

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

FIBRA DE VIDRO RECOBERTA COM ZnO COMO SUPORTE PARA
ANÁLISE DE TRIHALOMETANOS POR HS-SPME-CG

Wagner Alex Jann Favreto

Toledo - PR
2008

WAGNER ALEX JANN FAVRETO

**FIBRA DE VIDRO RECOBERTA COM ZnO COMO SUPORTE PARA
ANÁLISE DE TRIHALOMETANOS POR HS-SPME-CG**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Palú

Co-orientador: Prof. Dr. Elvio Antônio de Campos

**Toledo - PR
2008**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a dissertação de Mestrado

FIBRA DE VIDRO RECOBERTA COM ZnO COMO SUPORTE
PARA ANÁLISE DE TRIHALOMETANOS POR HS-SPME-CG

elaborada por
Wagner Alex Jann Favreto

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Fernando Palú, Dr.
(Presidente/Orientador)

Elvio Antônio de Campos, Dr.
(co-orientador)

Cristian Berto da Silveira, Dr. (CAV-UDESC)

Marcia Regina Fagundes Klein, Dra. (UNIOESTE)

Toledo, 28 de Novembro de 2008

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elvio Antônio de Campos e Prof. Dr. Fernando Palú, pelo apoio, amizade, confiança, orientação e revisão crítica.

Aos colegas de mestrado e dos laboratórios da Unioeste especialmente Andreia, etapa analítica da Biocinese e Pesquisa & Desenvolvimento da Prati & Donaduzzi especialmente Lislaine e Volnei, pelo auxílio e amizade.

Aos professores, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia Química.

À minha família, em especial aos meus pais, Moacir e Virginia, avó Elisabeth e tios Alcides e Natalina pelo amor e educação.

À Francieli, pelo amor, carinho e companheirismo.

À Biocinese Centro de Estudos Biofarmacêuticos Ltda e a indústria farmacêutica Prati & Donaduzzi, pelo apoio aos estudos e suporte para a execução das análises cromatográficas;

À Unioeste, que possibilitou a execução deste trabalho.

A todos que, mesmo não citados, contribuíram de alguma maneira para a conclusão deste trabalho.

“Algo só é impossível até que alguém
duvide e prove o contrário”

(Albert Einstein)

FAVRETO, Wagner Alex Jann. FIBRA DE VIDRO RECOBERTA COM ZNO COMO SUPORTE PARA ANALISE DE TRIHALOMETANOS POR SPME-HS-CG. 154 p. 2008.

DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA)

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ.

RESUMO

No presente trabalho encontram-se descritas a metodologia para obtenção, e para a modificação da superfície de fibras de vidro de composição $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ com óxido de zinco.

As fibras de vidro foram obtidas pelo método de fusão clássica, seguido do estiramento da massa vítrea fundida, controlando-se o diâmetro através da velocidade de estiramento. Estas foram recobertas com ZnO, utilizando-se da técnica sol-gel em “dip-coating” controlado, usando-se os métodos de deposição do gel polimérico inorgânico e do gel polimérico orgânico, onde o acetato de zinco di-hidratado foi empregado como reagente precursor do óxido de zinco.

Utilizou-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliar a morfologia das fibras sem recobrimento e das fibras recobertas. O recobrimento com óxido de zinco sobre a superfície das fibras, foi mapeado através das linhas K_α e L_α do zinco, por Microsonda de Energia Dispersiva (EDS), sendo observado uma camada regular de ZnO sobre a superfície do suporte.

Através dos resultados obtidos por MEV, verificou-se que pela técnica de deposição do gel polimérico inorgânico as fibras apresentam recobrimento bastante espesso, mas sem porosidade aparente. Quanto à técnica de deposição do gel polimérico orgânico, obtêm-se fibras com um recobrimento mais homogêneo, espesso e poroso.

Desta forma utilizaram-se as fibras recobertas pelo método do gel polimérico orgânico, para o desenvolvimento de metodologia analítica para determinações cromatográficas de trihalometanos (THM's) em solução aquosa. Utilizou-se da técnica de extração em “head-space” (HS) por Microextração em Fase Sólida (SPME) (HS-SPME) conjugada a Cromatografia Gasosa (CG). O estudo foi baseado na seletividade, linearidades, exatidão, precisão e na recuperação do método analítico usando a fibra de vidro/ZnO. O efeito da adição de sal, temperatura e tempo de extração, tempo de

dessorção e o tempo de incubação na resposta analítica. O bom alcance dinâmico linear, foi observado nos limites da quantificação do método com coeficientes de correlação maiores que 0,99 observados para todos os compostos. O método demonstrou-se exato e com a recuperações que variam de 95,00 a 105,00% com escala de linearidades observadas entre 30 ng/mL a 500 ng/mL para o triclorometano, 20 ng/mL a 250 ng/mL ao diclorobromometano e o dibromoclorometano e 10 ng/mL a 100 ng/mL para o tribromometano. O método apresentou-se robusto, e possui grande potencial para ser usado em determinações de trihalometanos.

Palavras-Chave: Fibra de Vidro, Óxido de Zinco, Micro Extração em Fase Sólida, HS-SPME-CG, Trihalometanos.

**FAVRETO, Wagner Alex Jann. GLASS FIBER RECOVERED WITH ZNO AS SUPORT
TO TRIHALOMETHANES ANALYSIS BY HS-SPME-GC. 154 P. 2008.
MASTER DISSERTATION IN CHEMICAL ENGINEERING
WEST PARANÁ STATE UNIVERSITY**

ABSTRACT

In the present work we describe the methodology to obtain and modify the surface of glass fibers composed by $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ with zinc oxide.

The glass fibers were obtained by classical fusion followed by the stretch of the vitreous fused mass, where the diameter of the fibers was controlled by the stretching velocity. They were recovered with ZnO by dip-coating and sol-gel processing of deposition, using both inorganic and organic polymeric gel methods, where the zinc acetate dihydrate was the zinc oxide precursor.

The superficial morphology of the fiber was verified by scanning electron microscopy (SEM) and the zinc oxide layer was characterized by mapping of K_α and L_α lines of the zinc by EDX analyses.

The results of the SEM characterization pointed out the deposition of ZnO by inorganic polymeric gel method results in a thick layer of the oxide without apparent porosity, while by the organic polymeric gel method results a dip homogeneous and porous layer of ZnO over the glass fiber surface.

The glass fibers recovered with ZnO by organic polymeric gel were used to develop an analytical methodology to simultaneous determination of trihalomethanes (THM's) in drinking water using headspace-SPME-Gas Chromatography. The study was based on the selectivity, linearity, accuracy, precision and recovery of the analytical method using the glass fiber/ZnO. The effect of the salt addition, extraction temperature and extraction, desorption and incubated time on the analytical response were evaluated too. Good linear dynamic range was observed from the method quantification limits with correlation coefficients better than 0.9900 for all compounds. The method was accurate with recoveries ranging from 95,00 to 105,00%. and the range of linearity observed was 30 ng/mL to 500 ng/mL to trichloromethane, 20 ng/mL to 250 ng/mL to dichlorobromomethane and dibromochloromethane and 10 ng/mL to 100 ng/mL to

tribromomethane. The method is also robust and has great potential to be used in a trihalomethane determination.

Keywords: Glass Fiber, Zinc Oxide, HS-SPME-GC, Trihalomethanes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação de técnicas de deposição a partir do seu precursor sólido, líquido ou gasoso	9
Figura 2: Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas a) coloidais e b) poliméricos	10
Figura 3: Reações básicas envolvidas no processo de PECHINI	11
Figura 4: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”	14
Figura 5: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”	14
Figura 6: Procedimento de extração/sorção por HS-SPME	16
Figura 7: Procedimento de dessorção térmica por HS-SPME-CG	16
Figura 8: Dispositivo SPME com conjunto de dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa “Holder” comercializado pela Supelco	17
Figura 9: Modos de extração para SPME	18
Figura 10: Arranjo experimental típico para SPME	19
Figura 11: Esquema representativo da formação de trihalometanos em águas cloradas	24
Figura 12: Sistema de Imersão/Emersão utilizado para o recobrimento pela técnica de deposição “dip-coating”	34
Figura 13: Imagens obtidas por elétrons secundários da fibra de vidro antes do processo de recobrimento, com aumento de 1500 vezes (A) e 10000 vezes (B).....	52
Figura 14: Imagens obtidas por elétrons secundários da fibra modificada com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico, com aumento de 200 vezes (A) e 10000 vezes (B).....	52
Figura 15: Espectro de EDS da fibra modificada com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico	53
Figura 16: Mapeamento de átomos de zinco na fibra correspondente à imagem da Figura 3 (A).....	53
Figura 17: Imagens por elétrons secundários da fibra modificada com ZnO pelo método dos precursores poliméricos, com aumento de 270 vezes (A) e 10000 vezes (B)	54

Figura 18: Imagens por elétrons secundários da fibra modificada com ZnO pelo método dos precursores poliméricos, com aumento de 1000 vezes (A) e 1500 vezes (B)	55
Figura 19: Imagens da fibra recoberta com ZnO pelo método do gel polimérico orgânico com mapeamento pelas linhas L_{α} (A) e K_{α} (B)	55
Figura 20: Espectro EDS da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico orgânico	56
Figura 21: Área dos picos cromatográficos dos THM's em função do tempo de extração	59
Figura 22: Cromatogramas de otimização do tempo de extração dos THM's para o tempo de corrida entre 12 e 23 minutos (A), 12 e 16,5 minutos (B) e entre 17 e 23 minutos (C).	61
Figura 23: Área dos picos cromatográficos dos THM's em função do tempo de dessorção	63
Figura 24: Cromatogramas obtidos para o estudo do tempo ótimo de dessorção, para o tempo de corrida entre 12 e 23 minutos (A), 12,5 e 17,5 minutos (B) e entre 17,5 e 23 minutos (C).....	64
Figura 25: Curvas de área do pico cromatográfico para os THM's em função da força iônica do meio	65
Figura 26: Cromatogramas obtidos para o estudo da influência da força iônica do meio na adsorção dos THM's, na fibra modificada com ZnO, (A) para o tempo de corrida entre 12 e 22 minutos, (B) entre 12,5 e 16 minutos, (C) entre 17 e 22 minutos	67
Figura 27: Área dos picos cromatográficos dos THM's em função do tempo de incubação	68
Figura 28: Cromatogramas dos THM's no estudo de tempo de incubação, para os tempos de corrida entre 12 e 25 minutos (A), entre 12,5 e 18 minutos (B) e entre 18 e 23,5 minutos (C).....	70
Figura 29: Cromatograma obtido para o estudo de especificidade, da água ultra-pura com diluente (A) e sobreposto com a solução teste (B)	72
Figura 30: Cromatogramas obtidos para o estudo da especificidade, para os tempos de corrida entre 12,5 e 24 minutos para os analitos (A), e entre 10 e 13,5 minutos para o padrão interno (B).....	73
Figura 31: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para triclorometano em primeira determinação	75
Figura 32. Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para diclorobromometano em primeira determinação	75
Figura 33: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para dibromoclorometano em primeira determinação	76

Figura 34: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para tribromometano em primeira determinação	76
Figura 35.1: Curva de calibração da precisão e exatidão para triclorometano em segunda determinação	86
Figura 35.2: Curva de calibração da precisão e exatidão para diclorobromometano em segunda determinação	86
Figura 35.3: Curva de calibração da precisão e exatidão para dibromoclorometano em segunda determinação	87
Figura 35.4. Curva de calibração da precisão e exatidão para tribromometano em segunda determinação	87
Figura 36.1: Curva de calibração da precisão e exatidão para triclorometano em terceira determinação	91
Figura 36.2: Curva de calibração da precisão e exatidão para diclorobromometano em terceira determinação	92
Figura 36.3: Curva de calibração da precisão e exatidão para dibromoclorometano em terceira determinação	92
Figura 36.4. Curva de calibração da precisão e exatidão para tribromometano em terceira determinação	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Seleção do modo de operação em SPME	18
Tabela 2: Padrões Primários de Referência	30
Tabela 3: Reagentes utilizados por finalidade e origem.....	31
Tabela 4: Descrição geral da técnica analítica.....	36
Tabela 5: Coluna cromatográfica	36
Tabela 6: Preparação das soluções padrões de trihalometanos	37
Tabela 7: Preparo das soluções de trabalho do triclorometano para curva de calibração ...	38
Tabela 8: Preparo das soluções de trabalho do triclorometano para controle de qualidade	38
Tabela 9: Preparo das soluções de trabalho de diclorobromometano e dibromoclorometano para curva de calibração	39
Tabela 10: Preparo das soluções de trabalho do diclorobromometano e dibromoclorometano para controle de qualidade	39
Tabela 11: Preparo das soluções de trabalho do tribromometano para curva de calibração	40
Tabela 12: Preparo das soluções de trabalho do tribromometano para controle de qualidade	40
Tabela 13: Esquema de dopagem/fortificação simulando a matriz analítica para amostras de curva de calibração de trihalometanos.....	41
Tabela 14: Esquema de dopagem/fortificação simulando a matriz analítica para amostras de controles de qualidade de trihalometanos.....	42
Tabela 15: Preparo da solução padrão para especificidade.....	44
Tabela 16: Preparo da solução padrão para limite de detecção.....	46
Tabela 17: Tempo de análise e tempos de retenção dos analitos e padrão interno	58
Tabela 18: Áreas dos picos cromatográficos dos THM's e padrão interno, para o teste da especificidade	71
Tabela 19: Dados gerais da curva de calibração para o estudo da linearidade.....	74
Tabela 24.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o triclorometano de 30 e 50 ng/mL	77

Tabela 24.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o triclorometano de 100 e 250 ng/mL	77
Tabela 24.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o triclorometano de 500 ng/mL	77
Tabela 25.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o diclorobromometano de 20 e 40 ng/mL	78
Tabela 25.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o diclorobromometano de 80 e 125 ng/mL	78
Tabela 25.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o diclorobromometano de 250 ng/mL	78
Tabela 26.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o dibromoclorometano de 20 e 40 ng/mL	79
Tabela 26.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o dibromoclorometano de 80 e 125 ng/mL	79
Tabela 26.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o dibromoclorometano de 250 ng/mL	79
Tabela 27.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o tribromometano de 10 e 25 ng/mL	80
Tabela 27.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o tribromometano de 50 e 75 ng/mL	80
Tabela 27.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o tribromometano de 100 ng/mL	80
Tabela 28.1: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para triclorometano	81
Tabela 28.2: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para diclorobromometano	81
Tabela 28.3: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para dibromoclorometano	81
Tabela 28.4: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para tribromometano	82
Tabela 29.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do triclorometano	83

Tabela 29.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do diclorobrometano.....	83
Tabela 29.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do dibromoclorometano.....	83
Tabela 29.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do tribrometano	84
Tabela 30: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em segunda determinação.....	84
Tabela 31.1: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para triclorometano	85
Tabela 31.2: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para diclorobromometano	85
Tabela 31.3: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para dibromoclorometano	85
Tabela 31.4: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para tribromometano	85
Tabela 32.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do triclorometano.....	88
Tabela 32.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do diclorobromometano.....	88
Tabela 32.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do dibromoclorometano.....	88
Tabela 32.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do tribromometano	89
Tabela 33: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em terceira determinação.....	90
Tabela 34.1: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em terceira determinação para triclorometano	90
Tabela 34.2: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em terceira determinação para diclorobromometano	90
Tabela 34.3: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em terceira determinação dibromoclorometano	91

Tabela 34.4: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em terceira determinação tribromometano.....	91
Tabela 35.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do triclorometano.....	93
Tabela 35.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do diclorobromometano.....	94
Tabela 35.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do dibromoclorometano.....	94
Tabela 35.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do tribromometano	94
Tabela 36.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do triclorometano.....	95
Tabela 36.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do diclorobromometano.....	95
Tabela 36.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do dibromoclorometano.....	96
Tabela 36.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do tribromometano	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
DCBM	Diclorobromometano
CCal	Curva de calibração
CG	Cromatografia gasosa
CQB	Controle de qualidade baixo
CQM	Controle de qualidade médio
CQA	Controle de qualidade alto
CV	Coefficiente de variação
DBCM	Dibromoclorometano
DESVPAD	Desvio padrão
EDS	Microsonda de Raio-X Dispersivo
ETA	Estação de tratamento de água
FID	Detector de ionização de chama
HS-CG	“Headspace” – Cromatografia gasosa
LD	Limite de detecção
LQ	Limite inferior de quantificação
M	Molaridade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PI	Padrão Interno
PP	Padrão Primário
r	Coefficiente de correlação de Pearson
r ²	Coefficiente de determinação
SPME	Microextração em fase sólida
ST	Solução de trabalho
TBM	Tribromometano
TCM	Triclorometano
THM	Trihalometano(s)
TTHM	Total de trihalometanos
USEPA	“U.S. Environmental Protection Agency”

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 Suporte de fibra de vidro	6
2.2 Técnicas de deposição - Recobrimento superficial de fibras de vidro	8
2.3 Aplicação e uso da técnica SPME - Micro-Extração em Fase Sólida	14
2.4 Sistema HS-SPME-CG	19
2.5 Desenvolvimento analítico e validação	20
2.6 Formação de THM's e seu impacto na saúde pública	23
3 OBJETIVOS	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAIS	30
4.1.1 Padrões Primários e Secundários	30
4.1.2. Reagentes	31
4.1.3. Equipamentos e acessórios	32
4.2. MÉTODOS	33
4.2.1. Preparação e fabricação da fibra de vidro, constituído de Li ₂ O, ZrO ₂ , BaO e SiO ₂	33
4.2.2. Tratamento de pré-recobrimento da fibra	33
4.2.3. Recobrimento da superfície das fibras com ZnO pelos métodos do gel polimérico inorgânico e orgânico	34
4.2.4. Descrição geral da técnica analítica	35
4.2.5. Preparação das soluções padrões de trihalometanos	37
4.2.6. Preparo da solução padrão interno de diclorometano	37
4.2.7. Preparação das soluções de trabalho de trihalometanos	37
4.3. Dopagem/fortificação simulando a matriz analítica	41
4.3.1 Tratamento prévio e extração das matrizes analíticas contendo trihalometanos	43
4.4. Desenvolvimento do Método Analítico	43
4.4.1 Especificidade/Seletividade	44
4.4.2 Linearidade	45
4.4.3. Limite de Detecção (LD) e Limite Inferior de Quantificação (LQ)	45

4.4.4 Precisão e Exatidão/Recuperação.....	46
4.5. Robustez.....	47
4.6. Teste de Grubbs.....	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Fibra de vidro recoberta com ZnO	50
5.1.1 Análise da fibra modificada quimicamente recoberta com ZnO por MEV e EDS	51
5.1.2 Análise da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico	52
5.1.3 Análise da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico orgânico	54
5.2 Desenvolvimento do método analítico e otimização.....	57
5.2.1 Tempo de extração	59
5.2.2 Tempo de dessorção	62
5.2.3 Força Iônica.....	65
5.2.4 Tempo de incubação.....	68
5.3 Análise quantitativa de THM's – Desenvolvimento de metodologia analítica.....	71
5.3.2 Especificidade	71
5.3.3. Linearidade.....	74
5.3.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	81
5.3.5 Precisão e Exatidão	82
5 CONCLUSÃO	98
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
7 APENDICE.....	106
APENDICE 1: Mapa da cidade de Toledo, referente aos pontos de coleta na Vila Pioneiro, Industrial e Becker de amostras reais, para determinação de trihalometanos.	106
APENDICE 2: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de sorção/extração com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.	107
APENDICE 3: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de sorção/extração com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.	108
APENDICE 4: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de dessorção com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.	110

APENDICE 5: Cromatogramas dos parâmetros de estudo da força iônica do meio com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.....	112
APENDICE 6: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de incubação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.....	115
APENDICE 7: Concentrações e respostas obtidas para os THM's nos parâmetros de especificidade, linearidade e precisão e exatidão em primeira determinação.....	117
APENDICE 8: Cromatogramas dos parâmetros de especificidade, linearidade e precisão e exatidão em primeira determinação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.....	118
APENDICE 9: Concentrações e respostas obtidas para os THM's nos parâmetros de precisão e exatidão em segunda determinação.....	135
APENDICE 10: Cromatogramas dos parâmetros de precisão e exatidão em segunda determinação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.....	136
APENDICE 11: Concentrações e respostas obtidas para os THM's nos parâmetros de precisão e exatidão em terceira determinação.....	144
APENDICE 12: Cromatogramas dos parâmetros de precisão e exatidão em terceira determinação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.....	145

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O elemento silício não ocorre naturalmente, mas constitui aproximadamente 25,7% da crosta terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante depois do oxigênio. Ele ocorre sob a forma de dióxido, sílica, e numa variedade enorme de silicatos. Assim o silício ocupa uma posição de destaque no mundo mineral da mesma maneira como o carbono no mundo biológico (HOUSECROFT, 2001).

O composto dióxido de silício, SiO_2 , denominado sílica pode ser cristalino (na forma de quartzo ou terra de diatomácea) ou amorfo (na forma de sílica gel). A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, amorfo, resistente, com alta porosidade com infinitas aplicações tecnológicas como fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones, etc (PRADO, 2005).

A presença de grupos silanóis na superfície da sílica gel permite sua modificação química para obtenção de novos materiais, onde atualmente, uma das mais recentes aplicações da mesma é na obtenção de fibras de vidro para o uso na técnica de micro-extração em fase sólida (SPME acrônimo das iniciais em língua inglesa de “Solid phase micro-extraction”).

Atualmente a técnica analítica por SPME vem se mostrando uma das mais promissoras, frente às técnicas de extração tradicionalmente utilizadas para concentrar analitos, como a extração líquido-líquido, extração em fase sólida e outras normalmente utilizadas como precipitação de proteínas. A principal vantagem da SPME é a dispensação da utilização de solventes para extração da amostra, não gerando resíduos e mostrando-se com uma alta sensibilidade e repetibilidade dos resultados com reduzidos volumes de amostra, aliada a técnicas instrumentais poderosas como a cromatografia gasosa e líquida (LANÇAS, 2004).

A SPME é baseada no estabelecimento de um equilíbrio entre o analito e fibra de sílica (fibra de vidro) recoberta com uma fase estacionária, a qual pode ser um polímero líquido, um sorvente sólido ou uma combinação de ambos (SILVEIRA, 2005). Uma grande vantagem das fibras quimicamente modificadas, é o seu uso para detecção dos mais variados analitos com alta seletividade, se considerada a potencialidade dos recobrimentos que podem ser suportados sobre a superfície da sílica.

No entanto, a principal desvantagem é a pequena variedade de fases estacionárias disponível comercialmente, com recobrimentos basicamente constituídos de polímeros orgânicos como polidimetil-siloxano (PDMS), Carboxen® (CAR, peneira de carbono molecular) e Carbowax® (CW, polietileno glicol) ou como misturas de mais

de um recobrimento (SILVEIRA, 2005). A utilização deste tipo de recobrimento é limitada basicamente pelas temperaturas de decomposição destes materiais, além de tempos de uso menores, decorrentes basicamente desta instabilidade térmica.

Estudos recentes desenvolvidos com recobrimento utilizando óxidos inorgânicos, solucionam este problema, pois estes possuem alta estabilidade térmica e conseqüentemente apresentam maior durabilidade frente aos recobrimentos orgânicos. O grande número de trabalhos usando-se recobrimentos orgânicos em análises de amostras como vinhos, alimentos, carnes, gases, drogas, poluentes e VOCs (*volatile organic compounds*), se comparado com recobrimentos de óxidos inorgânicos, se deve ao fato que aqueles materiais estão disponíveis comercialmente, enquanto que os óxidos inorgânicos, estão em fase de desenvolvimento, não estando ainda disponíveis no mercado.

O presente trabalho apresenta os resultados de uma fibra de vidro modificada quimicamente baseada no sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$, que serviu como suporte para modificação química superficial com o óxido inorgânico ZnO (óxido de zinco) pelos métodos do gel polimérico inorgânico e do orgânico (método dos precursores poliméricos), utilizando acetato de zinco como reagente precursor. Amostras dos materiais obtidos depois da modificação superficial com ZnO foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microsonda de Raio-X Dispersivo (EDS).

As fibras quimicamente modificadas foram submetidas a testes analíticos qualitativos utilizando a técnica de HS-SPME-CG, onde avaliou-se a capacidade adsorvente do recobrimento, estudando a seletividade e sensibilidade analítica da mesma, frente aos trihalometanos (THM's).

Os THM's são substâncias orgânicas, subprodutos de cloração, originadas basicamente das reações entre o cloro, utilizado em Estações de Tratamento de Água (ETA's) e as substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos) presentes nas águas de mananciais e rios utilizados para o abastecimento público (MACEDO et al, 1999). Desta forma, associa-se diretamente à formação dos THM's ao uso de cloro na água, onde os quatro mais frequentes THM's que ocorrem são: clorofórmio, bromodichlorometano, dichlorobromometano e bromofórmio (PARDO, 1996).

É importante salientar que houve uma diminuição de doenças epidemiológicas, relacionadas a água, como o coléra, que foi até eliminado após a utilização de agentes clorantes. No entanto, desde o início de sua utilização até os dias atuais, tem-se uma

imensa preocupação com possíveis riscos dos produtos de reação do cloro aos seres humanos. Estudos realizados com morbidade, câncer e mortalidade ligados aos THM's não são estatisticamente conclusivos, mas sugerem um elevado risco com exposição a longo prazo.

Diante disso, observa-se a importância do monitoramento periódico da concentração de THM's em água para o abastecimento público e a importância do desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de suprir a seletividade e sensibilidade exigidas pelas análises.

REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Suporte de fibra de vidro

O elemento silício não ocorre naturalmente, mas constitui cerca de 25,7% da crosta terrestre, sendo o segundo elemento mais abundante depois do oxigênio. Em quase todos seus compostos, o silício tem número de coordenação quatro, praticamente nunca tem número de coordenação menor e ocasionalmente tem número de coordenação maior. Ele ocorre sob a forma de dióxido, sílica, e numa variedade enorme de silicatos, ocupando uma posição de destaque no mundo mineral com diversas aplicações tecnológicas em eletrônica, obtenção de aço, etc. (HOUSECROFT, 2001 e JOLLY, 1966)

O dióxido de silício, SiO_2 , é comumente chamado de sílica sendo abundante na forma de areia, quartzo em sua forma cristalina, enquanto sua forma amorfa é chamada de sílica gel. A sílica vítrea tem baixo coeficiente de expansão térmica, é resistente ao choque e muito transparente a luz visível e ultravioleta. Assim, é utilizada na monofatura de vidrarias transparente de laboratório, em componentes ópticos, tais como lentes, prismas e cubetas para espectrofotômetros UV-visível. A sílica gel é amorfa e muito porosa, sendo obtida por desidratação do ácido silícico, podendo conter até 4% de água. É muito usada como agente secante, catalisador e em cromatografia para empacotamento de colunas (LEE, 1999).

A presença de grupo silanóis na superfície da sílica-gel, permite sua modificação química, no sentido de produzir novos materiais com outras aplicações tecnológicas diversas (PRADO, 2005). Em sua composição são encontrados grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH) distribuídos interna e externamente. Quando ativado por temperatura ou hidrólise, os hidrogênios dos grupos silanóis possuem alta capacidade reativa com alcóxidos metálicos e halóides, ligando-se covalentemente, por exemplo, e resistindo à remoção da superfície da sílica gel, mesmo se lavados com soluções orgânicas ou aquosas (SILVEIRA, 2005).

Geralmente, os vidros comuns têm sua matriz constituída por sílica, utilizada em grande escala para este fim, pelo baixo custo. No entanto, atribui-se a misturas por ela utilizadas, ponto de fusão elevado, de aproximadamente 1700°C , encarecendo o processo de obtenção do vidro. Todavia, se dopada com outros óxidos, fornece ao material final, propriedades diferenciadas, como por exemplo, a adição de óxidos alcalinos (Li_2O) causando uma diminuição na temperatura de fusão para

aproximadamente 1000 °C, deixando o vidro com aspecto claro e facilitando sua obtenção. Ainda assim, pode-se melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e a resistência química pela utilização de óxidos que atuam como agentes nucleantes tais como: ZrO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 (CAMPOS, 2002).

Os materiais de vidro constituídos de sílica são altamente sensíveis a choques térmicos, devido ao baixo coeficiente de expansão térmica. Diante disso, o desenvolvimento de materiais vítreos e vítro-cerâmicos alternativos tem influenciado na obtenção de novos tipos de vidros e nas técnicas de produção.

No presente trabalho explora-se em especial, a associação entre os óxidos $Li_2O - ZrO_2 - BaO - SiO_2$ que conferem ao material final propriedades relativamente otimizadas, como alta resistência mecânica, abrasiva e a choques térmicos, além de dureza superficial elevada e a diminuição do coeficiente de expansão térmica. Estas propriedades são devidas a composição e a mistura dos óxidos onde:

ZrO_2 - fornece ao material resistência mecânica, aumentando sua dureza, proporcionando ao material uma resistência a choque superior a da cerâmica contendo mulita e alumina, com dureza Mohs aproximadamente em 7,5, colocando-se entre o quartzo e o topázio (CAMPOS, 2002).

BaO – diminui a temperatura de cristalização do material, facilitando o processo de obtenção e o processo de nucleação. Esta propriedade é obtida pela adição de óxidos alcalinos terrosos, principalmente o óxido de bário, que facilita o processo de nucleação e diminui a temperatura de cristalização (TAHAN, 1996).

Li_2O – diminui a temperatura de cristalização do material facilitando o processo de obtenção do material vítreo (CAMPOS, 2002).

Novos suportes vítreos são estudados e utilizados devido ao baixo custo da sílica gel, e a variedade de possibilidades de modificação com outros óxidos, na obtenção de novos materiais. Estes fatores, aliados a possibilidade de modificação superficial com óxidos, polímeros orgânicos entre outros, vêm atraindo o interesse para o desenvolvimento de novas técnicas de deposição, a fim de entender os processos envolvidos durante a formação de um filme modificador e as propriedades finais do material, além do desenvolvimento de novas técnicas analíticas.

2.2 Técnicas de deposição - Recobrimento superficial de fibras de vidro

Os substratos geralmente utilizados para a preparação das fibras são compostos inorgânicos como sílica gel, alumina e zeólitas, onde a sílica gel é normalmente utilizada por preencher a maioria dos requisitos exigidos como elevada porosidade. A sílica gel pode ser modificada por vários óxidos, dentre eles pode-se citar: Sb_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 e Al_2O_3 , sendo que a mobilidade dos óxidos na superfície da sílica, quando submetidas ao tratamento térmico, depende do metal e da energia de ligação (Si-O-M) (SILVEIRA, 2005).

Os óxidos dispersos na superfície da fibra de vidro quimicamente modificada são caracterizados como óxidos metálicos coordenativamente insaturados (sítios ácido de Lewis) e por sítios ácidos de Bronsted, principalmente, devido aos grupos M-OH, estes podem absorver muitas espécies moleculares que podem ser imobilizadas por ligações covalentes ou interações eletrostáticas (DENOFRE, 1991).

Estudos para o desenvolvimento de novos recobrimentos com óxidos metálicos sobre a superfície de substratos, com características de grande resistência e elevada porosidade, é uma alternativa analítica para confecção de fibras com fase estacionária seletiva, para determinados analitos de interesse. Isso dependente das interações envolvidas no processo de sorção/dessorção para qualquer técnica analítica.

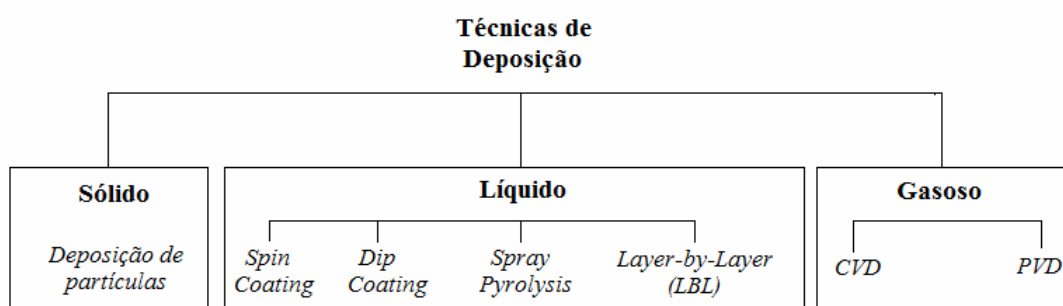
A SPME tornou-se uma técnica atrativa, não somente por causa de sua alta eficiência em extração, economia de tempo e de solvente, mas sim devido ao seu fácil acoplamento com técnicas analíticas de separação poderosas como a cromatografia gasosa e líquida, onde o resultado de uma extração que usa SPME depende das características químicas e físicas das fibras tais como a natureza da área da matriz, da porosidade e da superfície (CARASEK, 2005).

A maioria dos recobrimentos metálicos sobre a sílica, SiO_2/M_xO_y , tem sido preparada utilizando-se reações catalíticas. Mesmo considerando a sílica um material inerte, os grupos silanóis e siloxanos permitem que várias técnicas, classificadas de acordo com a fase do meio contendo o precursor, conforme Figura 1, passam ser usadas para este fim. No entanto, as limitações quanto à disponibilidade e a toxicidade de alguns reagentes precursores são algumas das desvantagens de alguns métodos, principalmente por deposição de vapores químicos (OLIVEIRA, 2005).

As técnicas de deposição em fase líquida geralmente envolvem a dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguido de sua deposição na superfície do

substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico. Atualmente a utilização de precursores em fase líquida apresenta um grande número de vantagens sobre as demais rotas de deposição gasosa por *CVD* (Deposição de vapor químico) e *PVD* (Deposição de vapor físico) e sólida (Deposição de partículas), por vários motivos como (OLIVEIRA, 2005):

- a) grande variedade de precursores disponíveis;
- b) estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato;
- c) os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos que os análogos para a deposição a partir de precursores gasosos;



Fonte: Adaptada de DENOFRÉ, 1991 e OLIVEIRA, 2005.

Figura 1: Classificação de técnicas de deposição a partir do seu precursor sólido, líquido ou gasoso

As técnicas de deposição em fase líquida estão baseadas no processo sol-gel, fornecendo uma variedade de aplicações em diferentes áreas do conhecimento para uma série de materiais, tais como fibras, vidros e filmes finos em especial, atraíndo a atenção devido à formação de poros em sua estrutura, os quais podem originar sensores químicos e membranas seletivas.

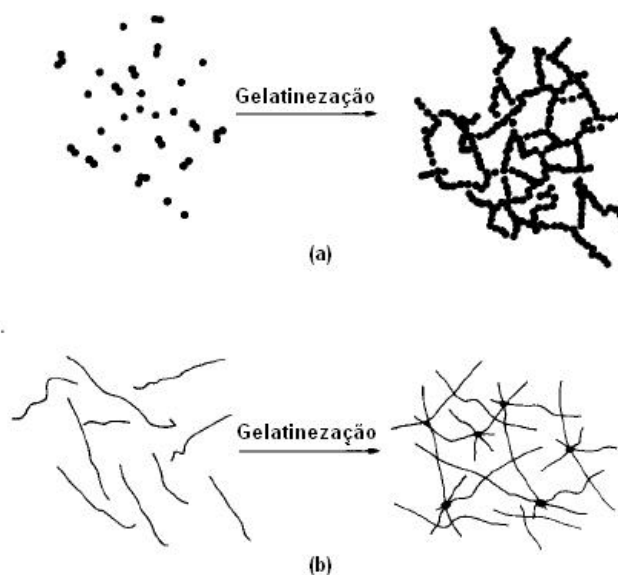
O processo sol-gel (PSG) é conhecido pelos químicos a mais de um século, e em 1939 foi empregado pela primeira vez em escala industrial para aplicação de óxidos sobre vidros. Na mesma época, Kistler em seu trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. No final dos anos 60, Dislich mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa das reações de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição sol-gel, onde desde então, seu uso vem sendo empregado em diversas áreas tecnológicas (HIRATSUKA, 1995).

As tecnologias empregadas no PSG basicamente são resumidas em três métodos:

- 1) sol-gel coloidal;
- 2) gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos ou metalorgânico;
- 3) gel polimérico orgânico (precursores poliméricos);

A rota de sol-gel coloidal (1) envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm num meio líquido para formar um “sol” e esse fluido “sol” é convertido num “gel”. A gelação, nesse caso, é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no sol. Neste método as interações interpartículas são interações físicas.

O método do gel polimérico inorgânico (2) baseia-se na dissolução de compostos organometálicos num solvente apropriado, seguindo-se uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Os géis poliméricos inorgânicos são obtidos, basicamente, de duas formas: (a) de alcóxidos metálicos estabilizados num meio orgânico livre de água ou (b) de quelatos metálicos estabilizados mesmo em soluções aquosas, (KAKIHANA, 1996 *apud* ZANETTI 2001), conforme Figura 2.

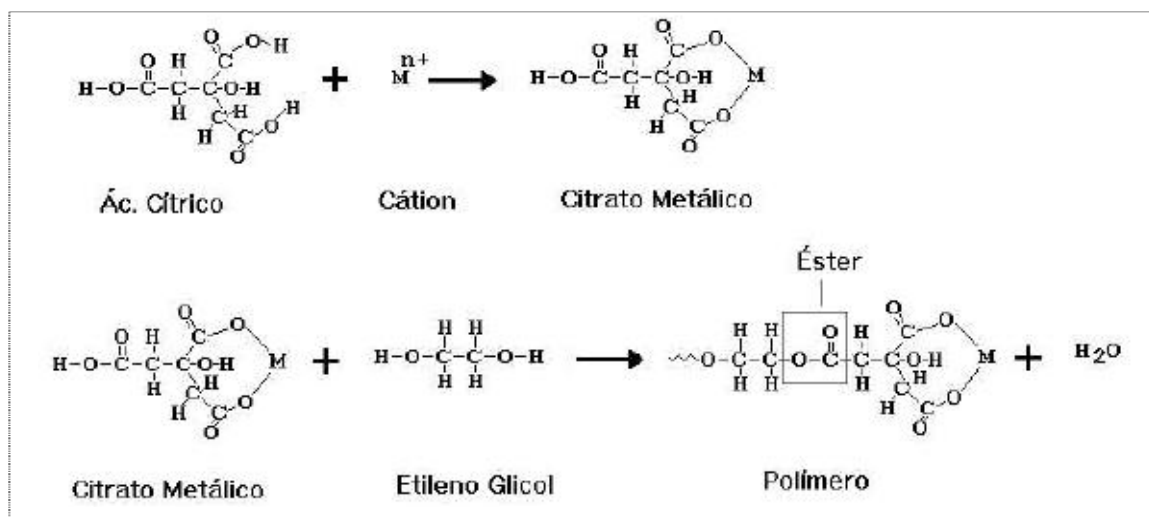


Fonte: Adaptado de KAKIHANA, 1996

Figura 2: Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas
a) coloidais e b) poliméricos

O método do gel polimérico orgânico (3) baseia-se na formação de uma rede polimérica orgânica, que envolve a preparação de uma solução viscosa que é convertida num gel termoplástico, com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a

mobilidade dos cátions distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. Um exemplo representativo dessa abordagem do método sol-gel é o método PECHINI. Esse método foi idealizado por PECHINI na década de 60, baseando-se na formação de um polímero, no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica, como mostra o esquema da Figura 3.



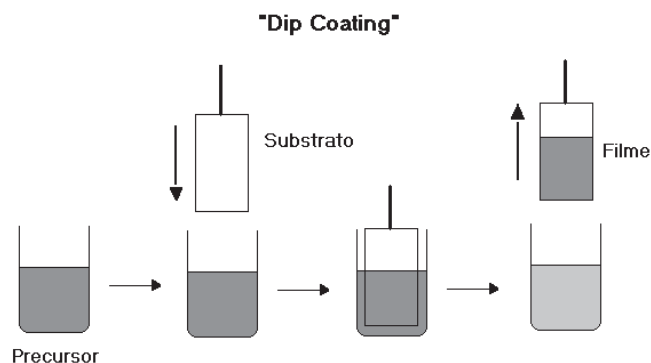
Fonte: Adaptado de ZANETTI, 2001

Figura 3: Reações básicas envolvidas no processo de PECHINI

A preparação de óxidos através do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânicas de alcóxidos de diferentes metais, onde uma solução do precursor molecular é convertida por uma reação química em um sol ou um gel que ao secar, resulta em material sólido. Isto permite a produção de materiais de alta pureza a baixas temperaturas e com diferentes composições, microestruturas entrelaçadas e com maior homogeneidade química. Além disso, podem ser obtidos filmes ou fibras diretamente de sóis ou géis utilizando-se das técnicas como “dip-coating”, “spin-coating” e “spray-drying”, apenas variando a forma de deposição sobre a superfície do suporte fornecendo materiais com propriedades variadas (NASSAR, 2003).

A técnica “dip-coating”, (Figura 4), produz o crescimento de filmes finos a partir de precursores, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução contendo o precursor e depois retirá-lo da mesma. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução, anteriormente à sua retirada, também é um

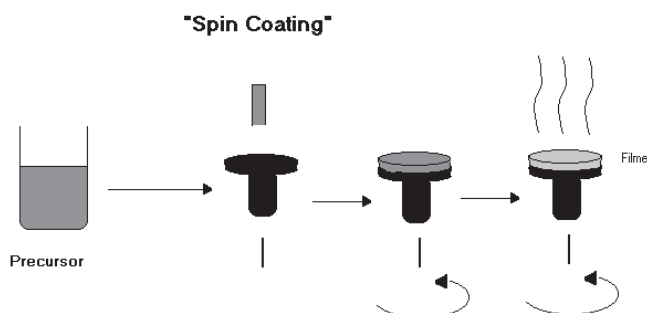
fator de controle importante. Isto significa que para se obter filmes de qualidade, além das características do substrato e da solução precursora (solvente, concentração, viscosidade, tipo de precursor, etc.), é necessária a utilização de um equipamento que promova a inserção e a retirada do substrato com alta estabilidade, com controle fino da velocidade e livre de vibrações conforme mostrado na Figura 12 (metodologia emersão/imersão) (OLIVEIRA, 2005).



Fonte: NASSAR, 2003

Figura 4: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “dip-coating”

O método de “spin-coating”, Figura 5, resume-se em depositar gotas da solução inicial do alcóxido sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e condensação iniciados com o contato com a umidade do ar ambiente (NASSAR, 2003).



Fonte: NASSAR, 2003

Figura 5: Representação esquemática do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”

Em trabalhos com deposição de precursores de acetato de zinco na utilização da rota sol-gel para a síntese de deposição de película fina de ZnO, apresentam graves problemas, um deles é a natureza insolúvel de alcóxidos de zinco na maioria dos álcoois (KAMALASANAN, 1996).

Entretanto, há alguns relatos da preparação de extratos de acetato de zinco no álcool etílico absoluto e di-idratado. Porém, observou-se que os sois preparados do acetato do zinco di-idratado nos álcoois não se coagulam corretamente com a adição de água, que é essencial para o processamento sol-gel. Kamalasanan e colaboradores relatam a preparação de películas finas de óxido de zinco da alta qualidade como um solenóide, preparadas com acetato do zinco em dietilenoglicol, n-propanol e trietilamina, onde a solução precursora apresentou-se altamente molhável e sensível na forma de um gel “grosso” na adição de água (KAMALASANAN, 1996).

O método idealizado por PECHINI consiste na formação de um quelato entre o ácido cítrico e um cátion metálico. Com a adição do etilenoglicol, ocorre uma reação de esterificação, pela reação do ácido carboxílico e do poliálcool, formando um poliéster. Nesse processo, o ácido cítrico é o agente quelatante e o etilenoglicol o agente polimerizante, onde também pode ser utilizado alternativamente como agente polimerizante a etilenodiamina. O método Pechini é simples e também muito versátil. Pode ser usado para formação de óxidos mistos, pois possibilita uma homogeneização muito eficiente da solução, além de ser usado também como método para obtenção de filmes.

O método de gel polimérico inorgânico (estabilizado em água) e o método de Pechini são fortes substitutos para os métodos de produção de óxidos por reação sólida e para o método gel polimérico orgânico estabilizado em meio não aquoso, que demandam alta energia e a necessidade de fornos de elevada sofisticação ou necessitam de reagentes precursores secos, que as vezes são de difícil obtenção, devido à alta reatividade dos haletos metálicos que são usados como precursores para os alcóxidos metálicos.

A procura de métodos menos agressivos e que demandem cada vez menos energia para a síntese de filmes e óxidos metálicos, é um dos grandes atrativos destas técnicas, pois estas, além de necessitarem de reagentes precursores simples, se comparadas com reagentes utilizados para CVD (Deposição de Vapor Químico) e MOD (Decomposição de Metalorgânico), requerem pouco cuidado durante a manipulação e a síntese.

2.3 Aplicação e uso da técnica SPME - Micro-Extração em Fase Sólida

A técnica de SPME vem sendo extensamente investigada como uma alternativa simples, versátil e de baixo custo para a preparação de amostras, para análise por cromatografia gasosa (VALENTE, 1998). Esta técnica foi desenvolvida por Pawlinszyn, onde em sua forma original baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente.

Em uma extração por SPME, as moléculas do analito têm de se deslocar da matriz e penetrar no recobrimento, vencendo resistências de transferências de massa, até que se estabeleça um equilíbrio de partição (ou de adsorção, para o caso de recobrimento sólidos) do analito entre a fibra e o meio que a envolve, baseando-se na cinética de transferência de massa entre as fases, e na termodinâmica que descreve o equilíbrio de partição do analito entre elas (VALENTE, 2000).

Propostas da literatura indicam que, em SPME, não ocorre extração exaustiva, mas sim um processo baseado em equilíbrios simultâneos em sistemas multifásicos (LANÇAS, 2005). Um sistema trifásico ideal simples é o de uma fibra mergulhada numa matriz aquosa ou com um “headspace”; sistemas reais são mais complexos pois, nem o “headspace” nem a matriz são soluções ideais e os analitos podem interagir entre si, com as paredes do frasco e, eventualmente, com o bastão de sílica fundida da fibra (VALENTE, 2000).

