela 12**.

4.5 Determinação do ponto ótimo das variáveis que influenciam o processo de *DI-CF-SPME*: planejamento *Doehlert*

Gerou-se uma superfície de resposta para o BTEX, após a conclusão dos experimentos descritos da tabela 10. A figura 24 mostra a superfície de desejabilidade para o BTEX. A construção dessa superfície foi realizada envolvendo as variáveis que influem no processo de DI-SPME-GC/MS, no caso o tempo de dessorção e o tempo de extração, e a média geométrica das respostas dos analitos. E a figura 25 mostra o mapa de cores obtido para o BTEX.

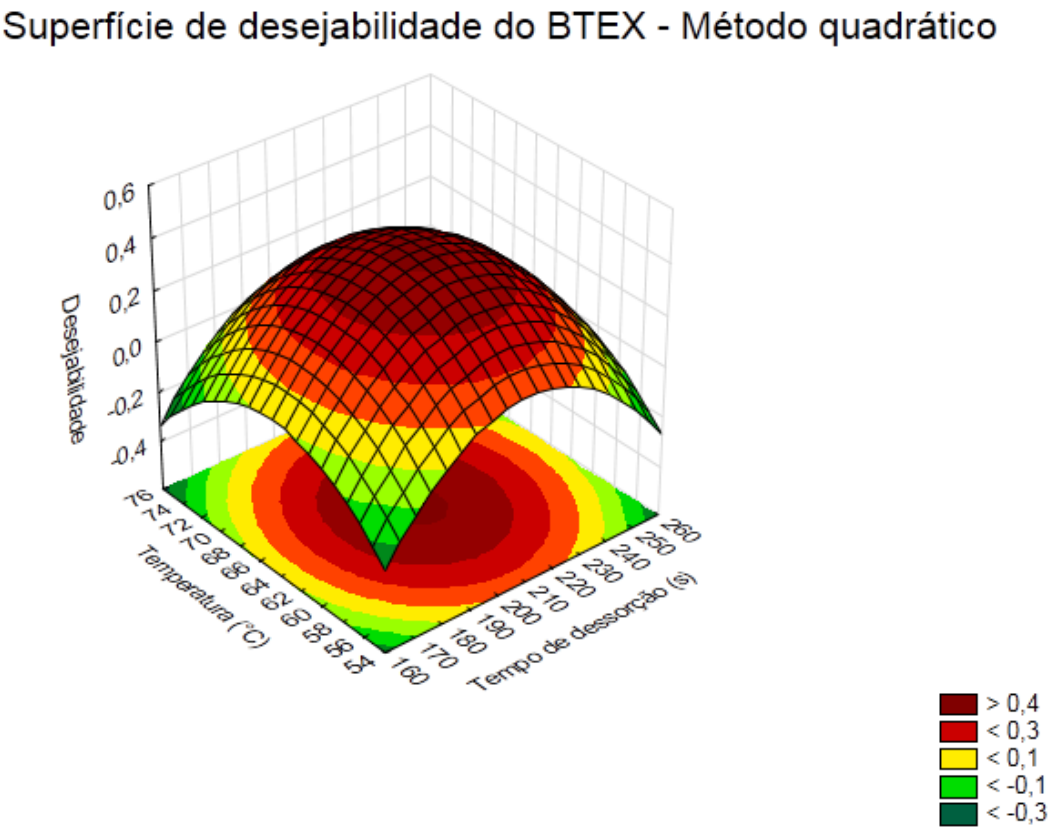


Figura 24: Função desejabilidade obtida para extração de BTEX, por DI-CF-SPME, com as variáveis tempo de dessorção e tempo de extração.

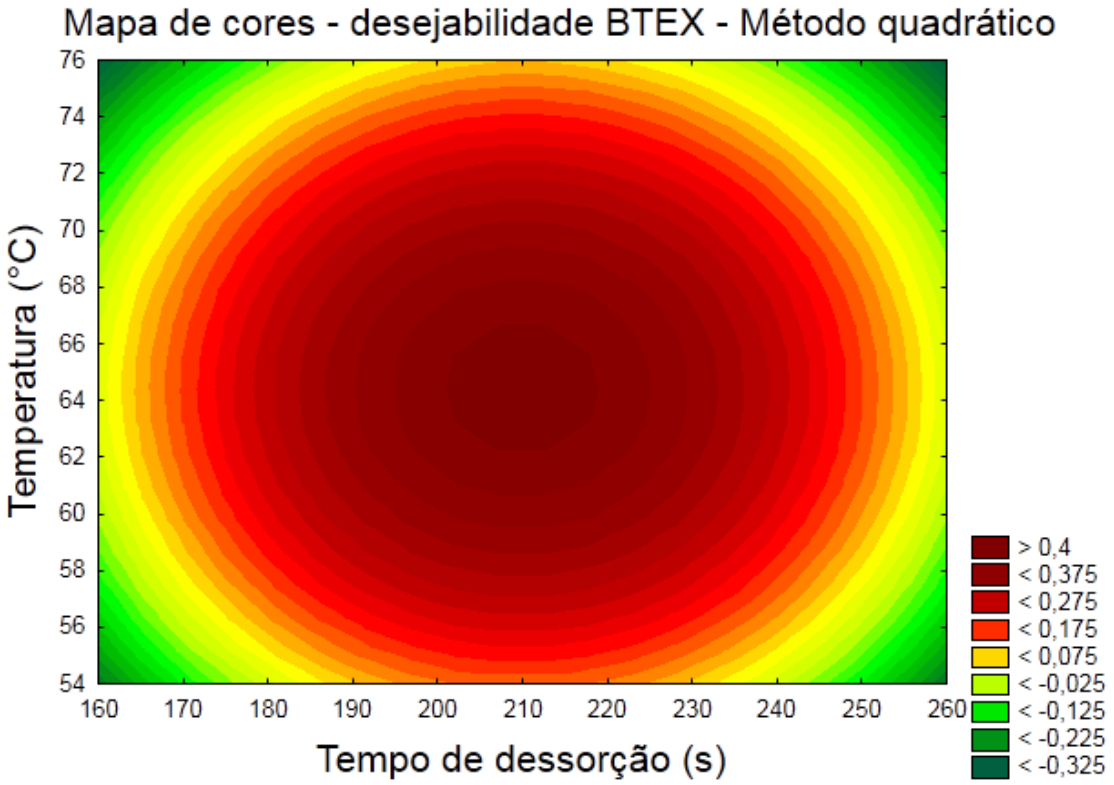


Figura 25: Mapa de cores da desejabilidade obtida para extração de BTEX, por DI-CF-SPME com as variáveis tempo de dessorção e tempo de extração.

A superfície de resposta mostrada na figura 24 foi construída com o intuito de reunir em uma única superfície todas as respostas dos 6 analitos do BTEX. Plotou-se o gráfico de desejabilidade para identificar o ponto ótimo para os parâmetros temperatura de extração e tempo de dessorção.

A partir dos dados descritos no mapa de cores mostrados na figura 25, identificou-se como temperatura de extração o valor de 64°C e o tempo de dessorção de 210 s, visto que são os valores nos quais houve maior resposta dos BTEX. Entretanto, empregou-se a temperatura de extração de 55 ºC porque a resposta dos componentes mais voláteis, tais como benzeno e tolueno não foram satisfatórias em valores maiores que esse.

4.6 Validação do método de determinação de BTEX por *DI-CF-SPME*

Seguiram-se as diretrizes do guia Eurachem (B. Magnusson. *et al.*, 2014) para a validação do método. Avaliaram-se-se os seguintes parâmetros: linearidade, repetibilidade, precisão intermediária, recuperação, limite de detecção e limite de quantificação.