Os fundamentos da distribuição de massas na extração podem ser descritos a partir do que ocorreria num sistema ideal trifásico: antes da extração, n_0 moles do analito estariam presentes, com uma concentração C_0 , em um volume V_m da matriz, quando completada a extração, os n_0 moles se distribuiriam entre as fases, isto é, n_m^e na matriz aquosa ($e \equiv$ equilíbrio), n_h^e no “headspace” e n_f^e na fibra. A conservação de massa no processo é expressa como (VALENTE, 2000):

$$n_0 = n_m^e + n_h^e + n_f^e \quad (1)$$

A Equação 2 correlaciona as constantes de distribuição fibra-matriz, $K_{fm} = C_f^e/C_m^e$, fibra-“headspace”, $K_{fh} = C_f^e/C_h^e$ e “headspace”-matriz, $K_{hm} = C_h^e/C_m^e$. Esta equação é obtida da Equação 1 com as substituições dos volumes e concentrações das fases em equilíbrio, respectivamente para a matriz, o “headspace” e a fibra, V_m^e (Volume em equilíbrio na matriz) e C_m^e (Concentração em equilíbrio na matriz) V_h^e (Volume em equilíbrio no “headspace”) e C_h^e (Concentração em equilíbrio no

“headspace”), V_f^e (Volume em equilíbrio na fibra) e C_f^e (Concentração em equilíbrio na fibra):

$$k_{fm} = k_{fh} \cdot k_{hm} \quad (2)$$

Após substituição das constantes de distribuição e da Equação 2 na Equação 1 e rearranjos algébricos, obtém-se a Equação 3, que fornece a quantidade de analito extraído no sistema em equilíbrio.

$$n_f^e = \frac{K_{fm} \cdot V_f \cdot C_o \cdot V_m}{K_{fm} \cdot V_f + K_{hm} \cdot V_h + V_m} \quad (3)$$

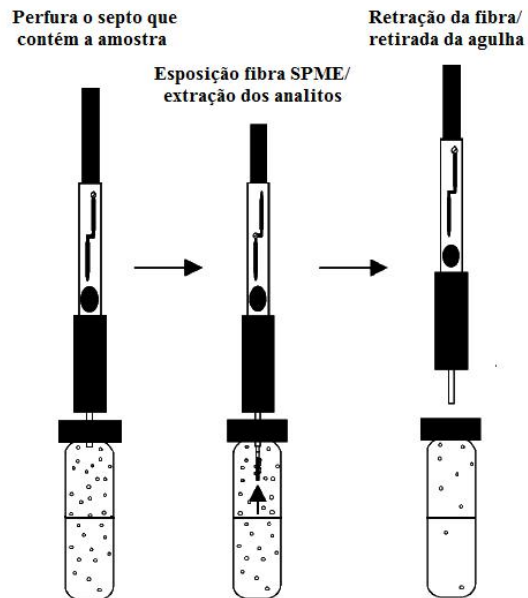
Assim, a Equação 3 correlaciona a quantidade extraída do analito com os parâmetros fundamentais dos equilíbrios simultâneos e descreve o aspecto termodinâmico da SPME. Contudo, a Equação 3 não se relaciona com o intervalo de tempo necessário para atingir o equilíbrio. Este intervalo de tempo, que é fundamental do ponto de vista experimental, depende das dificuldades de transferência de massa no sistema. No entanto, estudos realizados por Ai. Jiu demonstraram um modelo matemático da dinâmica do processo de adsorção, em condições de agitação experimental, que análises quantitativas por SPME podem ser efetuadas antes de se atingir o equilíbrio de extração (AI. J, 1997).

Pawliszyn na década de 90, estudou a relação linear entre as quantidades sorvidas na fase estacionária e a concentração da amostra para três analitos diferentes tricloroetano, tricloroeteno e percloroetileno, onde este se baseou na partição dos analitos entre a fase aquosa e orgânica expressa pela constante de distribuição K (LANÇAS, 2005):

$$K = \frac{C_f}{C_{aq}} \quad (4)$$

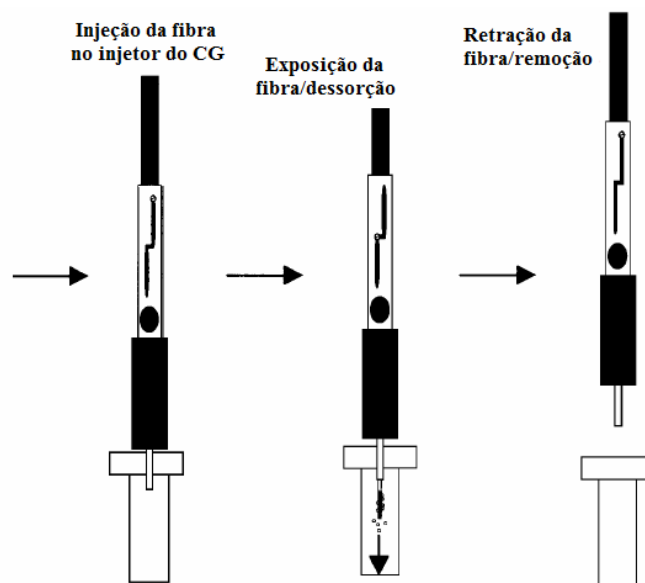
Sendo C_f a concentração na fibra e C_{aq} , a concentração na fase aquosa, semelhante ao modelo usado em “headspace” para descrever a quantidade do analito extraída por fenômenos de partição.

Do ponto de vista instrumental, a técnica SPME é relativamente simples, e em sua forma original, baseia-se na sorção dos analitos por uma fibra de sílica modificada quimicamente, com posterior dessorção térmica dos analitos conforme Figura 6 e 7 (LANÇAS, 2005).



Fonte: Adaptada da SUPELCO Boletim 928, 2001.

Figura 6: Procedimento de extração/sorção por HS-SPME



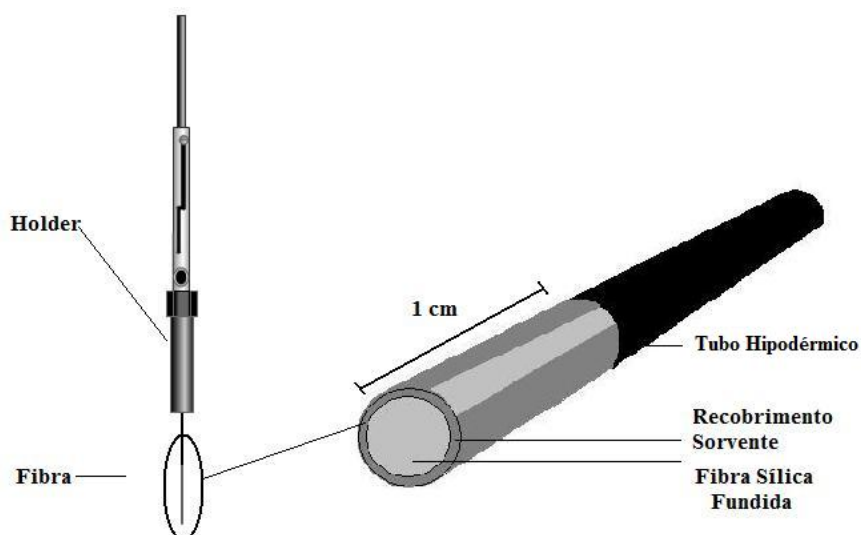
Fonte: Adaptada da SUPELCO Boletim 928, 2001.

Figura 7: Procedimento de dessorção térmica por HS-SPME-CG

O dispositivo SPME representado na Figura 8, consiste em uma fibra de sílica fundida com diâmetro variável e comprimento total aproximado de 10 cm e exposição fixa ou variável conforme necessidade analítica. Por adsorção química a superfície da

fibra de sílica é recoberta com um sólido adsorvente, onde o conjunto final obtido, fibra de vidro mais recobrimento, denomina-se fibra de vidro para SPME. Este conjunto apresenta um elevado custo para o preparo/produção, devido as várias etapas que envolvem seu preparo e a tecnologia inovadora, em muitos casos, para novos recobrimentos empregados (SILVEIRA, 2005).

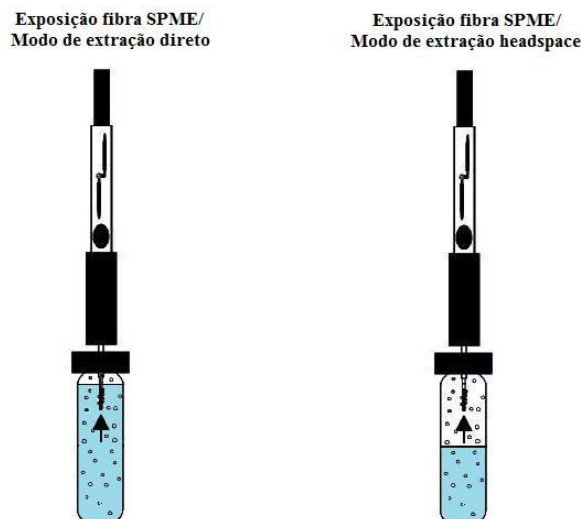
A fibra de vidro para SPME por ser muito frágil, é conectada ao orifício de um tubo hipodérmico, o qual é protegido por um tubo de aço. Este dispositivo apresenta na extremidade oposta ao tubo hipodérmico uma rosca, onde se faz a adaptação ao “holder”, permitindo que a fibra possa ser exposta e retraída para dentro do tubo de aço, a fim de realizar o processo de sorção e proteção da fibra durante as operações que possam danificá-la.



Fonte: Adaptada da SUPELCO Boletim 928, 2001

Figura 8: Dispositivo SPME com conjunto de dispositivo acoplado ao adaptador tipo seringa “Holder” comercializado pela Supelco

Na Figura 9 estão representados o modo de extração para SPME por “headspace”. No entanto, além deste, existem os modos de extração direto e indireto. Ambos os processos de amostragem podem ser empregados para análises por SPME, porém, existem algumas condições específicas para o uso de cada uma separadamente, conforme Tabela 1.



Fonte: Adaptada da SUPELCO Boletim 928, 2001 e própria.

Figura 9: Modos de extração para SPME

Tabela 1: Seleção do modo de operação em SPME

Modo	Característica do analito	Matrizes típicas
Direto	Volatilidade média e baixa	Amostras gasosas; líquidas
Headspace	Volatilidade média e alta	Amostras líquidas; sólidas
Indireto	Volatilidade baixa	Amostras complexas

Fonte: LANÇAS, 2005

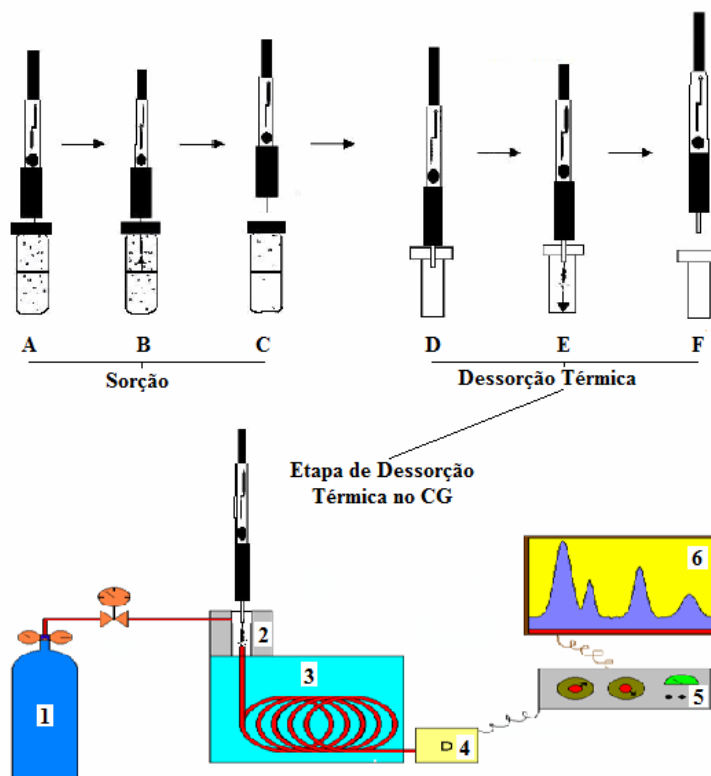
No modo de extração direto a fibra é inserida diretamente na amostra líquida ou gasosa, onde, para acelerar o processo, emprega-se agitação mecânica, a fim de transportar os analitos do meio da solução para as vizinhanças da fibra (LANÇAS, 2005). No modo de extração por “headspace” a amostra líquida ou sólida é adicionada em uma cuba de volume variável de 10-40 mL sob agitação e temperatura programadas. Assim os analitos são transportados da matriz (sólida ou líquida) para a fase gasosa até atingir o equilíbrio entre as fases gasosa e a matriz, então a fibra é inserida, de forma suspensa na região de confinamento da amostra, onde os analitos atingem a superfície da fibra ocorrendo o processo de sorção analito/fibra. No modo de extração indireto utiliza-se uma membrana protetora sobre a fibra, a fim de protegê-la, no caso de análises de amostras complexas extremamente sujas, como fluidos biológicos (LANÇAS, 2005).

O modo de extração direto somente é realizado em amostras extremamente limpas. No caso de haver presença de resíduos com elevada massa molecular (substâncias húmicas, amostras biológicas) ou baixa volatilidade, utiliza-se o modo “headspace”. Este modo é aplicado para proteger a fibra de possíveis danos provocados pelos interferentes que comprometem a qualidade das análises. No entanto, para amostras complexas extremamente sujas em que se tem a presença de vários interferentes incorporados, é indicado o uso do modo indireto.

2.4 Sistema HS-SPME-CG

O desenvolvimento original da SPME teve por objetivo o preparo de amostras para análise em CG. Assim, o sistema original consistiu em uma seringa de cromatografia adaptada para introduzir a fibra no injetor do CG. Pouco tempo depois dessa etapa inicial de desenvolvimento da técnica, uma versão mais robusta do dispositivo para acomodar a fibra durante as várias etapas envolvidas na extração e análise foi desenvolvida e passou a ser comercializada (LANÇAS, 2004).

Um arranjo típico para SPME é ilustrado na Figura 10.



Fonte: Adaptado de LANÇAS, 2004 & Própria.

Figura 10: Arranjo experimental típico para SPME

As etapas de A a C correspondem ao processo de sorção, onde ocorre a transferência dos analitos da amostra original para a fibra. Nas etapas de D a F ocorre o processo de dessorção térmica, ilustrando a transferência dos analitos da fibra para a coluna cromatográfica conforme etapa E, Figura 10.

A etapa A corresponde à introdução do dispositivo contendo a fibra na cuba de “headspace”, com a solução do analito em equilíbrio com sua fase gasosa. Na etapa B, a fibra é exposta na fase gasosa pelo tempo escolhido para sorção do analito. Na etapa C, a fibra é retraída para dentro do dispositivo e, na etapa D o sistema é removido da amostra e inserido no injetor do CG. Na etapa E, a fibra é exposta no injetor para a dessorção térmica, transferindo os analitos da fibra para a coluna cromatográfica. Na etapa F, a fibra é retraída para dentro do dispositivo. Concluindo a etapa de transferência, a coluna é aquecida conforme programa de temperatura desejado para separação.

Para o equipamento de CG tem-se seis especificações básicas, representadas na Figura 10, que são:

- 1 – Reservatório de Gás/controle de vazão de gás;
- 2 – Injetor/Vaporizador da amostra;
- 3 – Forno para coluna e coluna cromatográfica;
- 4 – Detector FID ou ECD;
- 5 – Amplificação de sinal/Eletrônica de tratamento de sinal;
- 6 – Registro de sinal/Registrador ou computador;

Na cromatografia a gás, o analito gasoso é transportado através da coluna por uma fase gasosa móvel geralmente He, N₂ ou H₂, conhecida como gás de arraste, onde o analito é diretamente adsorvido sobre partículas sólidas da fase estacionária. A maioria das análises é realizada em colunas capilares estreitas e compridas, feitas de sílica fundida (SiO₂) e recobertas com poli-imida (um plástico capaz de resistir a até 350° C) para suportar e proteger a coluna. Estas colunas apresentam diâmetros internos entre 0,10 a 0,53 mm e comprimentos entre 15 a 100 metros, onde quando comparadas com colunas empacotadas, as capilares usadas em CG oferecem maior resolução, menor tempo de análise, maior sensibilidade e menor capacidade de amostra (HARRIS, 2005).

2.5 Desenvolvimento analítico e validação

Em SPME o número de parâmetros experimentais a serem otimizados e controlados é superior aos de extração por fase sólida e extração líquido-líquido, onde

os principais fatores que afetam a eficiência de extração são escolha do revestimento da fibra, temperatura de extração, tempo de extração, pH, velocidade de agitação, força iônica do meio e tempo de desorção (LANÇAS, 2004). Estes fatores devem ser avaliados durante o desenvolvimento do método, aliado ao parâmetro de robustez, a fim de verificar as condições ideais de extração e determinar o quanto o método é robusto frente a pequenas variações experimentais que possam ocorrer durante as análises.

Em métodos cromatográficos, deve-se tomar as precauções necessárias para garantir a pureza dos picos cromatográficos. A utilização de testes de pureza de pico (por exemplo, com auxílio de detector de arranjo de fotodiodos ou espectrometria de massas) é interessante para demonstrar que o pico cromatográfico é atribuído a um só componente.

O objetivo de uma validação é demonstrar que o método é apropriado para a finalidade pretendida, ou seja, a determinação qualitativa, semi-quantitativa e/ou quantitativa do analito de interesse. A validação deve garantir, por meio de estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados. Para tanto, deve apresentar especificidade, linearidade, recuperação, precisão, sensibilidade, limite de quantificação e exatidão adequados à análise (BRASIL, 2003).

A especificidade é avaliada fazendo a comparação da matriz isenta do analito de interesse com a amostra dopada/fortificada ou não, e com o padrão interno do analito. Ausência de interferentes no mesmo tempo de retenção que o analito e padrão interno devem ser garantidos, para assegurar a confiabilidade do método (FERREIRA, 2006).

A linearidade de um método avalia a capacidade do mesmo demonstrar se seus resultados são diretamente proporcionais a concentração do analito na amostra, dentro da faixa de concentração de trabalho pretendida. Deve-se determinar experimentalmente um relação matemática entre o sinal obtido e a concentração do analito, representada por uma equação linear $y = ax + b$, comumente conhecida como curva de calibração ou analítica. A partir dos pontos experimentais estima-se os valores dos coeficientes angular e linear (a e b) e o coeficiente de correlação (r), utilizando o método de regressão linear. Este coeficiente permite avaliar a qualidade da curva analítica obtida, onde valores acima de 0,99 são permitidos para métodos analíticos. No entanto quanto mais próximo de 1,0 menor será a dispersão dos dados obtidos e melhor a qualidade da curva analítica obtida (LANÇAS, 2005).

O LD é a menor concentração que pode ser detectada pelo método analítico, porém não pode ser quantificada com a precisão e exatidão desejada. A obtenção do LD pode ser obtida pelo método visual utilizando uma solução padrão do analito de interesse até a visualização da menor concentração visível na qual pode-se distinguir o sinal do ruído. Neste caso, aceita-se o sinal do ruído da amostra branco e o sinal do analito no mesmo tempo de retenção da amostra branco, admite-se normalmente uma relação sinal/ruído de 3:1. O mesmo procedimento de relação sinal ruído pode ser usado em método baseado nos parâmetros da curva de calibração (LANÇAS, 2005).

O LQ representa a menor concentração do analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis, onde os critérios de aceitação variam de acordo com o nível de concentração exigidas no método e as necessidades do método. Para avaliação deste parâmetro pode ser estabelecido pelos mesmos métodos do limite de detecção (método visual, método sinal/ruído e método baseado em curva de calibração). No entanto a relação sinal ruído admitida para este método é de 1:10 (LANÇAS, 2005).

A precisão avalia a concordância dos resultados obtidos para uma mesma amostra em ensaios diferentes. Ela é avaliada pelo desvio padrão absoluto (s) e pelo desvio padrão relativo (RSD) ou coeficiente de variação (CV):

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{x_i - \bar{x}}{n-1} \right)^2} \quad (5)$$

$$\text{RSD (\%)} \text{ ou } \text{CV (\%)} = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \times 100$$

onde:

\bar{x} = média aritmética amostral

s = desvio padrão absoluto

n = número de amostras (determinações)

A precisão é considerada em três níveis:

- Repetibilidade: avalia a concordância entre os resultados obtidos sem medidas repetidas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições;
- Intermediária: avalia o efeito de variações para análises em dias (mesmo analista), analistas diferentes e equipamentos diferentes.
- Reprodutibilidade: avalia a expressão do grau de concordância entre os resultados no preparo de uma amostra entre laboratórios diferentes (LANÇAS, 2005).

O critério de avaliação do parâmetro e variável conforme o objetivo de análise. No entanto, adotou-se um coeficiente de variação de 5% para os valores de precisão nas análises, o mesmo valor recomendado para análise de fármacos para a ANVISA.

A exatidão representa o grau de concordância dos resultados individuais obtidos para uma mesma amostra e um valor aceito como verdadeiro. Os critérios de aceitação deste parâmetro também estão relacionados com a faixa de concentração de trabalho. A exatidão de um método é medida através da recuperação (R) (FERREIRA, 2006). A recuperação é a fortificação da matriz isenta de analito (placebo, amostra branco etc) em níveis diferentes de concentração do analito em pelo menos três níveis controle de qualidade baixo (CQB), médio (CQM) e alto (CQA).

A recuperação é avaliada pela relação obtida entre a concentração obtida após a etapa de extração e a concentração teórica:

$$R(\%) = \left(\frac{C_{obtida}}{C_{teórica}} \right) \times 100 \quad (6)$$

onde:

C_{obtida} = concentração média do analito na amostra fortificada após a etapa de extração

C_{teórica} = concentração média do analito na solução padrão da amostra fortificada

Para as análises de precisão e recuperação admite-se intervalos de recuperação entre 70 e 130% com precisão de 20% em cada determinação (FERREIRA, 2006).

Durante a validação deve-se utilizar padrões primários autorizados pela legislação vigente. No entanto, na ausência destes padrões será admitido o uso de padrões de trabalho desde que identidade e o teor sejam devidamente comprovados.

Para a garantia da qualidade analítica dos resultados, todos os equipamentos utilizados na validação devem estar devidamente calibrados e os analistas devem ser qualificados e adequadamente treinados. Desta forma o método é considerado validado, assegurando a confiabilidade dos resultados.

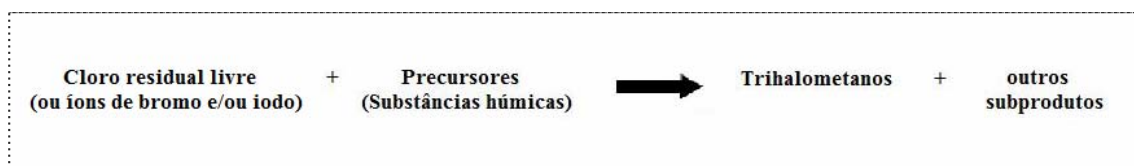
2.6 Formação de THM's e seu impacto na saúde pública

Desde os primórdios da humanidade até as condições atuais, estudos fundamentados comprovam cientificamente que a água é um dos mais importantes recursos naturais e está ligada diretamente a existência da vida. No entanto, o homem não consome este recurso adequadamente. Historicamente quando o homem deixou de ser nômade, as comunidades se desenvolveram às margens dos rios onde fixavam suas

residências e utilizavam os mananciais para o abastecimento. Posteriormente, com o crescimento das comunidades e com o advento da revolução industrial, iniciou-se o uso irracional da água e dos mananciais para disposição de resíduos e dejetos domésticos e industriais (MARMO, 2005).

Os resíduos domésticos e industriais lançados ao meio ambiente sem tratamento adequado causam sérios problemas de contaminação biológica e química. Quando relacionados diretamente a doenças entéricas de origem bacteriológica com o consumo de água contaminada com esgoto, o cólera está em destaque, por ser uma doença letal, se não tratada adequadamente e também pelos surtos de epidemias presenciados, principalmente nas regiões mais carentes desprovidas de tratamento de esgoto.

A água potável, aquela com qualidade própria para o consumo humano, é obtida através do processo de desinfecção atendendo o abastecimento público ou indústrias de alimentos. Durante o processo de desinfecção da água, denominado cloração, há possibilidade de formação de substâncias cancerígenas. Tais substâncias são denominadas subprodutos de cloração, dentre elas destacam os THM, que se originam das reações entre o cloro (ou íons de bromo e/ou iodo) e as substâncias orgânicas, os ácidos húmicos e fúlvicos, presentes na água, resultantes da degradação de vegetais como mostrado na Figura 11 (MACEDO, 1999).



Fonte: Adaptada de MACEDO et al, 1999 & própria

Figura 11: Esquema representativo da formação de trihalometanos em águas cloradas

Os trihalometanos encontrados na água para consumo humano são membros da família dos compostos organoalogenados, como genericamente são designados os derivados do metano, onde três dos quatro átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro, bromo ou iodo. Combinando estes átomos, são possíveis dez diferentes compostos, cujas fórmulas estruturais, nomenclaturas e massas molares estão listadas abaixo:

- 1) CHCl_3 – Triclorometano ou clorofórmio (119,37 g/mol);
- 2) CHBrCl_2 – Diclorobromometano (163,82 g/mol);
- 3) CHClBr_2 – Dibromoclorometano (208,27 g/mol);

- 4) CHBr_3 – Tribromometano e bromofórmio (252,72 g/mol);
- 5) CHCl_2I – Dicloroiodometano (210,82 g/mol);
- 6) CHBrClI – Bromocloroiodometano (255,27 g/mol);
- 7) CHClI_2 – Di-iodoclorometano (300,27 g/mol);
- 8) CHIBr_2 – Dibromoiodometano (299,72 g/mol);
- 9) CHBrI_2 – Di-iodobromometano (346,72 g/mol);
- 10) CHI_3 – Tri-iodometano ou iodofórmio (393,72 g/mol);

Os trihalometanos presentes na água para consumo humano são predominantemente os compostos 1 e 2, mas prevalecendo o clorofórmio. Em relação aos compostos 3 e 4, ocorrem em frequência normal. No entanto, a partir do composto 5 raramente são detectados pelas análises, e não são monitorados, possivelmente pelas dificuldades analíticas para sua análise e quantificação. Assim, compostos que contribuem significativamente para o total de trihalometanos (TTHM's) presente na água são os compostos 1, 2, 3 e 4.

As primeiras relações de estudo entre o câncer e as substâncias oriundas do processo de desinfecção das águas para abastecimento público por cloração, foram publicados pela primeira vez na década de 70 por R.H. Harris. A partir dos seus resultados, que indicavam uma possível relação positiva, outros pesquisadores passaram a estudar o assunto como Rook, na Holanda e Bellar, Litchtemberg & Krones, nos Estados Unidos (MEYER, 1994). Apenas a partir de 1974 os resultados começaram a aparecer, onde estudos concluídos pela USEPA - “U.S. Environmental Protection Agency” demonstravam pela primeira vez uma correlação positiva entre águas de abastecimento público e o câncer encontrando THM em todas as 113 Estação de Tratamento de Água (ETA) que utilizavam derivados clorados nos processos de desinfecção (MACEDO et al, 1999).

Diante dos resultados obtidos limites foram estabelecidos para concentração máxima de THM em água para abastecimento público, onde em 1979, a USEPA estabeleceu 100 ng.mL^{-1} para o Total de Trihalometanos (TTHM). No Brasil, somente a partir de 1990 pela Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990, do Ministério da Saúde estabeleceu o mesmo valor aplicado pela USEPA em 1979, no entanto, o valor máximo permitido poderá ser revisto em função dos estudos toxicológicos em andamento (BRASIL, 1990).

Tal limite foi imposto devido ao possível efeito de uma exposição crônica a longo prazo por toda uma vida a baixas concentrações de THM's, levando-se em conta a possibilidade potencial da substância gerar danos a saúde. De concreto, sabe-se que até agora, não foi encontrado nenhum efeito tóxico a curto prazo a baixas concentrações de THM's existentes em pequenas concentrações no ar, alimentos e na água.

OBJETIVOS

3 OBJETIVOS

- Preparar fibras de vidro de composição apropriada, dos óxidos SiO_2 , BaO , ZrO_2 , Li_2O recobertos com ZnO ;
- Caracterizar o recobrimento superficial da fibra por microscopia eletrônica de varredura;
- Utilizar a fibra de vidro modificada com ZnO para o desenvolvimento de metodologia analítica, para análise de trihalometanos em águas, conjugando a HS-SPME com a cromatografia gasosa;

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Padrões Primários e Secundários

Os padrões primários de referência utilizados são de alta pureza e qualidade, portanto, oferecem resultados confiáveis. Possuem procedência identificável, bem como a origem, número do lote e pureza, descritos no certificado de análise. Estas informações encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Padrões Primários de Referência

Padrão	Finalidade	Origem	Lote	Pureza	Concentração	Validade
Triclorometano (TCM)	Analito 1 (A1)	TEDIA Grau HPLC	605058R	99,9%	1,47 g/mL	05/08/2011
Bromodichlorometano (DCBM)	Analito 2 (A2)	ULTRA SCIENTIFIC	CD-0641	95,0%	5000 µg/mL	04/2011
Dibromoclorometano (DBCM)	Analito 3 (A3)	ULTRA SCIENTIFIC	CD-0963	95,0%	5000 µg/mL	05/2011
Tribromometano (TBM)	Analito 4 (A4)	ULTRA SCIENTIFIC	CE-0067	95,0%	5000 µg/mL	02/2012
Diclorometano (DCM)	Padrão Interno (PI)	CARLO ERBA - Grau HPLC	6N114206N	99,95%	1325 g/mL	12/2012

4.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados, bem como suas respectivas aplicações e procedências, encontram-se discriminados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados por finalidade e origem

Reagente	Finalidade	Origem
Ácido sulfúrico	Processo de ativação da fibra pré-recobrimento	F. MAIA
Acetato de zinco di-hidratado	Reagente precursor para recobrimento da fibra	ECIBRA®
Ácido cítrico	Processo de formação do precursor do ZnO pelo método de Pechini	NUCLEAR
Água ultra pura	Matriz analítica	Laboratório da Etapa Analítica da Biocinese
Carbonato de bário	Fabricação da Fibra	VETEC
Cloreto de Sódio	Ajuste iônico da matriz analítica	SYNTH
Dietilenoglicol	Processo de formação do precursor do ZnO pelo método de Pechini	VETEC
Dióxido desilício	Fabricação da Fibra	ALDRICH
Gás hélio	Gás de arraste do cromatógrafo gasoso	Oxigás
Hidróxido de amônio	Solução ajuste de pH da solução precursora de recobrimento	NUCLEAR
Hidróxido de sódio	Processo de ativação da fibra pré-recobrimento	F. MAIA
Óxido de dicloreto de zircônio octaidratado	Fabricação da fibra	ALDRICH
Óxido de lítio	Fabricação da fibra	VETEC
Peróxido de hidrogênio	Processo de ativação da fibra pré-recobrimento	NUCLEAR

4.1.3. Equipamentos e acessórios

- Agitador de Tubos Vórtex AP 56, Phoenix[®]
- Almofariz de Água e Pistilo, Chiarotti[®]
- Balança Semi-Micro Analítica XS205DU, Mettler Toledo[®]
- Balão Volumétrico de 10 mL, 50 mL, 100 mL e 1000 mL, classe A Blau Brand[®]
- Becker 50 mL, 100 mL e 500, VIDROLABOR[®]
- Banho Maria, Tecnal[®]
- Cadinho de Platina
- Capela de Exaustão
- Coluna OV-17 (30 m x 0,25 mm 0,25 μ F), OHIO VALLEY[®].
- Cuba “headspace”, Varian[®]
- Forno Elétrico EDG3P-S, EDG Equipamentos[®]
- MEV Zeiss, Modelo EV0 50 equipado com acessório de mapeamento EDX IXRF Systems, modelo Digital Processing
- Piluleiro de Vidro 30 mL (Frasco Âmbar)
- Pipetas Automáticas 200, 1000 e 5000 μ L, Eppendorf[®]
- Ponteiros descartáveis de 200, 1000 e 5000 μ L, Eppendorf[®]
- Proveta Volumétrica de 500 mL e 1000 mL, Blau Brand[®]
- Tubo de Ensaio
- Tubo Falcon de 15 mL e 50mL, TRP[®]
- Refrigerador, Electrolux[®]
- Relógio Temporizador RF TR 119, Oregon Scientific[®]
- Cromatógrafo Gasoso 3900, Varian[®]
 - Detector FID;
 - Injetor automático em modo normal ou “headspace” sistema “COMBI PAL”;
 - Forno para coluna;
 - Software Galaxie Workstation versão 1.9.3.2.
- Sistema Ultra Purificador de Água, Gehaka[®]

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Preparação e fabricação da fibra de vidro, constituído de Li₂O, ZrO₂, BaO e SiO₂

Pesou-se quantidade apropriada de Li₂O, ZrOCl₂.8H₂O, BaCO₃ e SiO₂ para uma composição aproximada em massa de 13,20% de Li₂O, 3,76% de ZrO₂, 12,68% de BaO e 54,38% de SiO₂ que foram trituradas manualmente em um almofariz de ágata. Transferiu-se a mistura para um cadinho de platina e aqueceu-se em um forno elétrico, sob uma taxa de aquecimento de 25° C.min⁻¹ até 800° C, permanecendo neste patamar de temperatura por 30 minutos. Em seguida, elevou-se a temperatura para 1100° C, mantendo-se a taxa de aquecimento anterior para fundição dos reagentes. Após permanecer por 60 minutos a esta temperatura, retirou-se o cadinho de platina do forno e procedeu-se o estiramento manual das fibras, com auxílio de uma barra de metal pontiaguda. Após a fabricação da fibra, o cadinho foi colocado no forno a temperatura de 1100° C, e depois de 20 minutos, outro processo de estiramento foi realizado, sendo este procedimento consecutivamente executado. As fibras produzidas foram de aproximadamente 30 cm de comprimento e de diâmetros variados.

4.2.2. Tratamento de pré-recobrimento da fibra

Imergiu-se as fibras em uma “solução piranha”, preparada na proporção em 3:1(v/v) de H₂SO₄ concentrado:H₂O₂ 30%, respectivamente, em um tubo de ensaio de 15 mL. As fibras permaneceram nesta solução por 40 min em banho-maria a uma temperatura de 50° C. Em seguida lavou-se as fibras com água ultra pura em abundância. Depois hidrofiliizou-se as fibras em uma solução 3:1 (v/v) de NaOH 3M: H₂O₂ 30%, imergindo-as nesta solução, em um tubo de ensaio de 15 mL, onde permaneceram por 40 min em banho maria a uma temperatura de 50° C. Em seguida, foram lavadas com água ultra-pura em abundância, e colocadas em um tubo de ensaio contendo água ultra-pura sendo mantidas em banho-maria por 40 min a uma temperatura de 50° C, para retirada da solução hidrofilizadora. Após este processo, as fibras foram lavadas individualmente com água ultra-pura em abundância e colocadas para secar entre toalhas de papel por 12 horas a temperatura ambiente. Em seguida foram secas por 60 min a 150° C em um forno elétrico, de onde foram retiradas e guardadas individualmente.

4.2.3. Recobrimento da superfície das fibras com ZnO pelos métodos do gel polimérico inorgânico e orgânico

4.2.3.1. Preparo da solução precursora para o método gel polimérico inorgânico

Preparou-se 50 mL de uma solução do precursor $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a uma concentração de 0,25 mol/L, e neutralizou-a com NH_4OH concentrado para pH 7.

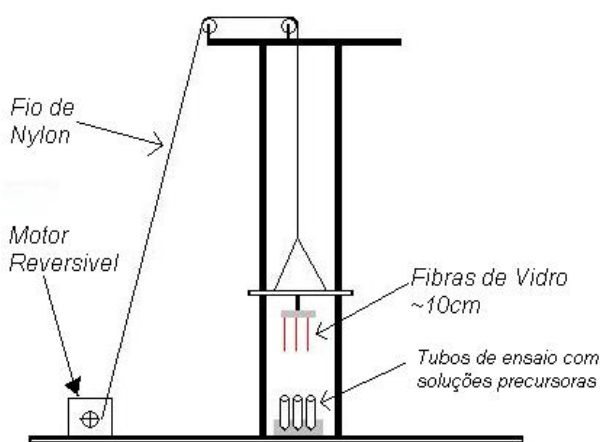
4.2.3.2. Preparo da solução precursora para o método gel polimérico orgânico

Preparou-se 50 mL de uma solução do precursor $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a uma concentração de 0,25 mol/L, juntamente com ácido cítrico, utilizando como diluente o dietilenoglicol e mantendo-se uma razão de 1:1 em mols de ácido cítrico e íons Zn^{2+} .

4.2.3.3. Recobrimento da superfície das fibras com ZnO

As fibras foram tratadas, em dois conjuntos, com a solução precursora, pelos métodos do gel polimérico orgânico e inorgânico separadamente, a fim de se avaliar qual método forneceria o recobrimento mais eficiente.

Assim, trataram-se as fibras através de imersões perpendiculares a velocidade constante, permanecendo imersas nas respectivas soluções precursoras de interesse, por 1 minuto. Então foram emersas, também com velocidade constante, com o auxílio de um sistema de imersão/emersão conforme representado na Figura 12. Depois de cada imersão e emersão, as fibras foram levadas para o forno elétrico, onde foram tratadas termicamente por 20 min a 300°C . Repetiu-se este ciclo por 10 vezes para o conjunto de 3 fibras. Ao término dos ciclos de recobrimento, tratou-se as fibras termicamente por 12 horas a 300°C sendo guardadas em dessecador.



Fonte: Adaptada de OLIVEIRA, 2005

Figura 12: Sistema de Imersão/Emersão utilizado para o recobrimento pela técnica de deposição “dip-coating”

4.2.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microsonda de raio-X dispersiva (EDS)

Para observar a camada de óxido de zinco depositada sobre a superfície das fibras, realizaram-se análises de MEV e EDS.

As amostras de fibras foram colocadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro e/ou carbono em um metalizador BAL-TEC modelo SCD050. A identificação de zinco, através das linhas K_{α} e L_{α} nos recobrimentos das fibras, foi feita pelo programa de mapeamento superficial “Color Map”, sendo as micrografias obtidas por elétrons secundários em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EV0 50 equipado com acessório de mapeamento EDX IXRF Systems, modelo Digital Processing.

4.2.4. Descrição geral da técnica analítica

A descrição geral da técnica analítica usada para as análises cromatográficas com detector de ionização de chama, encontram-se resumidas na Tabela 4. Usou-se diclorometano como padrão interno, e o modo de operação “headspace” conjugado a micro extração em fase sólida (HS-SPME).

A faixa de trabalho para os quatro analitos estudados, triclorometano (TCM), diclorobromometano (DCBM), dibromoclorometano (DBCM) e bromometano (TBM) variou-se em função do analito, ficando entre 10 e 500 ng/mL, no geral. Os limites de faixa de linearidade individuais encontram-se na Tabela 4, bem como os respectivos limites de detecção (LD) e limites inferiores de quantificação (LQ). Os respectivos controles de qualidade baixo (CQB) médio (CQM) e alto (CQA) também encontram-se discriminados, para cada um dos analitos, na Tabela 4.

As análises cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo a gás HS-CG Varian®, com detector FID. Usou-se o hélio ultra-puro como gás de arraste, na vazão de 2 mL/min. A temperatura do injetor foi de 250° C e a do detector de 280° C. As condições de aquecimento da coluna foram: temperatura inicial de 40° C com taxa de aquecimento de 10° C/min até 130° C, permanecendo por 7 minutos, aquecendo até 200° C à taxa de aquecimento de 10° C/min permanecendo por 10 minutos.

A temperatura de encubamento no “headspace” foi de 60° C pelo tempo de 60 minutos. O tempo de extração/sorção foi de 15 minutos e dessorção de 10 minutos.

Usou-se uma coluna cromatográfica de sílica fundida, de procedência Ohio valley, cujas especificações encontram-se na Tabela 5.

Tabela 4: Descrição geral da técnica analítica

Características	Descrição		
Faixa de Trabalho	LD	LIQ	Faixa de Linearidade
- TCM	15 ng/mL	30 ng/mL	30 a 500 ng/mL
- DCBM e DBCM	10 ng/mL	20 ng/mL	20 a 250 ng/mL
- TBM	5 ng/mL	10 ng/mL	10 a 100 ng/mL
Controles de Qualidade	CQB	CQM	CQA
- TCM	90 ng/mL	200 ng/mL	400 ng/mL
- DCBM e DBCM	60 ng/mL	100 ng/mL	200 ng/mL
- TBM	30 ng/mL	45 ng/mL	90 ng/mL
Técnica Analítica	Cromatografia Gasosa		
Modo de Operação	“Head Space”		
Padrão Interno	Diclorometano		
Tipo de Extração	SPME		
Equação da reta	$y = ax + b$		
Ponderação	1/x		

Tabela 5: Coluna cromatográfica

Características	Descrição
Fabricante	RESTEK
Modelo	RTX [®] -624
Fase Estacionária	6% Cianopropilfenil - 94% Dimetilpolisiloxano
Comprimento da Coluna (m)	30
d_i (mm)	0,53
d_{jF} (µm)	0,30
Número de série	881399
Origem/Procedência	EUA

4.2.5. Preparação das soluções padrões de trihalometanos

Prepararam-se as soluções padrões (SP's) de cada THM com volumes adequados dos padrões primários (PP's), para resultarem nas respectivas soluções de TCM com concentração de 2000 µg/mL e DCBM, DBCM e TBM com concentração de 1000 µg/mL. O diluente utilizado foi o metanol, e os dados de preparação das SP's encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Preparação das soluções padrões de trihalometanos

I.D. Amostras	Volume de PP / (µL)	Volume de Metanol / (µL)	Volume total / (mL)	THM / (µg/mL)
SP_TCM	20,4 da PP_TCM	14979,6	15,0	2000,0
SP_DCBM	1000 da PP_DCBM	4000	5,0	1000,0
SP_DBCM	1000 da PP_DBCM	4000	5,0	1000,0
SP_TBM	1000 da PP_TBM	4000	5,0	1000,0

4.2.6. Preparo da solução padrão interno de diclorometano

Preparou-se a solução padrão interno de diclorometano (SPI), na concentração de 2000 µg/mL. Pipetou-se 37,8 µL de diclorometano, grau HPLC, em um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o seu volume com metanol. Homogeinizou-se a solução.

A partir da solução de 2000 µg/mL, preparou-se a solução padrão interno (SPI-1) na concentração de 50000 ng/mL por diluição sucessiva, para uso como padrão interno na dosagem das amostras analíticas. Preparou-se esta solução pipetando-se 1250 µL da solução anterior SPI, adicionando-a a um balão volumétrico de 50 mL, e completando-se o seu volume com metanol. Homogeinizou-se a solução.

4.2.7. Preparação das soluções de trabalho de trihalometanos

A partir da solução padrão de cada THM, foram realizadas diluições sucessivas com metanol, obtendo-se as soluções de trabalho com concentrações variadas, em ng/mL descritas nas Tabelas de 07 a 12.

Todas as soluções padrões e soluções de trabalho, foram transferidas, uma a uma, para frascos âmbar, separadamente e devidamente identificadas. As soluções foram armazenadas em geladeira na temperatura entre 4 e 8 °C e ao abrigo da luz, embaladas em papel alumínio, por se tratar de analitos termossensíveis e fotossensíveis.

Tabela 7: Preparo das soluções de trabalho do triclorometano para curva de calibração

I.D. Amostras	Volume de SP / (μL)	Volume de Metanol / (μL)	Volume total / (mL)	TCM / (ng/mL)
ST 1_TCM	250 μ L da SP_TCM	9750	10,0	50000,0
ST 2_TCM	5000 μ L da ST 1_TCM	5000	10,0	25000,0
ST 3_TCM	4000 μ L da ST 2_TCM	6000	10,0	10000,0
ST 4_TCM	5000 μ L da ST 3_TCM	5000	10,0	5000,0
ST 5_TCM	3000 μ L da ST 4_TCM	7000	10,0	3000,0

Tabela 8: Preparo das soluções de trabalho do triclorometano para controle de qualidade

I.D. Amostras	Volume de SP / (μL)	Volume de Metanol / (μL)	Volume total / (mL)	TCM / (ng/mL)
STCQA_TCM	200 da SP_TCM	9800	10,0	40000,0
STCQM_TCM	5000 da STCQA_TCM	5000	10,0	20000,0
STCQB_TCM	4500 da STCQM_TCM	5500	10,0	9000,0

Tabela 9: Preparo das soluções de trabalho de diclorobromometano e dibromoclorometano para curva de calibração

I.D. Amostras	Volume de SP / (μL)	Volume de Metanol / (μL)	Volume total / (mL)	DCBM e DBCM / (ng/mL)
ST 1_DCBM e DBCM	250 da PP_DCBM 250 da PP_DBCM	9500	10,0	25000,0
ST 2_DCBM e DBCM	5000 da ST 1_ DCBM e DBCM	5000	10,0	12500,0
ST 3_DCBM e DBCM	6400 da ST 2_ DCBM e DBCM	3600	10,0	8000,0
ST 4_DCBM e DBCM	5000 da ST 3_ DCBM e DBCM	5000	10,0	4000,0
ST 5_DCBM e DBCM	5000 da ST 4_ DCBM e DBCM	5000	10,0	2000,0

Tabela 10: Preparo das soluções de trabalho do diclorobromometano e dibromoclorometano para controle de qualidade

I.D. Amostras	Volume de SP / (μL)	Volume de Metanol / (μL)	Volume total / (mL)	DCBM e DBCM / (ng/mL)
STCQA_DCBM e DBCM	1000 da PP_DCBM 1000 da PP_DBCM	7000	10,0	20000,0
STCQM_DCBM e DBCM	5000 da STCQA_ DCBM e DBCM	5000	10,0	10000,0
STCQB_DCBM e DBCM	6000 da STCQM_ DCBM e DBCM	4000	10,0	6000,0

Tabela 11: Preparo das soluções de trabalho do tribromometano para curva de calibração

I.D. Amostras	Volume de SP / (μL)	Volume de Metanol / (μL)	Volume total / (mL)	TBM / (ng/mL)
ST 1_TBM	100 PP_TBM	1000	10,0	10000,0
ST 2_TBM	7500 da ST 1_TBM	2500	10,0	7500,0
ST 3_TBM	6000 da ST 2_TBM	3000	10,0	5000,0
ST 4_TBM	5000 da ST 3_TBM	5000	10,0	2500,0
ST 5_TBM	4000 da ST 4_TBM	6000	10,0	1000,0

Tabela 12: Preparo das soluções de trabalho do tribromometano para controle de qualidade

I.D. Amostras	Volume de SP / (μL)	Volume de Metanol / (μL)	Volume total / (mL)	TBM / (ng/mL)
STCQA_TBM	80 PP_TBM	9920	10,0	9000,0
STCQM_TBM	5000 STCQA_TBM	5000	10,0	4500,0
STCQB_TBM	6000 da STCQM_TBM	3000	9,0	3000,0

4.3. Dopagem/fortificação simulando a matriz analítica

Separou-se, com o auxílio de pipetas automáticas, volume determinado de água ultra-pura (amostra branco) em tubos falcon, onde realizou-se a adição da solução de trabalho correspondente (conforme Tabelas 13 e 14). Agitou-se por 1 minuto cada amostra em vórtex na velocidade 7. Preparou-se uma amostra de cada concentração. Procedeu-se ao método de preparação de amostra conforme item 4.3.1.

Tabela 13: Esquema de dopagem/fortificação simulando a matriz analítica para amostras de curva de calibração de trihalometanos

I.D. Amostras	Volume de SP/ST / (µL)	Volume de Água Pura Ultra / (mL)	Volume total da amostra / (mL)	Concentração THM (ng/mL)
Branco	300 SD 1	9,7	10,0	0
Zero	300 SD 1	9,7	10,0	0
CCal 20 ng/mL_TCM	100 ST 5_TCM			20
CCal 15 ng/mL_DCBM e DBCM	100 ST 5_DCBM e DBCM	9,7	10,0	15
CCal 10 ng/mL_TBM	100 ST 5_TBM			10
CCal 50 ng/mL_TCM	100 ST 4_TCM			50
CCal 30 ng/mL_DCBM e DBCM	100 ST 4_DCBM e DBCM	9,7	10,0	30
CCal 25 ng/mL_TBM	100 ST 4_TBM			25
CCal 100 ng/mL_TCM	100 ST 3_TCM			100
CCal 50 ng/mL_DCBM e DBCM	100 ST 3_DCBM e DBCM	9,7	10,0	50
CCal 50 ng/mL_TBM	100 ST 3_TBM			50
CCal 250 ng/mL_TCM	100 ST 2_TCM			250
CCal 100 ng/mL_DCBM e DBCM	100 ST 2_DCBM e DBCM	9,7	10,0	100
CCal 100 ng/mL_TBM	100 ST 2_TBM			100
CCal 500 ng/mL_TCM	100 ST 1_TCM			500
CCal 250 ng/mL_DCBM e DBCM	100 ST 1_DCBM e DBCM	9,7	10,0	250
CCal 200 ng/mL_TBM	100 ST 1_TBM			200

Tabela 14: Esquema de dopagem/fortificação simulando a matriz analítica para amostras de controles de qualidade de trihalometanos

I.D. Amostras	Volume de SP/ST / (µL)	Volume de Água Pura Ultra / (mL)	Volume total da amostra / (mL)	Concentração THM (ng/mL)
CQB_TCM	100 STCQB_TCM			60
CQB_DCBM e DBCM	100 STCQB_DCBM e DBCM	9,7	10,0	45
CQB_TBM	100 STCQB_TBM			30
CQM_TCM	100 STCQM_TCM			200
CQM_DCBM e DBCM	100 STCQM_DCBM e DBCM	9,7	10,0	100
CQM_TBM	100 STCQM_TBM			90
CQA_TCM	100 STCQA_TCM			400
CQA_DCBM e DBCM	100 STCQA_DCBM e DBCM	9,7	10,0	200
CQA_TBM	90 STCQA_TBM + 10 Metanol			180

4.3.1 Tratamento prévio e extração das matrizes analíticas contendo trihalometanos

Transferiu-se 1,5 gramas de NaCl em um balão volumétrico de 10 mL e adicionou-se o volume da matriz analítica até completar o volume do balão. Homogeneizou-se a amostra com movimentos circulares verticais. Retirou-se desta solução, 100 µL de amostra e descartou-se em recipiente adequado, e em seguida adicionou-se 100 µL de SPI 1 (Diclorometano 50000 ng/mL) com pipeta automática de 200 µL (exceto para amostra branco, onde adicionou-se 100 µL de metanol). Agitou-se a amostra em agitador de tubos vórtex por 1 minuto na velocidade 7. Transferiu-se todo volume do balão quantitativamente para cuba de “headspace” previamente identificada e transferiu-se a cuba para o “rack” do auto-injetor do sistema de HS-CG, de acordo com seqüência previamente determinada. Procedeu-se a extração da amostra determinada após 60 minutos de encubamento por 15 minutos, com posterior dessorção térmica no injetor do cromatógrafo gasoso por 10 minutos, com abertura em modo “splitless”.

4.4. Desenvolvimento do Método Analítico

O desenvolvimento analítico, tal como uma validação, foi feito avaliando a seletividade do método, a linearidade, dentro da faixa de trabalho, bem como a exatidão, precisão e robustez. Estes são os parâmetros comumente avaliados em uma validação (LANÇAS, 2005 & BRASIL, 2003).

Analisou-se os analitos TCM, DCBM, DBCM, TBM por micro extração em fase sólida, pelo modo de extração “headspace” conjugada a cromatografia gasosa (SPME-HS-CG), usando-se o diclorometano como padrão interno.

Realizou-se o cálculo de concentração das amostras pelo “Software Excel” através do uso de planilhas eletrônicas, calculando a resposta* em função da curva de calibração. Usou-se o método de regressão linear, aplicando-se a ponderação 1/x, gerando uma Equação de reta ($y = ax+b$), onde y corresponde à resposta* e x corresponde à concentração experimental de THM; b corresponde à intersecção da reta no eixo y e a corresponde à inclinação da reta.

*A resposta é obtida automaticamente pela razão das áreas entre o analito e padrão interno.

$$\text{Resposta} = (\text{área do analito} / \text{área do padrão interno})$$

4.4.1 Especificidade/Seletividade

Avaliou-se a especificidade, comparando a solução SP_THM_Especificidade com quatro amostras “branco” de água, sendo uma de água ultra-pura e três amostras de água de torneira, coletadas em pontos diferentes da cidade de Toledo (Vila Pioneira, Vila Bécker e Vila Industrial) conforme mapa no APENDICE01, isentos de trihalometanos e padrão interno, através de tratamento prévio por destilação simples das amostras antes do tratamento. Analisou-se estas amostras também, sem destilação. Afim, de avaliar a presença ou não de trihalometanos na rede pública de abastecimento de água.

Obs: Amostras Coletadas em Toledo sem destilação: três amostras de 1L em bairros distintos, sendo todas de torneiras alimentadas diretamente da rede de distribuição, nestas amostras foram adicionados 1 g de tiosulfato de sódio, para inibir, durante o transporte e estocagem, o efeito oxidante do cloro sobre o material orgânico; a segunda amostra foi deixada “tal-qual” até a análise.

O critério de aceitação adotado admite-se interferentes com mesmo tempo de retenção (TR) e resposta correspondente a no máximo 10% da área do pico do limite inferior de quantificação do padrão e 5% da área do pico do padrão interno.

Assim, para a determinação da especificidade, utilizou-se uma solução de especificidade SP_THM_Especificidade, com concentração próxima ao limite inferior de quantificação para comparação com amostra branco. Para preparação da solução procedeu-se conforme Tabela 15. Após a preparação agitou-se a amostra por 1 minuto em vortex na velocidade 7. Tratou-se previamente a amostra conforme item 4.3.1 e, após a dopagem, a amostra foi colocada na cuba do “headspace”.

Tabela 15: Preparo da solução padrão para especificidade

I.D. Amostra	Volume de ST / (μL)	Volume de SPI / (μL)	Volume de Água Ultra-Pura / (μL)	Volume Total amostra / (mL)
SP_THM_ Especificidade	100 ST 5_TCM			
	100 ST 5_DCBM e DBCM	100 μL SPI 1	9600	10,0
	100 ST 5_TBM			

4.4.2 Linearidade

Avaliou-se o parâmetro utilizando-se amostras de água com os padrões de THM's, em cinco concentrações diferentes em ng/mL feitas em triplicata. Estabeleceu-se correlação linear entre a concentração, considerada variável independente (x) e a resposta*, considerada variável dependente (y), aplicando a ponderação de 1/X. Os parâmetros de correlação foram estimados através do método dos mínimos quadrados resultando na equação da reta $y = ax + b$.

*Resposta = (área do analito/área do padrão interno)

Os critérios de aceitação do parâmetro da linearidade são:

- O coeficiente de variação entre as determinações e o desvio em relação à concentração nominal for menor ou igual à 5% para todos os pontos.
- O coeficiente de correlação linear for igual ou superior a 0,99.

Realizou-se o preparo das amostras de linearidade, separando-se com o auxílio de pipetas automáticas, volume determinado de água ultra-pura (amostra branco) em tubos, onde foi feita a adição da solução de trabalho correspondente, conforme Tabela 13. Agitou-se por 1 minuto cada amostra em vórtex na velocidade 7. Prepararam-se 03 amostras de cada concentração. Trataram-se previamente as amostras conforme descrito no item 4.3.1.

4.4.3. Limite de Detecção (LD) e Limite Inferior de Quantificação (LQ)

Analisou-se o LD por meio de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes dos analitos, em triplicata, até o menor nível detectável concomitantemente com a linearidade admitindo-se uma relação sinal/ruído de 3:1 baseando-se nos parâmetros da curva de calibração. Bem como, o LQ foi também analisado com três determinações da concentração, realizadas concomitantemente na linearidade do método, conforme item 4.3.3, e com tratamento de dados baseado em curva de calibração

Os critérios de aceitação adotados para o LD preconizam que o mesmo deve ser quantificável, no entanto, não necessita obter precisão e exatidão dentro dos limites estabelecidos. Referente ao LQ a menor concentração do analito capaz de ser quantificável deve apresentar precisão e exatidão de $\pm 5\%$, ou seja, o coeficiente de variação deverá ser no máximo 5% e a exatidão deverá estar na faixa de 95 e 105%. Ainda, a resposta do LQ (área do pico do cromatograma) deve ser no mínimo dez vezes superior a qualquer interferência da amostra branco, no tempo de retenção do analito.

Analisou-se este parâmetro concomitantemente com a linearidade conforme item 4.4.2., adicionando as amostras de LD em triplicata preparadas conforme Tabela 16. Da mesma forma avaliou-se o LQ em triplicata concomitantemente com a linearidade conforme item 4.4.2.

Tabela 16: Preparo da solução padrão para limite de detecção

I.D. Amostras	Volume de SP/ST / (µL)	Volume de Água Ultra Pura / (mL)	Volume total da amostra / (mL)	Concentração THM (ng/mL)
LD_TCM	30 ST 5_TCM			9
LD_DCBM e DBCM	30 ST 5_DCBM e DBCM	9,7	10,0	6
LD_TBM	30 ST 5_TBM			3
	210 de Metanol			

4.4.4 Precisão e Exatidão/Recuperação

Analisou-se a precisão e exatidão/recuperação por meio de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes dos analitos, em triplicata, para amostra de controle de qualidade baixo (3 vezes o valor do LQ), médio (Média entre LQ e LSQ) e alto (75 a 90% do valor do LSQ), comparando com uma curva de calibração recém preparados. O

Preparou-se as amostras, separando-se com o auxílio de pipetas automáticas, volume determinado de água ultrapura (amostra branco) em tubos falcon, onde foi feita a adição da solução de trabalho correspondente conforme Tabela 13 e 14. Agitou-se por 1 minuto cada amostra em vórtex na velocidade 7. Preparou-se 01 amostra de cada concentração para curva de calibração e três amostras de cada controle de qualidade baixo, médio e alto.

Tratou-se previamente as amostras conforme item 4.3.1. Avaliou-se os valores de controle de qualidade baixo, médio e alto em triplicata, em três dias diferentes comparados com uma curva de calibração recém preparada para avaliação da precisão e exatidão interdias. Avaliou-se a média dos controles de qualidade baixo, médio e alto das precisões e exatidões interdias, obtendo a precisão e exatidão intradias, o qual também serve de base para avaliação da recuperação do método.

O critério de aceitação do parâmetro e variável conforme o objetivo de análise. No entanto, adotou-se um coeficiente de variação de 5% para os valores de precisão nas

análises, o mesmo valor recomendado para análise de fármacos para a ANVISA, com exatidão e recuperação entre 95 e 105%.

4.5. Robustez

A robustez de um método analítico é a medida de sua capacidade em resistir a pequenas e deliberadas variações dos parâmetros analíticos. Indica sua confiança durante o uso normal. Constatando-se a susceptibilidade do método à variações nas condições analíticas, estas devem ser controladas e precauções devem ser incluídas no procedimento. Os principais parâmetros que podem resultar em variação na resposta do método para cromatografia gasosa são diferentes lotes ou fabricantes de colunas, temperatura da coluna e velocidade do gás de arraste (BRASIL, 2003).

A avaliação da robustez por SPME exige a avaliação de alguns fatores que afetam a eficiência de extração e resposta cromatográfica que são escolha do revestimento da fibra, temperatura de extração, tempo de extração, pH, velocidade de agitação, força iônica do meio e tempo de dessorção devendo ser avaliados durante o desenvolvimento do método.

Assim, avaliou-se a robustez quanto das condições ideais de análises, de maneira que obteve-se a melhor sensibilidade e reprodutibilidade analítica, conforme parâmetros de desenvolvimento analítico no item 5.2.

4.6. Teste de Grubbs

O teste de Grubbs é uma ferramenta estatística, que tem por objetivo detectar valores “outliers” obtidos durante as avaliações dos parâmetros analíticos. Realiza-se o teste de Grubbs para um nível de significância $\alpha=0,05$. Este teste tem a finalidade de verificar se os valores extremos (maior e/ou menor) são “outliers” (LEITE, 2002). No teste de Grubbs utiliza-se o seguinte cálculo estatístico:

$$G_{\text{Calc}} = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s},$$

onde:

x_i = é uma observação da amostra x_1, x_2, \dots, x_n ;

\bar{x} = é a média amostral;

s = é o desvio padrão amostral.

Esta estatística testa a hipótese:

$$\begin{cases} H_0 : x_i \text{ é uma observação discrepante ("outlier")} \\ H_1 : x_i \text{ não é uma observação discrepante ("outlier")} \end{cases}$$

Se $G_{\text{Calc}} > G_{\text{Tab}}$, rejeita-se a hipótese H_0 , ou seja, considera-se um valor discrepante e o mesmo é excluído dos cálculos, caso contrário mantém-se o valor nos cálculos. Para um número de 3 amostras, aplicado no desenvolvimento analítico o G_{Tab} é de 1,15 (LEITE, 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

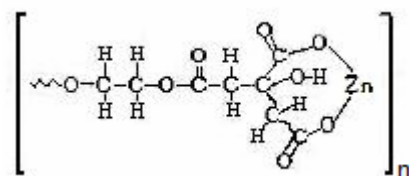
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fibra de vidro recoberta com ZnO

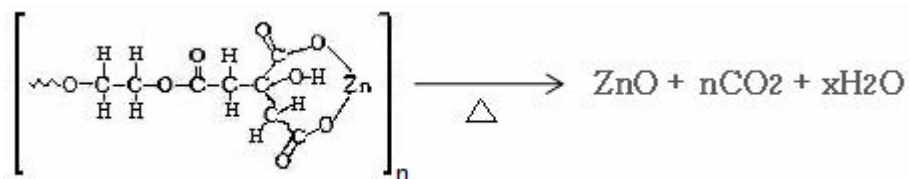
A fibra de vidro produzida e utilizada, já encontra-se devidamente caracterizada e descrita na literatura (CAMPOS, 1999).

O recobrimento com ZnO foi feito por dois métodos distintos: o dos precursores poliméricos (gel polimérico orgânico) e o do gel polimérico inorgânico. Em ambos os métodos usou-se do mesmo reagente precursor na mesma concentração: o acetato de zinco di-hidratado. As fibras vítreas previamente tratadas com a solução piranha, foram submetidas à tratamentos idênticos para seus recobrimentos com ZnO pelos dois métodos de deposição.

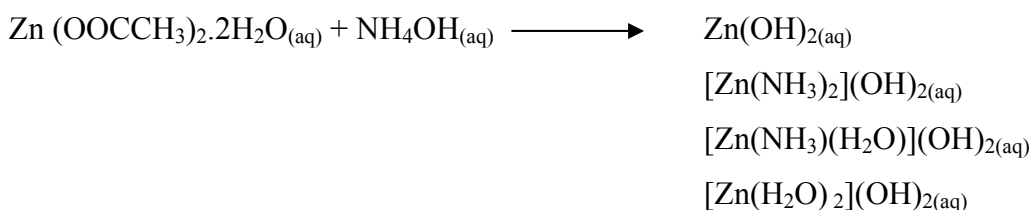
Para o recobrimento da fibra de vidro pela técnica de deposição líquida do gel polimérico orgânico (precursores poliméricos), por “dip-coating”, utilizando como reagente precursor acetato de zinco di-idratado e usando como diluente o dietilenoglicol. Este sistema evolui-se na forma sol-gel, quando adicionado na mesma proporção dos íons Zn^{2+} e H^+ , utilizando ácido cítrico, como o método idealizado por PECHINI. Assim, a formação de citrato de zinco, incidente, que com a adição do dietilenoglicol, forma-se um polímero quelato conforme a seguinte estrutura:



Este é o precursor do ZnO, que forma na superfície da fibra depois dos sucessivos ciclos de imersão/emersão e secagem/calцинаção, de acordo com a reação:



Para o método do gel polimérico inorgânico, usou-se também do acetato de zinco dihidratado, porém, em solução aquosa, neutralizada a pH próximo a 7, com hidróxido de amônio. Nestas condições, há possibilidade de formação de mais de uma espécie em solução, por exemplo:



Além da espécie acetato combinada à amônia ou água na esfera de coordenação do metal, e/ou atuando como contra íon às formas complexas do zinco. Assim, depois das sucessivas etapas, o tratamento térmico também vai decompor e/ou liberar tanto a parte orgânica, quanto a amônia e a água, resultando em óxido de zinco na superfície do suporte.

5.1.1 Análise da fibra modificada quimicamente recoberta com ZnO por MEV e EDS

Para observar a camada de óxido de zinco depositada sobre a superfície das fibras, realizaram-se análises de MEV e EDS.

5.1.1.2 Análise da fibra de vidro antes do recobrimento

A Figura 13 apresenta a imagem obtida, por elétrons secundários, da fibra de vidro antes da modificação superficial. Observa-se uma superfície aparentemente regular, e sem porosidade aparente, mesmo com a máxima ampliação utilizada Figura 13B. Este comportamento é típico de amostras vítreas e pode ser favorável ao recobrimento por adsorção química, com a possibilidade de conduzir à um recobrimento homogêneo com área de contato uniforme. Percebe-se ainda que o tratamento com a solução “piranha” não causa grandes mudanças aparentes na superfície da fibra, quando comparado com a fibra de vidro antes do tratamento com a solução “piranha” (SILVEIRA, 2005). Análise de EDS da fibra antes do recobrimento realizada por Silveira e colaboradores, mostram apenas a presença dos picos correspondentes ao silício, zircônio e bário, além do oxigênio, que compõem a fibra (SILVEIRA, 2005).

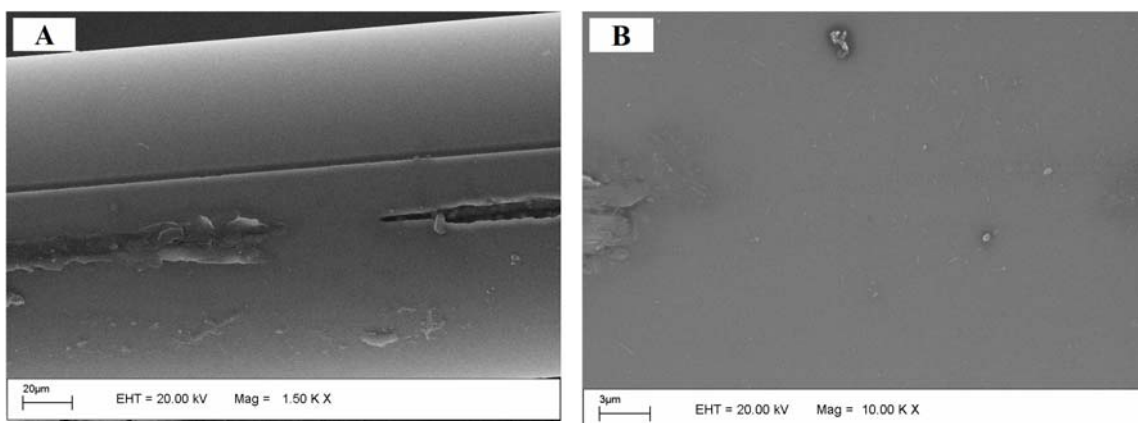


Figura 13: Imagens obtidas por elétrons secundários da fibra de vidro antes do processo de recobrimento, com aumento de 1500 vezes (A) e 10000 vezes (B)

5.1.2 Análise da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico

A Figura 14 apresenta a imagem obtida, por elétrons secundários, da fibra modificada com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico. Observa-se um recobrimento homogêneo da superfície, comprovado pelo espectro EDS, Figura 15, e pelo mapeamento de zinco, Figura 16. No entanto, observa-se que há a formação de placas irregulares sem porosidade aparente, mesmo com a máxima ampliação utilizada, mostrada na Figura 14B. Este comportamento pode ser prejudicial à adsorção, uma vez que provavelmente, deve conduzir à um recobrimento com baixa área superficial específica, resultando em baixa capacidade adsorvente.

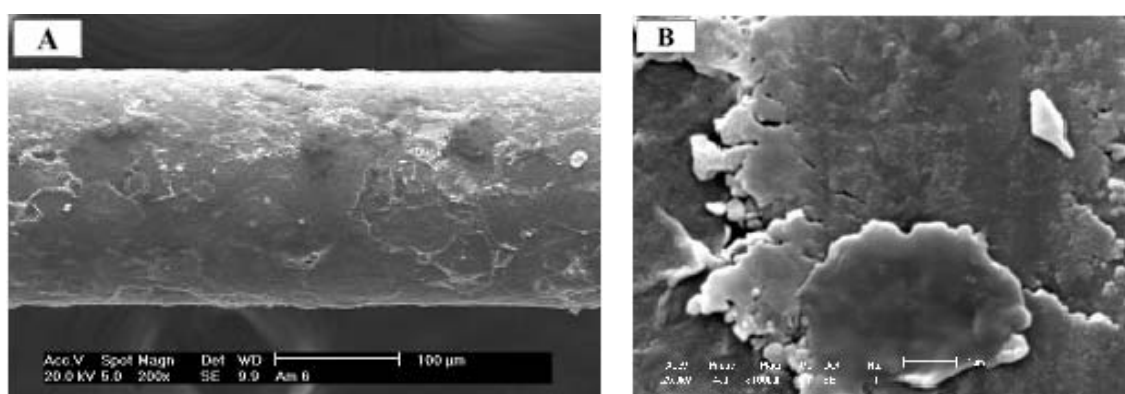


Figura 14: Imagens obtidas por elétrons secundários da fibra modificada com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico, com aumento de 200 vezes (A) e 10000 vezes (B)

O espectro de raio-x dispersivo (EDS) da fibra modificada com ZnO pelo método do gel polimérico inorgânico, encontra-se na Figura 15. Notam-se os picos do oxigênio, do silício e do zircônio, provenientes da matriz vítrea. Estes apresentam os

valores típicos de energia, como identificado na respectiva figura. O pico de mais baixa energia é devido ao carbono, proveniente do recobrimento de “metalização” necessário para a análise. A presença do zinco é confirmada pelos picos em 1,0 keV, linha L_{α} e em 8,65 keV, linha K_{α} .

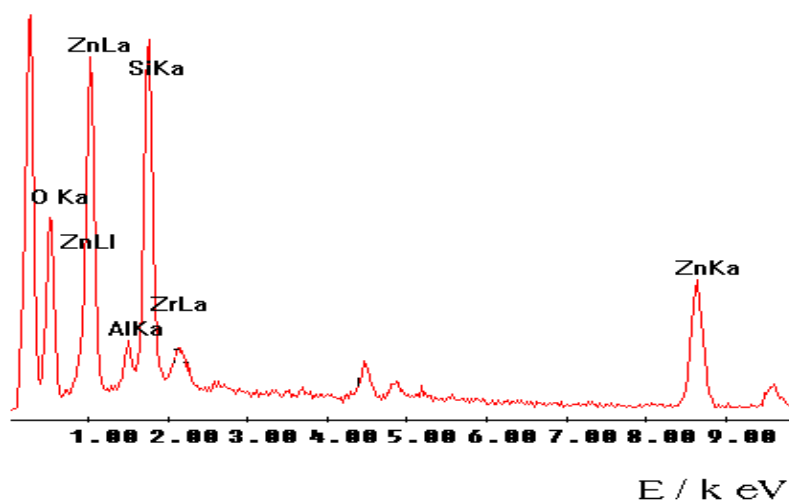


Figura 15: Espectro de EDS da fibra modificada com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico

O mapeamento de zinco, através da linha K_{α} do metal, da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico inorgânico, Figura 16, mostra distribuição homogênea do recobrimento, sem áreas não recobertas. As regiões mais escuras, observadas na imagem, devem-se ao relevo da superfície, sendo estas mais baixas que aquelas com maior densidade de pontos brilhantes.

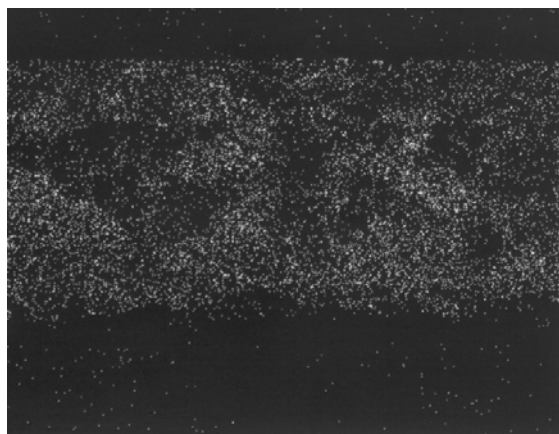


Figura 16: Mapeamento de átomos de zinco na fibra correspondente à imagem da Figura 3 (A)

5.1.3 Análise da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico orgânico

A análise por MEV das fibras modificadas com ZnO pelo método gel polimérico orgânico é mostrada na Figuras 17, 18 e 20. Este método também chamado dos precursores poliméricos, faz-se uso de um reagente organizador do sistema gerador do óxido, assemelhando a um sistema micelar, que pode originar um sólido mais organizado podendo, teoricamente, ter melhores propriedades adsorventes se, comparado com os métodos tradicionais.

A Figura 17A indica um recobrimento superficial bastante espesso e homogêneo, além de mostrar relativa porosidade. Uma imagem ampliada desse mesmo material é mostrada na Figura 17B, onde percebe-se a formação um aglomerado de partículas de ZnO de dimensões da ordem de nanômetros. As regiões com aparentes rachaduras notadas na Figura 17A, não implicam em deficiências no recobrimento, uma vez que ampliações destas, mostraram que as mesmas ocorrem apenas nas camadas mais externas do recobrimento. Isso pode ser confirmado pelo mapeamento de zinco mostrado nas Figura 18 e 19.

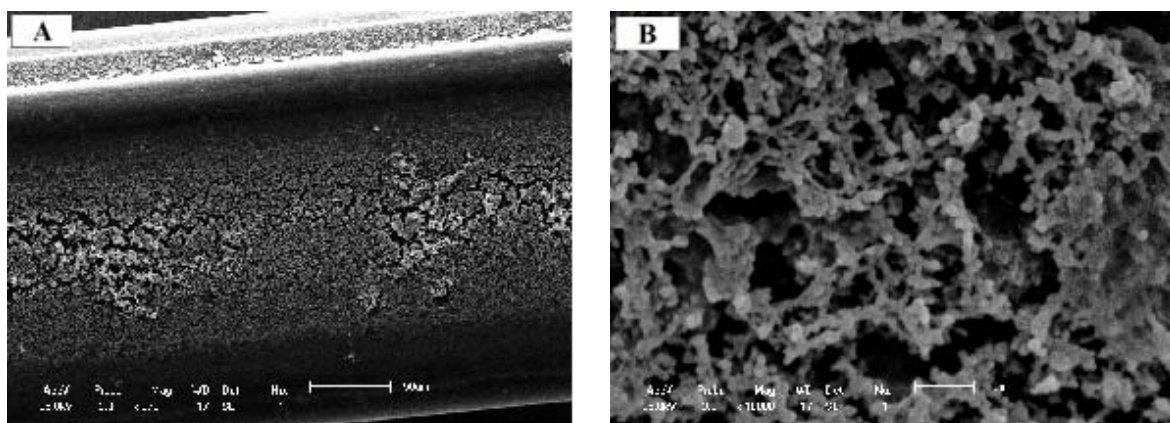


Figura 17: Imagens por elétrons secundários da fibra modificada com ZnO pelo método dos precursores poliméricos, com aumento de 270 vezes (A) e 10000 vezes (B)

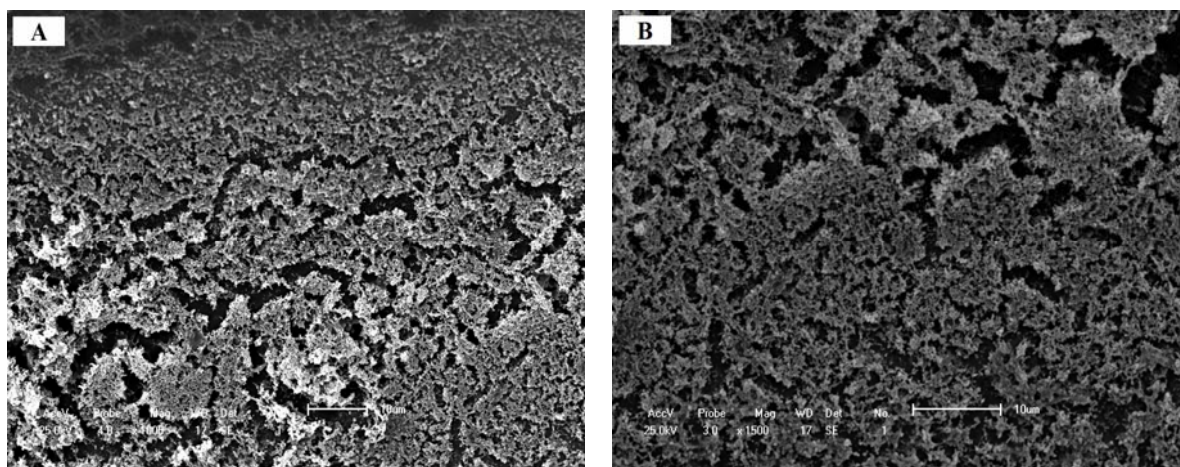


Figura 18: Imagens por elétrons secundários da fibra modificada com ZnO pelo método dos precursores poliméricos, com aumento de 1000 vezes (A) e 1500 vezes (B)

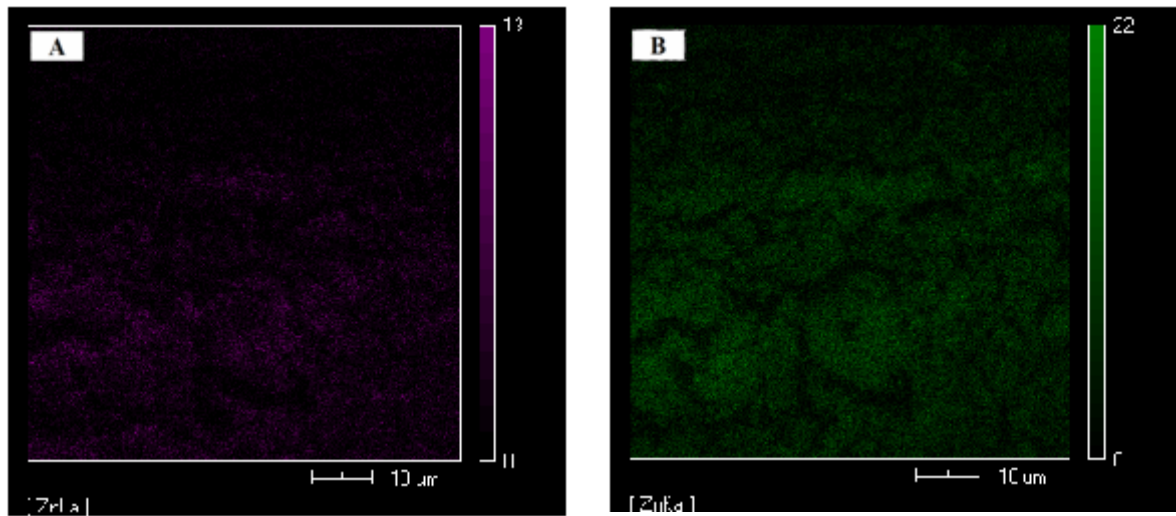


Figura 19: Imagens da fibra recoberta com ZnO pelo método do gel polimérico orgânico com mapeamento pelas linhas L_{α} (A) e K_{α} (B)

No espectro EDS da fibra modificada pelo método do gel polimérico orgânico Figura 20, observam-se, como anteriormente os picos do silício e do oxigênio. O pico do zircônio aqui não é evidente, por estar sobreposto pelo pico do ouro em 2,2 keV. Como, neste caso, a metalização foi feita com ouro, o sinal deste metal é bastante intenso em 2,2 keV e acima de 9 keV. O ferro identificado na figura, deve-se ao porta-amostras, assim como o do alumínio, no caso anterior. O sinal do zinco é bastante inequívoco em 1,1 keV e 8,6 keV, linhas L_{α} e K_{α} respectivamente.

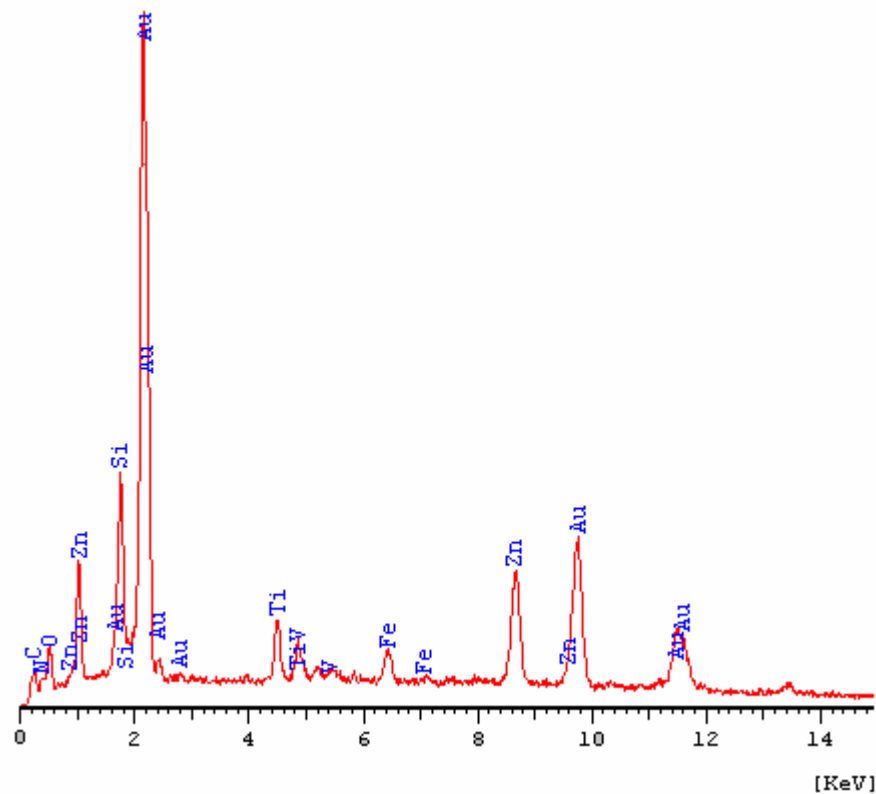


Figura 20: Espectro EDS da fibra recoberta com ZnO pelo método gel polimérico orgânico

5.2 Desenvolvimento do método analítico e otimização

Devido o método analítico não compreender uma validação total, e sim apenas o desenvolvimento analítico, para avaliar as condições de seletividade, sensibilidade, linearidade e reprodutibilidade, optou-se por avaliar a robutez do método durante as condições de otimização, visando ganho de sensibilidade. No entanto, é polimérico inorgânico, devido as características do mesmo apresentadas por MEV. A falta de porosidade aparente no recobrimento foi o fator decisivo para a não utilização deste material. Trabalhou-se então com a fibra modificada com ZnO pelo método do gel polimérico orgânico. Quanto a otimização das condições de pH e estudo sobre a força iônica do meio, é importante observar tais fatores envolvidos, pois estes parâmetros, em alguns casos, apresentam forte influência na sensibilidade da extração (LANÇAS, 2004).

Para os analitos em questão, com propriedades fracamente ácidas, uma melhora na extração é obtida ajustando-se o valor do pH para duas unidades abaixo do pK da espécie em estudo. Como trabalhou-se com quatro analitos com valores de pK distintos, dificulta-se uma otimização de método por pH, favorecendo o desenvolvimento por ajuste através da força iônica do meio, comumente aplicado em analitos polares (LANÇAS, 2004). Outro fator que favorece o uso da força iônica, é que usa-se apenas a adição de sal (NaCl), fornecendo propriedades químicas à solução, que não danificam a fibra ou o “holder”, podendo ser usado tanto por modo direto, como “headspace”. Ajustes drásticos de pH do meio podem danificar a fibra, tanto por modo direto, quanto por “headspace”, através de vapores ácidos (KOSANI et al, 2007). Portanto, optou-se por trabalhar com otimização pelo estudo da força iônica do meio.

Quanto ao tempo de incubação, trabalhou-se esta opção, a fim de otimizar o tempo no qual tivesse a maior extração dos analitos. Estudos preliminares indicam que a temperatura de extração ideal para os analitos ocorre entre 50 e 65° C, pois todos os analitos possuem o ponto de ebulição próximo a está temperatura (CHO et al, 2003). Temperaturas acima desta faixa comprometeriam o equilíbrio do sistema, pois teríamos uma pressão de vapor alta no sistema de “headspace”, havendo competição pela fase gasosa entre as moléculas de água, da matriz e os analitos, diminuindo a eficiência de extração. Portanto, optou-se por trabalhar com condições fixas de velocidade de agitação e temperatura de extração em 60° C, avaliando o tempo de incubação das amostras nestas condições.

Assim, desenvolveu-se o método analítico por SPME, otimizando as condições de tempo de extração/sorção, tempo de dessorção, influência da força iônica e tempo de

incubação. O tempo total de cada análise cromatográfica, bem como os respectivos tempos de retenção de cada analito e do padrão interno encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17: Tempo de análise e tempos de retenção dos analitos e padrão interno

Analito	Tempo de retenção aproximado
TCM	11,7 min
DCBM	16,8 min
DBCM	20,1 min
TBM	23,2 min
DCM (padrão interno)	13,8 min
Tempo total de análise	28 minutos

Conforme a Tabela 17 a ordem de tempo de retenção observada está de acordo com o esperado, uma vez que segue a ordem de massas molares dos THM's em estudo. Esta ordem, de massa, implica também em ordem de tamanho das moléculas, que por sua vez resultam numa maior interação com a coluna de sílica fundida, de caráter apolar. Assim, os maiores tempos de retenção são observados para os analitos mais pesados.

5.2.1 Tempo de extração

Avaliou-se a quantidade de analito extraído em SPME pelo tempo de exposição da fibra à amostra. O processo de partição otimizado com maior quantidade extraída ocorreu em 15 minutos, como pode-se observar Figura 21, indicando que o equilíbrio trifásico foi atingindo próximo a este tempo.

Otimizou-se o tempo de contato com a fibra, pois ela nos fornece a obtenção de uma maior sensibilidade analítica.

As condições experimentais para SPME utilizadas para este estudo foram tempo de extração entre 5, 10, 15 e 20 minutos; tempo de dessorção de 10 minutos; tempo de incubação de 30 minutos; temperatura de extração de 60° C; velocidade de agitação e rotação: 5 segundos agitação 300 rpm / 5 segundos repouso, concentração individual de cada THM de 200 ng/mL e demais condições cromatográficas conforme item 4.2.4. Concentração dos THM's usada foi de 200 ng/mL para cada analito.

Na Figura 21, fica evidente a saturação da fibra com os analitos, depois de 15 minutos de contato. A queda relativa a cada um dos analitos para o tempo de 20 minutos, pode ser devido a competição com a água, pelos sítios de adsorção do suporte.

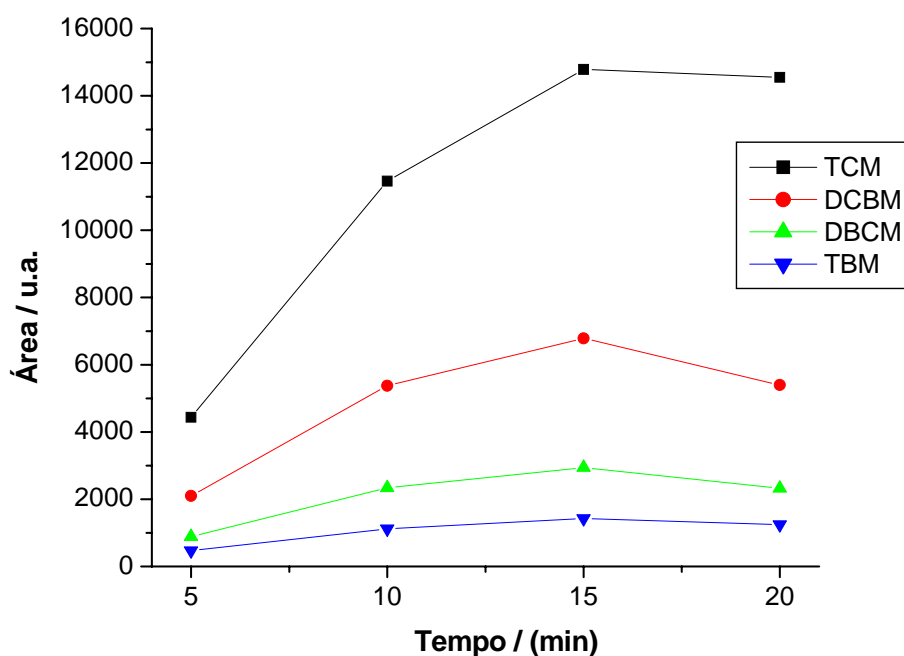


Figura 21: Área dos picos cromatográficos dos THM's em função do tempo de extração

Na Figura 22, tem-se os cromatogramas obtidos para os tempos de extração 5, 10, 15 e 20 minutos. No cromatograma da Figura 22A, tem-se todos os picos dos analitos sobrepostos. No cromatograma da Figura 22B, tem-se em detalhes, os analitos TCM e DCBM no tempo de corrida entre 12 e 16,5 minutos, e na Figura 22C os analitos DBCM e TBM no tempo de corrida entre 17,5 e 23 minutos. Em ambos, podemos observar uma boa resolução dos picos, com pequena variação de tempo de retenção entre injeções, comumente observada em análises por cromatografia gasosa.

Observa-se também, que a intensidade dos picos é proporcional ao tempo de extração da amostra até 15 minutos, e com presença de picos interferentes nos tempos de retenção de 16,3 e 22,4 próximos aos analitos DCBM e TBM, mas com resolução adequada entre eles demonstrando boa resolução e separação cromatográfica. Os cromatogramas referentes ao estudo do tempo de extração, encontram-se no APENDICE 3.

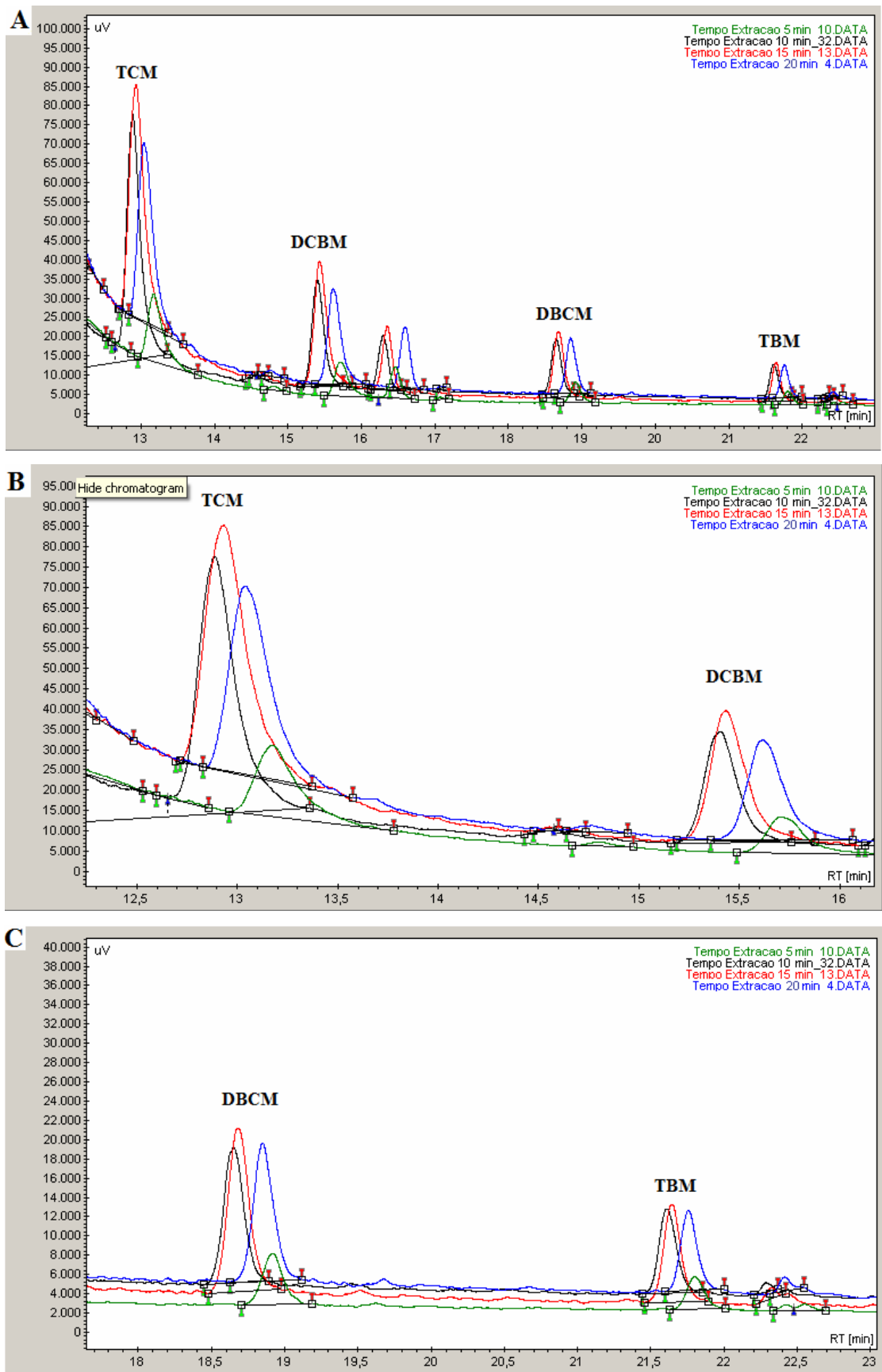


Figura 22: Cromatogramas de otimização do tempo de extração dos THM's para o tempo de corrida entre 12 e 23 minutos (A), 12 e 16,5 minutos (B) e entre 17 e 23 minutos (C)

5.2.2 Tempo de dessorção

Avaliou-se a quantidade de analito dessorvida pelo tempo de exposição da fibra no injetor do equipamento, sob alta temperatura, a 280° C, o que é chamado comumente de dessorção térmica. A alta temperatura garante-se de que os analitos se dessorvem totalmente da fibra. Usou-se modo “splitless” para introdução da mistura dessorvida para o contato com a coluna cromatográfica.