Construiu-se a curva de calibração para cada analito, avaliando a variação da resposta instrumental em função da concentração. Empregou-se o método do mínimos quadrados ordinários (MMQO) para a determinação dos coeficientes de regressão linear. Em seguida, realizou-se o teste para determinação de possíveis *outliers*, utilizando o teste Jacck-knife. Após a remoção de valores espúrios, aplicou-se novamente o MMQO ao conjunto de dados (DE SOUZA, 2007). Em sequência, avaliou-se a significância da regressão linear por análise de variância (ANOVA). Verificou-se a homocedasticidade dos dados aplicado o teste de Cochran. Por fim, avaliou-se o perfil de distribuição dos resíduos, teste de normalidade. Os testes estatísticos foram avaliados no nível de siginificância de 95 %. Ressalta-se, entretanto, que o modo como se construiu a curva analítica, empregando-se soluções confeccionadas em água, prioriza-se o processo de sorção na fibra em detrimento ao de adsorção na espuma. Devido a ausência de padrões comerciais de espuma de poliuretano contendo concentrações conhecidas dos BTEX, o equilíbrio de transferência estabelecido entre espuma e solução não pôde ser avaliado.

A tabela 13 mostra os dados obtidos na validação do método. Os testes de análise de variância indicaram correlação entre concentração analítica e resposta instrumental, ou seja, em todos os casos descartou-se a hipótese nula de coeficente angular nulo. Os resíduos mostraram-se em todos os casos homocedásticos e com distribuição normal, conforme resultados obtidos após a aplicação do teste de Cochran e de Shapiro-Wilk para p-valor<0,05.

Tabela 13: Equações de regressão, coeficiente de determinação, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e faixa linear de trabalho, relativos ao método de determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS.

Analito	Faixa de trabalho (μg m^{-3})	Equação de regressão linear	R^2	LD (μg m^{-3})	LQ (μg m^{-3})
Benzeno	3,19-156,37	y= 12904x+15738	0,9901	2,97	9,91
Tolueno	3,19-156,37	y= 22297x + 988,11	0,9706	0,89	2,97
Etilbenzeno	3,19-156,37	y =55294x -258001	0,9408	0,77	2,56
m,p-Xileno	3,19-156,37	Y = 60993x-125120	0,9375	0,42	1,38
o-Xileno	3,19-156,37	y = 47948x -152087	0,97290	0,18	0,61

A tabela 14 mostra os limites de detecção e de quantificação obtidos por outros pesquisadores e o obtido nesta pesquisa. Nota-se que os limites de detecção e quantificação obtidos neste trabalho mostram que o método proposto é capaz de medir com precisão concentrações da ordem de μg L^{-1} dos BTEX sem demandar a aquisição de cromatógrafos com elevada sensibilidade e empregando como material adsorvente o poliuretano. Dentre os trabalhos que empregaram fibras de SPME comerciais, descritos na tabela 12, este trabalho apresentou LD e LQ inferiores para etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno.

Tabela 14: Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) obtidos neste trabalho e por outros pesquisadores empregando a técnica de SPME (Baimatova *et al.*, 2016; Bolat *et al.*, 2024; Flórez Menéndez *et al.*, 2000; Halder *et al.*, 2022a; Kurmanbayeva *et al.*, 2024); (Omarova *et al.*, 2023).

Analito	Extração*	Técnica de análise	LD ($\mu g\ m^{-3}$)	LQ ($\mu g\ m^{-3}$)	Autores
Benzeno	HS-SPME (MOF-199)	GC/MS	0,06	0,20	Omarova, A. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/PID	0,07	0,20	Kurmanbayeva, T. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,66	8,07	Halder, S. et al.
	DI-CF-SPME(DVB-PDMS)	GC/MS	2,97	9,91	Este trabalho
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	5,00	-	Baimatova, N. et al.
	HS-SPME (MOF801)	GC/MS	86,16	287,20	Bolat, S. et al.
	HS-SPME (PDMS)	GC/FID	3191,16	-	Menéndez, J.C. Flórez et al.
Tolueno	HS-SPME (MOF-199)	GC/MS	0,03	0,09	Omarova, A. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/PID	0,30	1,10	Kurmanbayeva, T. et al.
	DI-CF-SPME(DVB-PDMS)	GC/MS	0,89	2,97	Este trabalho
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,00	-	Baimatova, N. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,46	7,46	Halder, S. et al.
	HS-SPME (MOF801)	GC/MS	82,92	271,03	Bolat, S. et al.
	HS-SPME (PDMS)	GC/FID	3764,35	-	Menéndez, J.C. Flórez et al.
Etilbenzeno	HS-SPME (MOF-199)	GC/MS	0,07	0,24	Omarova, A. et al.
	DI-CF-SPME(DVB-PDMS)	GC/MS	0,77	2,56	Este trabalho
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	1,67	5,04	Halder, S. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,00	-	Baimatova, N. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/PID	2,00	8,00	Kurmanbayeva, T. et al.
	HS-SPME (MOF801)	GC/MS	52,05	177,82	Bolat, S. et al.
	HS-SPME (PDMS)	GC/FID	8674,27	-	Menéndez, J.C. Flórez et al.
m,p-Xileno	HS-SPME (MOF-199)	GC/MS	0,04	0,12	Omarova, A. et al.
	HS-SPME (MOF-199)	GC/MS	0,09	0,31	Omarova, A. et al.
	DI-CF-SPME(DVB-PDMS)	GC/MS	0,42	1,38	Este trabalho
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/PID	0,80	3	Kurmanbayeva, T. et al.
	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,00	-	Baimatova, N. et al.
	HS-SPME (MOF801)	GC/MS	112,77	377,33	Bolat, S. et al.
	HS-SPME (PDMS)	GC/FID	8674,27	-	Menéndez, J.C. Flórez et al.
o-Xileno	DI-CF-SPME(DVB-PDMS)	GC/MS	0,18	0,61	Este trabalho
o-Xileno	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/PID	2	8	Kurmanbayeva, T. et al.
o-Xileno	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,00	-	Baimatova, N. et al.
o-Xileno	HS-SPME (MOF801)	GC/MS	208,18	698,28	Bolat, S. et al.
o-Xileno	HS-SPME (PDMS)	GC/FID	8674,27	-	Menéndez, J.C. Flórez et al.
Xileno	HS-SPME (CAR/PDMS)	GC/MS	2,88	8,72	Halder, S. et al.

*A informação entre parênteses corresponde ao tipo de fibra de SPME empregada.

Mostram-se os dados obtidos para repetibilidade, precisão intermediária e recuperação na tabela 15.

Tabela 15: Dados obtidos para repetibilidade, precisão intermediária e recuperação obtidos para a determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS.

Analito	[μg m^{-3}]	Repetibilidade (CV%)	Precisão intermediária (CV%)	Recuperação (%)
Benzeno	28,72	12,73	12,34	94
	79,78	7,54	8,37	101
	130,84	6,23	6,23	103
Tolueno	28,72	17,85	15,83	106
	79,78	16,14	14,31	102
	130,84	11,10	10,12	102
Etilbenzeno	28,72	7,42	7,24	101
	79,78	14,00	12,57	102,
	130,84	6,66	6,20	102
m,p-xileno	28,72	5,83	5,40	103
	79,78	3,89	5,72	100
	130,84	5,04	5,12	102
o-xileno	28,72	5,36	6,09	93
	79,78	8,27	7,38	95
	130,84	4,80	4,63	100

A faixa de recuperação esperada para determinações de concentração na dimensão μg m^{-3}, que pode ser comparável à concentração em partes por bilhão, é de 60% a 115% (Marson *et al.*, 2020). Como mostrado na tabela 15, todos os valores de recuperação obtidos encontram-se nesse intervalo. Quanto ao coeficiente de variação, segundo os estudos conduzidos por Horwitz, há uma tendência de aumento do coeficiente de variação à medida que o nível de concentração diminui (Horwitz *et al.*, 2006). Essa tendência pode ser observada na figura 26.