Observou-se que a melhor resposta de tempo de dessorção, aquela com maior área, foi obtida para o conjunto de analitos em 10 minutos, como pode-se observar pelos dados graficados na Figura 23, conforme Tabela de tempo de dessorção no APENDICE 2.

As condições experimentais para o estudo do tempo de dessorção foram tempo de extração de 15 minutos; tempo de dessorção avaliado em 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 minutos; tempo de incubação de 30 minutos; temperatura de extração de 60° C; velocidade de agitação e rotação de 5 segundos agitação 300 rpm / 5 segundos repouso, concentração individual de cada THM de 200 ng/mL e demais condições e demais condições cromatográficas conforme item 4.2.4. Não usou-se da adição de NaCl.

Neste parâmetro, avalia-se a força respectiva de interação entre os analitos e a superfície da fibra com ZnO. Observa-se que o TCM tem maior interação pelo suporte, seguido pelo DCBM, DBCM e por fim do TBM. Essa ordem é inversa a observada para a interação com a superfície de sílica fundida da coluna cromatográfica.

A superfície do ZnO cristalino apresenta polaridades diferenciadas em função do índice de Miller da respectiva face. Assim, a face (0001) apresenta-se com relativa polaridade, adsorvendo espécies mais polares, preferencialmente, como álcoois. Esta é a face mais reativa. A face (1010) é não polar e tem atividade adsorvente e catalítica intermediária. Estudos ainda apontam que as faces (4041) e (5051) apresentam um papel importante na quimiosorção (HENRICH et al, 1994). Então, espera-se que este material, mesmo sendo amorfo apresente afinidades adsorventes diferenciadas, interagindo com adsorventes de diferentes polaridades, com diferentes intensidades

As melhores interações, de acordo com a teoria de acidez e basicidade de Pearson, ocorrem entre espécies semelhantes. Assim, o TCM sendo a espécie mais dura, deve interagir melhor com sítios ácidos mais duros, como a face (0001). Espécies menos duras, devem também interagir melhor com sítios menos ácidos. A interação mais estável, entretanto, deve ser a que ocorre entre o TCM e os sítios ácidos superficiais do ZnO, uma vez que que é a espécie que necessita de tempo superior para que seja melhor dessorvida da superfície.

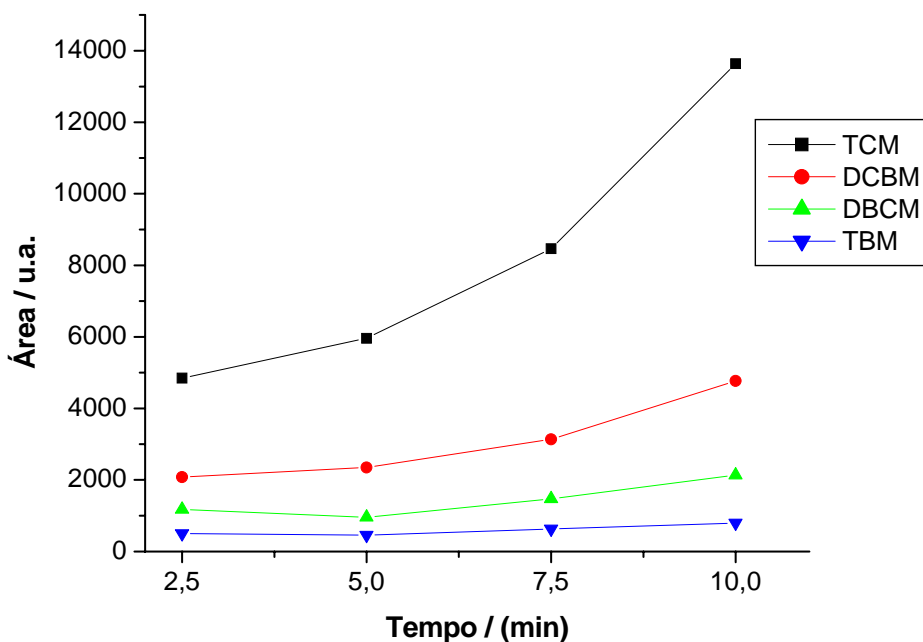


Figura 23: Áreas dos picos cromatográficos dos THM's em função do tempo de dessorção

Na Figura 24, tem-se os cromatogramas obtidos para os tempos de extração de 5, 10, 15 e 20 minutos. Observa-se no cromatograma da Figura 24A todos os picos dos analitos sobrepostos. No cromatograma da Figura 24B temos uma aproximação para os analitos TCM e DCBM no tempo de corrida entre 12,5 e 17,5 minutos. Na Figura 24C temos os cromatogramas do DBCM e TBM no tempo de corrida entre 18 e 23 minutos, onde, em ambos, podemos observar uma boa resolução dos picos com pequena variação de tempo de retenção entre injeções. Assim como nas análises de tempo de extração, observa-se também, que a intensidade dos picos é proporcional ao tempo de dessorção, e com presença de picos interferentes nos tempos de retenção de 16,3 e 22,4 próximos aos analitos DCBM e TBM, mas com resolução adequada entre eles, demonstrando boa resolução e separação cromatográfica. Os cromatogramas referentes ao estudo de tempo de dessorção, encontram-se no APENDICE 4.

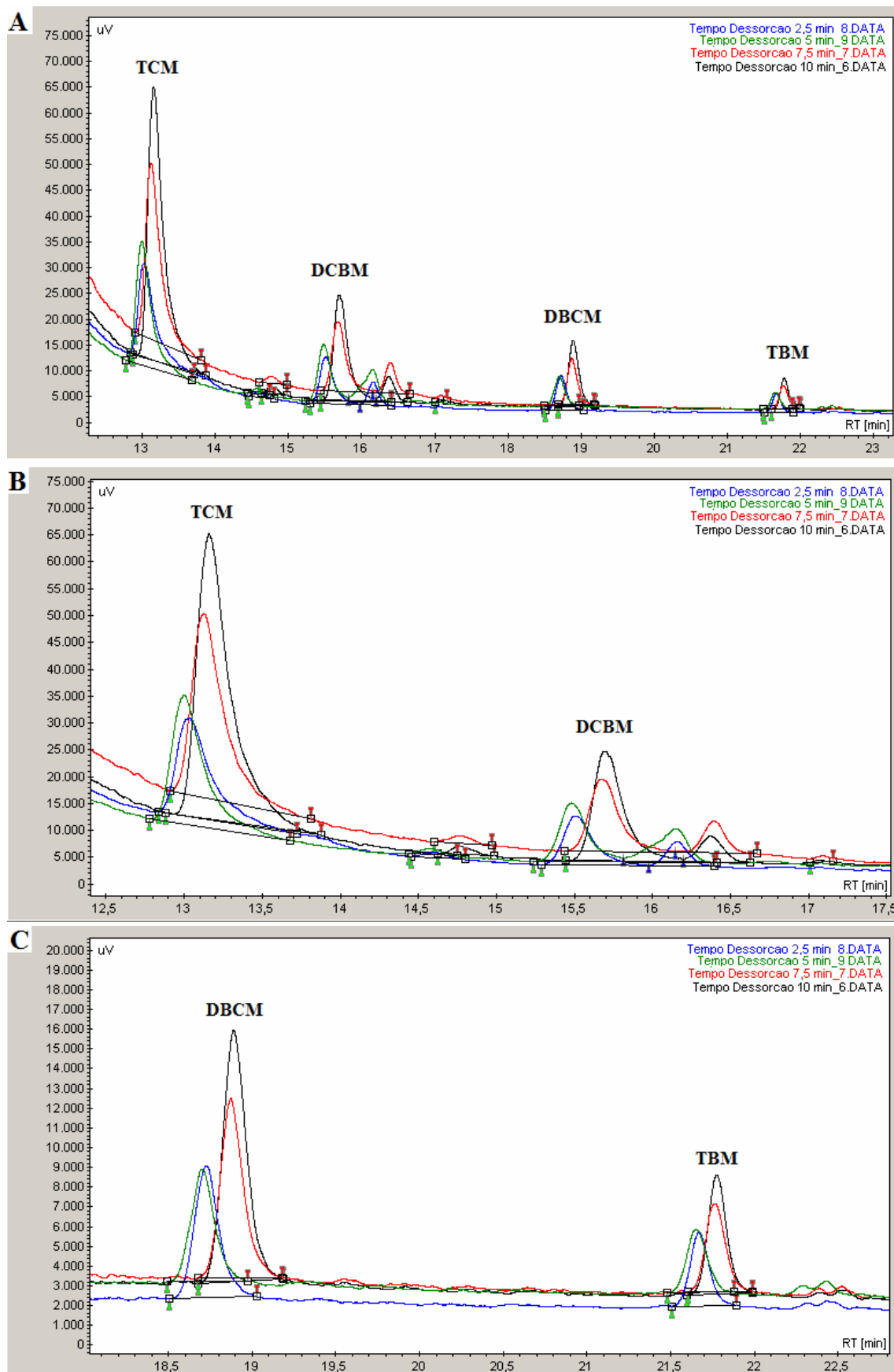


Figura 24: Cromatogramas obtidos para o estudo do tempo ótimo de desorção, para o tempo de corrida entre 12 e 23 minutos (A), 12,5 e 17,5 minutos (B) e entre 17,5 e 23 minutos (C)

5.2.3 Força Iônica

Avaliou-se a quantidade de analito extraída em função da força iônica do meio. Assim, adicionou-se sal a matriz analítica e observou-se significativa melhora no processo de extração. Este método tem-se mostrado útil, particularmente para analitos polares.

Em geral, o aumento da força iônica provoca redução na solubilidade do analito na matriz, facilitando sua extração pelo adsorvente. Concentrações de NaCl% (m/v) desde 1% até 30% têm sido empregada na análise de amostras aquosas (LANÇAS, 2004). Desta forma optou-se por otimizar o método, dentro desta faixa entre 5% e 20%.

Observou-se que a melhor resposta de área obtida para o conjunto de analitos ocorreu para a concentração de 15% de NaCl na amostra aquosa, como pode-se verificar na Figura 25 graficada conforme Tabela de força iônica no APENDICE 2.

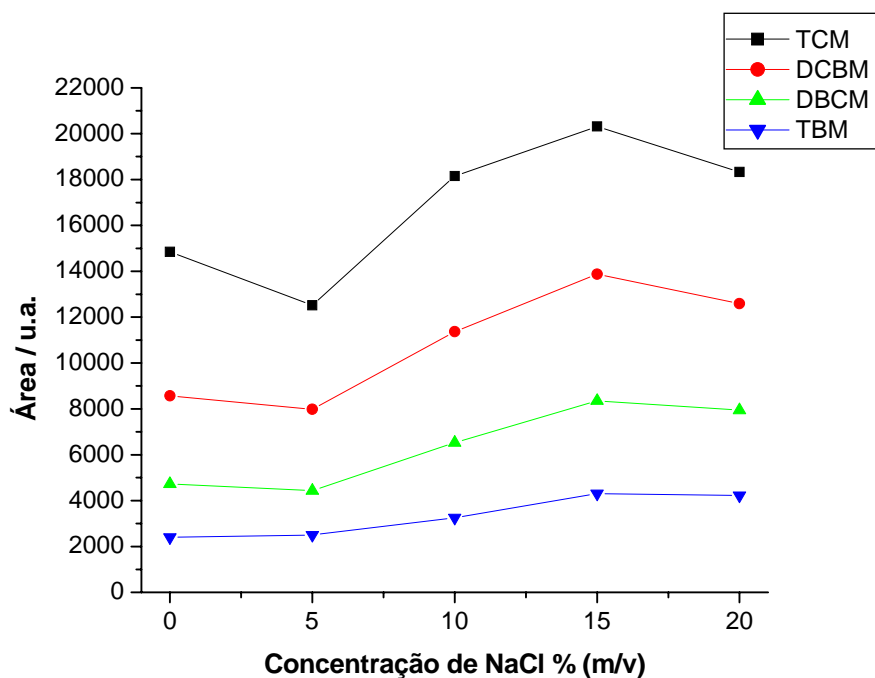


Figura 25: Curvas de área do pico cromatográfico para os THM's em função da força iônica do meio

As condições experimentais para SPME utilizadas foram tempo de extração de 15 minutos; tempo de dessorção de 10 minutos; força iônica avaliada entre 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl (m/v), tempo de incubação de 30 minutos, temperatura de extração de 60° C, velocidade de agitação e rotação de 5 segundos agitação 300 rpm / 5 segundos repouso, concentração individual de cada THM de 40 ng/mL e demais condições cromatográficas conforme item 4.2.4;

Obs: multiplicou-se a resposta cromatográfica por 5 deste parâmetro devido a amostra estar diluída em 1:5 em relação aos demais parâmetros otimizados.

Na Figura 26, têm-se os cromatogramas obtidos para o estudo da influência da força iônica do meio. Observa-se no cromatograma da Figura 26A todos os picos dos analitos. No cromatograma da Figura 26B, temos uma aproximação para os analitos TCM e DCBM entre o tempo de corrida de 12,5 e 16 minutos, e no cromatograma da Figura 26C para o DBCM e TBM nos tempos de corrida entre 17 e 22 minutos.

Observa-se que a intensidade dos picos cromatográficos é proporcional a força iônica aplicada até a concentração de 15% (m/v). No entanto, não se observa a presença de picos interferentes nos tempos de retenção de 16,3 e 22,4 próximos aos analitos DCBM e TBM, como observados no estudo de tempo de extração e dessorção. Assim, conclui-se que com a adição de NaCl nas amostras, elimina-se de certa maneira a presença de compostos endógenos presentes na matriz analítica, devido a saturação iônica. Quanto a qualidade cromatográfica, os picos mostraram-se excelente resolução entre eles demonstrando a separação cromatográfica. Os cromatogramas referentes ao estudo da força iônica do meio, encontram-se no APENDICE 5.

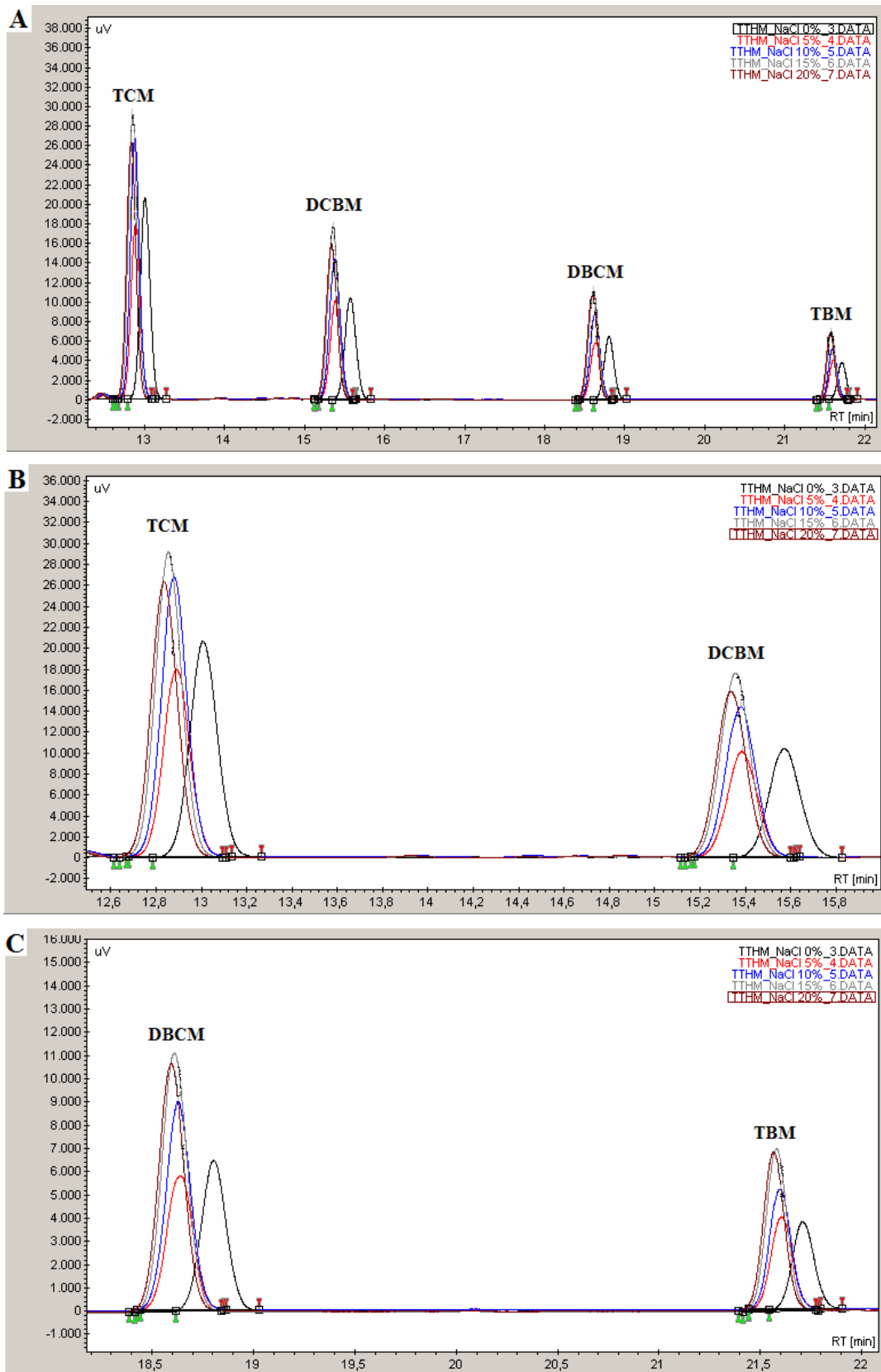


Figura 26: Cromatogramas obtidos para o estudo da influência da força iônica do meio na adsorção dos THM's, na fibra modificada com ZnO, (A) para o tempo de corrida entre 12 e 22 minutos, (B) entre 12,5 e 16 minutos, (C) entre 17 e 22 minutos

5.2.4 Tempo de incubação

Avaliou-se a quantidade de analito extraída em função do tempo de incubação da amostra, com temperatura de extração e velocidade de agitação constantes.

O tempo de incubação está relacionado diretamente na otimização para obtenção do tempo de estabelecimento do equilíbrio do analito entre a fase aquosa e gasosa no “headspace”. De forma geral, trabalhando-se próximo a este tempo obtém-se melhor resposta de área do pico cromatográfico.

No estudo realizado, apesar de pouca variação, observou-se que o tempo de incubação adequado ocorre próximo a 60 minutos na amostra aquosa, como pode-se observar pelos dados graficados como mostrado na Figura 27, conforme dados da tabela de tempo de incubação no APENDICE 2.

As condições experimentais utilizadas foram tempo de extração de 15 minutos; tempo de dessorção de 10 minutos; força iônica de NaCl 15% (m/v); tempo de incubação avaliado entre 15, 30, 45 e 60 minutos; temperatura de extração de 60° C; velocidade de agitação e rotação de 5 segundos agitação 300 rpm / 5 segundos repouso, concentração individual de cada THM de 200 ng/mL e demais condições cromatográficas conforme item 4.2.4.

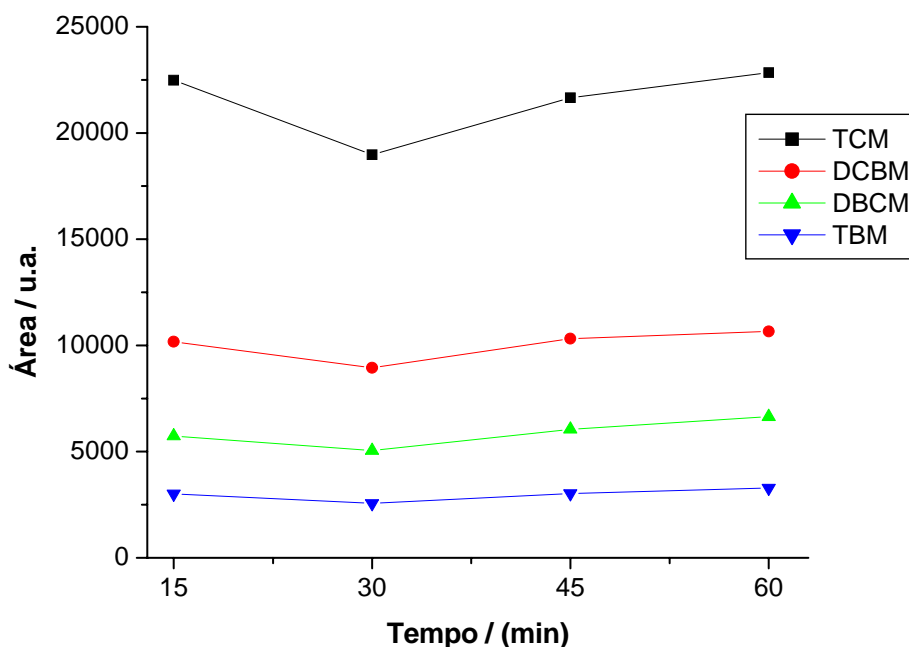


Figura 27: Área dos picos cromatográficos dos THM's em função do tempo de incubação

Na Figura 28, têm-se os cromatogramas obtidos para estudo do tempo de incubação. O cromatograma da Figura 28A corresponde a todos os picos dos analitos estudados. No cromatograma da Figura 28B, temos os analitos TCM e DCBM, correspondendo entre o tempo de corrida de 12,5 e 18 minutos. Na Figura 28C, os cromatogramas correspondem aos analitos DCBM e TBM nos tempos de corrida entre 18 e 23,5 minutos.

Quanto a avaliação cromatográfica, observa-se que a intensidade dos picos cromatográficos é proporcional ao tempo de incubação. Não se observa a presença de picos interferentes como obtido no estudo de força iônica, aplicado neste parâmetro. Quanto a qualidade cromatográfica, os picos mostraram-se com excelente resolução e separação cromatográfica adequada. Os cromatogramas referentes ao estudo do tempo de incubação, encontram-se no APENDICE 6.

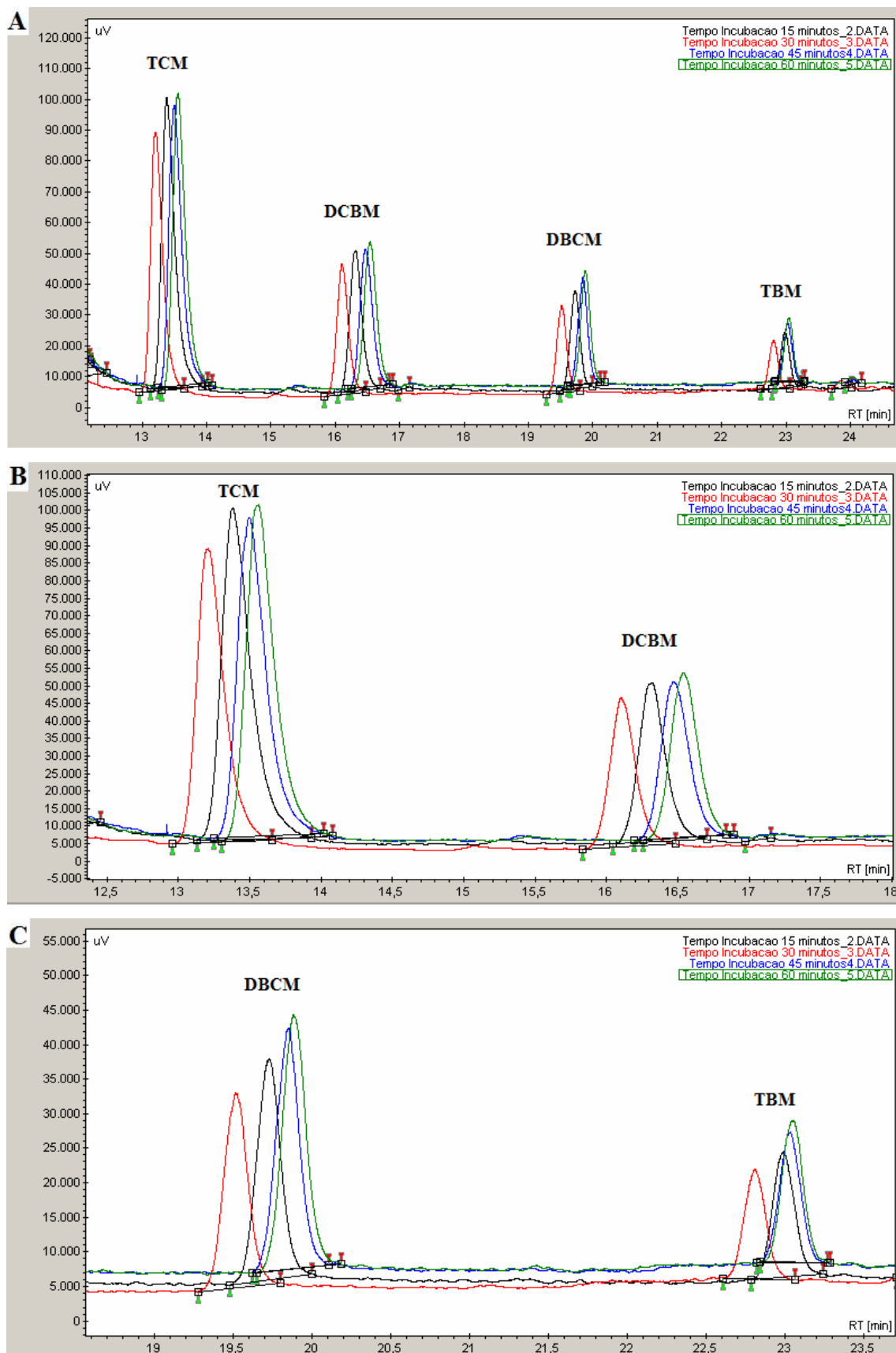


Figura 28: Cromatogramas dos THM's no estudo de tempo de incubação, para os tempos de corrida entre 12 e 25 minutos (A), entre 12,5 e 18 minutos (B) e entre 18 e 23,5 minutos (C)

5.3 Análise quantitativa de THM's – Desenvolvimento de metodologia analítica

Os analitos TCM, DCBM, DBCM, TBM foram analisados por micro extração em fase sólida, pelo modo de extração “headspace” conjugada a cromatografia gasosa (SPME-HS-CG), usando-se o diclorometano como padrão interno.

5.3.2 Especificidade

Avaliou-se a interferência de matriz e compostos presentes, analisando-se quatro amostras de água, sendo uma de água ultrapura e três amostras de água coletados em pontos diferentes da cidade de Toledo (Vila Pioneira, Vila Bécker e Vila Industrial), isentos de THM's e padrão interno, através de tratamento prévio por destilação das amostras antes da injeção, para garantir o processo.

Os resultados foram comparados com aqueles obtidos na análise de uma solução, chamada de ST_Especificidade, contendo os analitos na concentração do limite inferior de quantificação de cada espécie THM e o padrão interno, conforme fortificação aplicada as amostras. Os analitos foram identificados de forma inequívoca, pelos diferentes tempos de retenção, garantindo-se que o pico cromatográfico é exclusivo do composto de interesse.

Foram avaliadas as áreas do analito e do padrão interno separadamente. A presença de picos interferentes no tempo de retenção do analito é de 0,00%, sendo inferior a 20% da resposta do LQ e no tempo de retenção do padrão interno é nula. Portanto, o método demonstrou-se específico para os analitos e padrão interno em questão. Os dados das áreas dos picos cromatográficos dos THM's e padrão interno, para o teste da especificidade, encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18: Áreas dos picos cromatográficos dos THM's e padrão interno, para o teste da especificidade.

Amostras	Área do pico cromatográfico / u.a.	%
TCM	1347,4	100,00
DCBM	1003,0	100,00
DBCM	666,3	100,00
TBM	600,2	100,00
PI	34141,8	100,00

Nos cromatogramas obtidos para o estudo de especificidade, observam-se dados concisos sem a presença de interferentes. Além disso, este teste mostrou a ausência tanto do analito estudado, quanto do padrão interno nas amostras de águas reais. Na Figura 29A, temos o cromatograma do “branco” apenas com a presença do pico do diluente utilizado. Na sobreposição dos cromatogramas da água ultrapura da solução

teste para o estudo de especificidade, mostrada na Figura 29B, nota-se não haver interferentes no mesmo tempo de retenção para os analitos estudados, da mesma forma que para as amostras reais. Os dados, e os cromatogramas referentes ao estudo da especificidade, encontram-se nos APENDICES 7 e 8.

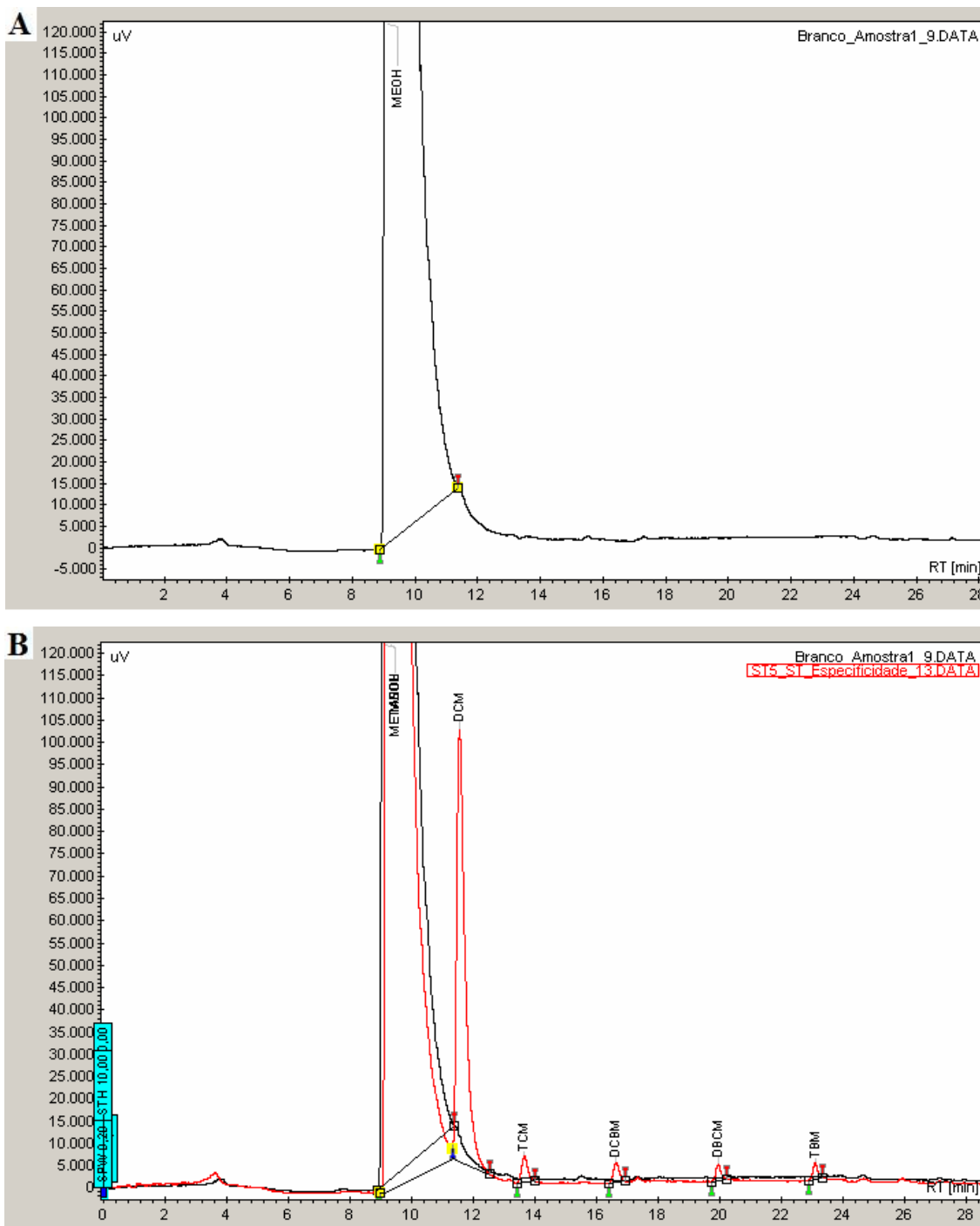


Figura 29: Cromatograma obtido para o estudo de especificidade, da água ultra-pura com diluente (A) e sobreposto com a solução teste (B).

Na sobreposição dos cromatogramas da água ultrapura da solução teste para o estudo de especificidade, mostrada na Figura 29B, nota-se não haver interferentes no

mesmo tempo de retenção para os analitos estudados. Também, nas amostras reais, não observou-se a presença dos THM's. Na Figura 30, estão em detalhes, os tempos de corrida entre 12,5 e 24 minutos Figura 30A, e entre 10 e 13,2 minutos Figura 30B, onde fica mais evidente a ausência de picos interferentes nos mesmos tempos de retenção dos analitos e padrão interno.

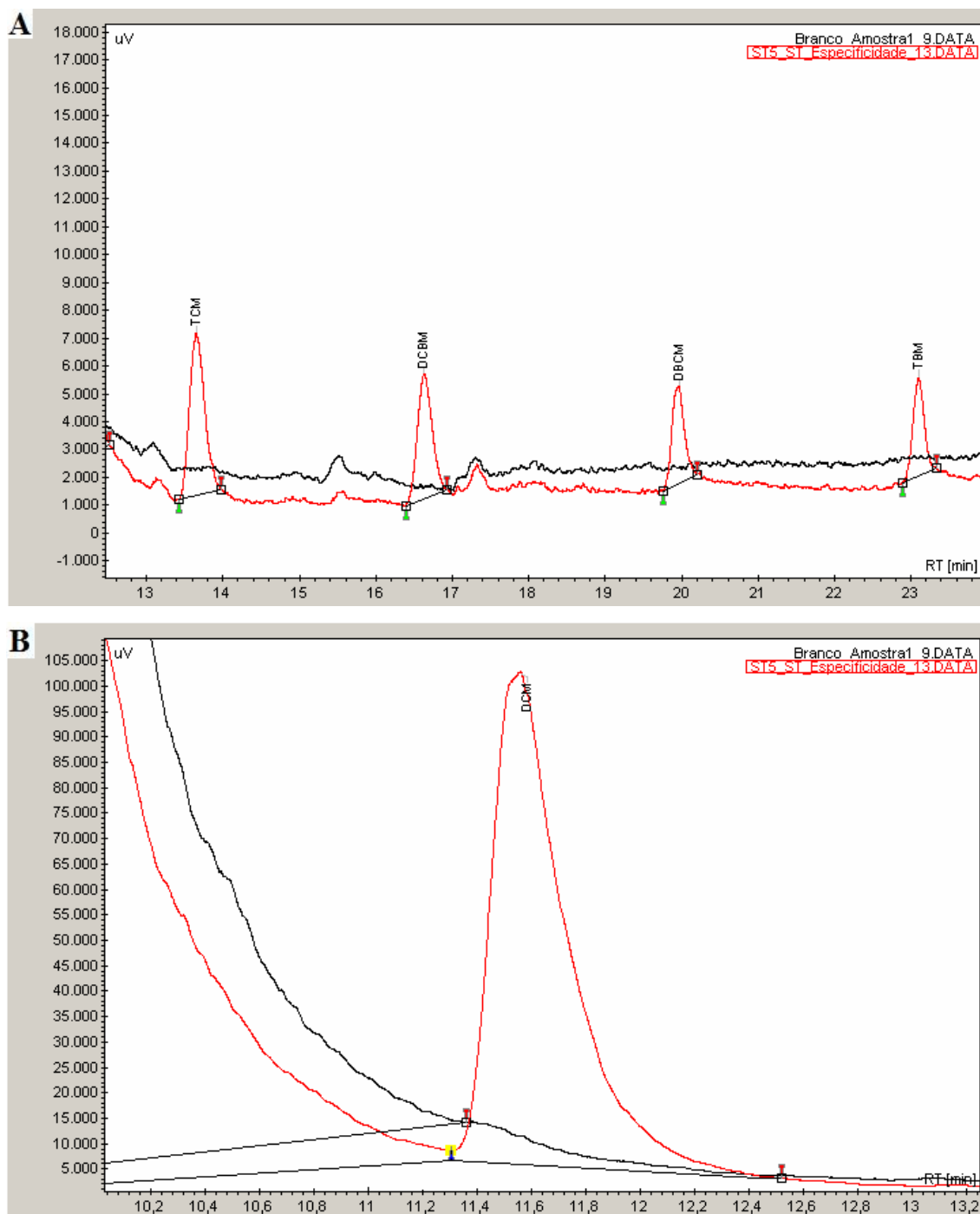


Figura 30: Cromatogramas obtidos para o estudo da especificidade, para os tempos de corrida entre 12,5 e 24 minutos para os analitos (A), e entre 10 e 13,5 minutos para o padrão interno (B)

5.3.3. Linearidade

A linearidade do método foi avaliada na faixa de 30-500 ng/mL para TCM, 20-250 ng/mL para DCBM e DBCM e 10-100 ng/mL para TBM, utilizando cinco níveis de concentração e analisando cada nível de concentração em triplicata. Os valores dos coeficientes de correlação, inclinação da reta e o intercepto da reta apresentaram resultados individuais satisfatórios encontrados na determinação da linearidade do método dispostos na Tabela 19. As Figuras 31, 32, 33 e 34 mostram as curvas analíticas da concentração obtida versus a resposta cromatográfica. Os dados, e os cromatogramas referentes ao estudo da linearidade, encontram-se no APENDICE 7 e 8.

Todos os critérios de aceitação para a linearidade foram atingidos, obtendo-se coeficientes de correlação linear iguais a 0,99 ou superior para todos os compostos analisados. Ainda, os dados demonstraram resultados diretamente proporcionais a concentração do analito na amostra dentro da faixa de concentração de trabalho pretendida, mostrando-se linear para os compostos analisados.

Tabela 19: Dados gerais da curva de calibração para o estudo da linearidade

Analito	a (coeficiente angular)	B (coeficiente linear)	R² (coeficiente de correlação linear)
TCM	0,001116	0,006472	0,998650
DCBM	0,001134	0,003196	0,999406
DBCM	0,000661	0,002619	0,999162
TBM	0,000817	0,006725	0,998221

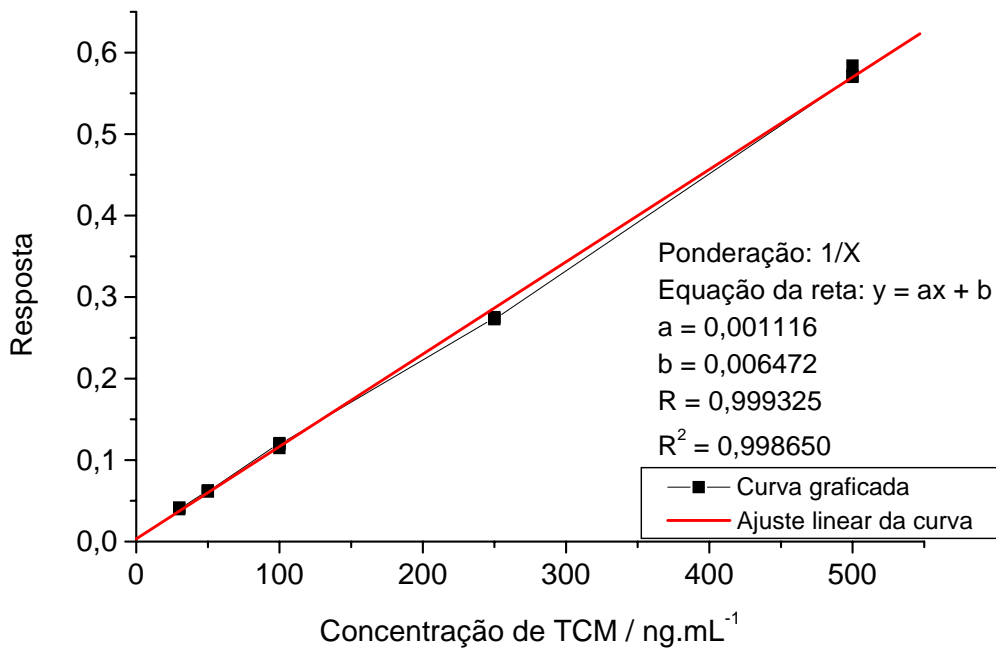


Figura 31: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para triclorometano em primeira determinação

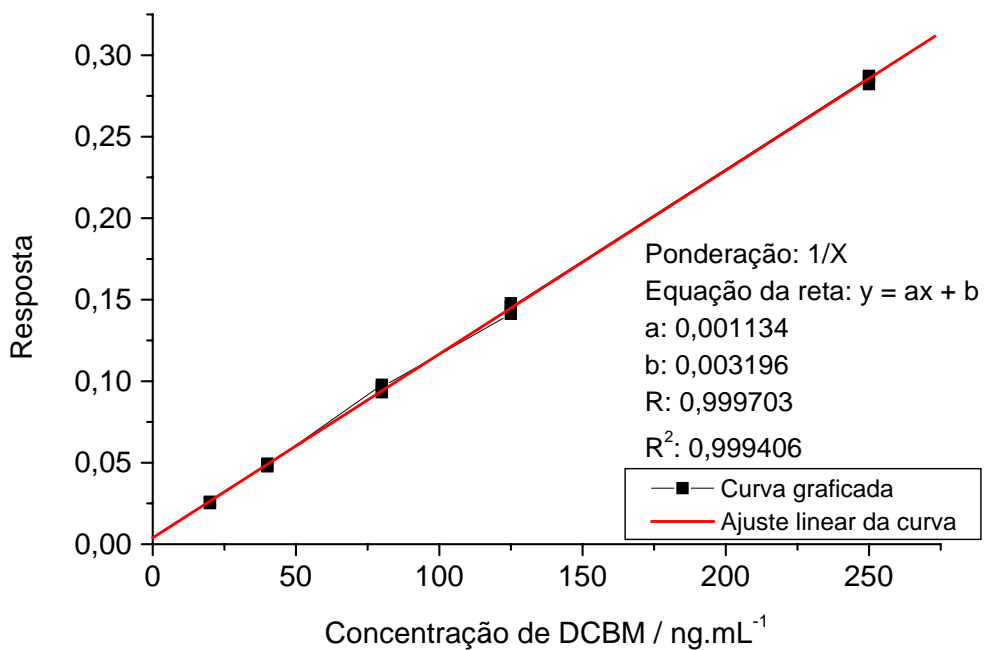


Figura 32. Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para diclorobromometano em primeira determinação

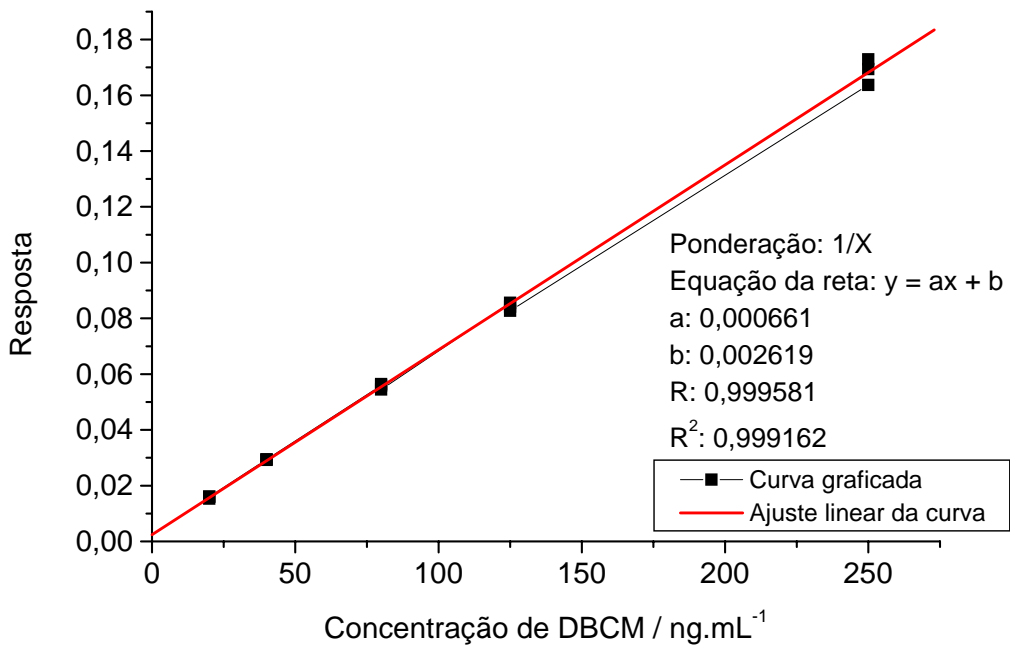


Figura 33: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para dibromoclorometano em primeira determinação

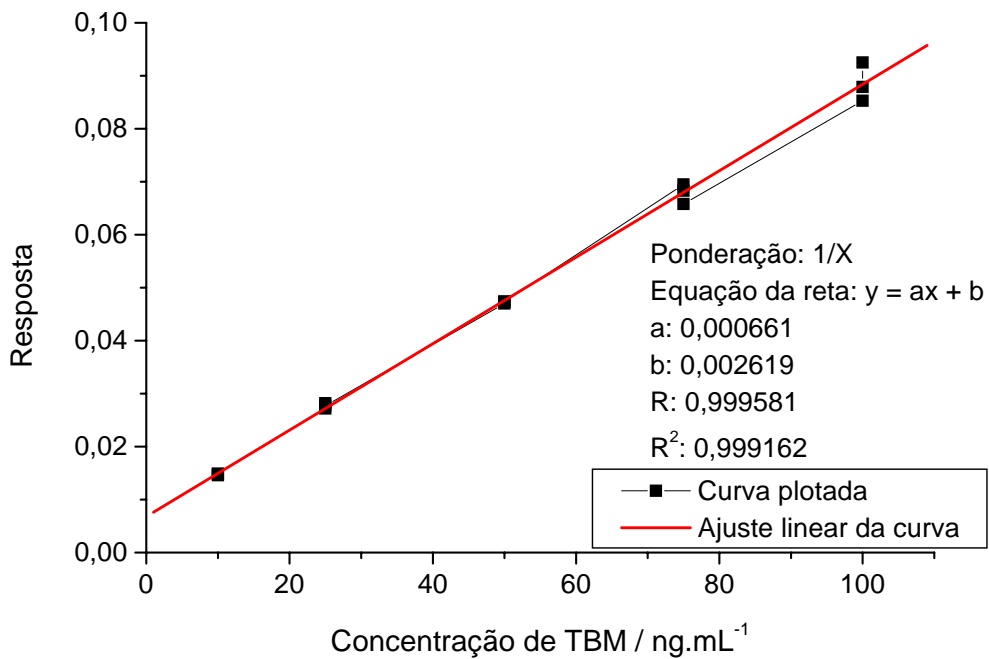


Figura 34: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para tribromometano em primeira determinação

Os valores de coeficiente de variação entre as determinações e o desvio em relação à concentração nominal, para cinco concentrações diferentes em três determinações individuais, apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos conforme dados das Tabelas 24.1, 24.2, 24.3, 25.1, 25.2, 25.3, 26.1, 26.2, 26.3, e 27.1, 27.2, 27.3 respectivamente, para cada trihalometano avaliado.