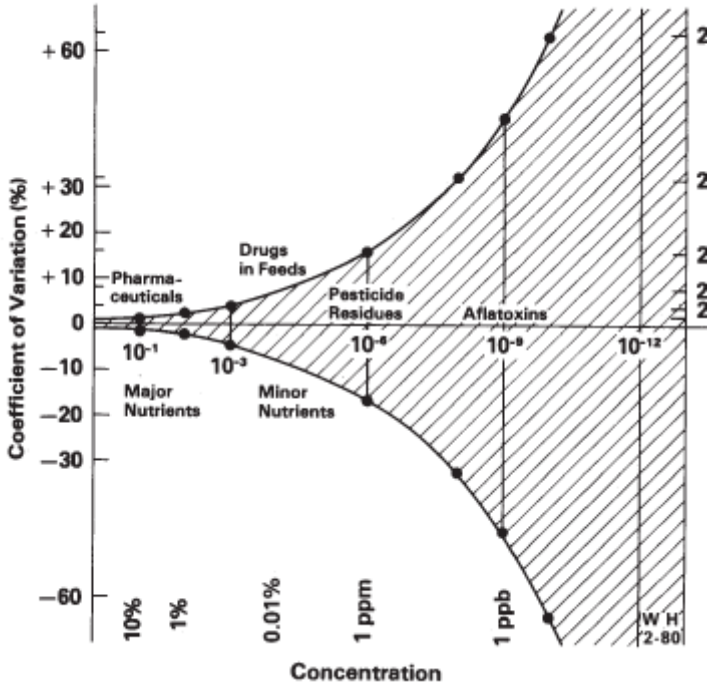


Figura 26: Previsão do coeficiente de variação para diversos níveis de calibração, extraído de Horwitz (2006)(Horwitz *et al.*, 2006).

4.7 Princípios da Química Analítica Verde e a metodologia desenvolvida neste trabalho

A metodologia desenvolvida para a análise de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS neste trabalho envolveu o emprego de material adsorvente de baixo custo, espumas de poliuretano, e emprego de quantidades diminutas de solventes orgânicos. Nesse contexto, pode-se avaliar o quão ambientalmente amigável é essa metodologia, empregando-se os pressupostos da Química Analítica Verde (Green Analytical Chemistry – GAC). Este ramo da química analítica possui diversos modelos para estabelecer métricas para classificar uma metodologia analítica como ambientalmente adequada (Wojnowski *et al.*, 2022). Wojciech et. al. (2022) apresenta um modelo baseado nos princípios da química verde para avaliar os aspectos ambientais de métodos de preparação de amostra no âmbito da química analítica (Wojnowski *et al.*, 2022). Os critérios usados no modelo proposto por Wojnowki foram descritos por López-Lorente

et. al. (2022). Dentre esses critérios, destacam-se: local de preparação da amostra; toxicidade de reagentes utilizados; volume de rejeitos gerados; consumo de energia; etc.

Classificando-se a metodologia proposta segundo os critérios apresentados por Pena-Pereira et. al. (2022), obtêm-se os resultados mostrados na figura 27.

Segundo López-Lorente et. al. (2022), o intervalo de pontuação da métrica usada para avaliar o grau de sustentabilidade das metodologias analíticas varia de 0 a 1. Quanto mais próximo de 1, maior a sustentabilidade da metodologia proposta. O valor obtido para o método proposto neste trabalho é mostrado na imagem nomeada com a letra “k” na figura 27. Como se pode observar, o valor obtido foi de 0,4. Os fatores que mais contribuíram para a redução da pontuação foram consumo de energia e uso de reagentes perigosos. Pode-se, futuramente, trabalhar para a redução do tempo de análise e na substituição de solventes tóxicos para aumentar a pontuação e consequentemente a sustentabilidade da metodologia.

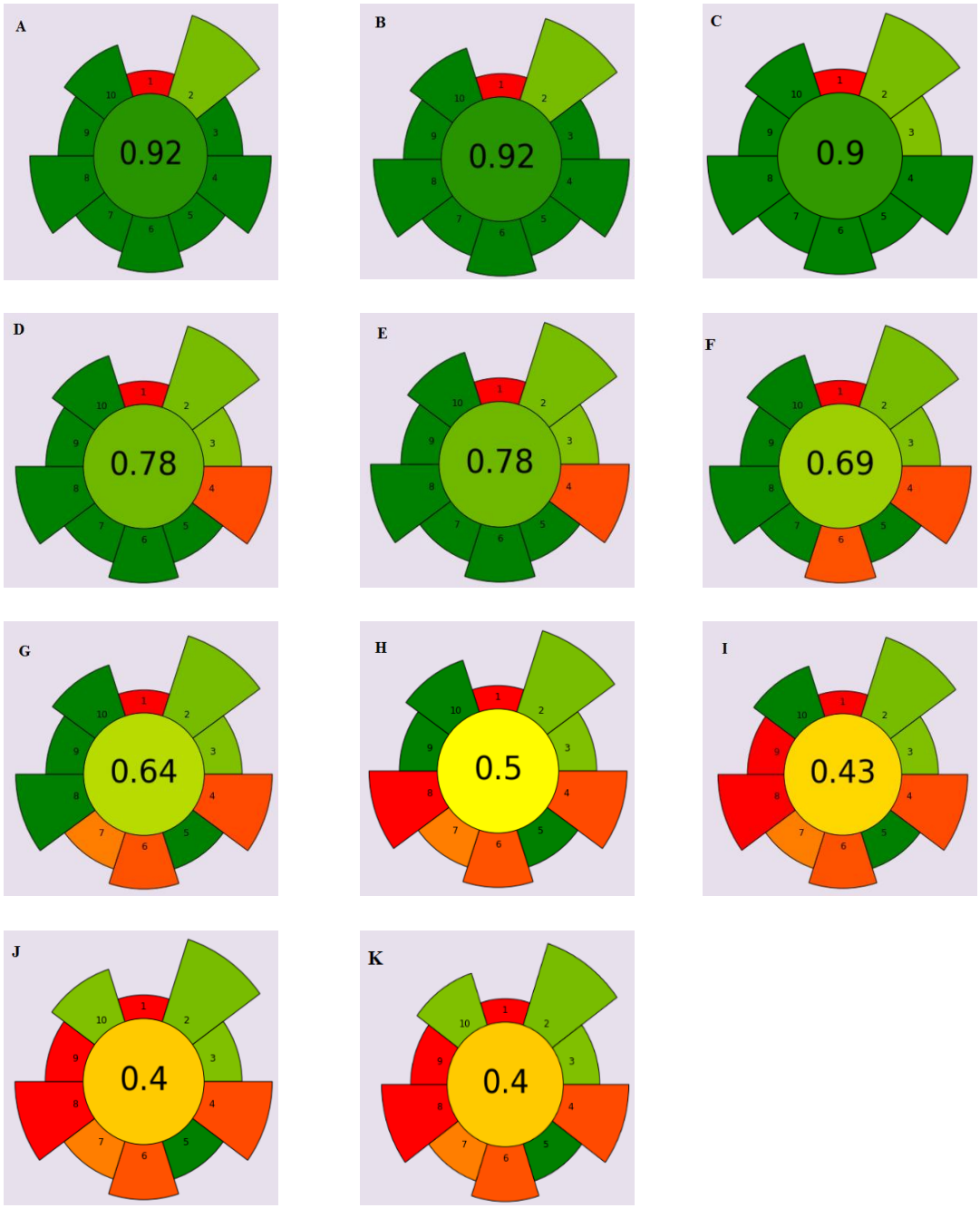


Figura 27. Avaliação da metodologia proposta neste trabalho para a determinação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS. (A) Critério 1: local de preparo da amostra; (B) Critério 2: quantidade de materiais perigosos; (C) Critério 3: sustentabilidade, reutilização e renovabilidade dos materiais; (D) Critério 4: quantidade de resíduos gerados; (E) Critério 5: quantidade de amostra utilizada; (F) Critério 6: quantidade de amostras preparadas por hora; (G) Critério 7: Integração e automação; (H) Critério 8: Consumo de energia; (I) Critério 8: Técnica de análise da amostra pós-preparo; (J) Critério 10: Segurança do operador; (K) Métrica da metodologia proposta após avaliação dos 10 critérios.