Tabela 24.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o triclorometano de 30 e 50 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	30,00	31,21	4,03	0,0413	50,00	50,51	1,02	0,0629
2	30,00	31,45	4,82	0,0416	50,00	49,45	-1,09	0,0617
3	30,00	29,67	-1,09	0,0396	50,00	49,21	-1,58	0,0614
Média	30,0	30,78	-	-	50,00	49,72	-	-
Desvio Padrão	0,00	0,96	-	-	0,00	0,69	-	-
CV (%)	0,00	3,13	-	-	0,00	1,39	-	-
Exatidão (%)	100,00	102,59	-	-	100,00	99,45	-	-

Tabela 24.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o triclorometano de 100 e 250 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	100,00	102,37	2,37	0,1208	250,00	239,99	-4,00	0,2744
2	100,00	96,83	-3,17	0,1146	250,00	240,93	-3,63	0,2754
3	100,00	101,19	1,19	0,1194	250,00	238,50	-4,60	0,2727
Média	100,00	100,13	-	-	250,00	239,81	-	-
Desvio Padrão	0,00	2,92	-	-	0,00	1,23	-	-
CV (%)	0,00	2,91	-	-	0,00	0,51	-	-
Exatidão (%)	100,00	100,13	-	-	100,00	95,92	-	-

Tabela 24.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o triclorometano de 500 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	500,00	504,92	0,98	0,5701
2	500,00	517,39	3,48	0,5841
3	500,00	506,38	1,28	0,5718
Média	500,00	509,56	-	-
Desvio Padrão	0,00	6,82	-	-
CV (%)	0,00	1,34	-	-
Exatidão (%)	100,00	101,91	-	-

Tabela 25.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o diclorobromometano de 20 e 40 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	20,00	19,27	-3,65	0,0251	40,00	40,73	1,83	0,0494
2	20,00	19,83	-0,87	0,0257	40,00	39,25	-1,87	0,0477
3	20,00	20,09	0,46	0,0260	40,00	39,84	-0,40	0,0484
Média	20,00	19,73	-	-	40,00	39,94	-	-
Desvio Padrão	0,00	0,42	-	-	0,00	0,75	-	-
CV (%)	0,00	2,12	-	-	0,00	1,87	-	-
Exatidão (%)	100,00	98,65	-	-	100,00	99,85	-	-

Tabela 25.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o diclorobromometano de 80 e 125 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	80,00	83,43	4,29	0,0978	125,00	121,76	-2,59	0,1413
2	80,00	79,33	-0,83	0,0932	125,00	127,50	2,00	0,1478
3	80,00	82,16	2,70	0,0964	125,00	125,52	0,42	0,1455
Média	80,00	81,64	-	-	125,00	124,93	-	-
Desvio Padrão	0,00	2,10	-	-	0,00	2,91	-	-
CV (%)	0,00	2,57	-	-	0,00	2,33	-	-
Exatidão (%)	100,00	102,05	-	-	100,00	99,94	-	-

Tabela 25.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o diclorobromometano de 250 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	250,00	249,82	-0,07	0,2865
2	250,00	250,49	0,20	0,2873
3	250,00	245,97	-1,61	0,2822
Média	250,00	248,76	-	-
Desvio Padrão	0,00	2,44	-	-
CV (%)	0,00	0,98	-	-
Exatidão (%)	100,00	99,50	-	-

Tabela 26.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o dibromoclorometano de 20 e 40 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	20,00	19,16	-4,19	0,0153	40,00	40,56	1,40	0,0294
2	20,00	20,45	2,26	0,0161	40,00	40,21	0,52	0,0292
3	20,00	20,17	0,85	0,0160	40,00	40,45	1,12	0,0294
Média	20,00	19,93	-	-	40,00	40,41	-	-
Desvio Padrão	0,00	0,68	-	-	0,00	0,18	-	-
CV (%)	0,00	3,41	-	-	0,00	0,45	-	-
Exatidão (%)	100,00	99,64	-	-	100,00	101,02	-	-

Tabela 26.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o dibromoclorometano de 80 e 125 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	80,00	80,58	0,73	0,0559	125,00	125,56	0,45	0,0856
2	80,00	81,33	1,66	0,0564	125,00	123,37	-1,30	0,0842
3	80,00	78,53	-1,83	0,0545	125,00	121,21	-3,03	0,0827
Média	80,00	80,15	-	-	125,00	123,38	-	-
Desvio Padrão	0,00	1,45	-	-	0,00	2,17	-	-
CV (%)	0,00	1,80	-	-	0,00	1,76	-	-
Exatidão (%)	100,00	100,18	-	-	100,00	98,70	-	-

Tabela 26.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o dibromoclorometano de 250 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	250,00	243,63	-2,55	0,1637
2	250,00	252,23	0,89	0,1694
3	250,00	257,56	3,02	0,1729
Média	250,00	251,14	-	-
Desvio Padrão	0,00	7,03	-	-
CV (%)	0,00	2,80	-	-
Exatidão (%)	100,00	100,46	-	-

Tabela 27.1: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o tribromometano de 10 e 25 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	10,00	9,88	-1,17	0,0148	25,00	25,06	0,25	0,0272
2	10,00	9,61	-3,95	0,0146	25,00	26,34	5,34*	0,0282
3	10,00	9,98	-0,22	0,0149	25,00	25,70	2,80	0,0277
Média	10,00	9,82	-	-	25,00	25,70	-	-
Desvio Padrão	0,00	0,19	-	-	0,00	0,64	-	-
CV (%)	0,00	1,97	-	-	0,00	2,48	-	-
Exatidão (%)	100,00	98,22	-	-	100,00	102,80	-	-

* Amostra Suspeita: Aplicado o teste de Grubbs, onde o G_{Calc} (1,00) é menor que o valor do G_{Tab} (1,15) de modo que aceitou-se o valor suspeito.

Tabela 27.2: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o tribromometano de 50 e 75 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	50,00	49,33	-1,33	0,0470	75,00	76,81	2,42	0,0695
2	50,00	49,73	-0,53	0,0474	75,00	75,31	0,42	0,0683
3	50,00	49,65	-0,71	0,0473	75,00	72,27	-3,63	0,0658
Média	50,00	49,57	-	-	75,00	74,80	-	-
Desvio Padrão	0,00	0,21	-	-	0,00	2,31	-	-
CV (%)	0,00	0,42	-	-	0,00	3,09	-	-
Exatidão (%)	100,00	99,14	-	-	100,00	99,73	-	-

Tabela 27.3: Concentrações para estudo de linearidade na resposta cromatográfica para o tribromometano de 100 ng/mL

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experim. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	100,00	96,10	-3,90	0,0853
2	100,00	99,32	-0,68	0,0879
3	100,00	104,90	4,90	0,0925
Média	100,00	100,11	-	-
Desvio Padrão	0,00	4,45	-	-
CV (%)	0,00	4,44	-	-
Exatidão (%)	100,00	100,11	-	-

5.3.4 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Analisou-se o LD por meio de soluções de concentrações conhecidas e decrescentes dos analitos, em triplicata, até o menor nível detectável concomitantemente com a linearidade admitindo-se uma relação sinal/ruído de 3:1 baseando-se nos parâmetros da curva de calibração.

Os valores dos limites de detecção obtidos para os THM's estão dispostos nas Tabelas 28.1, 28.2, 28.3 e 28.4 baseados nos parâmetros da curva de calibração obtida para o estudo da linearidade. Os resultados apresentaram-se de acordo com os critérios estabelecidos, detectando o menor nível na razão disposta obtendo concentrações dos analitos com coeficiente de variação superior a 5,57% e exatidão fora da faixa de 95 e 105%.

Tabela 28.1: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para o triclorometano

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experiment. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	9,00	11,05	22,76	0,0188
2	9,00	4,85	-46,12	0,0119
3	9,00	7,73	-14,16	0,0151
Média	9,00	7,87	-	-
Desvio Padrão	0,00	3,10	-	-
CV (%)	0,00	39,40	-	-
Exatidão (%)	100,00	87,49	-	-

Tabela 28.2: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para o diclorobromometano

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experiment. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	6,00	5,99	-0,12	0,0100
2	6,00	7,67	27,91	0,0119
3	6,00	7,86	31,06	0,0121
Média	6,00	7,18	-	-
Desvio Padrão	0,00	1,03	-	-
CV (%)	0,00	14,35	-	-
Exatidão (%)	100,00	119,62	-	-

Tabela 28.3: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para o dibromoclorometano

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experiment. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	6,00	11,65	93,36	0,0103
2	6,00	13,52	125,76	0,0116
3	6,00	10,78	78,82	0,0097
Média	6,00	11,96	-	-
Desvio Padrão	0,00	1,44	-	-
CV (%)	0,00	12,06	-	-
Exatidão (%)	100,00	199,31	-	-

Tabela 28.4: Concentrações trabalhadas e calculadas para o estudo do limite de detecção para o tribromometano

Amostras	Teórica / (ng/mL)	Experiment. / (ng/mL)	Desvios %	Resposta
1	3,00	2,35	-21,75	0,0086
2	3,00	2,72	-9,43	0,0089
3	3,00	4,78	59,21	0,0106
Média	3,00	3,28	-	-
Desvio Padrão	0,00	1,31	-	-
CV (%)	0,00	39,90	-	-
Exatidão (%)	100,00	109,34	-	-

O valor do coeficiente de variação encontrado foi inferior há 5,00% com exatidão de 95 e 105% para todos os THM's analisados, conforme Tabelas 24.1, 25.1, 26.1 e 27.1. Esses dados demonstram sensibilidade significativa do método com precisão e exatidão dentro dos limites preconizados. Os dados, e os cromatogramas referentes ao estudo do limite de detecção e limite inferior de quantificação, encontram-se nos APENDICES 7 e 8.

5.3.5 Precisão e Exatidão

Avaliou-se a precisão e exatidão em dias diferentes (3 dias) para verificar a reprodutibilidade do método entre dias. Utilizou-se os resultados médios das precisões e exatidões para montagem da precisão e exatidão intradias, verificando a reprodutibilidade e comparando as concentrações médias obtidas com as teóricas para obtenção da recuperação do método analítico.

5.3.5.1 Precisão e Exatidão em primeira determinação (interdias 1)

A curva de calibração utilizada para avaliação da precisão e exatidão, obteve coeficiente de variação entre as determinações e o desvio em relação à concentração nominal menor ou igual à 5% para todos os pontos. Obteve-se coeficiente de correlação linear igual ou superior a 0,99, onde o valor do coeficiente de correlação, inclinação da reta e o intercepto da reta apresentam resultados individuais encontrados na Tabela 23, no item 5.3.3, obtida através das curvas de calibração da linearidade.

Avaliou-se a precisão e exatidão em primeira determinação, analisando três determinações de cada controle de qualidade. Os valores do coeficiente de variação para cada nível de concentração foram inferiores ao limite aceito de 5% e a exatidão

correspondente, na faixa de 95 e 105% do valor nominal, cumprindo assim os parâmetros preconizados conforme observado nas Tabelas 29.1, 29.2, 29.3 e 29.4. Os dados, e os cromatogramas referentes ao estudo da precisão e exatidão em primeira determinação, encontram-se nos APÊNDICES 7 e 8.

Tabela 29.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do triclorometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	90,00	86,17	-4,26	200,00	194,18	-2,91	400,00	420,36	5,09*
2	90,00	86,24	-4,18	200,00	198,11	-0,95	400,00	391,39	-2,15
3	90,00	87,24	-3,07	200,00	192,09	-3,95	400,00	396,45	-0,89
Média	90,00	86,55	-	200,00	194,79	-	400,00	402,73	-
Desvio Padrão	0,00	0,60	-	0,00	3,05	-	0,00	15,47	-
CV (%)	0,00	0,69	-	0,00	1,57	-	0,00	3,84	-
Exatidão (%)	100,00	96,16	-	100,00	97,40	-	100,00	100,68	-

* Amostra Suspeita: Aplicado o teste de Grubbs, onde o G_{Calc} (1,14) é menor que o valor do G_{Tab} (1,15) de modo que aceitou-se o valor suspeito.

Tabela 29.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do diclorobrometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	60,00	60,92	1,54	100,00	98,31	-1,69	200,00	207,19	3,59
2	60,00	58,60	-2,33	100,00	101,10	1,10	200,00	191,29	-4,36
3	60,00	60,26	0,44	100,00	103,08	3,08	200,00	193,73	-3,13
Média	60,00	59,93	-	100,00	100,83	-	200,00	197,40	-
Desvio Padrão	0,00	1,20	-	0,00	2,40	-	0,00	8,56	-
CV (%)	0,00	2,00	-	0,00	2,38	-	0,00	4,34	-
Exatidão (%)	100,00	99,88	-	100,00	100,83	-	100,00	98,70	-

Tabela 29.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do dibromoclorometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	60,00	61,54	2,57	100,00	99,55	-0,45	200,00	207,92	3,96
2	60,00	59,15	-1,41	100,00	103,14	3,14	200,00	190,11	-4,94
3	60,00	61,61	2,68	100,00	98,11	-1,89	200,00	208,50	4,25
Média	60,00	60,77	-	100,00	100,27	-	200,00	202,18	-
Desvio Padrão	0,00	1,40	-	0,00	2,59	-	0,00	10,45	-
CV (%)	0,00	2,30	-	0,00	2,58	-	0,00	5,17	-
Exatidão (%)	100,00	101,28	-	100,00	100,27	-	100,00	101,09	-

Tabela 29.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão em primeira determinação do tribrometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	31,29	4,30	31,29	45,00	42,71	-5,08*	90,00	93,42	3,80
2	29,50	-1,65	29,50	45,00	47,10	4,66	90,00	89,28	-0,80
3	28,68	-4,40	28,68	45,00	44,95	-0,12	90,00	93,52	3,91
Média	29,82	-	29,82	45,00	44,92	-	90,00	92,07	-
Desvio Padrão	1,33	-	1,33	0,00	2,19	-	0,00	2,42	-
CV (%)	4,47	-	4,47	0,00	4,88	-	0,00	2,63	-
Exatidão (%)	99,42	-	99,42	0,00	99,82	-	0,00	102,30	-

* Amostra Suspeita: Aplicado o teste de Grubbs, onde o G_{Calc} (1,01) é menor que o valor do G_{Tab} (1,15) de modo que aceitou-se o valor suspeito.

5.3.5.2 Precisão e Exatidão em segunda determinação (interdias 2)

Da curva de calibração utilizada para avaliação da precisão e exatidão em segunda determinação, obteve coeficiente de variação entre as determinações e o desvio em relação à concentração nominal menor ou igual à 5% para todos os pontos aceitos conforme Tabelas 31.1, 31.2, 31.3, 31.4. Obteve-se coeficiente de correlação linear igual ou superior a 0,99, onde o valor do coeficiente de correlação, inclinação da reta e o intercepto da reta apresentam resultados individuais dispostos na Tabela 30, e Figuras 35.1, 35.2, 35.3 e 35.4. Os dados, e os cromatogramas referentes ao estudo da precisão e exatidão em segunda determinação, encontram-se no APENDICES 9 e 10.

Tabela 30: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em segunda determinação

Analito	a (coeficiente angular)	B (coeficiente linear)	R ² (coeficiente de correlação linear)
TCM	0,001087	0,013904	0,998519
DCBM	0,001133	0,003282	0,999093
DBCM	0,000660	0,001441	0,999148
TBM	0,000876	0,001459	0,996974

Tabela 31.1: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para triclorometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
30,00	28,69	-4,38	0,0451
50,00	49,03	-1,94	0,0672
100,00	98,26	-1,74	0,1208
250,00	239,54	-4,18	0,2744
500,00	511,50	2,30	0,5701

Tabela 31.2: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para diclorobromometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
20,00	19,63	-1,83	0,0255
40,00	49,87	24,67*	0,0598
80,00	83,46	4,33	0,0978
125,00	121,84	-2,53	0,1413
250,00	250,06	0,02	0,2865

*Ponto excluído (amostra com desvio superior a 5% em relação à concentração nominal) e não utilizado nos cálculos.

Tabela 31.3: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para dibromoclorometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
20,00	19,33	-3,36	0,0142
40,00	53,38	33,45*	0,0367
80,00	82,47	3,08	0,0559
125,00	127,50	2,00	0,0856
250,00	245,71	-1,72	0,1637

*Ponto excluído (amostra com desvio superior a 5% em relação à concentração nominal) e não utilizado nos cálculos.

Tabela 31.4: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para tribromometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
10,00	9,68	-3,22	0,0099
25,00	34,70	38,78*	0,0319
50,00	52,02	4,03	0,0470
75,00	77,65	3,54	0,0695
100,00	95,65	-4,35	0,0853

*Ponto excluído (amostra com desvio superior a 5% em relação à concentração nominal) e não utilizado nos cálculos.

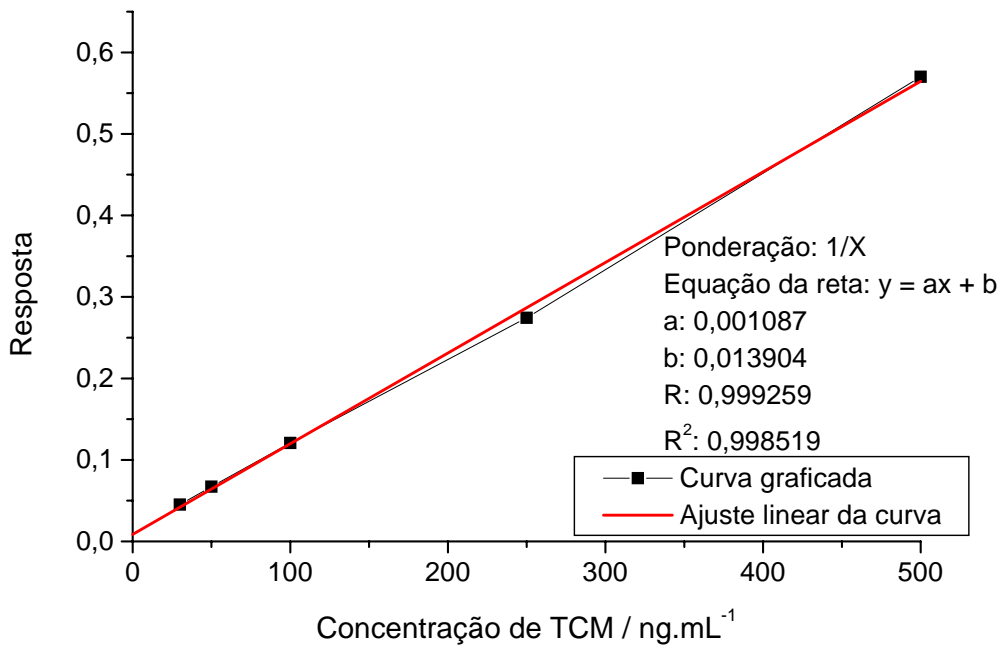


Figura 35.1: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para triclorometano em segunda determinação

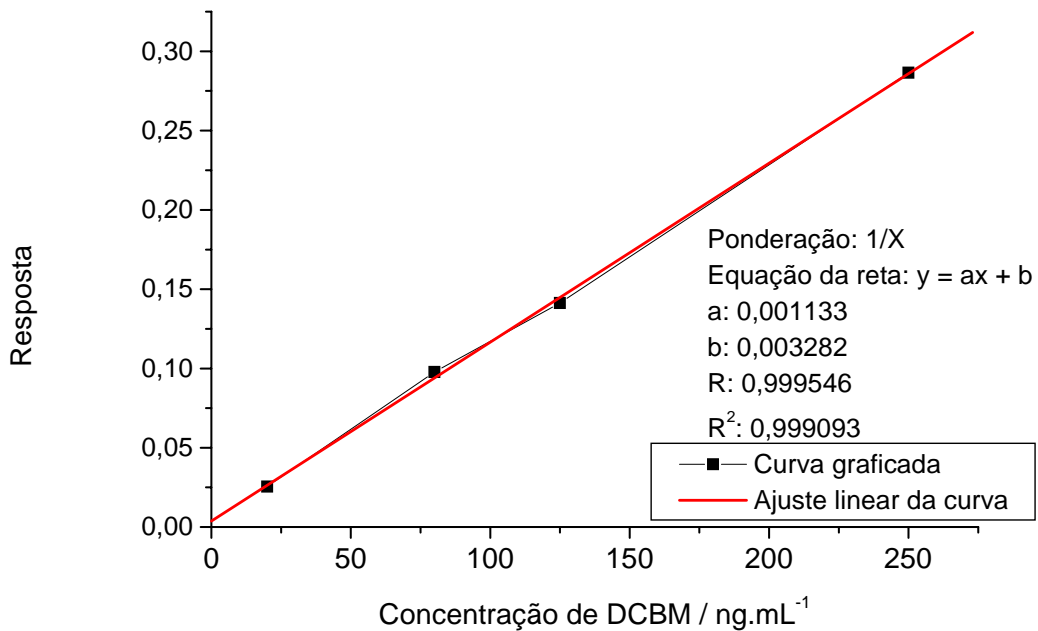


Figura 35.2: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para diclorobromometano em segunda determinação

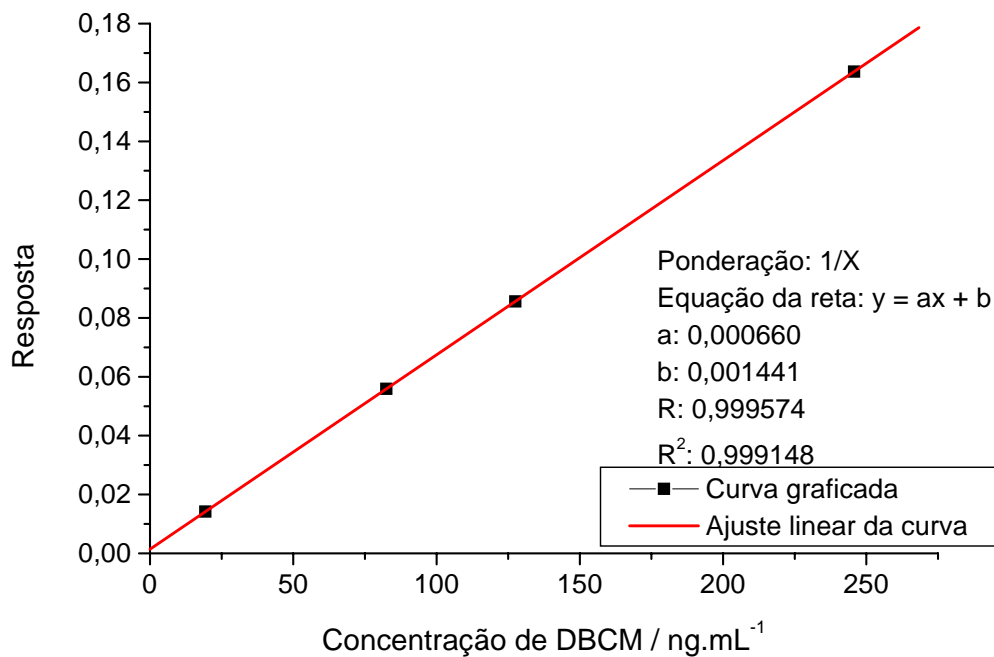


Figura 35.3: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para dibromoclorometano em segunda determinação

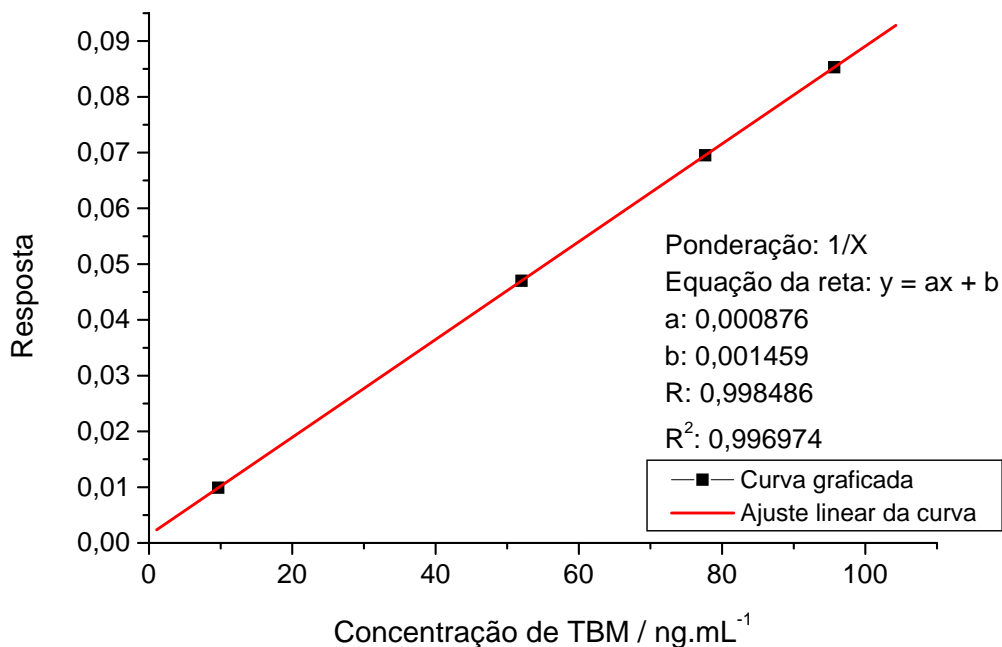


Figura 35.4. Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para tribromometano em segunda determinação

Avaliou-se a precisão e exatidão em segunda determinação, analisando três determinações de cada controle de qualidade. Os valores de coeficiente de variação para cada nível de concentração também foram inferiores ao limite aceito de 5% e a exatidão correspondente, na faixa de 95-105% do valor nominal, cumprindo assim os parâmetros preconizados conforme observado nas Tabelas 32.1, 32.2, 32.3 e 32.4.

Tabela 32.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do triclorometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	90,00	88,33	-1,85	200,00	204,42	2,21	400,00	391,08	-2,23
2	90,00	90,92	1,02	200,00	200,06	0,03	400,00	380,53	-4,87
3	90,00	85,53	-4,97	200,00	194,90	-2,55	400,00	400,15	0,04
Média	90,00	88,26	-	200,00	199,80	-	400,00	390,59	-
Desvio Padrão	0,00	2,70	-	0,00	4,76	-	0,00	9,82	-
CV (%)	0,00	3,05	-	0,00	2,38	-	0,00	2,51	-
Exatidão (%)	100,00	98,07	-	100,00	99,90	-	100,00	97,65	-

Tabela 32.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do diclorobromometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	90,00	88,33	-1,85	200,00	204,42	2,21	400,00	391,08	-2,23
2	90,00	90,92	1,02	200,00	200,06	0,03	400,00	380,53	-4,87
3	90,00	85,53	-4,97	200,00	194,90	-2,55	400,00	400,15	0,04
Média	90,00	88,26	-	200,00	199,80	-	400,00	390,59	-
Desvio Padrão	0,00	2,70	-	0,00	4,76	-	0,00	9,82	-
CV (%)	0,00	3,05	-	0,00	2,38	-	0,00	2,51	-
Exatidão (%)	100,00	98,07	-	100,00	99,90	-	100,00	97,65	-

Tabela 32.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do dibromoclorometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	60,00	57,88	-3,54	100,00	96,55	-3,45	200,00	209,96	60,00
2	60,00	61,01	1,68	100,00	99,24	-0,76	200,00	192,13	60,00
3	60,00	58,84	-1,93	100,00	96,28	-3,72	200,00	205,21	60,00
Média	60,00	59,24	-	100,00	97,36	-	200,00	202,43	60,00
Desvio Padrão	0,00	1,60	-	0,00	1,63	-	0,00	9,23	0,00
CV (%)	0,00	2,71	-	0,00	1,68	-	0,00	4,56	0,00
Exatidão (%)	100,00	98,74	-	100,00	97,36	-	100,00	101,22	0,00

Tabela 32.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão em segunda determinação do tribromometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	30,00	31,43	4,78	45,00	45,84	1,86	90,00	93,15	3,50
2	30,00	29,70	-1,01	45,00	45,55	1,22	90,00	85,70	-4,77
3	30,00	29,26	-2,46	45,00	45,11	0,24	90,00	93,24	3,60
Média	30,00	30,13	-	45,00	45,50	-	90,00	90,70	-
Desvio Padrão	0,00	1,15	-	0,00	0,37	-	0,00	4,33	-
CV (%)	0,00	3,82	-	0,00	0,81	-	0,00	4,77	-
Exatidão (%)	100,00	100,44	-	100,00	101,11	-	100,00	100,78	-

5.3.5.3 Precisão e Exatidão em terceira determinação (interdias 3)

Obteve-se coeficiente de correlação linear igual ou superior a 0,99, onde o valor do coeficiente de correlação, inclinação da reta e o intercepto da reta apresentam resultados individuais dispostos na Tabela 33 e Figuras 36.1, 36.2, 36,3 e 36,4. Os dados, e os cromatogramas referentes ao estudo da precisão e exatidão em terceira determinação, encontram-se nos APENDICES 11 e 12.

Da curva de calibração utilizada para avaliação da precisão e exatidão em terceira determinação, obteve coeficiente de variação entre as determinações e o desvio em relação à concentração nominal menor ou igual à 5% para todos os pontos aceitos conforme Tabelas 34.1, 34.2, 34.3 e 34.4.

Tabela 33: Dados gerais da curva de calibração da precisão e exatidão em terceira determinação

Analito	a (coeficiente angular)	b (coeficiente linear)	R ² (coeficiente de correlação linear)
TCM	0,001148	0,000640	0,998843
DCBM	0,001124	0,003298	0,999253
DBCM	0,000690	0,002428	0,999911
TBM	0,000888	0,006290	0,999693

Tabela 34.1: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para triclorometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
30,00	30,51	1,71	0,0357
50,00	51,64	3,28	0,0599
100,00	96,38	-3,62	0,1113
250,00	241,70	-3,32	0,2782
500,00	509,77	1,95	0,5861

Tabela 34.2: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para diclorobromometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
20,00	20,00	19,89	0,0257
40,00	40,00	38,79	0,0469
80,00	80,00	83,14	0,0967
125,00	125,00	125,92	0,1448
250,00	250,00	247,26	0,2811

Tabela 34.3: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para dibromoclorometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
20,00	19,72	-1,42	0,0160
40,00	40,28	0,69	0,0302
80,00	80,38	0,48	0,0579
125,00	126,00	0,80	0,0894
250,00	248,62	-0,55	0,1740

Tabela 34.4: Dados das concentrações obtidas na curva de calibração da precisão em segunda determinação para tribromometano

Nominal / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvios (%)	Resposta
Branco	-	-	-
Zero	-	-	-
10,00	9,87	-1,26	0,0151
25,00	25,64	2,57	0,0291
50,00	49,45	-1,10	0,0502
75,00	74,24	-1,01	0,0722
100,00	100,79	0,79	0,0957

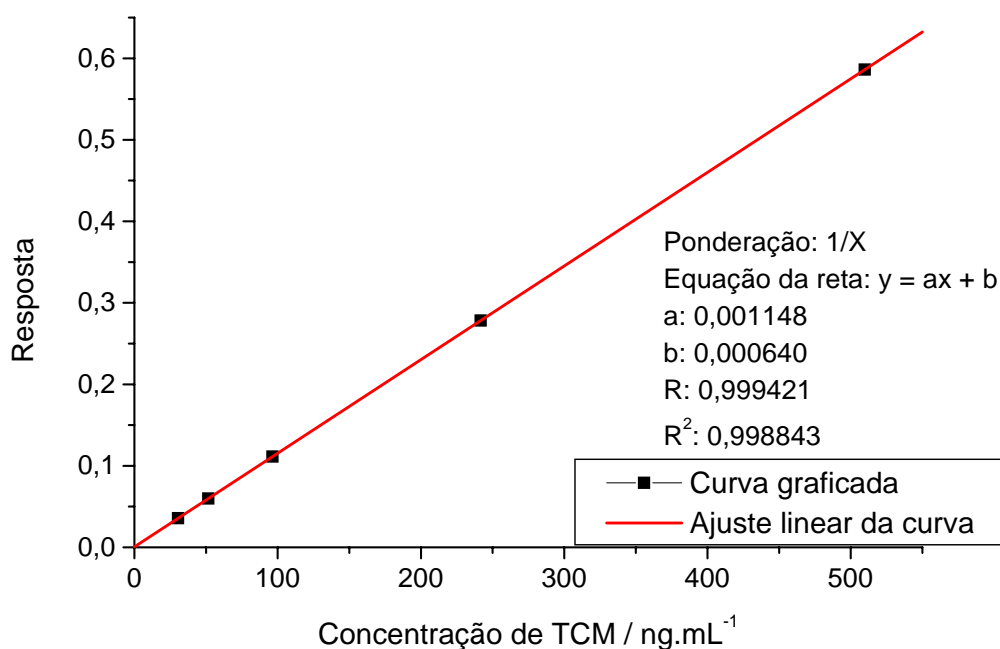


Figura 36.1: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para triclorometano em terceira determinação

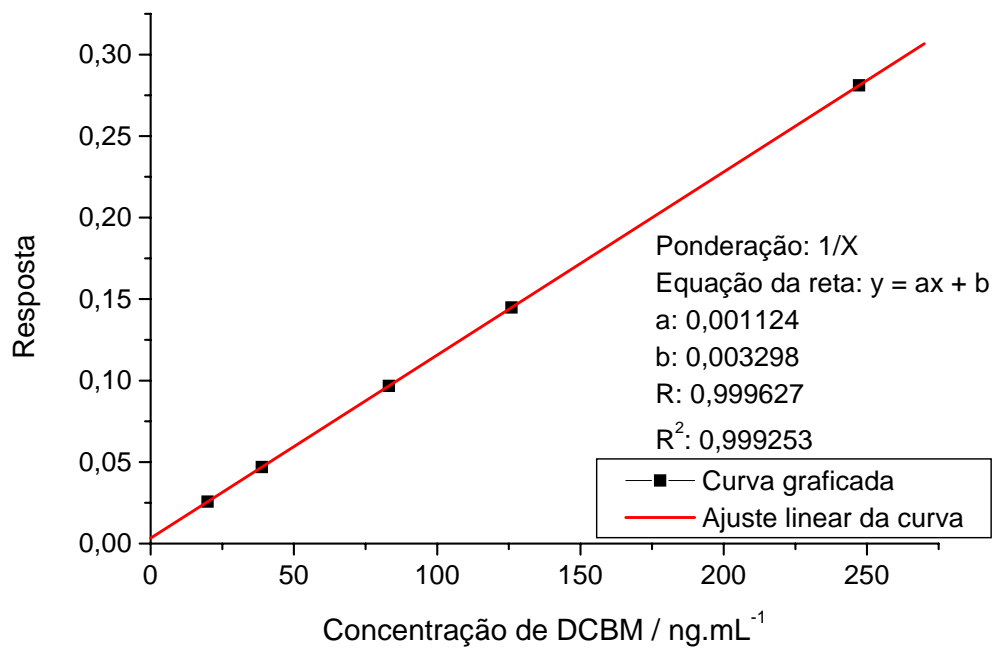


Figura 36.2: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para diclorobromometano em terceira determinação

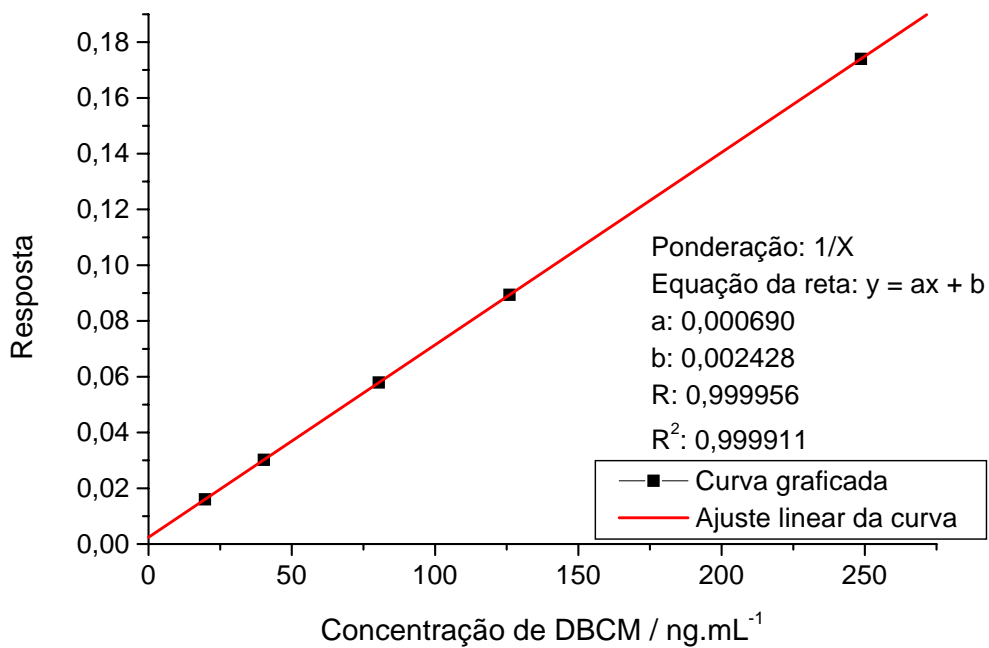


Figura 36.3: Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para dibromoclorometano em terceira determinação

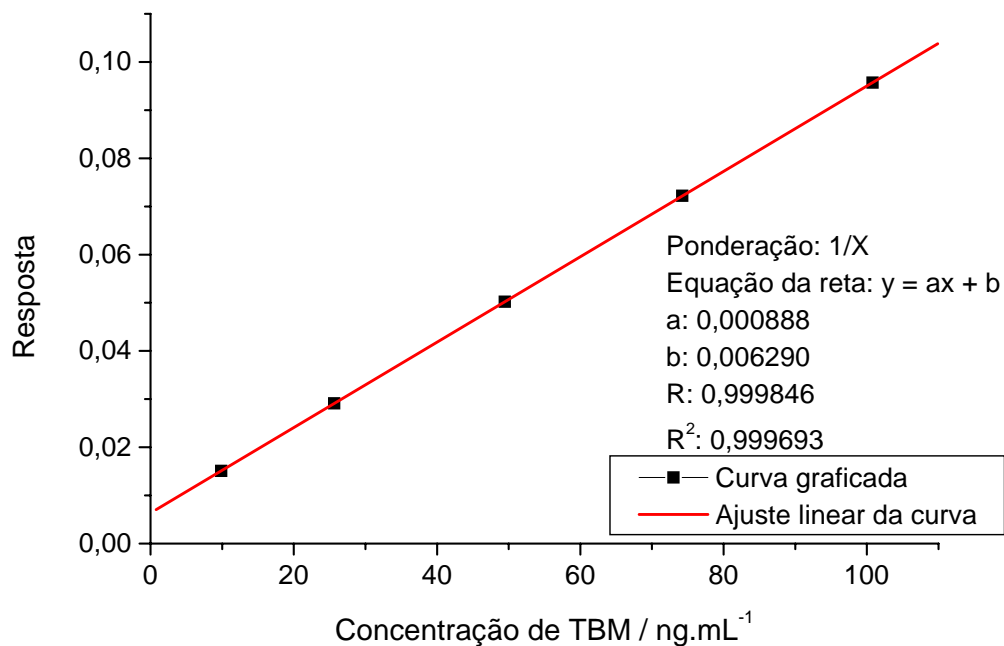


Figura 36.4. Curva de calibração da linearidade, precisão e exatidão para tribromometano em terceira determinação

Avaliou-se a precisão e exatidão em terceira determinação, analisando três determinações de cada controle de qualidade. Os valores de coeficiente de variação para cada nível de concentração foram inferiores ao limite aceito de 5% e a exatidão correspondente, na faixa de 95 e 105% do valor nominal, cumprindo assim os parâmetros preconizados conforme observado nas Tabelas 35.1, 35.2, 35.3 e 35.4.

Tabela 35.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do triclorometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	90,00	86,45	-3,94	200,00	192,58	-3,71	400,00	380,41	-4,90
2	90,00	87,16	-3,15	200,00	193,06	-3,47	400,00	385,98	-3,50
3	90,00	89,25	-0,84	200,00	195,95	-2,02	400,00	399,96	-0,01
Média	90,00	87,62	-	200,00	193,87	-	400,00	388,78	-
Desvio Padrão	0,00	1,45	-	0,00	1,82	-	0,00	10,07	-
CV (%)	0,00	1,66	-	0,00	0,94	-	0,00	2,59	-
Exatidão (%)	100,00	97,36	-	100,00	96,93	-	100,00	97,20	-

Tabela 35.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do diclorobromometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	60,00	60,24	0,40	100,00	101,30	1,30	200,00	208,06	4,03
2	60,00	60,10	0,17	100,00	99,50	-0,50	200,00	197,13	-1,44
3	60,00	61,10	1,84	100,00	103,65	3,65	200,00	194,54	-2,73
Média	60,00	60,48	-	100,00	101,48	-	200,00	199,91	-
Desvio Padrão	0,00	0,54	-	0,00	2,08	-	0,00	7,18	-
CV (%)	0,00	0,90	-	0,00	2,05	-	0,00	3,59	-
Exatidão (%)	100,00	100,81	-	100,00	101,48	-	100,00	99,96	-

Tabela 35.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do dibromoclorometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	60,00	61,31	2,18	100,00	97,04	-2,96	200,00	190,02	-4,99
2	60,00	57,17	-4,72	100,00	103,73	3,73	200,00	190,73	-4,63
3	60,00	58,03	-3,29	100,00	96,64	-3,36	200,00	202,05	1,03
Média	60,00	58,84	-	100,00	99,13	-	200,00	194,27	-
Desvio Padrão	0,00	2,19	-	0,00	3,98	-	0,00	6,75	-
CV (%)	0,00	3,71	-	0,00	4,02	-	0,00	3,48	-
Exatidão (%)	100,00	98,06	-	100,00	99,13	-	100,00	97,13	-

Tabela 35.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão em terceira determinação do tribromometano

Amostras	CQB			CQM			CQA		
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Desvio %
1	30,00	28,78	-4,07	45,00	45,17	0,38	90,00	87,27	-3,04
2	30,00	30,68	2,26	45,00	46,63	3,61	90,00	86,70	-3,67
3	30,00	29,90	-0,33	45,00	43,76	-2,76	90,00	90,03	0,04
Média	30,00	29,79	-	45,00	45,18	-	90,00	88,00	-
Desvio Padrão	0,00	0,95	-	0,00	1,43	-	0,00	1,78	-
CV (%)	0,00	3,20	-	0,00	3,17	-	0,00	2,03	-
Exatidão (%)	100,00	99,29	-	100,00	100,41	-	100,00	97,78	-

5.3.5.3 Precisão e Exatidão Intradias/Recuperação

Avaliou-se a precisão e exatidão intradias através da média das concentrações obtidas durante os três dias de análise da precisão e exatidão inter dias.

Quanto a precisão e exatidão do método, os valores de coeficiente de variação para cada nível de concentração foram inferiores ao limite aceito de 5% e a exatidão correspondente, na faixa de 95-105% do valor nominal, cumprindo assim os parâmetros preconizados conforme observado nas Tabelas 36.1, 36.2, 36.3 e 36.4.

Para a recuperação método, avaliou-se conforme exatidão obtida na precisão e exatidão intra-dias. Obteu-se valores de exatidão para cada nível de concentração correspondente na faixa de 95-105% do valor nominal, dentro do limite preconizado de 70 a 130% conforme observado nas Tabelas 36.1, 36.2, 36.3 e 36.4.

Tabela 36.1: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do triclorometano

Dias	CQB		CQM		CQA	
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)
1	90,00	86,55	200,00	194,79	400,00	402,73
2	90,00	88,26	200,00	199,80	400,00	390,59
3	90,00	87,62	200,00	193,87	400,00	388,78
Média	90,00	87,48	200,00	196,15	400,00	394,03
Desvio Padrão	0,00	0,87	0,00	3,19	0,00	7,59
CV (%)	0,00	0,99	0,00	1,63	0,00	1,93
Exatidão (%)	100,00	97,20	100,00	98,08	100,00	98,51

Tabela 36.2: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do diclorobromometano

Dias	CQB		CQM		CQA	
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)
1	60,00	59,93	100,00	100,83	200,00	197,40
2	60,00	58,86	100,00	98,80	200,00	192,20
3	60,00	60,48	100,00	101,48	200,00	199,91
Média	60,00	59,76	100,00	100,37	200,00	196,50
Desvio Padrão	0,00	0,83	0,00	1,40	0,00	3,93
CV (%)	0,00	1,38	0,00	1,39	0,00	2,00
Exatidão (%)	100,00	99,59	100,00	100,37	100,00	98,25

Tabela 36.3: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do dibromoclorometano

Dias	CQB		CQM		CQA	
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)
1	60,00	60,77	100,00	100,27	200,00	202,18
2	60,00	59,24	100,00	97,36	200,00	202,43
3	60,00	58,84	100,00	99,13	200,00	194,27
Média	60,00	59,62	100,00	98,92	200,00	199,63
Desvio Padrão	0,00	1,02	0,00	1,47	0,00	4,64
CV (%)	0,00	1,71	0,00	1,48	0,00	2,33
Exatidão (%)	100,00	99,36	100,00	98,92	100,00	99,81

Tabela 36.4: Controles de qualidade da precisão e exatidão intra-dias/recuperação do tribromometano

Dias	CQB		CQM		CQA	
	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)	Teórica / (ng/mL)	Experimental / (ng/mL)
1	30,00	29,82	45,00	44,92	90,00	92,07
2	30,00	30,13	45,00	45,50	90,00	90,70
3	30,00	29,79	45,00	45,18	90,00	88,00
Média	30,00	29,91	45,00	45,20	90,00	90,26
Desvio Padrão	0,00	0,19	0,00	0,29	0,00	2,07
CV (%)	0,00	0,63	0,00	0,64	0,00	2,30
Exatidão (%)	100,00	99,71	100,00	100,45	100,00	100,29

CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

- Obtiveram-se fibras de vidro baseadas no sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$ a partir dos precursores no estado sólido, por meio de fusão clássica dos mesmos e do estiramento da massa vítrea fundida. Estas fibras foram modificadas superficialmente com ZnO, sendo caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raio-x dispersiva;
- O recobrimento com ZnO foi feito por dois métodos distintos: o do gel polimérico inorgânico a partir do acetato de zinco dihidratado em solução aquosa, e o do gel polimérico orgânico a partir do acetato de zinco dihidratado em solução orgânica de dietilenoglicol. Ambos os métodos utilizaram a rota sol-gel em “dip-coating” controlado.
- O recobrimento pelo método do gel polimérico inorgânico feito com solução aquosa de acetato de zinco, neutralizada parcialmente com NH_4OH aquoso, resultou em placas irregulares do óxido na superfície das fibras vítreas, sem porosidade aparente;
- O recobrimento pelo método do gel polimérico orgânico, usando a mistura de acetato de zinco com ácido cítrico e dietilenoglicol, resultou num filme relativamente homogêneo e poroso na superfície das fibras vítreas;
- Estudos cromatográficos foram feitos com os analitos triclorometano, diclorobromometano, dibromoclorometano e tribromometano, usando-se a fibra de vidro modificada com ZnO pelo método do gel polimérico orgânico. Onde avaliaram-se os parâmetros de especificidade, recuperação, linearidade, precisão, exatidão, limite de quantificação, limite de detecção durante o desenvolvimento analítico por SPME-HS-CG;
- Os valores dos coeficientes de correlação linear obtidos em todas as análises apresentaram valores superiores a 0,99, indicando a linearidade do método. Observou-se também, que o método apresentou-se preciso e exato, pois os valores de coeficiente de variação não ultrapassaram 5% e a exatidão ficou entre de 95 a 105% do valor nominal. A recuperação também ficou entre 95 a 105%, quando comparados os valores obtidos e

os valores nominais, sendo aceites variações entre 70 e 130%. Os limites inferiores de quantificação encontrados foram de 30, 20, 20 e 10 ng/mL, e os limites de detecção de 9, 6, 6 e 3 ng/mL para o triclorometano, diclorobromometano, dibromoclorometano e tribromometano respectivamente;

- Apesar de a robustez não ter sido avaliada diretamente, o método mostrou-se robusto frente aos parâmetros desenvolvidos e otimizados, uma vez que as análises foram realizadas em momentos diferentes, em triplicata, não sendo observadas variações significativas entre elas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AI, J. **Headspace Solid Phase Microextraction. Dynamics and Quantitative Analysis before Reaching a Partition Equilibrium.** Anal. Chem., v.69, n.16, p.3260-3266, ago. 1997.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Portaria nº 36, de 19 de janeiro de 1990. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, 23 de janeiro de 1990. [O Ministério do Estado e da Saúde aprova as **Normas e padrão de potatibilidade da água destinada ao consumo humano**]. 1990.
- BRASIL. Leis, decretos, etc... Resolução nº 899, de 29 de maio 2003. Diário Oficial da União, Brasília, 02 de junho de 2003. [A Agência Nacional de Vigilância Sanitária aprova o **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**]. 2003.
- CAMPOS, S.D. de; SILVEIRA, C.B. da; CASTRO, S.C. de; KAWANO, Y. **Preparation and characterization of glass ceramic system compost by BaO-Li₂O-ZnO₂-SiO₂ and their dependence on treatment temperature.** Materials Research Bulletin, v.34, p.1661-1671, 1999.
- CAMPOS, S.D. de; ESPÍNDOLA, C.; SILVEIRA, C.B. da; CAMPOS, E.A. de. **Resistência química de vitro-cerâmicos pertencentes a sistemas Li₂O-ZrO₂-BaO-SiO₂ frente ao tratamento com soluções ácidas e básicas.** Química Nova, v. 25, n. 2, p. 186-190, 2002.
- CARASEK, E.; OLIVEIRA, A.F.; SILVEIRA, C.B. da; CAMPOS, S.D. de; CAMPOS, E.C. de; **Niobium(V) oxide coated on thin glass-ceramic rod as a solid phase microextraction fiber.** Talanta, v. 66, p. 74-79, 2005.
- CHO, D.; KONG, S.; OH, S. **Analysis of trihalomethanes in drinking water using headspace-SPME technique with gas chromatography.** Water Research, v. 37, p. 402-408, 2003.

- CHRISTIAN, D.; JON S.; CARMEN, C.; **Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques.** Journal of Chromatography A, v.1103, p.183-192, 2006.

- DENOFRÉ, S.; GUSHIKEN, Y.; DAVANZO, C.U.; **Adsorption property of Nb(V) oxide grafted on silica gel surface.** Eur. J. Solid State Inorg. Chem, v.28, p.1295-1305, 1991.

- FERREIRA, Fernanda C.S. **Desenvolvimento de metodologia analítica para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) em amostras de água utilizando uma interface SPME/LC/DAD.** São Carlos, SP: Instituto de Química São Carlos, Universidade São Paulo, 2006. 110 p. Tese (Doutorado).

- HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa.** 6. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2005. p. 853.

- HENRICH, V.E; COX, P.A. **The Surface Science of Metal Oxides.** 1. ed. Cambridche, Great Britain: Cambridche, 1994. p. 463.

- HIRATSUKA, S. R.; SANTILLI V. C.; PULCINELLI H. S.; **Processo Sol Gel: Uma visão Física – Química.** Química Nova, v.18, n.2, p. 171 – 180, 1995.

- HOUSECROFT, C.E.; SHARPE, A.G. **Inorganic Chemistry.** 1. ed. England: Ashford Colour Press Ltd., 2001. p. 771.

- LEITE, F. **Validação em análise química.** 4. ed. Campinas, SP: Átomo, 2002. p 280.

- JOLLY, W.L. **A química dos não-metals.** 1. ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 1966. p 167.

- KOZANI, R.R.; ASSADI, Y.; SHEMIRANI, F.; HOSSEINI, M.R.M.; JAMALI, M.R. **Determination of Trihalomethanes in Drinking Water by Dispersive Liquid–Liquid Microextraction then Gas Chromatography with Electron-Capture Detection.** Chromatographia, v. 66, n. 1/2, p. 81-86, 2007.

- LAN, Wei; XENG, Xingping; HE, Zhiwei; WANG, Yinyue. **Preparation and properties of ZnO thin films deposited by sol-gel technique**. Front. Mater. Sci. China, v. 1, n. 1, p. 88-91, 2005.

- LANÇAS, F.M. **Extração em fase sólida (SPE)**. São Carlos, SP: RIMA, 2004. p 96.

- LANÇAS, F.M. **Validação de métodos cromatográficos de análises**. São Carlos, SP: RIMA, 2005. p 62.

- LEE, J.D. **Química Inorgânica**. 5. ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher, 1999. p 62.

- KAMALASANAN, M.N.; CHANDRA, S.; **Sol-gel synthesis of ZnO thin films**. Thin Solid Films, v. 288, p. 112-115, 1996.

- MACEDO, J.A.B.; ANDRADE, N.J.; CHAVES, J.B.P.; ÁRAUJO, J.M.A.; COELHO SILVA, M.T.; JORDÃO, C.P. **Formação de trihalometanos em soluções sanificantes utilizadas no processo de desinfecção de indústrias de alimentação**. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v.54, n.309, p.216-230, jul/ago. 1999.

- MARMO, Carlos R. **Formação e Remoção de Trihalometanos em Águas de Abastecimento Tratadas, na Pré-Oxidação, com Cloro**. Campinas, SP: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 253 p. Dissertação (Mestrado).

- MEYER, S.T. **O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais a saúde pública**. Cad. Saúde Públ., v.1, n.10, p.99-110, jan/mar. 1994.

- NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONCALVES, R. R.; *et al.*; **Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating"**. Química Nova, v. 26, n. 5, p. 674-677, 2003.

- OLIVEIRA, A.R M.; ZARBIN, A. J. G.; PADILHA, P. M.; **Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório**. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005.

- PRADO, A.G.S.; FARIA, E.A.; PADILHA, P.M.; **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia.** Química Nova, v. 28, n. 3, p. 544-547, 2005.

- SILVEIRA, Cristian B. **Fibras de vidro a base de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-BaO-SiO}_2$ recobertas com Nb_2O_5 para utilização em micro-extração em fase sólida.** Florianópolis, SC: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 91 p. Tese (Doutorado).

- TAHAN, D.M.; SAFARI, A.; KLEIN, L.C. **Preparation and Characterization of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Thin Films by a Sol-Gel Technique .** Journal of the American Ceramic Society, v. 79, n. 6, p. 1593-1598, 2005.

- VALENTE, A.L.P. et al. **Aplicação de SPME (solid phase micro-extraction) na análise de águas potáveis de três localidades do estado de São Paulo.** Química Nova., v.6, n.21, p.804-806, 1998.

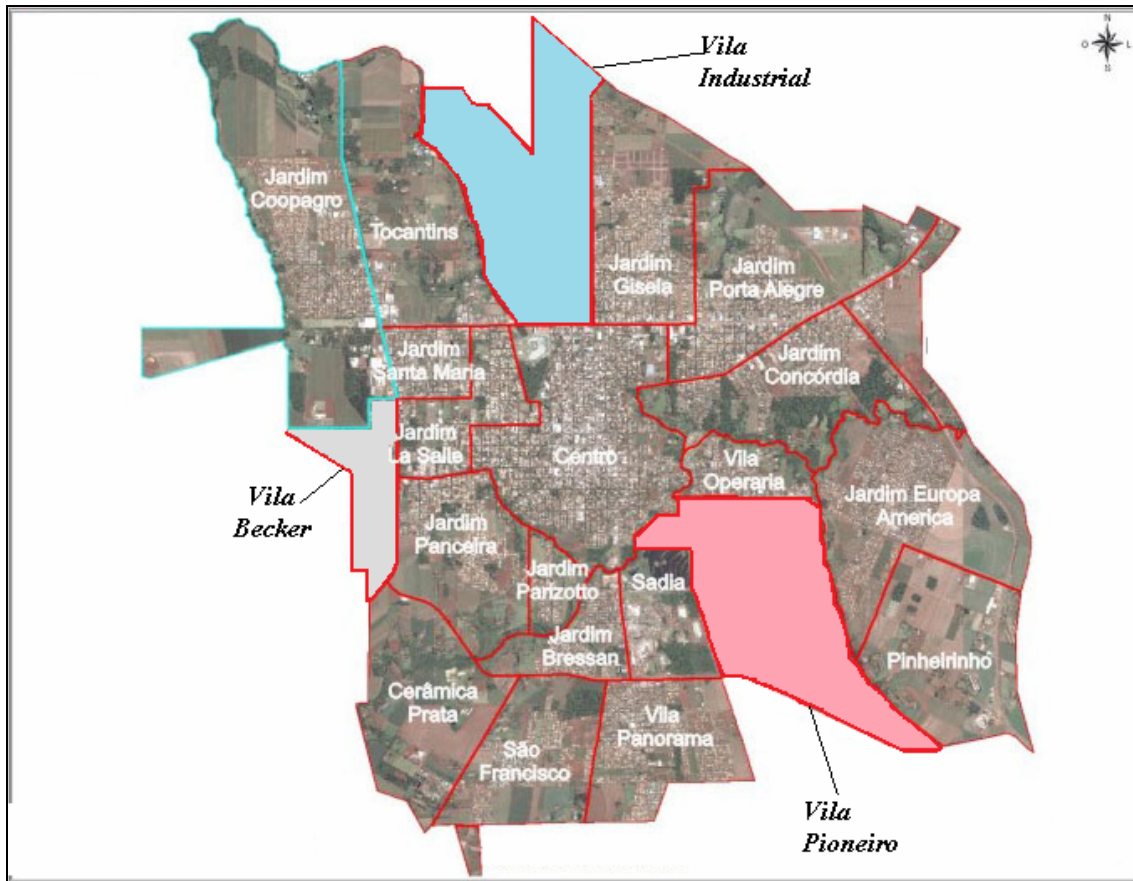
- VALENTE, A.L.P., AUGUSTO, F. **Microextração por fase sólida.** Química Nova., v.4, n.23, p.523-530, 2000.

- ZANETTI, S. M.; **Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico.** São Carlos, 2001. Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

APENDICE

7 APENDICE

APENDICE 1: Mapa da cidade de Toledo, referente aos pontos de coleta na Vila Pioneiro, Industrial e Becker de amostras reais, para determinação de trihalometanos.



APENDICE 2: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de sorção/extração com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.

Tabela: Área dos picos cromatográficos dos THM's frente a diferentes tempos de extração

Tempo/minutos	Área dos picos / u.a.			
	TCM	DCBM	DBC	TBM
5	4434,1	2098,2	885,2	468,9
10	11462,4	5373,5	2339,4	1117,9
15	14786,5	6782,0	2944,1	1426,1
20	14548,5	5398,4	2323,9	1242,9

Tabela: Áreas dos picos cromatográficos dos THM's obtidos em diferentes tempos de dessorção

Tempo/minutos	Área dos picos / u.a.			
	TCM	DCBM	DBC	TBM
2,5	4844,6	2077,8	1175,8	502,2
5,0	5958,0	2348,1	958,1	456,4
7,5	8464,2	3134,9	1471,7	629,9
10,0	13637,7	4768,2	2134,5	794,0

Tabela: Área dos picos cromatográficos dos THM's em diferentes forças iônica do meio.

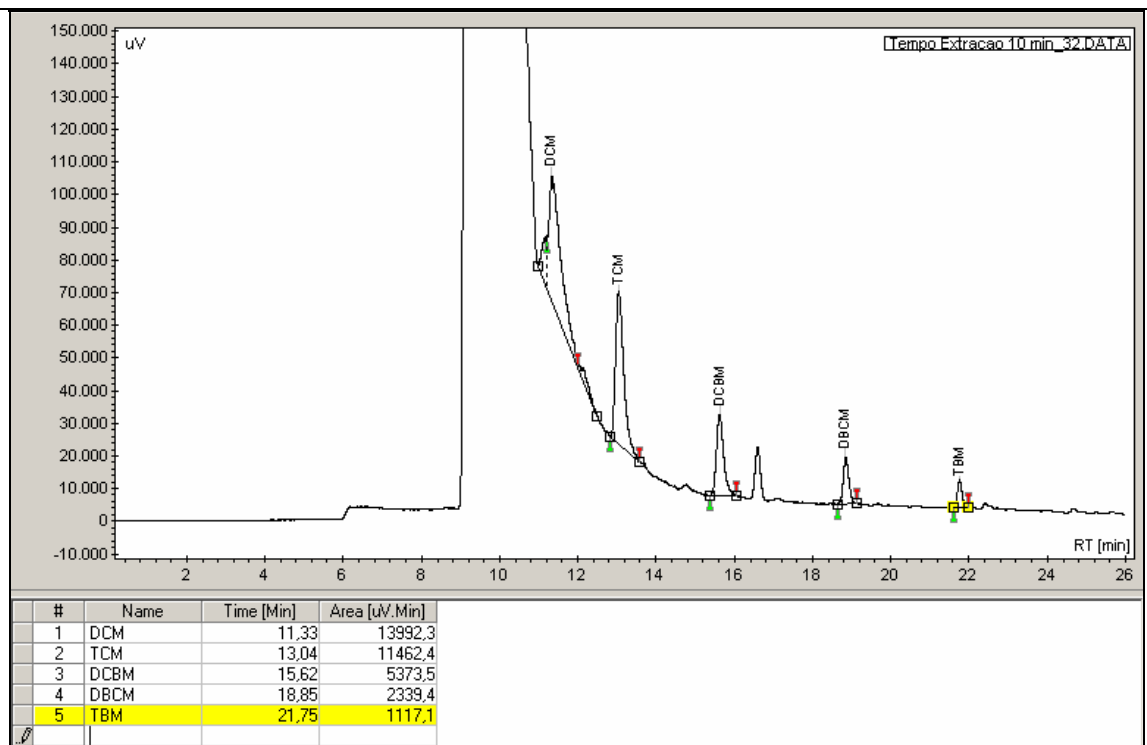
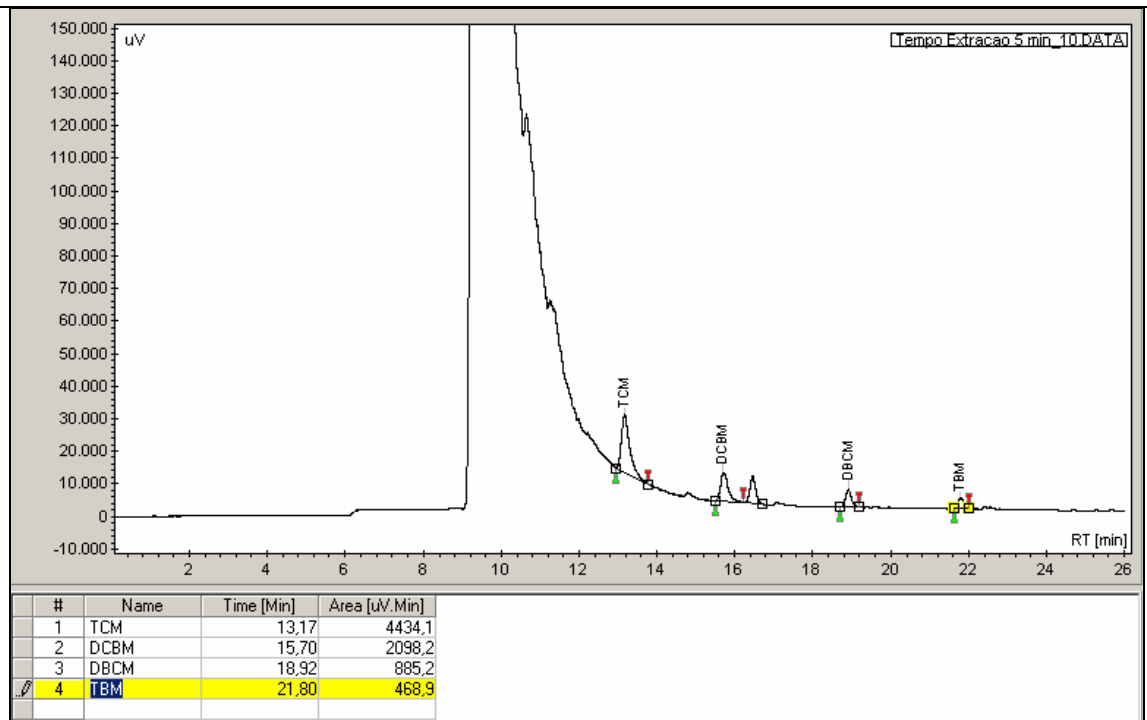
Concentração de NaCl (m/v) / %	Área dos picos / u.a.			
	TCM	DCBM	DBC	TBM
0	14849,5	8567,5	4726,5	2399,0
5	12518,0	7981,0	4434,0	2501,5
10	18501,0	11372,0	6527,5	3254,0
15	20316,5	13877,0	8350,0	4310,0
20	18334,0	12588,5	7946,5	4222,5

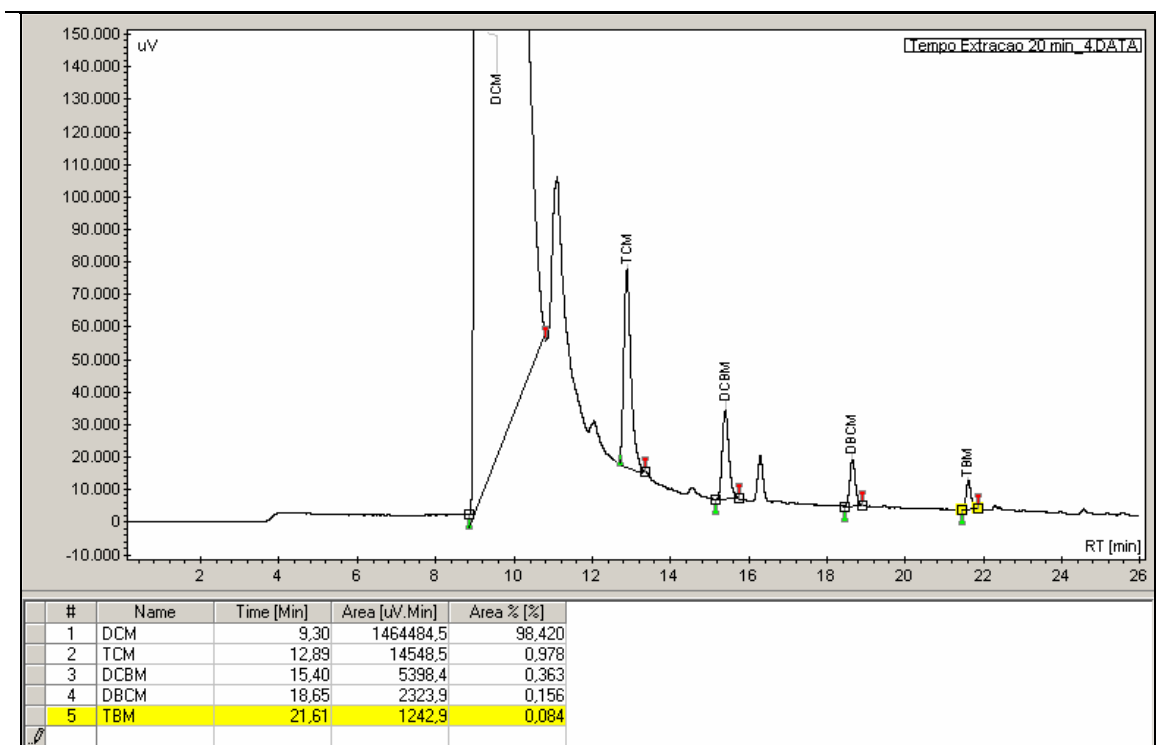
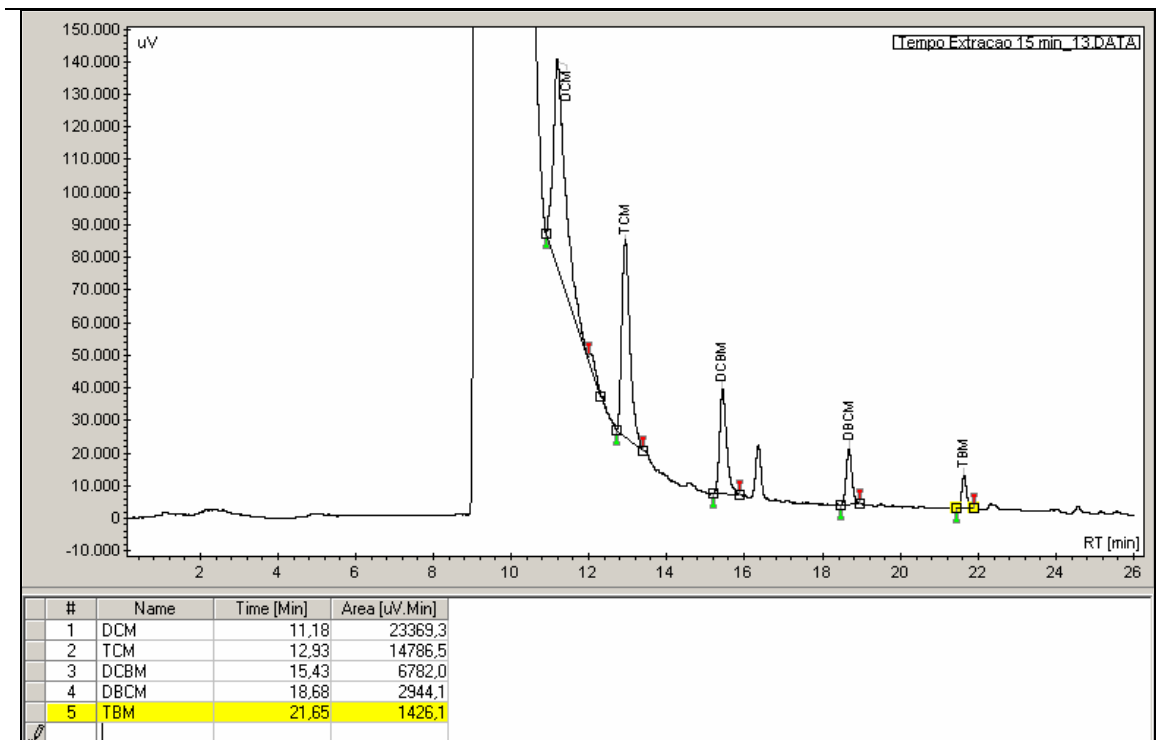
Obs: multiplicou-se a resposta cromatográfica por 5 deste parâmetro devido a amostra estar diluída em 1:5 em relação aos demais parâmetros otimizados.

Tabela: Área dos picos cromatográficos observados em diferentes tempos de incubação.

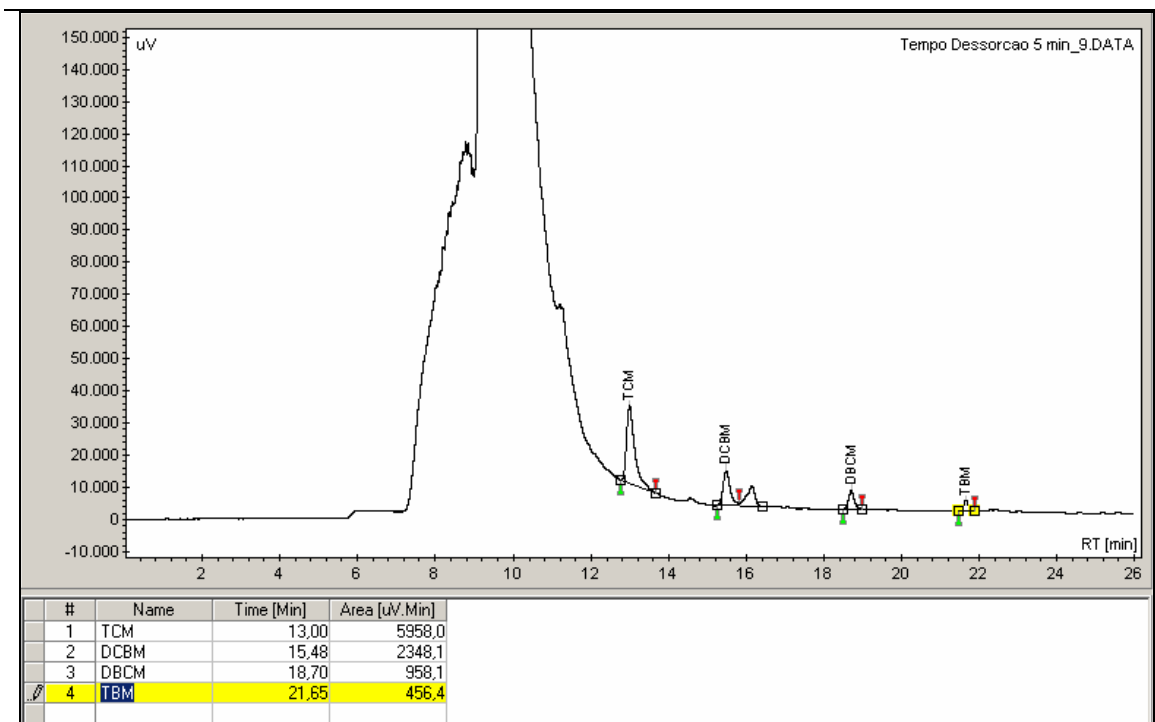
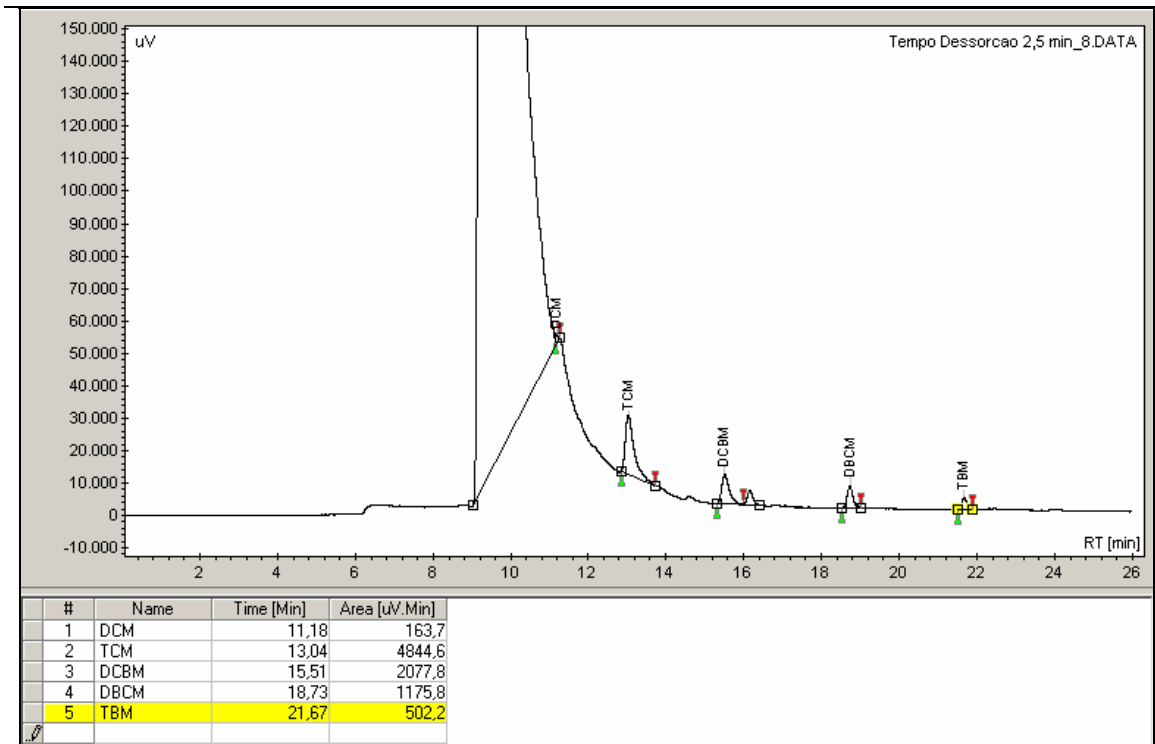
Tempo/minutos	Área dos picos / u.a.			
	TCM	DCBM	DBC	TBM
15	22480,9	10170,6	5732,2	3005,6
30	18972,2	8950,8	5045,8	2557,0
45	21660,9	10321,0	6044,1	3032,2
60	22836,4	10660,6	6639,0	3285,5

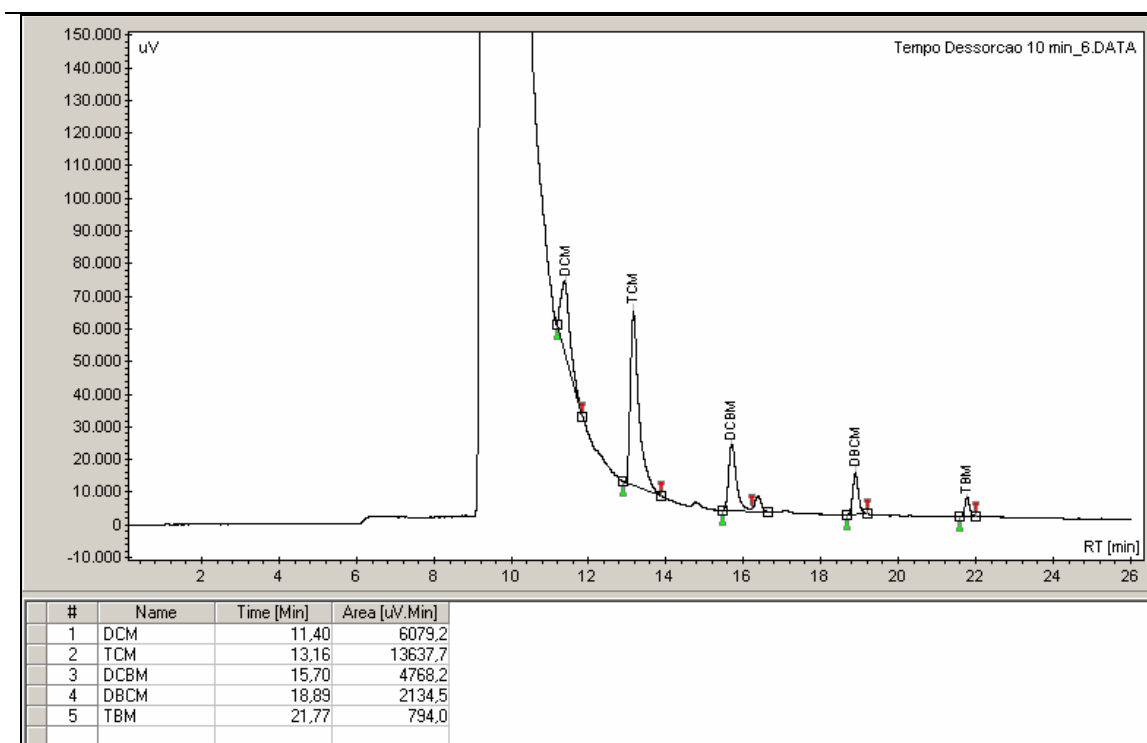
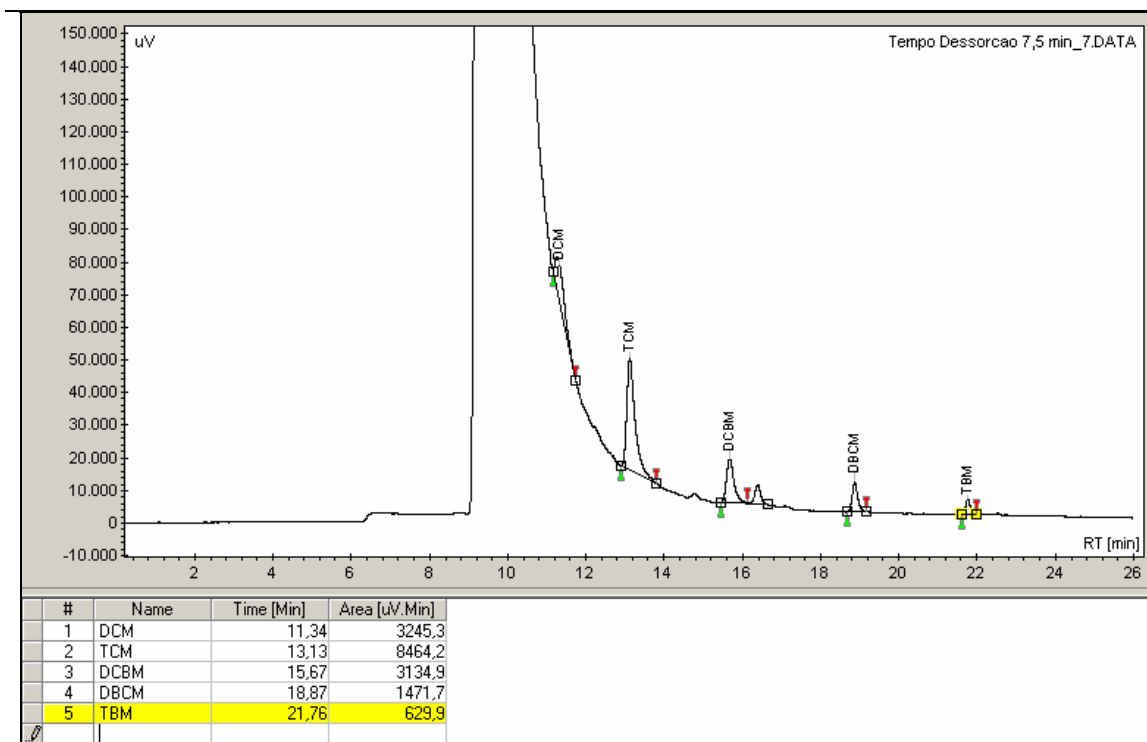
APENDICE 3: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de sorção/extração com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.



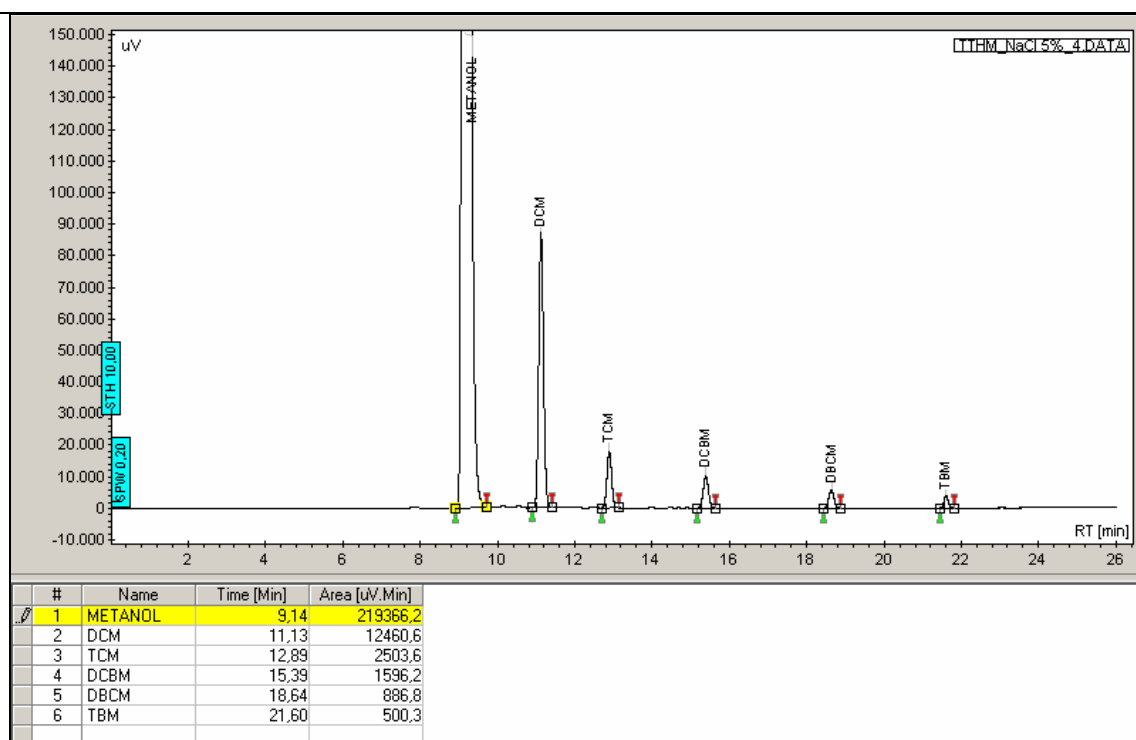
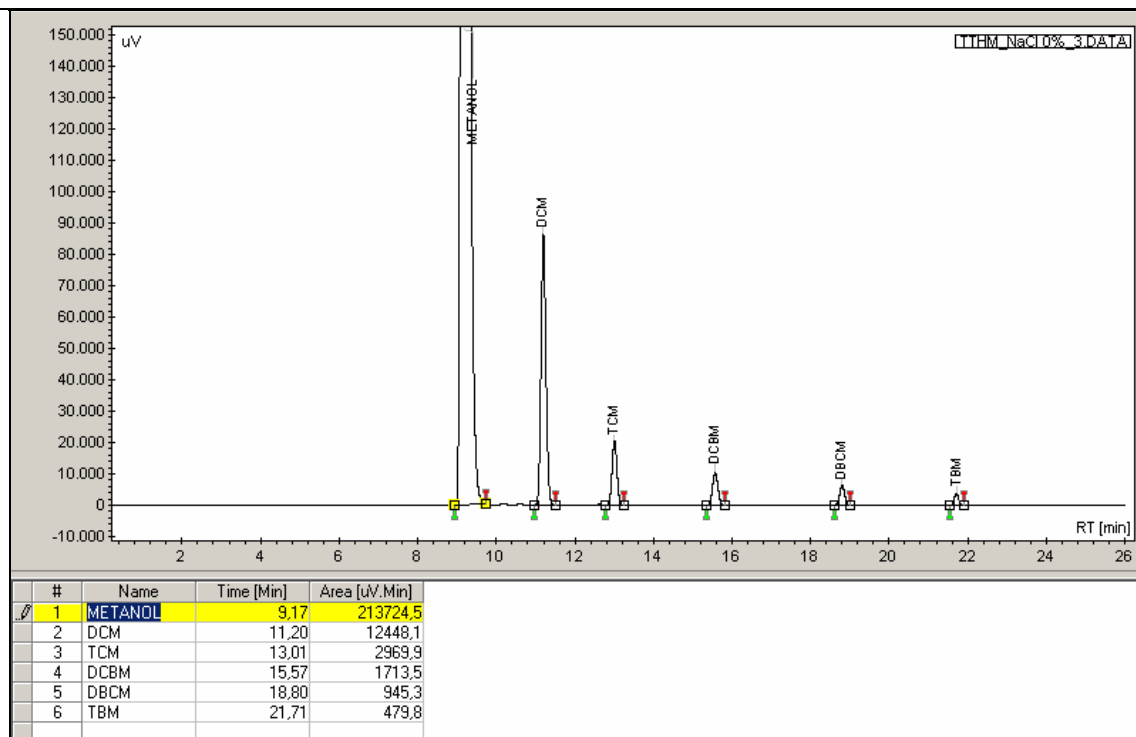


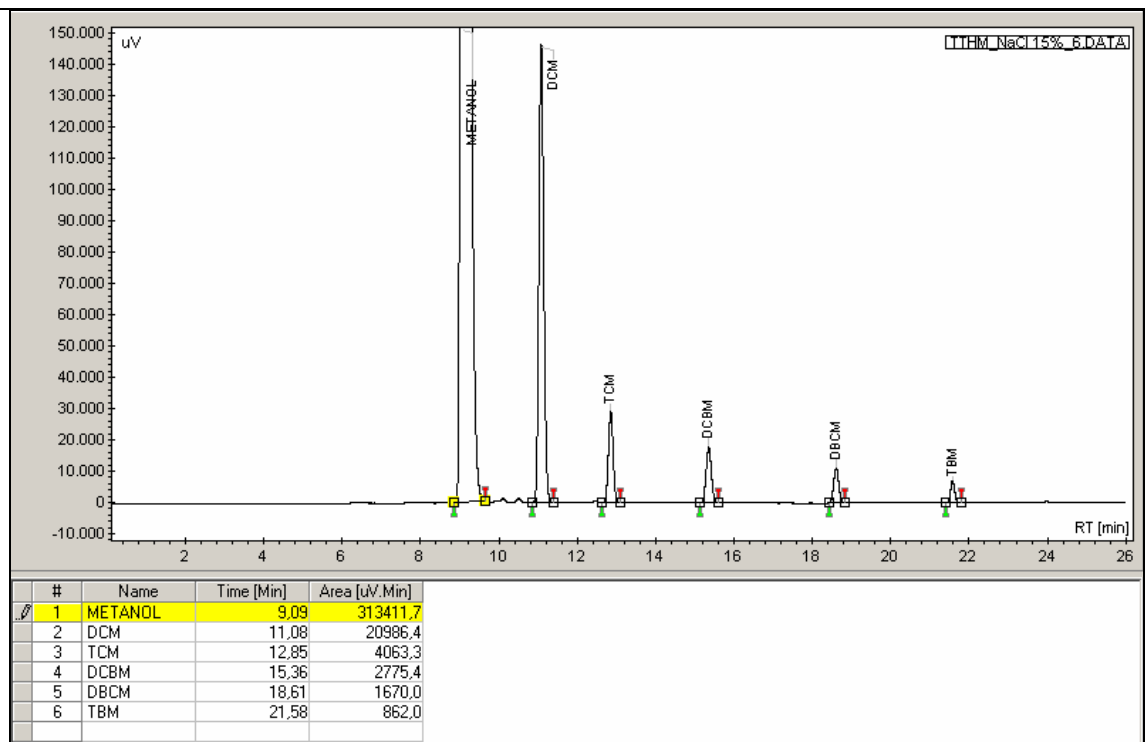
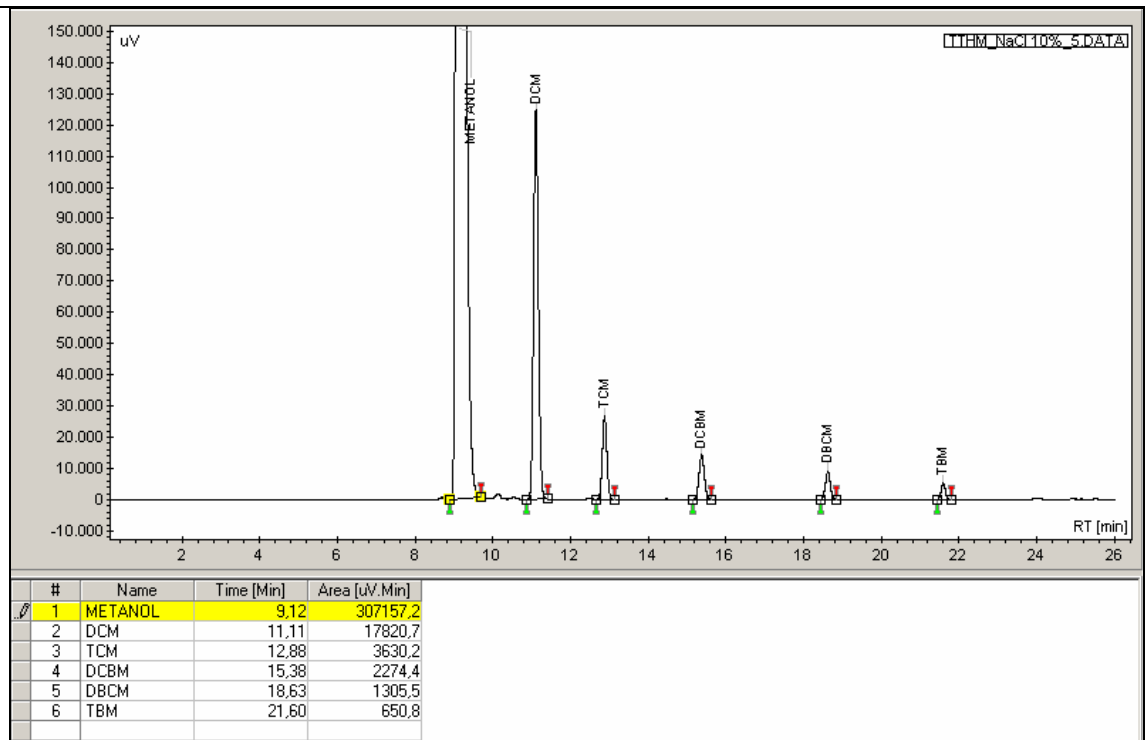
APENDICE 4: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de dessorção com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.