4.8 Concentração de BTEX em amostras reais

Os valores referentes às concentrações de BTEX nas amostras coletadas nos 10 pontos selecionados são apresentados na tabela 16. Os resultados obtidos para a análise das amostras “branco” indicaram que não havia sinais nas regiões de eluição dos BTEX que fossem significativos.

Tabela 16: Concentração de BTEX nas amostras reais.

Ponto de coleta	Concentração de analito nas amostras (μg m^{-3})				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m,p-Xileno	o-Xileno
1	< LD	< LD	0,0045	0,0020	0,00303
2	< LD	0,0007	0,0046	0,0023	0,0036
3	< LQ	< LD	0,0054	0,0024	0,0036
4	< LD	<LQ	0,0062	0,0028	0,0041
5	0,0051	0,0025	0,0069	0,0034	0,0044
6	0,0044	0,0013	0,0065	0,0030	0,0043
7	0,0035	0,0018	0,0067	0,0032	0,0044
8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
9	< LQ	0,0080	0,0064	0,0029	0,0042
10	< LD	<LD	0,0060	0,0027	0,0041

LD = Limite de detecção e LQ = Limite de quantificação à temperatura de 298K e pressão de 1 atm.

A figura 28 mostra os dados obtidos para as concentrações de BTEX nos 10 pontos de coleta.

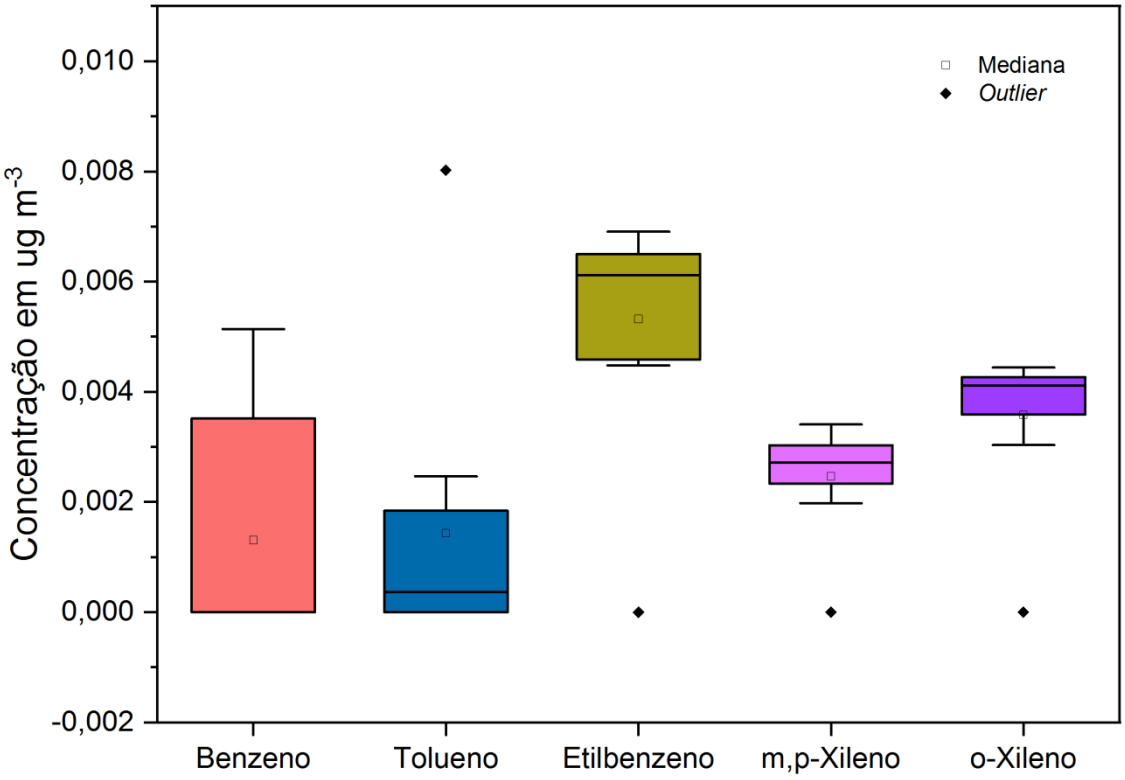


Figura 28: Concentração de BTEX, em µg m^{-3}, obtida nas amostras coletadas (n=10).

A Norma Regulamentadora 15 (NR15) estabelece os limites de exposição ocupacional a uma série de agentes químicos. Publicada pelo Ministério do Trabalho e Emprego do Brasil, esse documento segue os parâmetros internacionais referenciados pelas instituições ACGIH, NIOSH, OSHA, BAuA, dentre outras. Apresentam-se na tabela 17, os limites de exposição ocupacional definidos nessa norma e pela ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienist*) para uma jornada de 8 horas. Comparando-se os valores obtidos para a concentração de BTEX nas amostras coletadas com os limites de exposição definidos nas normas NR15 e pela ACGIH, conclui-se que os lugares amostrados, ambientes de trabalho e residências, apresentam concentrações de BTEX abaixo dos limites estabelecidos nesses documentos, no período avaliado e nas condições descritas neste trabalho. Entretanto, avaliando-se o limite de exposição para benzeno em ambientes internos residenciais, publicado pela OMS, os pontos de coleta 5, 6 e 7 apresentam concentração de benzeno acima do limite

apresentado, que é de 6 x 10^{-6} µg m^{-3}. É importante, entretanto, ressaltar que há uma diferença entre os limites de exposição ocupacional e os limites preconizados para ambientes internos residenciais, publicado pela OMS. O ponto 5, por exemplo, é um laboratório de rede de dados, então a comparação com os limites da OMS foi feito porque não há um documento de referência para limites de concentração de exposição de benzeno para ambientes internos não residenciais.

Tabela 17: Limites de exposição ocupacional determinados pela NR15 e pela ACGIH. (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*), 2025; "Norma Regulamentadora N°15 (NR15).