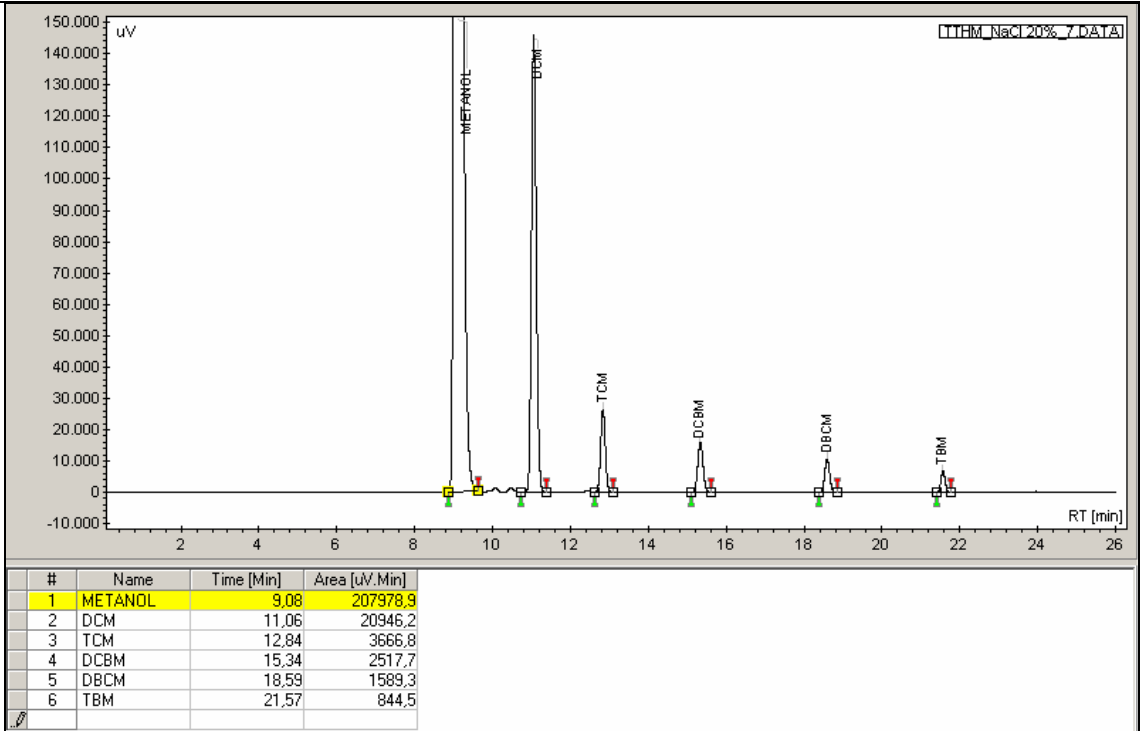




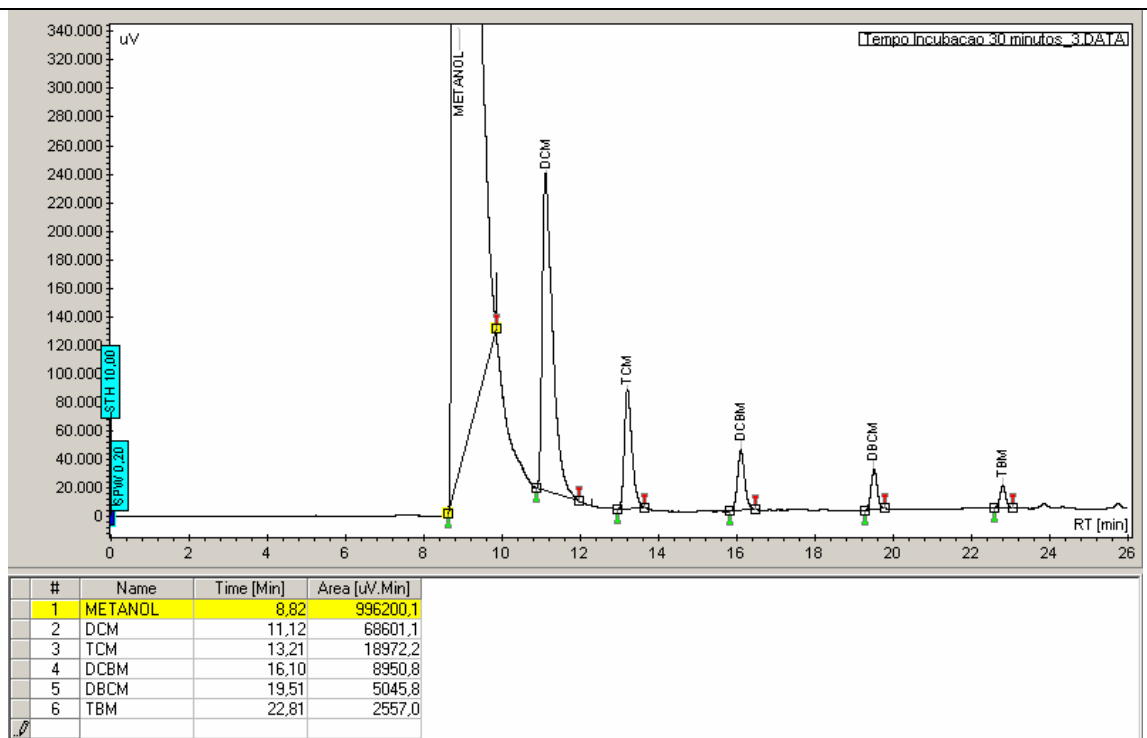
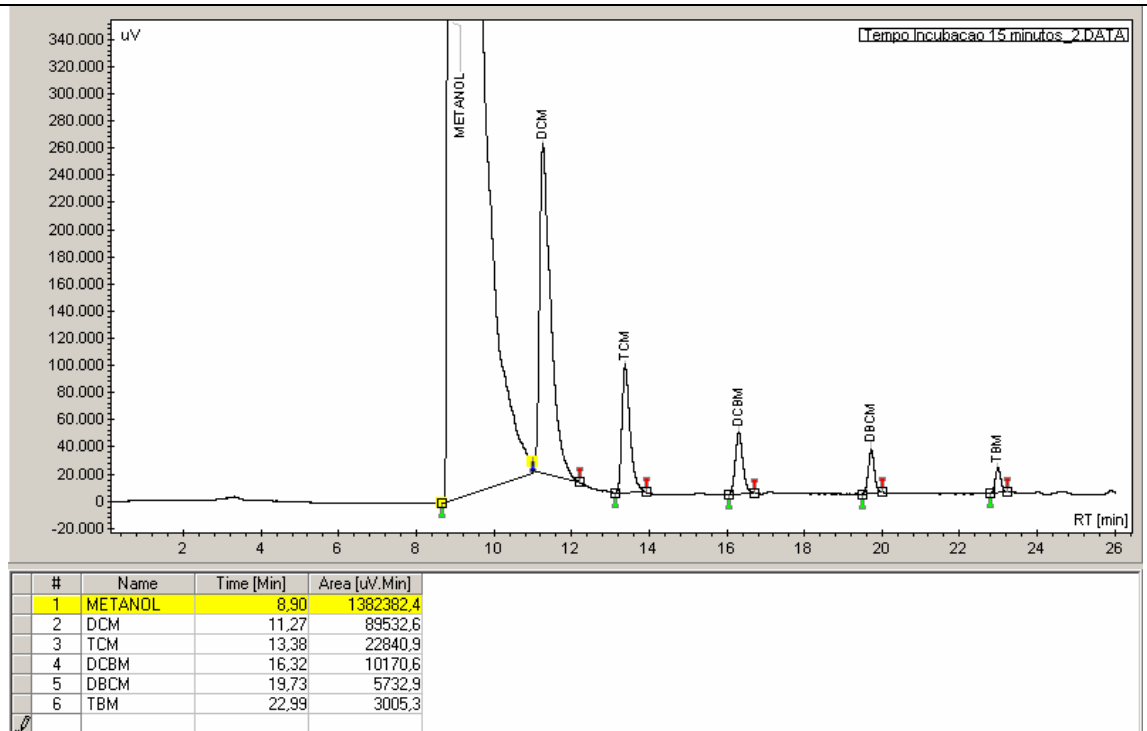
APENDICE 5: Cromatogramas dos parâmetros de estudo da força iônica do meio com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.

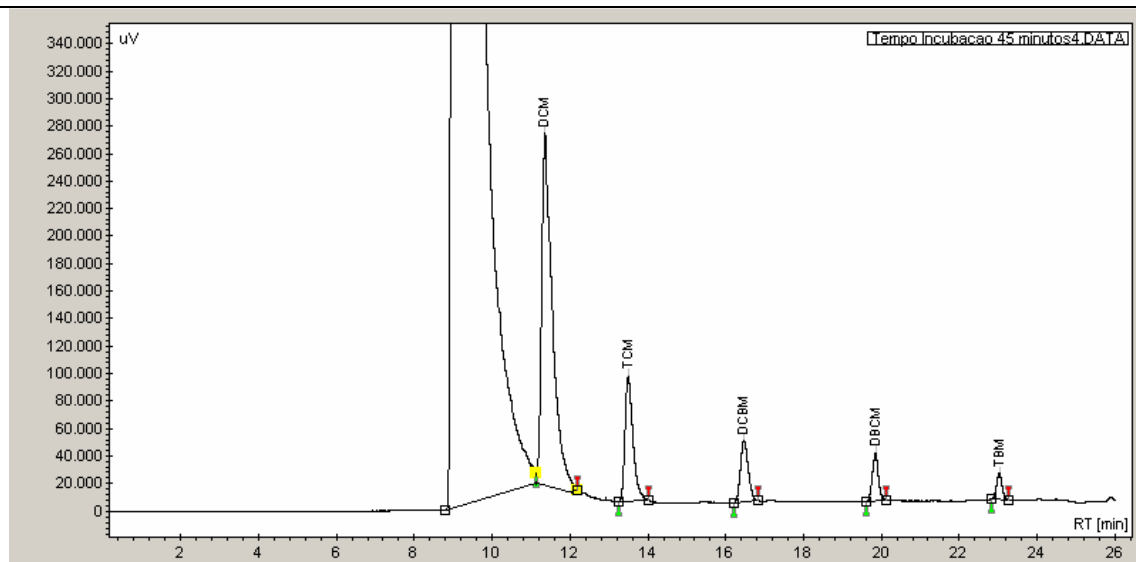




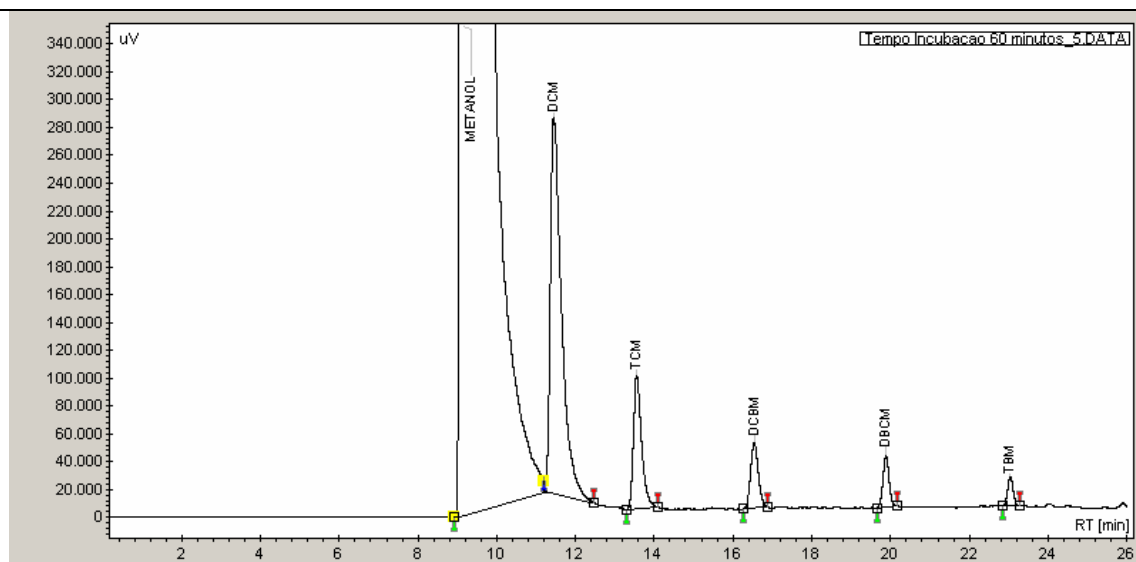


APENDICE 6: Cromatogramas dos parâmetros de estudo do tempo de incubação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.





#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	DCM	11.36	85869.6
2	TCM	13.49	21660.9
3	DCBM	16.47	10321.0
4	DBCM	19.85	6044.1
5	TBM	23.03	3032.3

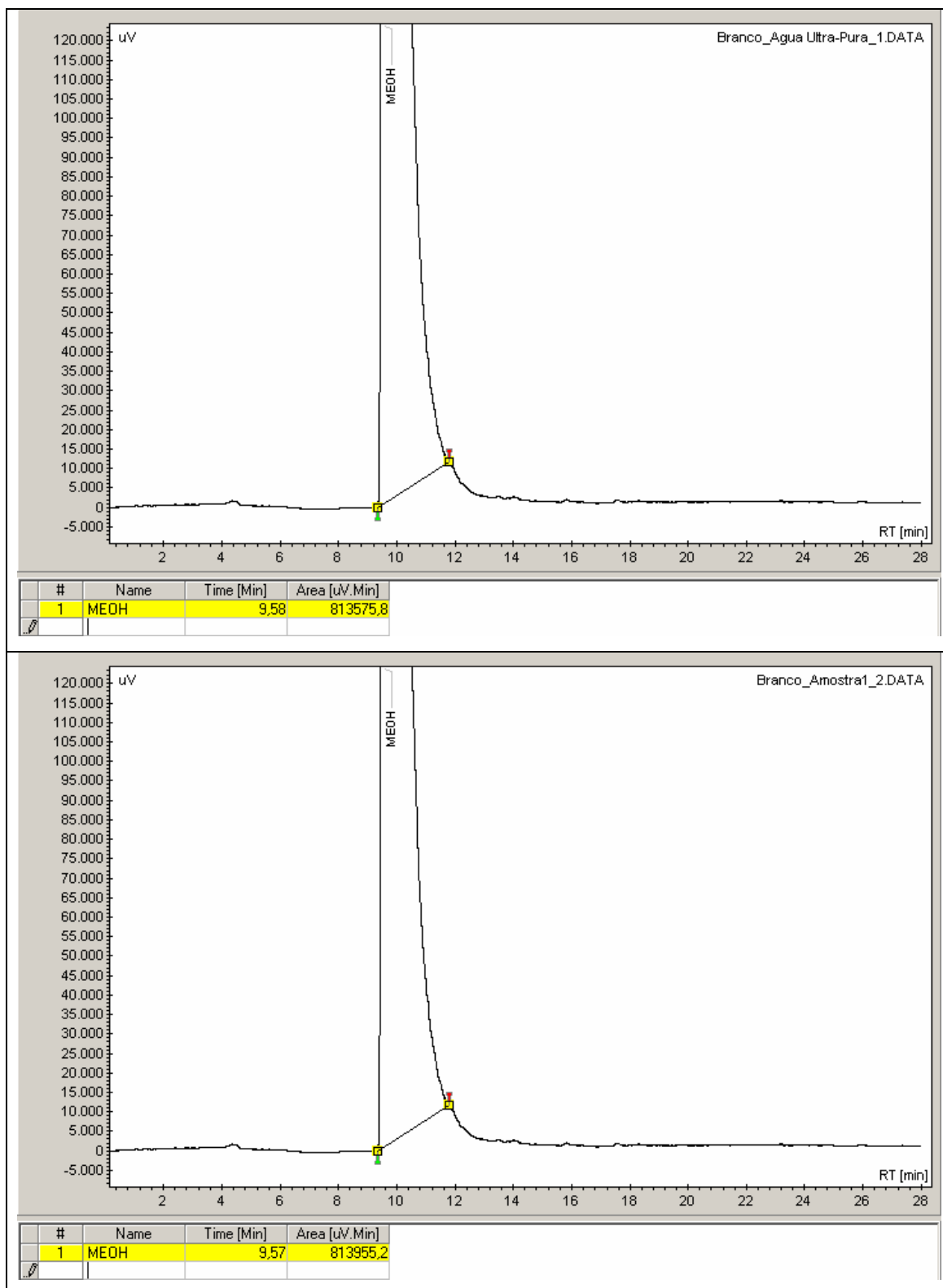


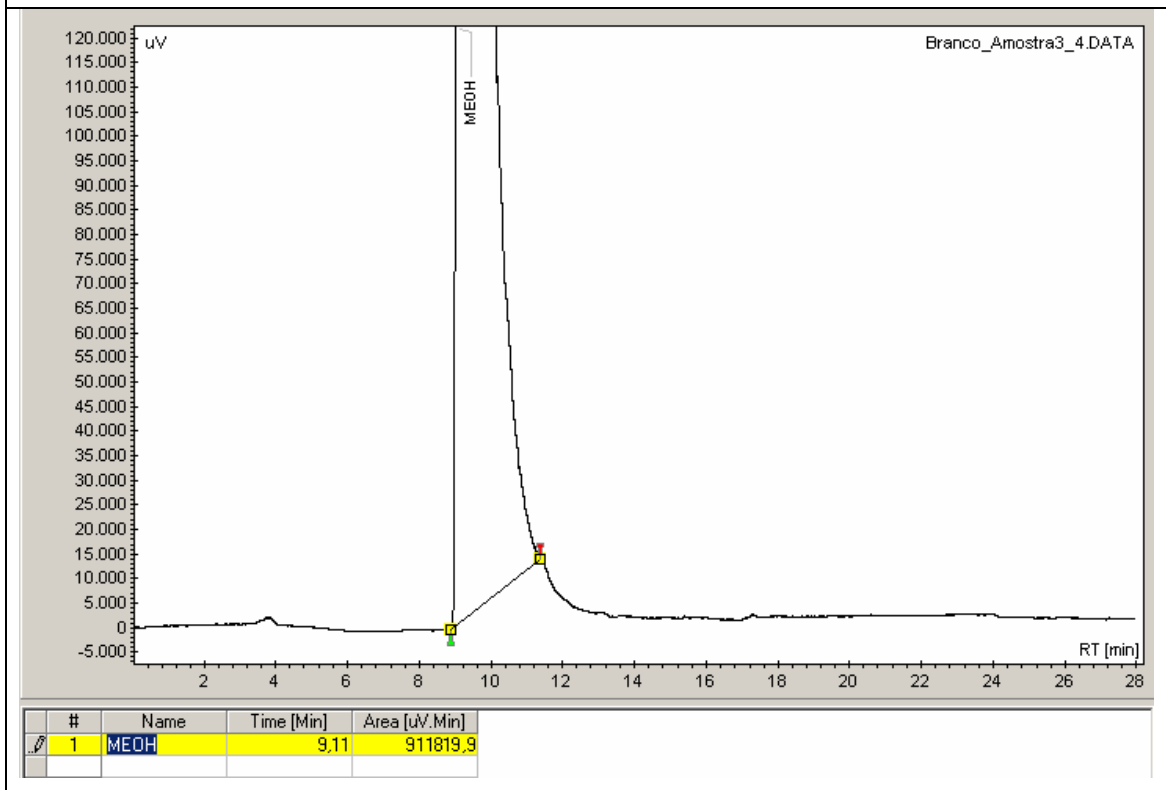
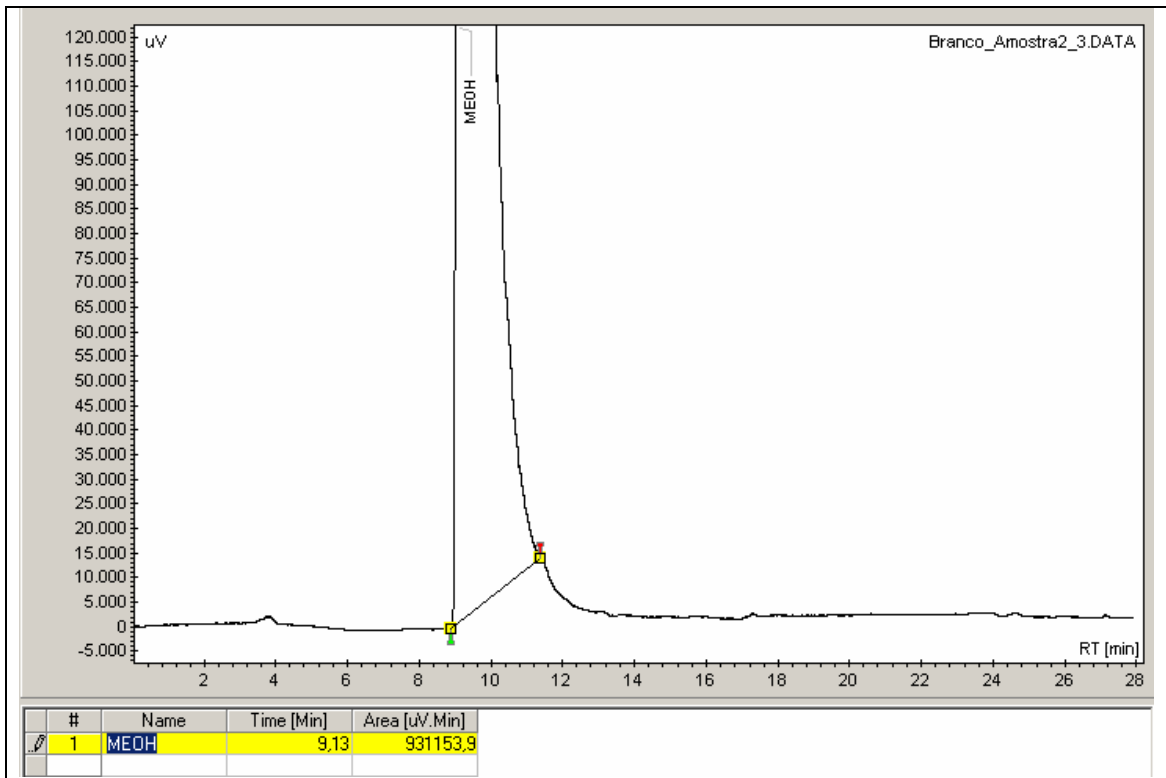
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	METANOL	9.14	1476815.3
2	DCM	11.44	96477.3
3	TCM	13.56	22836.4
4	DCBM	16.54	10660.6
5	DBCM	19.88	6639.0
6	TBM	23.04	3285.5

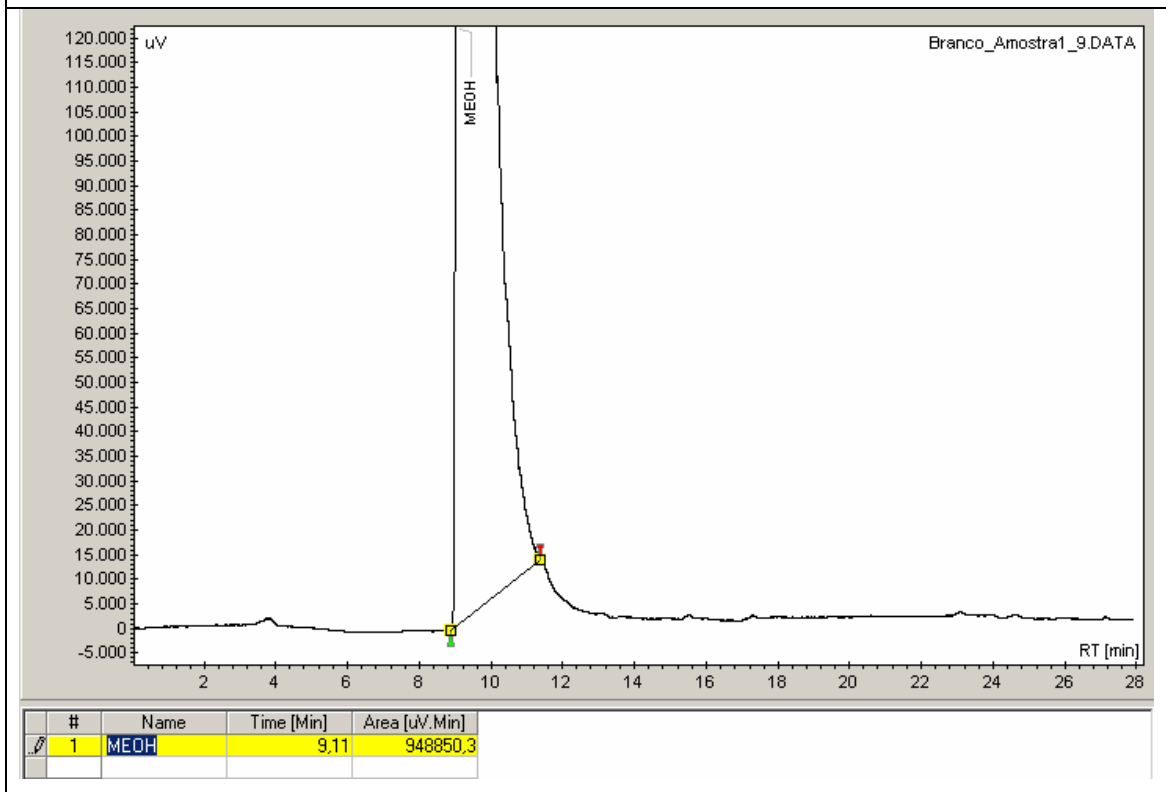
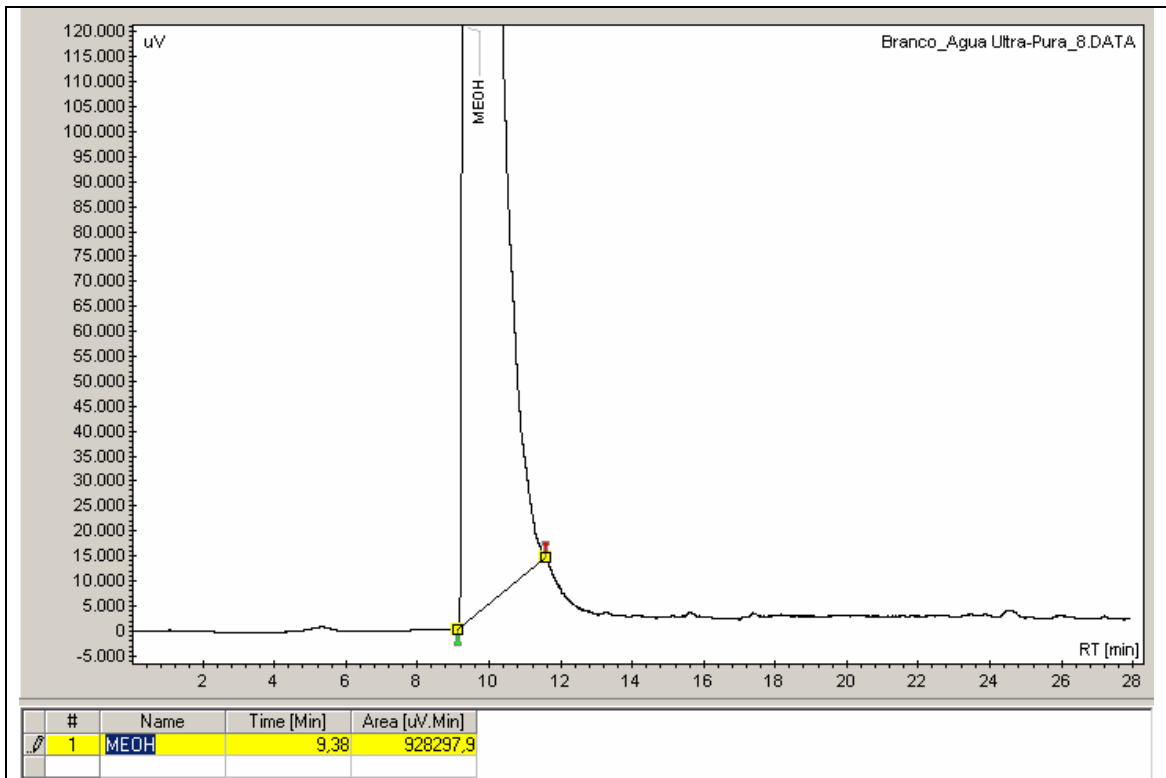
APENDICE 7: Concentrações e respostas obtidas para os THM's nos parâmetros de especificidade, linearidade e precisão e exatidão em primeira determinação

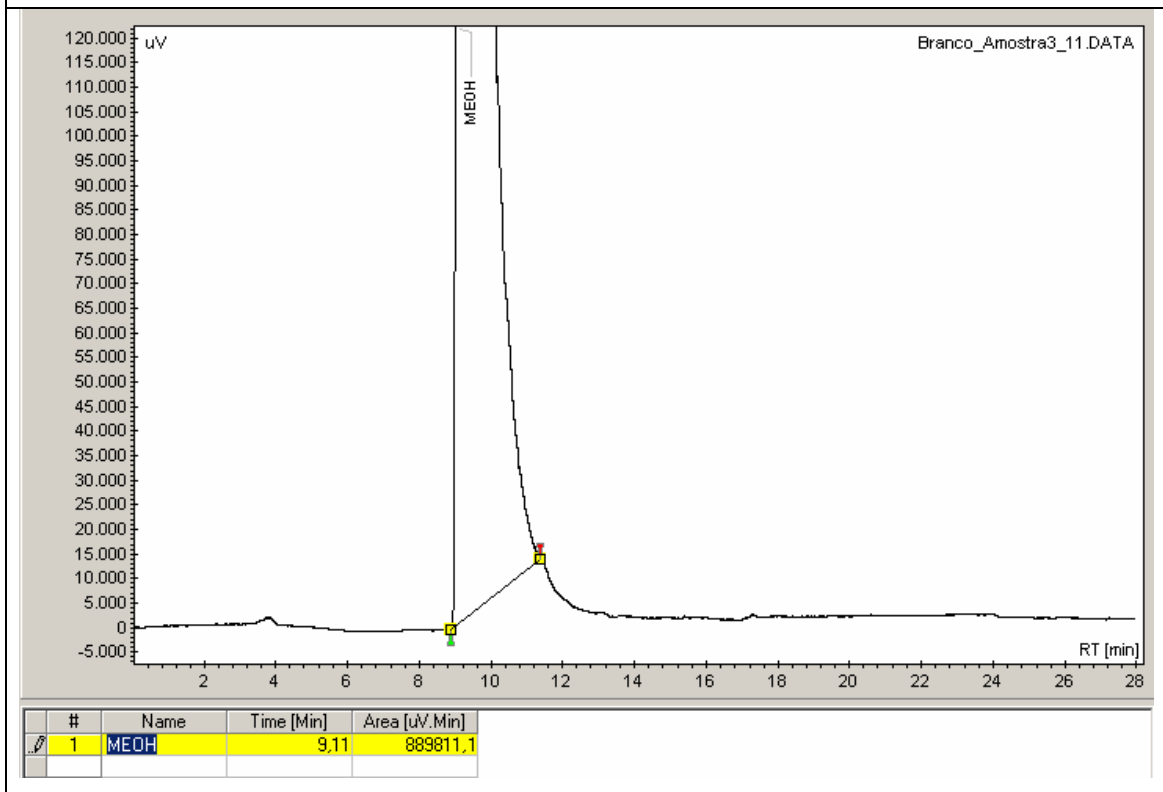
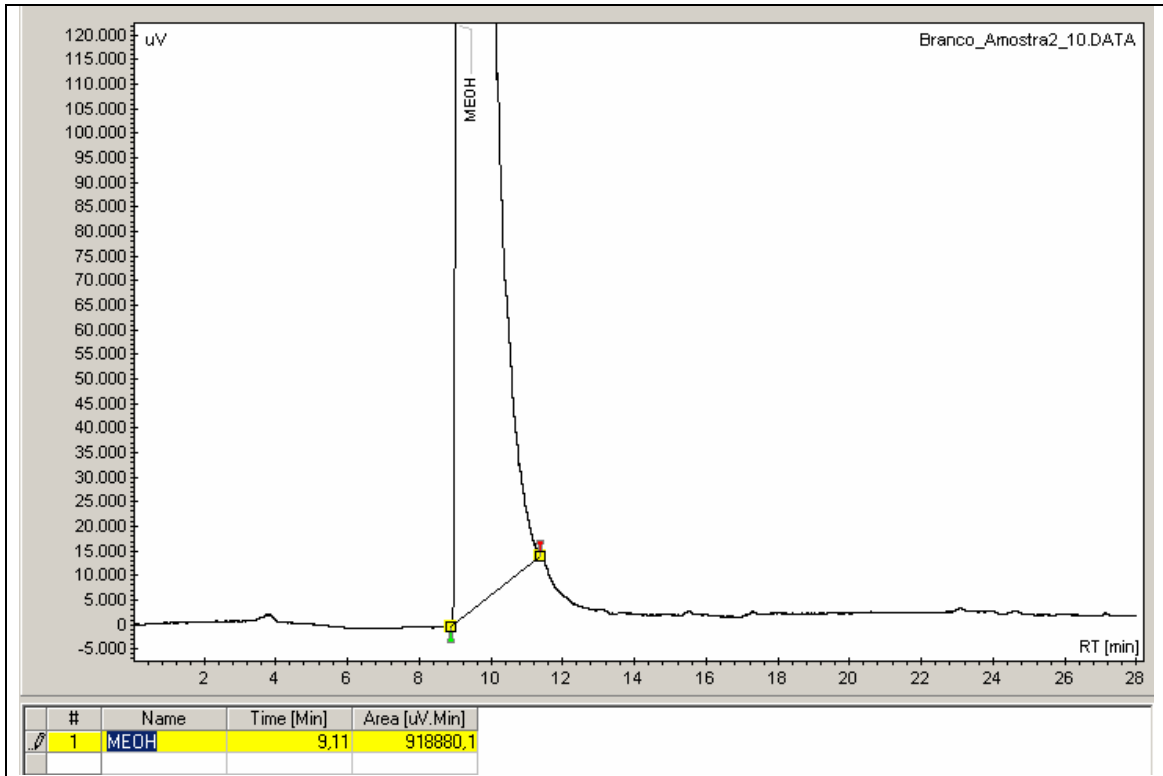
Amostra	TCM		DCBM		DCBM		TBM	
	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL
Branco_1 (ultra-pura)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_2 (V. Pion.)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_3 (V. Indus.)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_4 (V. Becke.)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_8 (ultra-pura)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_9 (V. Pion.)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_10 (V. Indus.)	-	-	-	-	-	-	-	-
Branco_11 (V. Becke.)	-	-	-	-	-	-	-	-
Zero_12	-	-	-	-	-	-	-	-
ST_Es_13	-	-	-	-	-	-	-	-
ST 5_1	0,0413	31,21	0,0251	19,27	0,0153	19,16	0,01478	9,88
ST 5_2	0,0416	31,45	0,0257	19,83	0,0161	20,45	0,01456	9,61
ST 5_3	0,0396	29,67	0,0260	20,09	0,0160	20,17	0,01486	9,98
ST 4_4	0,0629	50,51	0,0494	40,73	0,0294	40,56	0,02719	25,06
ST 4_5	0,0617	49,45	0,0477	39,25	0,0292	40,21	0,02823	26,34
ST 4_6	0,0614	49,21	0,0484	39,84	0,0294	40,45	0,02771	25,70
ST 3_7	0,1208	102,37	0,0978	83,43	0,0559	80,58	0,04703	49,33
ST 3_8	0,1146	96,83	0,0932	79,33	0,0564	81,33	0,04736	49,73
ST 3_9	0,1194	101,19	0,0964	82,16	0,0545	78,53	0,04729	49,65
ST 2_10	0,2744	239,99	0,1413	121,76	0,0856	125,56	0,06950	76,81
ST 2_11	0,2754	240,93	0,1478	127,50	0,0842	123,37	0,06827	75,31
ST 2_12	0,2727	238,50	0,1455	125,52	0,0827	121,21	0,06579	72,27
ST 1_13	0,5701	504,92	0,2865	249,82	0,1637	243,63	0,08527	96,10
ST 1_14	0,5841	517,39	0,2873	250,49	0,1694	252,23	0,08790	99,32
ST 1_15	0,5920	524,48	0,2822	245,97	0,1729	257,56	0,09246	104,90
CQB_16	0,1027	86,17	0,0723	60,92	0,0433	61,54	0,03228	31,29
CQB_17	0,1027	86,24	0,0697	58,60	0,0417	59,15	0,03082	29,50
CQB_18	0,1039	87,24	0,0715	60,26	0,0433	61,61	0,03015	28,68
CQM_19	0,2233	194,18	0,1147	98,31	0,0684	99,55	0,04162	42,71
CQM_20	0,2276	198,11	0,1179	101,10	0,0708	103,14	0,04521	47,10
CQM_21	0,2209	192,09	0,1201	103,08	0,0675	98,11	0,04345	44,95
CQA_22	0,4757	420,36	0,2382	207,19	0,1401	207,92	0,08308	93,42
CQA_23	0,4434	391,39	0,2201	191,29	0,1283	190,11	0,07969	89,28
CQA_24	0,4490	396,45	0,2229	193,73	0,1405	208,50	0,08316	93,52
LD_25	0,0188	11,05	0,0100	5,99	0,0103	11,60	0,00862	2,35
LD_26	0,0119	4,85	0,0119	7,67	0,0116	13,55	0,00893	2,72
LD_27	0,0151	7,73	0,0121	7,86	0,0097	10,73	0,01061	4,78

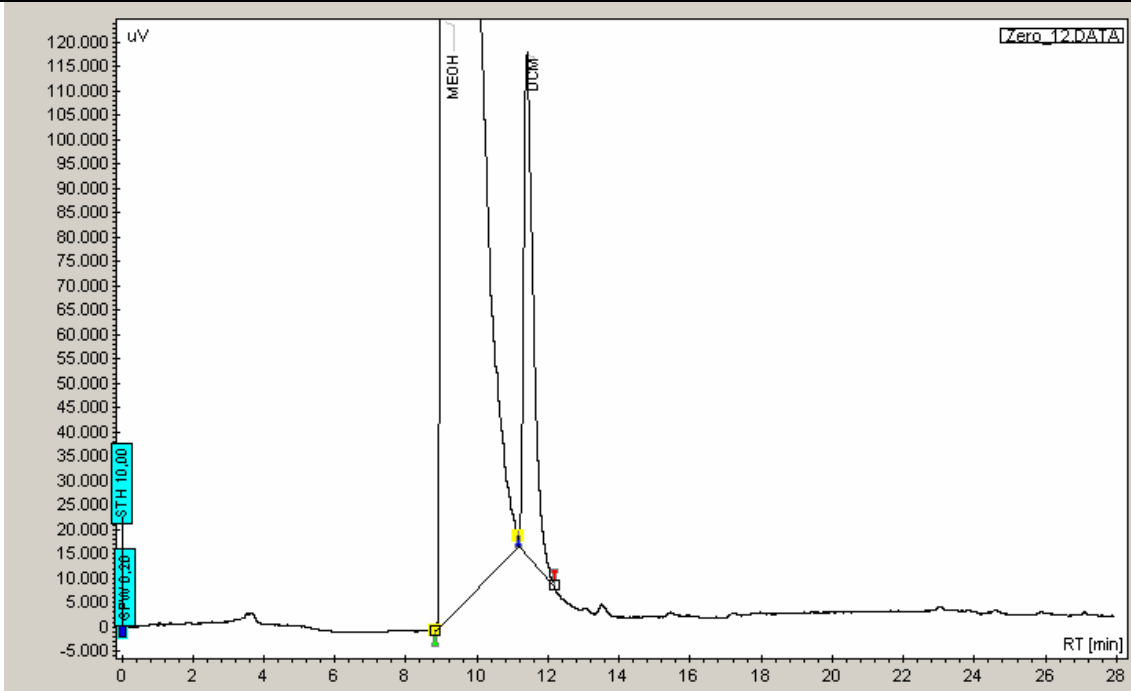
APENDICE 8: Cromatogramas dos parâmetros de especificidade, linearidade e precisão e exatidão em primeira determinação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área



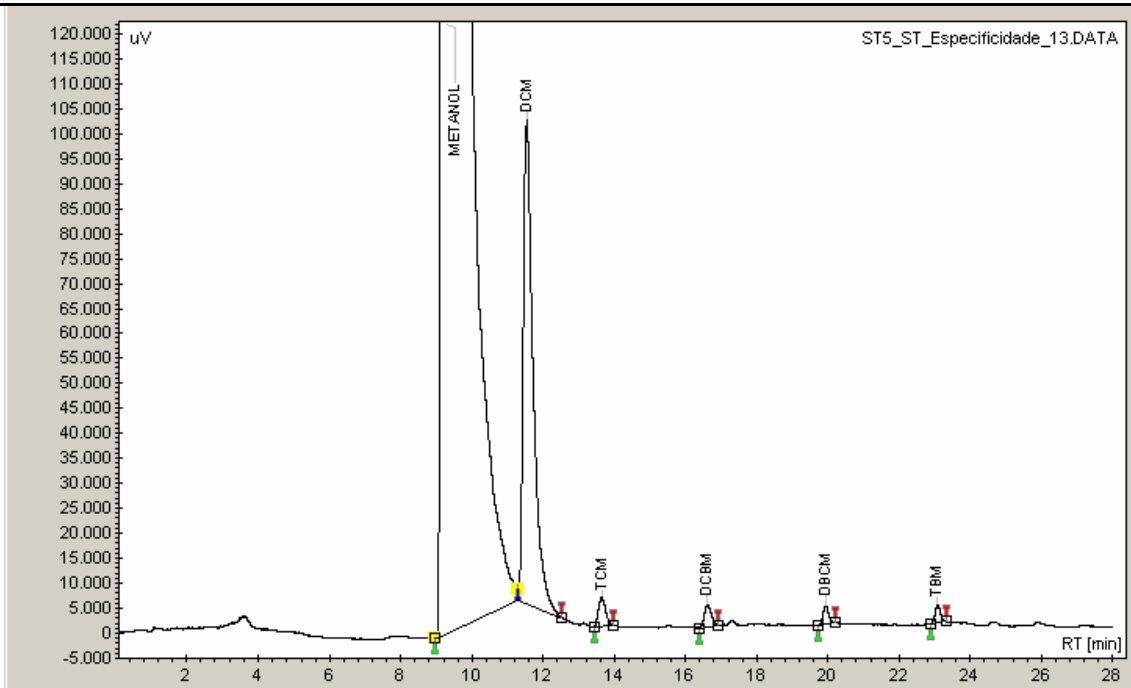




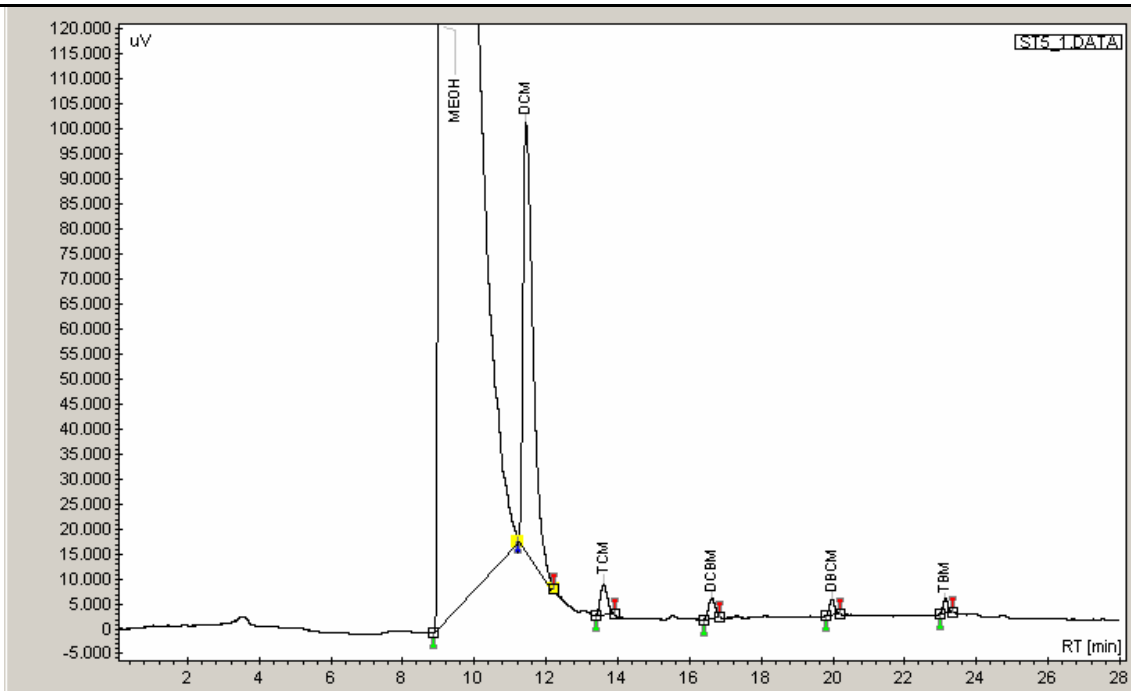




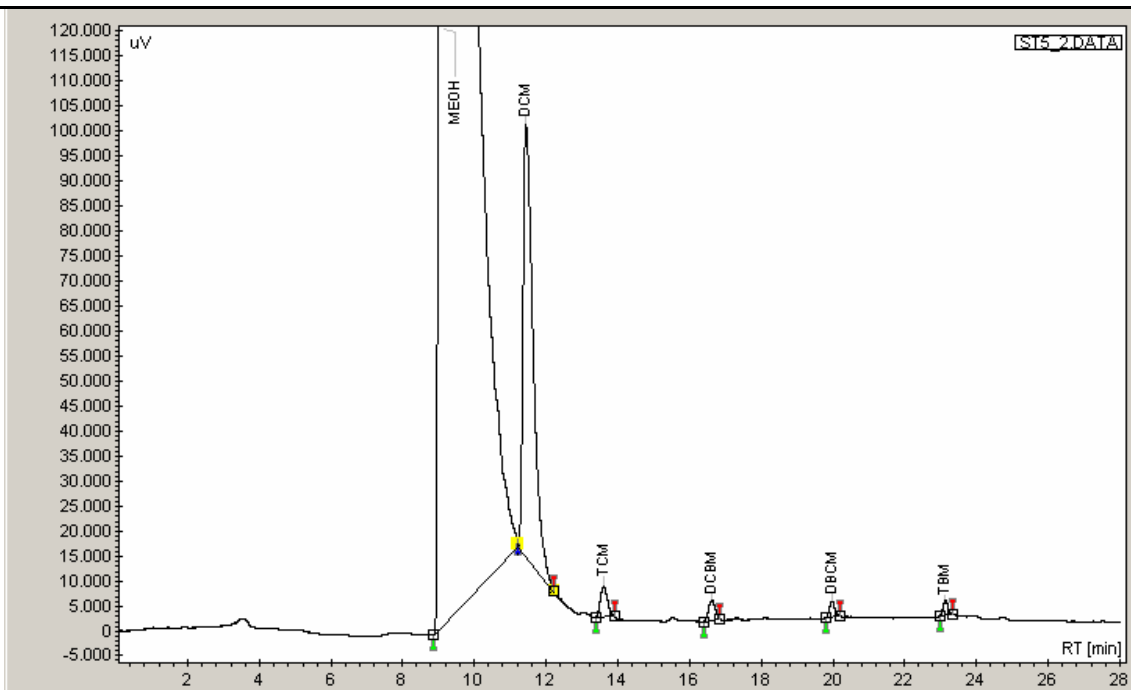
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.09	950599,9
2	DCM	11,41	33041,0