Substância	Limite de exposição (mg m^{-3})	
	NR15	ACGIH
Benzeno	0,3	0,06
Tolueno	376,4	75,4
Etilbenzeno	433,7	86,8
m-xileno	433,7	86,8
o-xileno	433,7	86,8
p-xileno	433,7	86,8

As coletas das amostras foram realizadas entre os meses de janeiro a abril de 2022. Como fatores que influem na concentração de BTEX na atmosfera, citam-se a irradiação, a incidência de precipitação e a temperatura. Em ambientes internos a concentração de BTEX tende a ser maior que em externos segundo aponta alguns trabalhos (Topp *et al.*, 2004). O BTEX, em ambientes internos, pode ser proveniente da queima de combustíveis fósseis e de materiais encontrados em residências tais como tintas, vernizes, esmaltes, ceras para lustrar, cigarros, materiais de limpeza, dentre outros (ESPLUGUES *et al.*, 2010). Diversos fatores podem influenciar na concentração do BTEX nesses ambientes. Dentre os quais, citam-se o grau de ventilação dentro das residências, o tráfego de veículos no entorno, a distância da residências em

relação às vias de grande tráfego, a distância da residência em relação às áreas industriais, o andar no qual se localiza a residência, a presença de exaustores, tipo de sistema de cozimento, tipo de aquecedor, presença de fumantes, frequência de limpeza, estação do ano, dentre outros (ESPLUGUES *et al.*, 2010; Llop *et al.*, 2008). Como se pode observar, a distribuição de COV's em ambientes internos envolve muitas variáveis. Masih et. al. (2017), estudaram a variação na concentração de BTEX em diferentes tipos de ambientes internos ao longo das estações do ano (Masih *et al.*, 2017). Os dados obtidos por esse grupo indicam que a concentração de BTEX, em ambientes internos, foi menor no verão quando comparada às demais estações avaliadas, em um monitoramento realizado durante 24 horas. Resultado similar foi encontrado por Khoshakhlagh et. al. (2025) em estudo sobre a concentração de BTEX em ambientes internos ao longo das estações, baseado em trabalhos publicados na literatura. Baseado nos resultados descritos nessas pesquisas, considerando que as coletas para o desenvolvimento desse trabalho foram feitas ao longo do verão, pode-se associar as baixas concentrações de BTEX encontradas nos ambientes internos, sem desconsiderar as características dos ambiente internos e as do entorno, ao período no qual foram realizadas as coletas. A diferença entre as concentrações de BTEX em ambientes internos de residências, ao longo das estações, pode ser identificada no trabalho publicado por Khoshakhlagh et. al. (2025). Segundo os resultados obtidos nesse trabalho as concentrações do tolueno, etilbenzeno e xilenos tendem a ser maiores no outono e no inverno. E a concentração de benzeno tende a ser maior na primavera, embora apresente níveis significativos no outono e no inverno.

5 CONCLUSÕES

A fibra de PDMS/DVB mostrou-se adequada para a determinação de BTEX no ar por DI-CF-SPME-GC/MS. Verificou-se que no processo de extração por DI-CF-SPME, a temperatura de extração e o tempo de dessorção foram variáveis que influenciaram no processo, dentre as variáveis elencadas para estudo, no contexto apresentado.

A metodologia desenvolvida para quantificação de BTEX por DI-CF-SPME-GC/MS foi capaz de detectar e quantificar esses analitos, com precisão e sensibilidade, em nível de partes por bilhão.

As espumas de poliuretano mostraram-se capazes de atuar como adsorventes de BTEX no ar de ambientes internos, empregando-se as taxas de amostragem indicadas no método oficial de análise, NIOSH 1501. O uso de espumas de poliuretano para esse fim contribui para a redução dos custos de análise, pois apresentam baixo custo e estão disponíveis em território nacional em uma faixa diversa de densidade.

A redução do uso de solventes orgânicos no processo de extração em vinte vezes em relação ao método oficial contribui para aderência do método desenvolvido aos pressupostos preconizados pela química verde, que é uma tendência para o desenvolvimento da química analítica ambientalmente amigável.

Os limites de detecção e quantificação obtidos para o BTEX, com o emprego da metodologia desenvolvida neste trabalho, foram da ordem de partes por bilhão. Quando comparados aos limites obtidos em trabalhos que empregaram fibras comerciais de *SPME*, com extração por Head Space, os limites de detecção e quantificação verificados para o etilbenzeno e para os isômeros do xileno foram inferiores, o que sugere que a imersão direta da fibra de *SPME* pode aumentar a sensibilidade na detecção. Constatar que a imersão direta pode aumentar a sensibilidade, possibilita aos laboratórios ampliar o escopo de análise de compostos voláteis sem necessariamente adquirir acessórios para *Head Space* ou realizar adaptações para amostragem em *Head Space*.

As amostragens realizadas nos dez pontos distribuídos RMBH foram realizadas durante o verão, estação caracterizada pelas temperaturas e taxas de irradiação elevadas Esses fatores podem ter contribuído para os baixos valores de concentração obtidos para o BTEX nessas amostras. A concentração de benzeno nos pontos de coleta 5,6 e 7 mostraram-se acima do limite adequado de acordo com o guia de qualidade do ar para ambientes internos residenciais da OMS. Mostra-se necessário acompanhar a variação da concentração desses analitos ao longo das estações do ano e em um período maior para que seja possível realizar inferências mais gerais a cerca da metodologia de análise apresentada neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ACGIH (AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS). *Publicações.Disponível em:<https://www.acgih.org/publications/>. Acesso em: 22 de dez. de 2025.*

Agência de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 166 de 24 de julho de 2017, Brasília. . [S.l: s.n.], 24 jul. 2017.

AINSWORTH, Elizabeth A; YENDREK, Craig R; SITCH, Stephen; COLLINS, William J; EMBERSON, Lisa D. The Effects of Tropospheric Ozone on Net Primary Productivity and Implications for Climate Change*. **Annual Review of Plant Biology**, v. 63, n. Volume 63, 2012, p. 637–661, 2012. Disponível em: https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-arplant-042110-103829.

ALENEZI, Raslan. BTEX and Nitrogen Oxides fume Assessments in Fuel Dispense Stations and Residential Areas. **Journal of Engineering Research**, 16 set. 2021.

ALSBOU, Eid M; OMARI, Khaled W. BTEX indoor air characteristic values in rural areas of Jordan: Heaters and health risk assessment consequences in winter season. **Environmental Pollution**, v. 267, p. 115464, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749120361522.

AMIN, Mohammad Mehdi; BINA, Bijan; RAHIMI, Amir; HEIDARI, Mohsen. Adsorption of gas-phase n-hexane and benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene onto compost; kinetics and isothermal studies. **International Journal of Environmental Health Engineering (IJEHE)**, v. 4, n. August, p. 1–8, 2015. Disponível em: https://ijehe.mui.ac.ir/article_26976.html.

ANENBERG, Susan C; HOROWITZ, Larry W; TONG, Daniel Q; WEST, J Jason. An estimate of the global burden of anthropogenic ozone and fine particulate matter on premature human mortality using atmospheric modeling. **Environmental health perspectives**, v. 118, n. 9, p. 1189–1195, set. 2010.

ARAUJO, Pedro. Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation. **Journal of Chromatography B**, v. 877, n. 23, p. 2224–2234, 2009. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023208007265.

ARTHUR, Catherine L; PAWLISZYN, Janusz. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, doi: 10.1021/ac00218a019, v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1 out. 1990. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ac00218a019.

ASPROMONTE, Juan; LANCIONI, Carlina; PURCARO, Giorgia. Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography Analytical Strategies for Pesticide

Analysis. **Methods and protocols**, v. 5, n. 5, out. 2022.

ATKINSON, R. Our present understanding of the gas-phase atmospheric degradation of VOCs. In I. Barnes and M. M. Kharytonov (Eds.), Simulation and assessment of chemical process in a multiphase environment. NATO Science for Peace and Security Series C: Environment Secu. 2008.

AULAKH, J S; MALIK, A K; KAUR, Varinder; SCHMITT-KOPPLIN, Philippe. A Review on Solid Phase Micro Extraction—High Performance Liquid Chromatography (SPME-HPLC) Analysis of Pesticides. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, doi: 10.1080/10408340590947952, v. 35, n. 1, p. 71–85, 1 jan. 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10408340590947952.

B. MAGNUSSON.; U. ÖRNEMARK. **The fitness for purpose of analytical methods : a laboratory guide to method validation and related topics**. 2. ed. [S.l: s.n.], 2014.

BAIMATOVA, Nassiba; KENESSOV, Bulat; KOZIEL, Jacek A.; CARLSEN, Lars; BEKTASSOV, Marat; DEMYANENKO, Olga P. Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS. **Talanta**, v. 154, p. 46–52, 1 jul. 2016.

BARROS, Nelson; CARVALHO, Márcia; SILVA, Cláudia; FONTES, Tânia; PRATA, Joana C; SOUSA, André; MANSO, M Conceição. Environmental and biological monitoring of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) exposure in residents living near gas stations. **Journal of toxicology and environmental health. Part A**, v. 82, n. 9, p. 550–563, 2019.

BOLAT, Serkan; DEMIR, Sevde; ERER, Hakan; PELIT, Füsun; DZINGELEVIČIENĖ, Reda; LIGOR, Tomasz; BUSZEWSKI, Bogusław; PELIT, Levent. MOF-801 based solid phase microextraction fiber for the monitoring of indoor BTEX pollution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 466, p. 133607, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389424001869.

BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. . **Fundamentals of Air Pollution**. 3 ed. ed. [S.l.]: 3 ed. Academic Press: USA, 1994., 1994.

BRINCO, João; CARVALHO, Raquel; DA SILVA, Marco Gomes; GUEDES, Paula; B. RIBEIRO, Alexandra; P. MATEUS, Eduardo. Extraction of pesticides from soil using direct-immersion SPME LC-Tips followed by GC–MS/MS: Evaluation and proof-of-concept. **Journal of Chromatography A**, v. 1735, p. 465295, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967324006691.

CATALDI, Tommaso; ORLANDO, Donatella; NARDIELLO, Donatella; RUBINO, Alessandra; BIANCO, Giuliana; ABATE, Salvatore; CIRIELLO, Rosanna; GUERRIERI, Antonio. A three-factor Doehlert matrix design in optimising the determination of octadecyltrimethylammonium bromide by cation-exchange

chromatography with suppressed conductivity detection. **Analytica chimica acta**, v. 597, p. 129–136, 1 ago. 2007.

CERÓN BRETÓN, Julia G; CERÓN BRETÓN, Rosa M; MARTÍNEZ MORALES, Stephanie; KAHL, Jonathan D W; GUARNACCIA, Claudio; LARA SEVERINO, Reyna D; RANGEL MARRÓN, Marcela; RAMÍREZ LARA, Evangelina; ESPINOSA FUENTES, María D; UC CHI, Martha P; SÁNCHEZ, Gerardo L. *Health Risk Assessment of the Levels of BTEX in Ambient Air of One Urban Site Located in Leon, Guanajuato, Mexico during Two Climatic Seasons*. **Atmosphere**. [S.l: s.n.]. , 2020

CORREA, Sergio M; ARBILLA, Graciela; MARQUES, Monica R C; OLIVEIRA, Katia M P G. The impact of BTEX emissions from gas stations into the atmosphere. **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, n. 2, p. 163–169, 2012. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215304384.

CRUZ, Lícia P S; CAMPOS, Vânia P. *Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico*. **Química Nova**. [S.l.]: scielo . , 2008

CRUZ, LÍCIA PASSOS DOS SANTOS; CAMPOS, Vânia Palmeira. AMOSTRAGEM PASSIVA DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS. APLICAÇÃO AO SO2. **Quim. Nova**, v. 25, n. 3, p. 406–411, 2002.

CZERNEK, Jiří; BRUS, Jiri. Revisiting the Most Stable Structures of the Benzene Dimer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, p. 8272, 29 jul. 2024.

DE SOUZA, SCHEILLA VITORINO CARVALHO. **PROCEDIMENTO PARA VALIDAÇÃO INTRALABORATORIAL DE MÉTODOS DE ENSAIO: DELINEAMENTO E APLICABILIDADE EM ANÁLISES DE ALIMENTOS. 2007. 272 f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos)**. 2007. 1-272 f. Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

DETTMER, K; ENGEWALD, Werner. Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. **Chromatographia**, v. 57, p. S339–S347, 1 jan. 2003.

ESPLUGUES, A.; BALLESTER, F.; ESTARLICH, M.; LLOP, S.; FUENTES-LEONARTE, V.; MANTILLA, E.; IÑIGUEZ, C. *Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and determinants in a cohort of one-year old children in Valencia, Spain.*

European Medicines Agency; ICH Harmonised tripartite guideline - Validation of analytical procedures: text and methodology Q2 (R1); London, 2005. . [S.l: s.n.], 2005.

FERREIRA, Sérgio L C; DOS SANTOS, Walter N L; QUINTELLA, Cristina M; NETO, Benício B; BOSQUE-SENDRA, Juan M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 2004. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914004000384.

FLÓREZ MENÉNDEZ, J C; FERNÁNDEZ SÁNCHEZ, M L; SÁNCHEZ URÍA, J E; FERNÁNDEZ MARTÍNEZ, E; SANZ-MEDEL, A. Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 415, n. 1, p. 9–20, 2000. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000326700000862X.

FRANKLIN, Rafael L. **Caracterização da qualidade do ar atmosférico na cidade de São Paulo para compostos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), utilizando amostradores passivos. 2023. 398 f.** [S.l.]: Dissertação (Mestrado). Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023., 2023.

FRIDÉN, Ulrika E; MCLACHLAN, Michael S; BERGER, Urs. Chlorinated paraffins in indoor air and dust: Concentrations, congener patterns, and human exposure. **Environment International**, v. 37, n. 7, p. 1169–1174, 2011. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412011000985.

GHIASVAND, Ali; HOSSEINZADEH, Shokouh; PAWLISZYN, Janusz. New cold-fiber headspace solid-phase microextraction device for quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment. **Journal of chromatography. A**, v. 1124, p. 35–42, 1 set. 2006.

GONZÁLEZ, Johannes L.; PELL, Albert; LÓPEZ-MESAS, Montserrat; VALIENTE, Manuel. Simultaneous determination of BTEX and their metabolites using solid-phase microextraction followed by HPLC or GC/MS: An application in teeth as environmental biomarkers. **Science of the Total Environment**, v. 603-604, 2017.

HADDADI, Shokouh Hosseinzadeh; PAWLISZYN, Janusz. Cold fiber solid-phase microextraction device based on thermoelectric cooling of metal fiber. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 14, p. 2783–2788, 2009. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967308015008.

HALDER, Sujoy; XIE, Zhenzhen; NANTZ, Michael H; FU, Xiao-An. Integration of a micropreconcentrator with solid-phase microextraction for analysis of trace volatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1673, p. 463083, 2022a. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196732200276X.

HALDER, Sujoy; XIE, Zhenzhen; NANTZ, Michael H.; FU, Xiao An. Integration

of a micropreconcentrator with solid-phase microextraction for analysis of trace volatile organic compounds by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1673, 21 jun. 2022b.

HE, Qiusheng; YAN, Yulong; ZHANG, Yanli; WANG, Xinming; WANG, Yuhang. Coke workers' exposure to volatile organic compounds in northern China: a case study in Shanxi Province. **Environmental monitoring and assessment**, v. 187, p. 4582, 1 jun. 2015.

HORWITZ, William; ALBERT, Richard. The Horwitz ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision. **Journal of AOAC International**, v. 89, n. 4, p. 1095–1109, 2006.

HUANG, Cenyan; SHAN, Wenpo; XIAO, Hang. Recent Advances in Passive Air Sampling of Volatile Organic Compounds. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, 1 mar. 2018.

IDRIS, Siti Amira "Ainaa"; HANAFIAH, Marlia M; KHAN, Md Firoz; HAMID, Haris Hafizal Abd. Indoor generated PM2.5 compositions and volatile organic compounds: Potential sources and health risk implications. **Chemosphere**, v. 255, p. 126932, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520311255.

JAROCH, Karol; BOYACI, Ezel; PAWLISZYN, Janusz; BOJKO, Barbara. The use of solid phase microextraction for metabolomic analysis of non-small cell lung carcinoma cell line (A549) after administration of combretastatin A4. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 402, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1038/s41598-018-36481-2.

KHOSHAKHLGH, Amir; YAZDANIRAD, Saeid; SICARD, Pierre. Exposure to BTEX concentrations in different indoor microenvironments: Emphasis on different times of the year. **Risk Analysis**, p. n/a–n/a, 8 abr. 2025.

KURÁŇ, P; SOJÁK, L. Environmental analysis of volatile organic compounds in water and sediment by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 733, n. 1, p. 119–141, 1996. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021967395011218.

KURMANBAYEVA, Tolkyn; BUKENOV, Bauyrzhan; RYMZHANOVA, Zhansaya; KAZHKENOVA, Nargiz; IMANGABASSOV, Aibolat; SMAIL, Aruzhan; KARIMKYZY, Nurbi; KENESSOV, Bulat. Simple and accurate on-site quantitation of BTEX in atmospheric air using solid-phase microextraction and gas chromatography with photoionization detection. **Advances in Sample Preparation**, v. 10, p. 100117, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772582024000160.

LABORATORY., UK HSE – Health and Safety Executive. Occupational Medicine and Hygiene. *Methods for the Determination of Hazardous Substances, MDHS 80: Volatile Organic Compounds in air - Laboratory*

methods using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography. Feb. . [S.l: s.n.], 1995.

LASHGARI, Maryam; YAMINI, Yadollah. An overview of the most common lab-made coating materials in solid phase microextraction. **Talanta**, v. 191, p. 283–306, 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914018308889.

LI, Jia; WANG, Yan-Bin; LI, Ke-Yao; CAO, Yuan-Qi; WU, Shang; WU, Lan. Advances in different configurations of solid-phase microextraction and their applications in food and environmental analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 72, p. 141–152, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993615001892.

LLOP, Sabrina; BALLESTER, Ferran; ESTARLICH, Marisa; ESPLUGUES, Ana; FERNÁNDEZ-PATIER, Rosalia; RAMÓN, Rosa; MARCO, Alfredo; AGUIRRE, Amelia; SUNYER, Jordi; IÑIGUEZ, Carmen. Ambient air pollution and annoyance responses from pregnant women. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2982–2992, 2008. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007011958.

MACEDO, D. F. D. **Avaliação da exposição à poluição ambiental por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado em diferentes áreas urbanas.** 2015. 1-123 f. Dissertação (mestrado) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

MARSON, Breno M; CONCENTINO, Victor; JUNKERT, Allan M; FACHI, Mariana M; VILHENA, Raquel O; PONTAROLO, Roberto. *VALIDATION OF ANALYTICAL METHODS IN A PHARMACEUTICAL QUALITY SYSTEM: AN OVERVIEW FOCUSED ON HPLC METHODS*. **Química Nova**. [S.l.]: scielo . , 2020

MASIH, Amit; LALL, Anurag S; TANEJA, Ajay; SINGHVI, Raj. Exposure profiles, seasonal variation and health risk assessment of BTEX in indoor air of homes at different microenvironments of a terai province of northern India. **Chemosphere**, v. 176, p. 8–17, 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351730293X.

MAYA, Fernando; GHANI, Milad. Ordered macro/micro-porous metal-organic framework of type ZIF-8 in a steel fiber as a sorbent for solid-phase microextraction of BTEX. **Mikrochimica acta (1966)**, v. 186, n. 7, p. 425, 2019.

MEDICINE, National Library of. *Benzene. 2024. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/241>. Acesso em: 05 de abr. 2024.*

MEDICINE, National Library of. *m-Xylene. 2024. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7929>. Acesso em: 05 abr.*

2024.

MEDICINE, National Library of. *o-Xylene. 2024. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7237>. Acesso em: 05 de abr. 2024.*

MEDICINE, National Library of. *p-Xylene. 2024. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=p-Xylene>. Acesso em: 5 de abr. 2024.*

MEDICINE, National Library of. *Toluene. 2024. Disponível em:<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1140>. Acesso em: 5 de abr. 2024.*

MELYMUK, Lisa; BOHLIN-NIZZETTO, Pernilla; PROKEŠ, Roman; KUKUČKA, Petr; KLÁNOVÁ, Jana. Sampling artifacts in active air sampling of semivolatile organic contaminants: Comparing theoretical and measured artifacts and evaluating implications for monitoring networks. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 217, p. 97–106, out. 2016.

MENEZES, Helvécio C; PAIVA, Maria José N; SANTOS, Rosimeire R; SOUSA, Luciano P; RESENDE, Susana F; SATURNINO, Juliano A; PAULO, Breno P; CARDEAL, Zenilda L. A sensitive GC/MS method using cold fiber SPME to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in spring water. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 209–214, 2013. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X13000556.

MENEZES, Helvécio Costa. **Análise Ambiental de Benzeno e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos por Microextração em Fase Sólida e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas. 2011. 156 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de**. 2011. 156 f. f. 2011.

Methods for sampling and analysis of chemical pollutants in indoor air. [S.l.]: World Health Organization, 2020.

MOHAMMED, Iman; HAMPEL, Uwe. Wetting Fraction in a Tubular Reactor with Solid Foam Packing and Gas/Liquid Co-Current Downflow. **Catalysts**, v. 8, p. 396, 14 set. 2018.

NATA (NATIONAL ASSOCIATION OF TESTING AUTHORITIES). *Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods*. **National Association of Testing Authorities**. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <http://www.demarcheiso17025.com/document/Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods.pdf>.

Norma Regulamentadora N°15 (NR15). Disponível em:<https://www.gov.br/trabalho-e-emprego/pt-br/acesso-a-informacao/participacao-social/conselhos-e-orgaos-colegiados/comissao-

tripartite-partitaria-permanente/normas-regulamentadora/normas-regulamentadoras-vigentes/norma-regulamentadora-no-15-nr-15>. Acesso em: 07 de jul. 2025.

OMAROVA, Anara; BAIMATOVA, Nassiba; KAZEMIAN, Hossein. MOF-199-based coatings as SPME fiber for measurement of volatile organic compounds in air samples: Optimization of in situ deposition parameters. **Microchemical Journal**, v. 185, p. 108263, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X22010918.

ORAZBAYEVA, Dina; KENESSOV, Bulat; KOZIEL, Jacek A.; NASSYROVA, Dayana; LYABUKHOVA, Nadezhda V. Quantification of BTEX in Soil by Headspace SPME–GC–MS Using Combined Standard Addition and Internal Standard Calibration. **Chromatographia**, v. 80, n. 8, p. 1249–1256, 2017.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). WHO Indoor Air Quality Guidelines: Household Fuel Combustion. (2014). World Health Organization. 2014.

PAIVA, HENRIQUE BITTENCOURT. **Determinação simultânea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado e na fase gasosa no ar de Belo Horizonte, Brasil, utilizando CF-SPME-GC/MS.** 2019. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p.62. 2019., 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/SFSA-B9CN4Z>.

PALMISANI, Jolanda; ABENAVOLI, Carmelo; FAMELE, Marco; DI GILIO, Alessia; PALMIERI, Laura; DE GENNARO, Gianluigi; DRAISCI, Rosa. Chemical characterization of electronic cigarette (e-cigs) refill liquids prior to EU tobacco product directive adoption: Evaluation of BTEX contamination by HS-SPME-GC-MS and identification of flavoring additives by GC-MS-O. **Atmosphere**, v. 11, n. 4, 1 abr. 2020.

PARIS, Alice; LEDAUPHIN, Jérôme; LOPEZ, Claire; HENNEQUIN, Didier; GAILLARD, Jean Luc. Trace amount determination of monocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits: Extraction and analytical approaches. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 67, n. May 2017, p. 110–118, 2018.

PENDERGRASS, S. M. **National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH 1501: Hydrocarbons, Aromatic.** NIOSH: NIOSH, 2003.

Pontos de coleta nos municípios de Belo Horizonte e Betim.

POPITANU, Corina; CIOCA, Gabriela; COPOLOVICI, Lucian; IOSIF, Dennis; MUNTEANU, Florentina-Daniela; COPOLOVICI, Dana. *The Seasonality Impact of the BTEX Pollution on the Atmosphere of Arad City, Romania*. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. [S.l: s.n.]. , 2021

QU, Xiaohui; ZHANG, Qingzhu; WANG, Wenxing. Degradation mechanism of benzene by NO3 radicals in the atmosphere: A DFT study. **Chemical Physics Letters**, v. 426, n. 1, p. 13–19, 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261406007482.

RESENDE DOS SANTOS, Rosimeire; ORLANDO, Ricardo Mathias; DE LOURDES CARDEAL, Zenilda; MENEZES, Helvécio Costa. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives in beer using a new cold fiber-solid phase microextraction system. **Food Control**, v. 126, p. 108104, 2021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713521002425.

RIBEIRO, FABIANA ALVES DE LIMA; FERREIRA, MÁRCIA MIGUEL CASTRO; MORANO, SANDRA CAMPILONGO; SILVA, LUCIMARA RODRIGUES DA; SCHNEIDER, René Peter. Planilha de Validação: Uma Nova Ferramenta Para Estimar Figuras De Mérito na Validação de Métodos Analíticos Univariados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a29v31n1.pdf--.

S., Keerthana; ILLANAD, Gouri; SAKET, Swikriti; GHOSH, Chiranjit. Recent advances in solid phase microextraction with various geometries in environmental analysis. **RSC Advances**, v. 14, p. 27608–27621, 30 ago. 2024.

SABER, Ayman N.; ZHANG, Haifeng; YANG, Min. Optimization and validation of headspace solid-phase microextraction method coupled with gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry for simultaneous determination of volatile and semi-volatile organic compounds in coking wastewater treatment plant. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 7, 1 jul. 2019.

SAJID, M. et al. *Advances in different configurations of solid-phase microextraction and their applications in food and environmental analysis*.

SAJID, Muhammad; KHALED NAZAL, Mazen; RUTKOWSKA, Małgorzata; SZCZEPAŃSKA, Natalia; NAMIEŚNIK, Jacek; PŁOTKA-WASYLKA, Justyna. Solid Phase Microextraction: Apparatus, Sorbent Materials, and Application. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, doi: 10.1080/10408347.2018.1517035, v. 49, n. 3, p. 271–288, 4 maio 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1517035.

SŁOMIŃSKA, Marta; KONIECZKA, Piotr; NAMIEŚNIK, Jacek. The Fate of BTEX Compounds in Ambient Air. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, doi: 10.1080/10643389.2012.728808, v. 44, n. 5, p. 455–472, 1 jan. 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10643389.2012.728808.

SONG, Zidong; CAO, Jianping; XU, Ying. Sampling and Analysis of Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Indoor Environments. [S.l: s.n.], 2022. p. 441–465.

SOWMYA, H N; DINAMANI, M; SHIVASHANKARA, G P; RAMARAJU, H K; SURENDRA, B S; SHANBHAG, Vijaya V; PRAJWAL, R. A novel diurnal and seasonal variation analysis of BTEX in Bengaluru urban area. **Research in Cold and Arid Regions**, v. 16, n. 1, p. 14–19, 2024. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2097158324000259.

TANG, Wenying; SUN, Jin; TANG, Jie; CHEN, Zheng; SHI, Yidong; ZHAO, Ruifang; JIANG, Yuanzhang; TAN, Lin. Cadmium-Rich Plant Powder/PAN/PU Foams with Low Thermal Conductivity. **Polymers**, v. 14, p. 2893, 16 jul. 2022.

TELLINGHUISEN, Joel. Calibration: Detection, Quantification, and Confidence Limits Are (Almost) Exact When the Data Variance Function Is Known. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 14, p. 8715–8722, 16 jul. 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00119.

TOMAZ, Edson. VALIDAÇÃO DA AMOSTRAGEM PASSIVA DE BTEX NA ATMOSFERA DE SÃO PAULO, BRASIL. 2016, Albuquerque - Brasil: VII-Albuquerque - Brasil-1, 2016.

TOPP, Rebekka; CYRYS, Josef; GEBEFÜGI, Istvan; SCHNELLE-KREIS, Jürgen; RICHTER, Kai; WICHMANN, H.-Erich; HEINRICH, Joachim. Indoor and outdoor air concentrations of BTEX and NO2: correlation of repeated measurements. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 6, n. 10, p. 807–812, 2004. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1039/B405537C.

TUMBIOLO, Simonetta; GAL, Jean François; MARIA, Pierre Charles; ZERBINATI, Orfeo. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase micro-extraction/gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, n. 5-6, 2004.

WHO. *Guidelines on validation - Appendix 4. Analytical method Validation; Geneva, 2016.* . [S.l: s.n.], 2016.

WOJNOWSKI, Wojciech; TOBISZEWSKI, Marek; PENA-PEREIRA, Francisco; PSILLAKIS, Elefteria. AGREEprep – Analytical greenness metric for sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 149, p. 116553, 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016599362200036X.

XU, Shengrui; SHUAI, Qin; PAWLISZYN, Janusz. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment by Pressure-Balanced Cold Fiber Solid Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, v. 88, 26 ago. 2016.

YU, Bian; YUAN, Zhang; YU, Zhou; XUE-SONG, Feng. BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, p. 134825, 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722003321.

ZHANG, Zhouyao; YANG, Min J; PAWLISZYN, Janusz. Solid-Phase Microextraction. A Solvent-Free Alternative for Sample Preparation. **Analytical Chemistry**, doi: 10.1021/ac00089a001, v. 66, n. 17, p. 844A–853A, 1 set. 1994. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ac00089a001.

APÊNDICE A - TERMO DE CONSENTIMENTO

TERMO DE CONSENTIMENTO LIVRE E ESCLARECIDO PARA ACESSO À COLETA DE AMOSTRAS AMBIENTAIS EM PROPRIEDADES PARTICULARES OU PÚBLICAS

Concordo em participar, como voluntário/a, da pesquisa intitulada “Desenvolvimento de metodologia para determinação do teor de BTEX em amostras ambientais por DI-SPME-GC/MS”, que tem como pesquisadora Mirra Angelina Neres da Silva, discente pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, a qual pode ser contatada pelo e-mail quimans2007@ufmg.br e telefone (31) 99218-2828. A pesquisa tem por finalidade avaliar a qualidade da metodologia de análise desenvolvida para determinação de BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos – em amostras ambientais.

Minha participação consistirá na cessão de direito de acesso ao ambiente interno a ser selecionado para realização de amostragem do ar interno com bomba de amostragem ativa por 8 horas consecutivas. Compreendo que esse estudo possui finalidade exclusiva de pesquisa, e que os dados obtidos serão divulgados seguindo as diretrizes éticas da pesquisa e assegurando a identificação do local por meio de geolocalização. Sei que posso retirar meu consentimento a qualquer momento, e que não receberei nenhum pagamento por essa participação. Finalmente, declaro estar ciente de que os dados de geolocalização serão utilizados exclusivamente para cruzamentos, tratamentos e análise conforme os objetivos da pesquisa.

Atenciosamente,

_____

Nome

_____

CPF.:

_____

CI.:

_____

Cargo:

_____

Assinatura