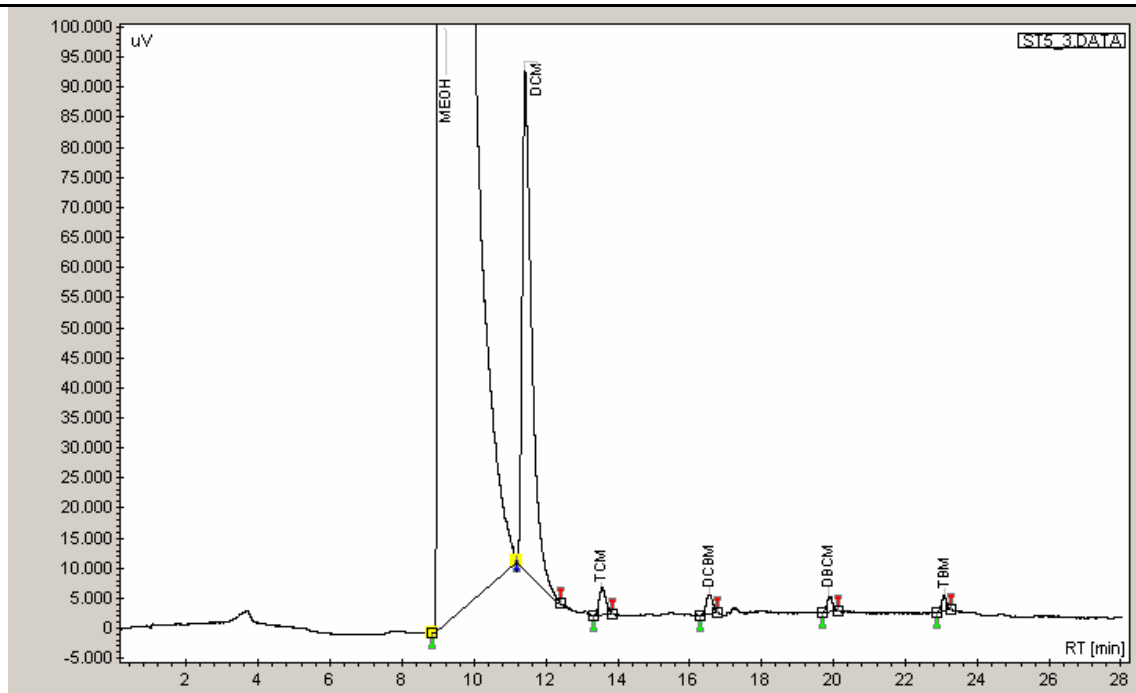
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	METANOL	9,26	487964,9
2	DCM	11,56	34141,8
3	TCM	13,65	1347,4
4	DCBM	16,62	1003,0
5	DBCM	19,96	666,3
6	TBM	23,09	600,2



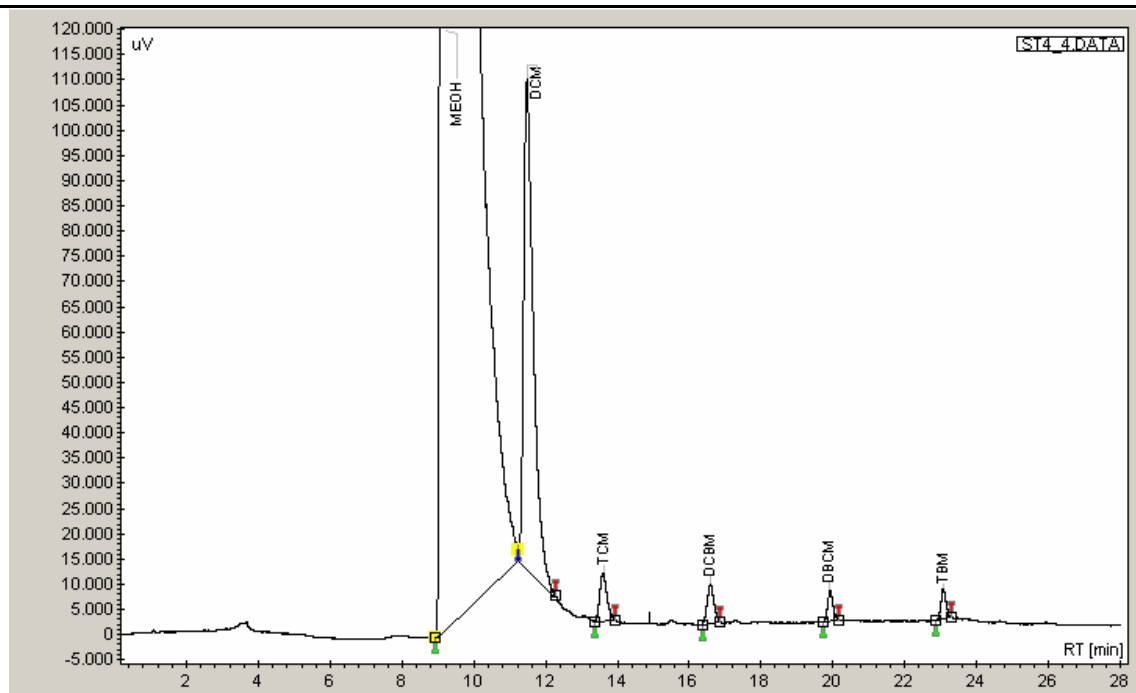
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9,11	927224,3
2	DCM	11,44	33036,3
3	TCM	13,60	1344,8
4	DCBM	16,61	827,6
5	DBCM	19,96	505,0
6	TBM	23,13	488,4



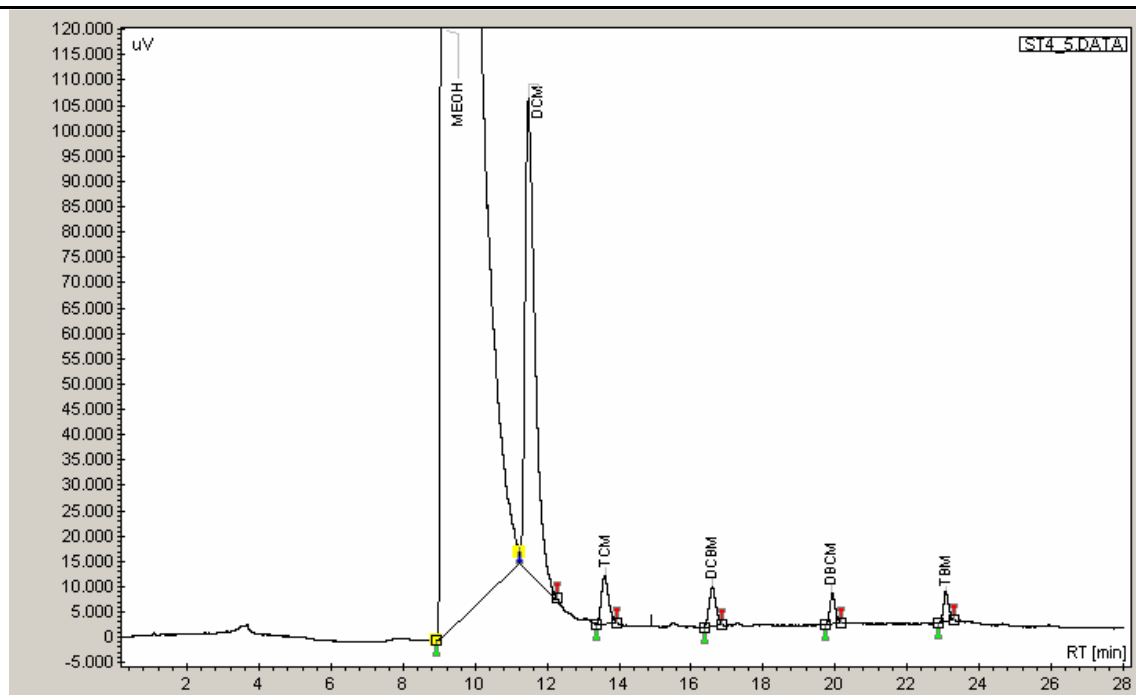
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9,11	927224,3
2	DCM	11,44	33681,4
3	TCM	13,60	1400,4
4	DCBM	16,61	865,0
5	DBCM	19,96	543,6
6	TBM	23,13	490,3



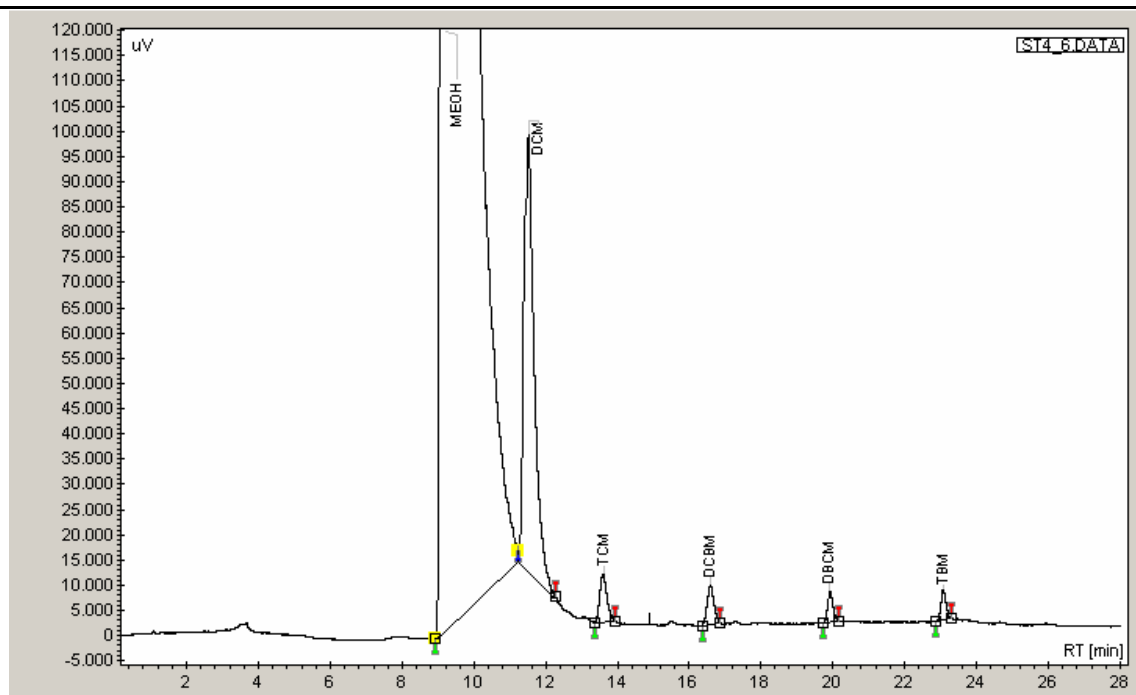
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.13	600206.5
2	DCM	11.42	30420.2
3	TCM	13.56	1204.6
4	DCBM	16.55	790.4
5	DBCM	19.88	485.3
6	TBM	23.08	452.1



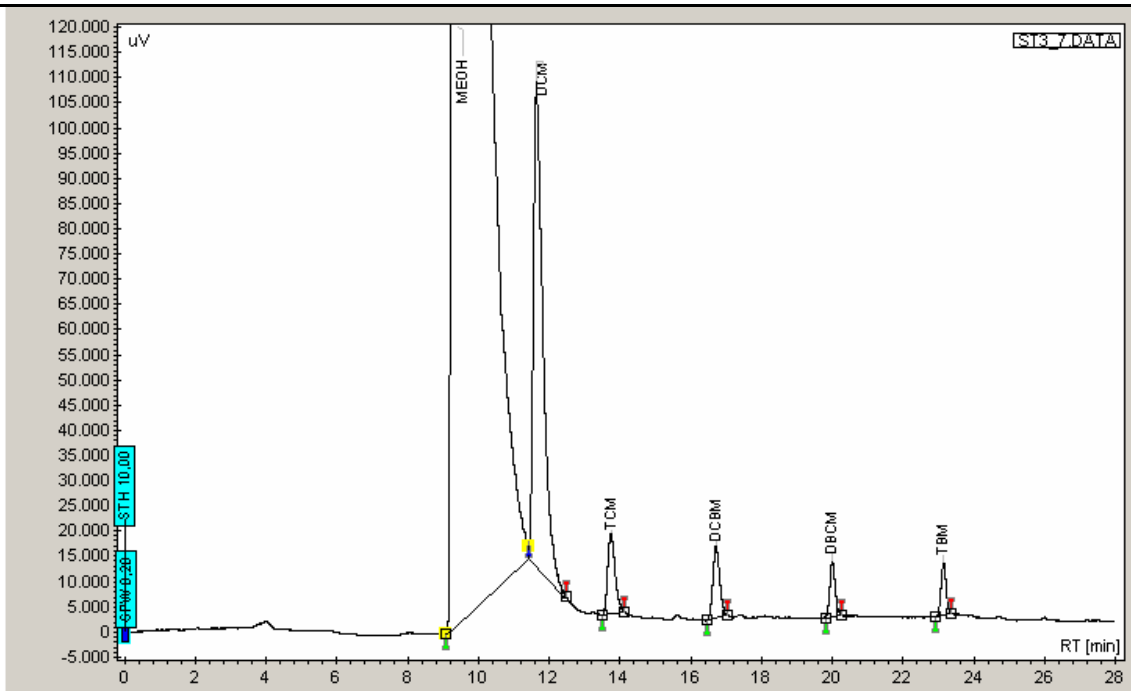
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.14	896104.8
2	DCM	11.49	38801.7
3	TCM	13.60	1936.1
4	DCBM	16.62	1521.3
5	DBCM	19.96	906.6
6	TBM	23.11	837.6



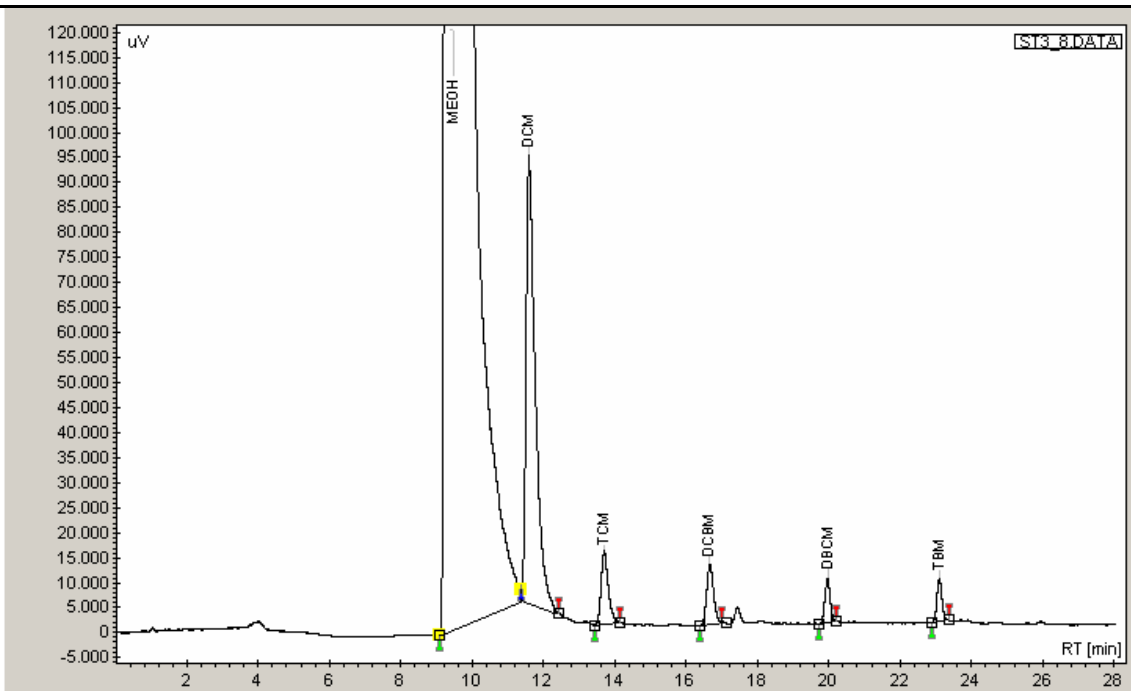
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.18	951448.3
2	DCM	11.48	34883.7
3	TCM	13.61	2151.6
4	DCBM	16.59	1664.3
5	DBCM	19.93	1018.6
6	TBM	23.08	984.9



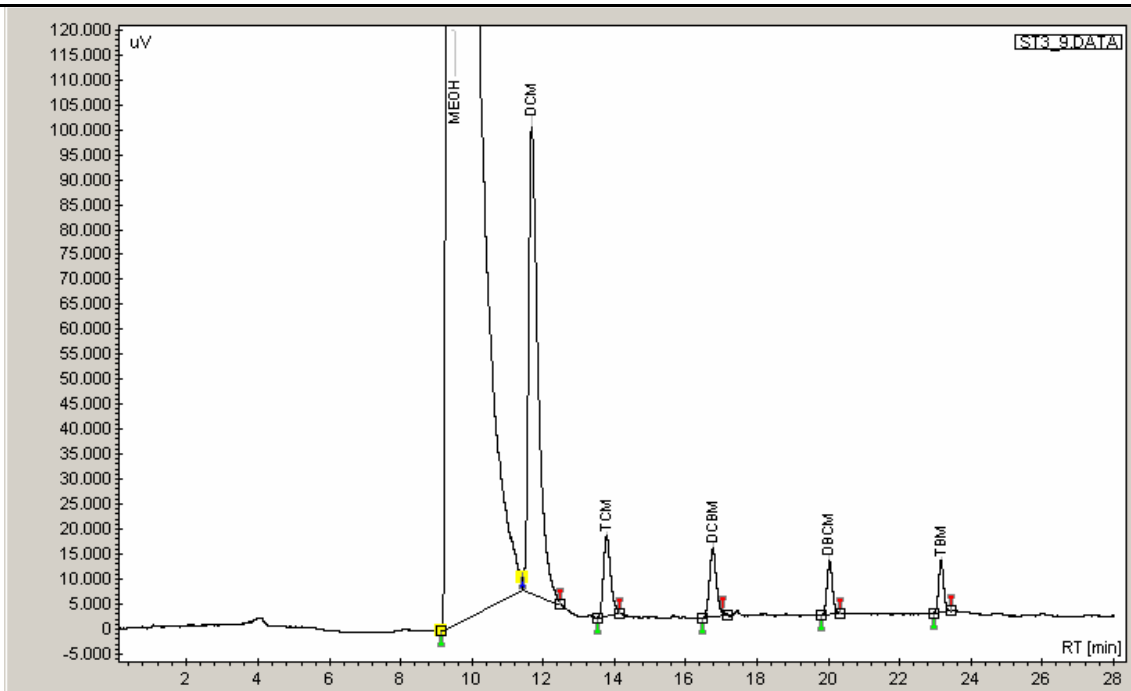
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.27	884724.2
2	DCM	11.59	30743.1
3	TCM	13.67	1887.8
4	DCBM	16.64	1487.3
5	DBCM	19.96	902.6
6	TBM	23.11	852.0



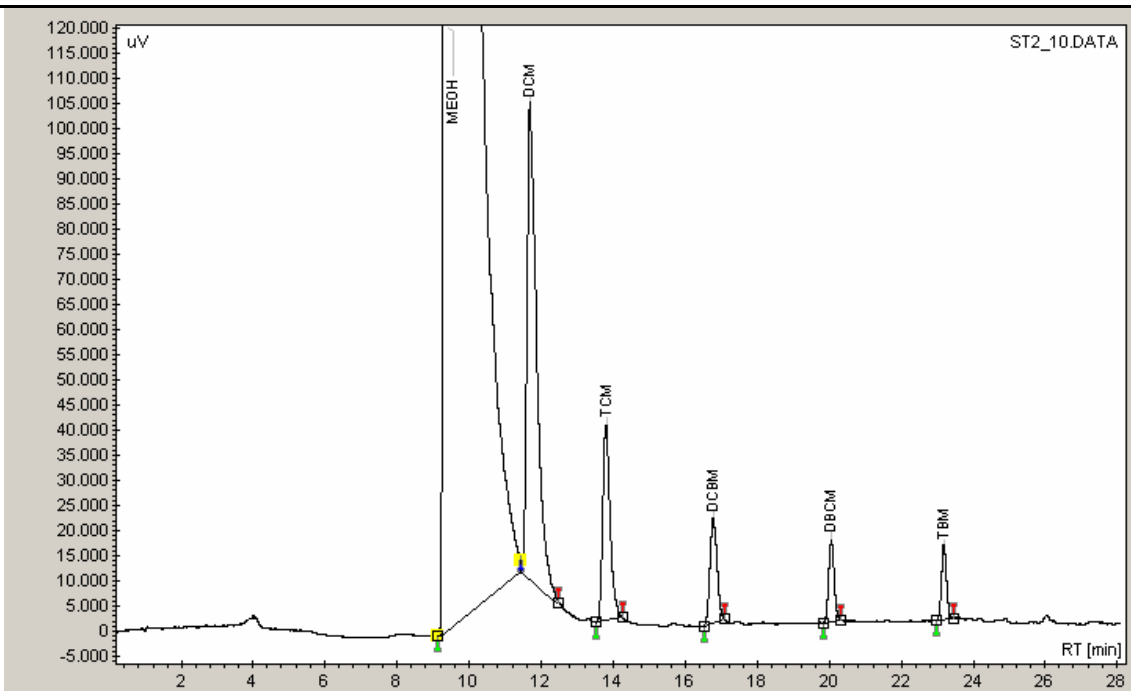
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MECH	9.37	961006.9
2	DCM	11.64	32136.0
3	TCM	13.74	3880.6
4	DCBM	16.71	3143.5
5	DBCM	20.00	1896.1
6	TBM	23.15	1511.5



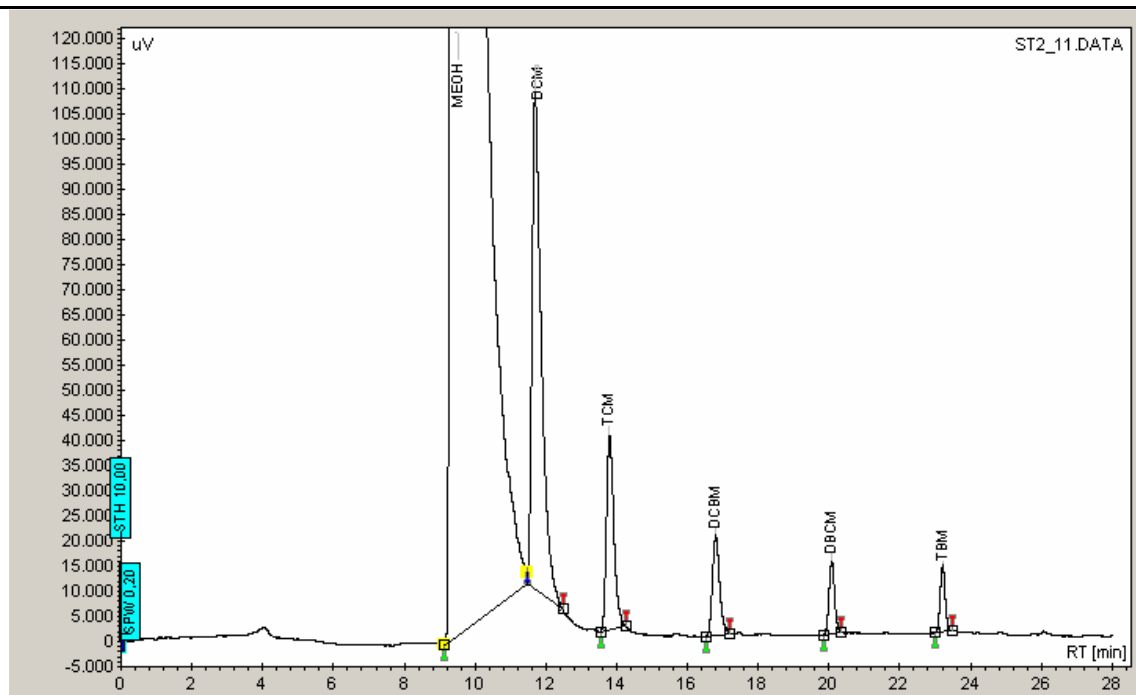
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MECH	9.34	529729.3
2	DCM	11.60	29080.4
3	TCM	13.71	3331.8
4	DCBM	16.67	2709.4
5	DBCM	19.98	1639.6
6	TBM	23.12	1377.3



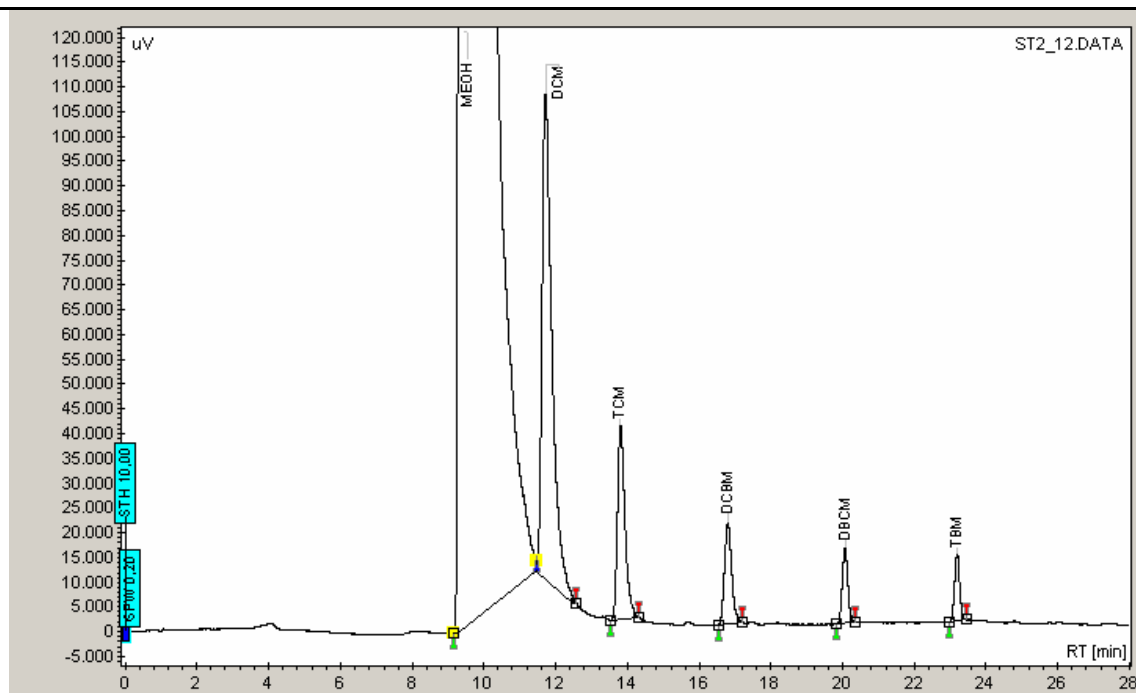
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.39	592278,3
2	DCM	11,67	31501,9
3	TCM	13,78	3762,4
4	DCBM	16,77	3036,1
5	DBCM	20,04	1718,0
6	TBM	23,17	1489,7



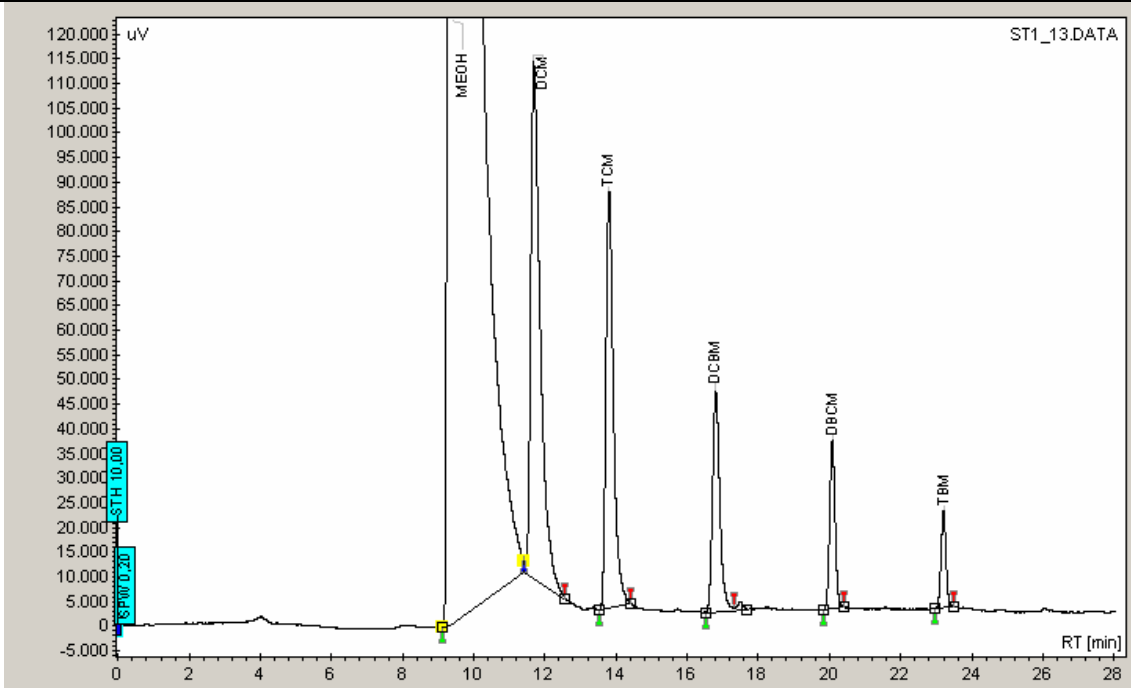
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.38	859680,6
2	DCM	11,68	33712,1
3	TCM	13,81	9250,3
4	DCBM	16,77	4763,2
5	DBCM	20,05	2886,5
6	TBM	23,17	2342,9



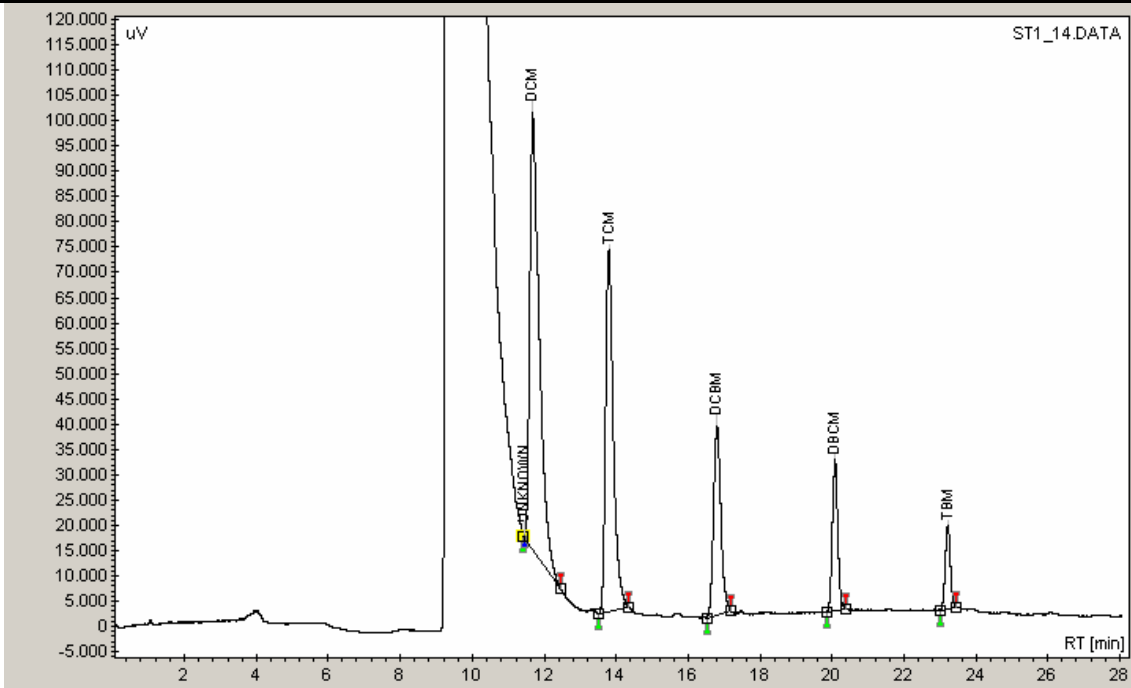
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.41	809286.8
2	DCM	11.70	34303.3
3	TCM	13.80	9448.3
4	DCBM	16.80	5069.8
5	DBCM	20.09	2887.6
6	TBM	23.22	2342.0



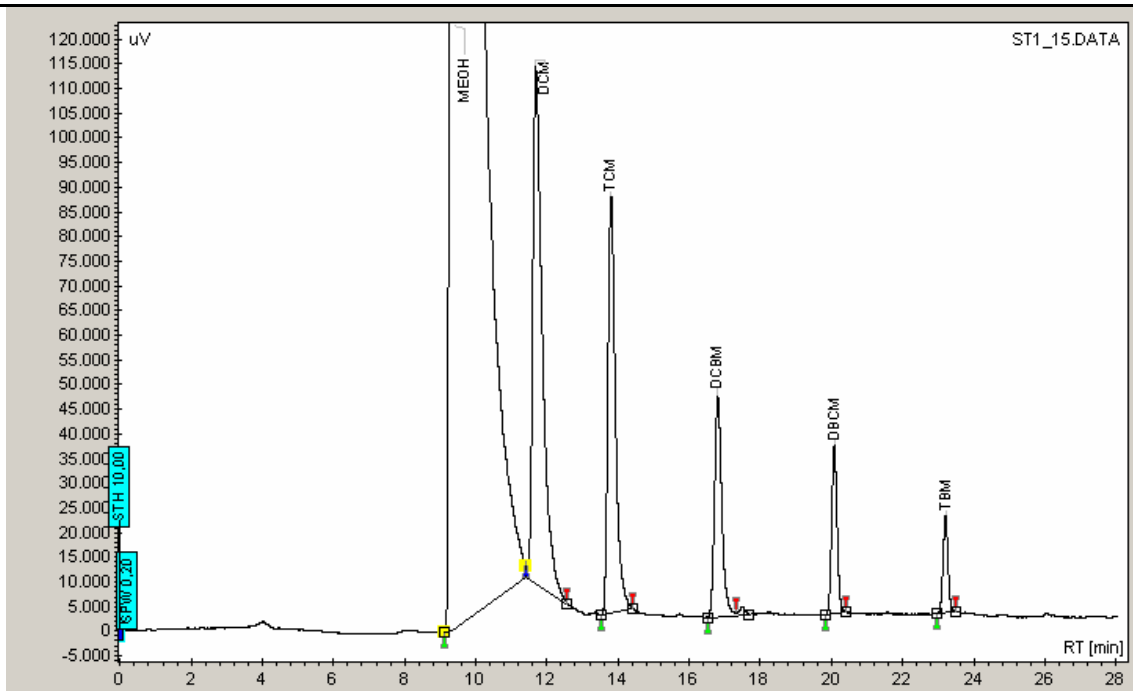
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.40	845677.7
2	DCM	11.72	34892.1
3	TCM	13.81	9515.8
4	DCBM	16.80	5078.5
5	DBCM	20.07	2887.2
6	TBM	23.20	2295.5



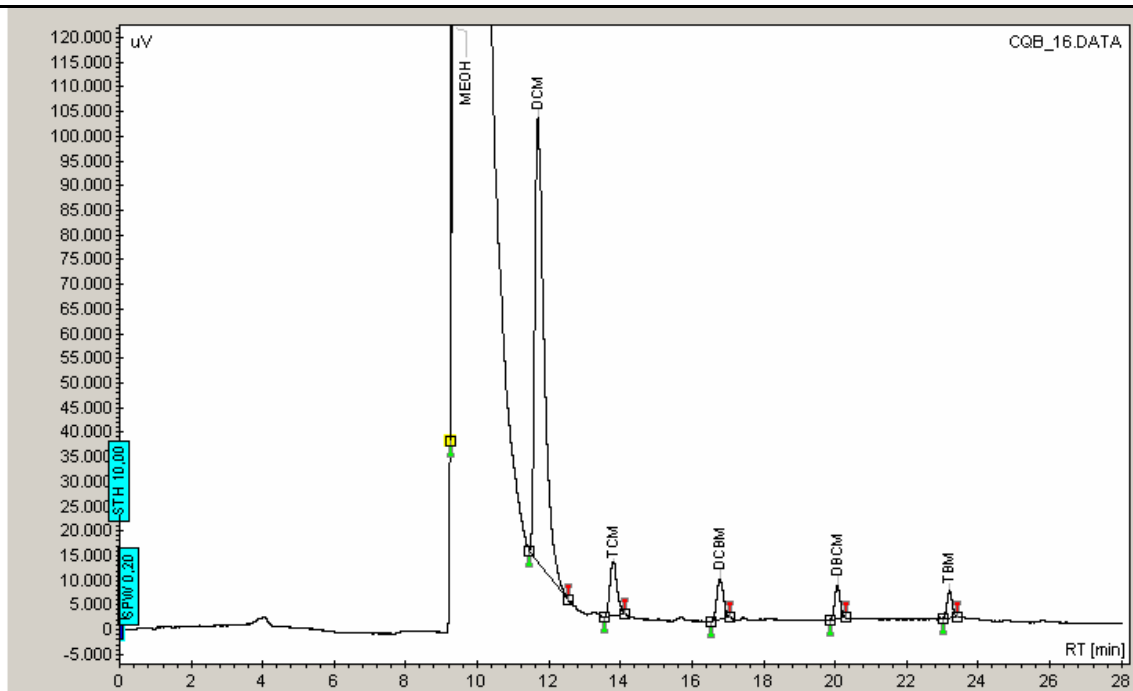
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.38	667149,1
2	DCM	11,69	36848,4
3	TCM	13,81	21008,7
4	DCBM	16,80	10577,7
5	DBCM	20,08	6031,2
6	TBM	23,21	3142,0



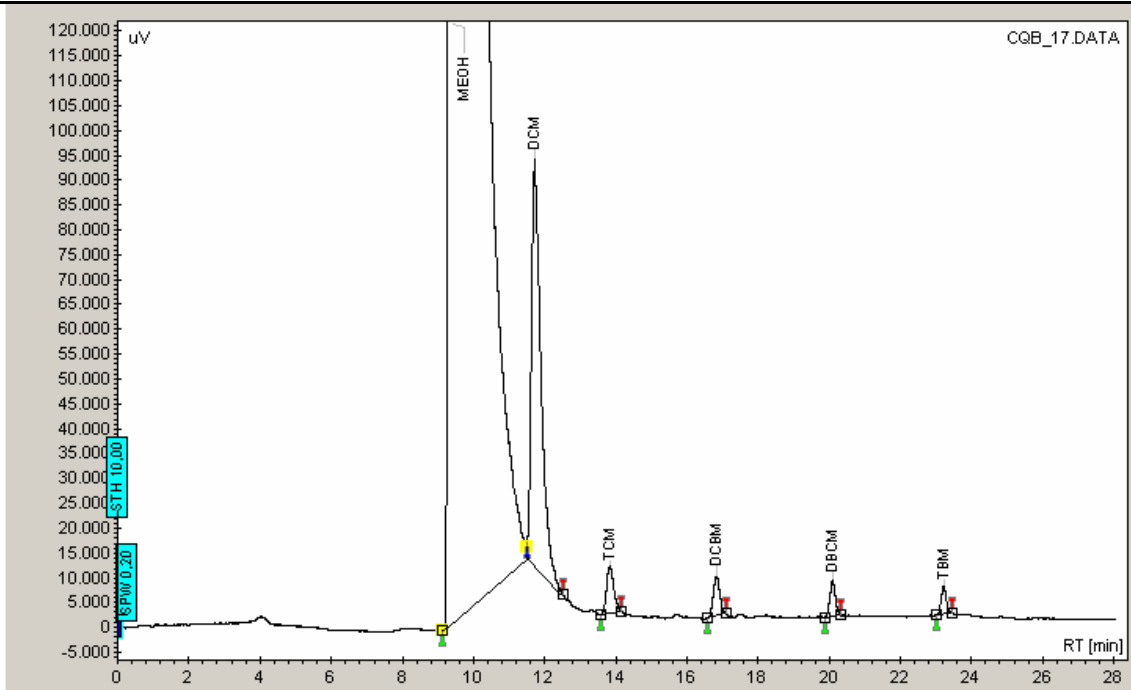
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	UNKNOWN	11,44	12,5
2	DCM	11,69	30589,8
3	TCM	13,80	17866,3
4	DCBM	16,80	8787,8
5	DBCM	20,08	5180,7
6	TBM	23,21	2688,9



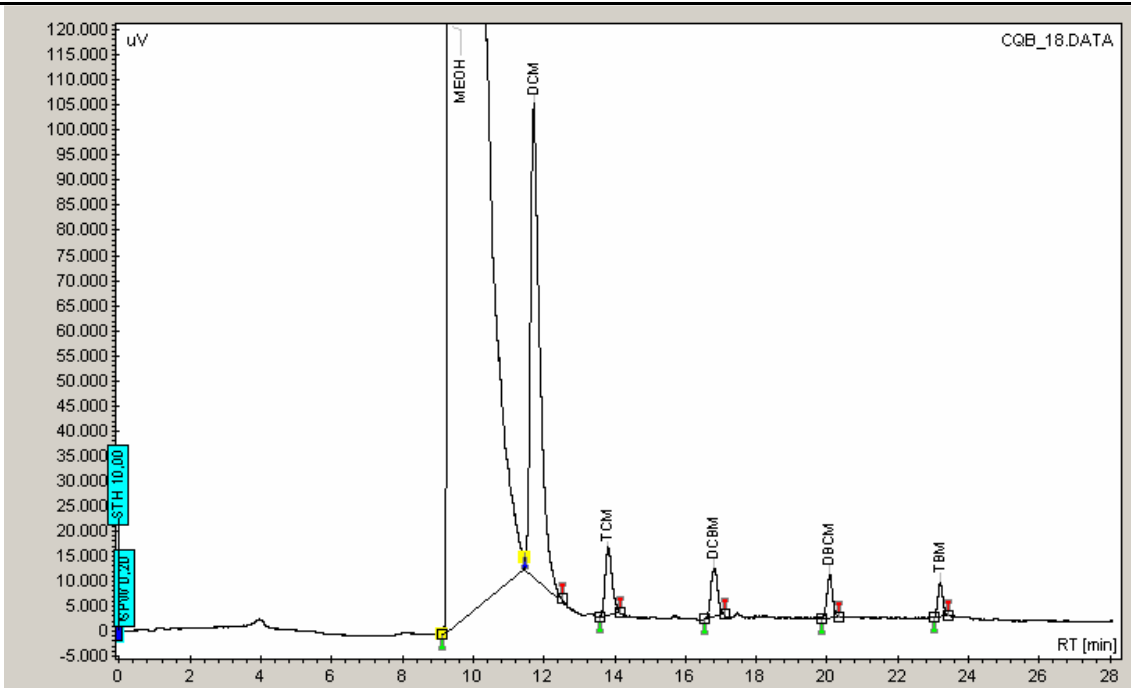
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEQH	9.39	1064005.0
2	DCM	11.69	33943.9
3	TCM	13.78	19502.0
4	DCBM	16.80	9577.0
5	DBCM	20.08	5868.2
6	TBM	23.20	3138.2



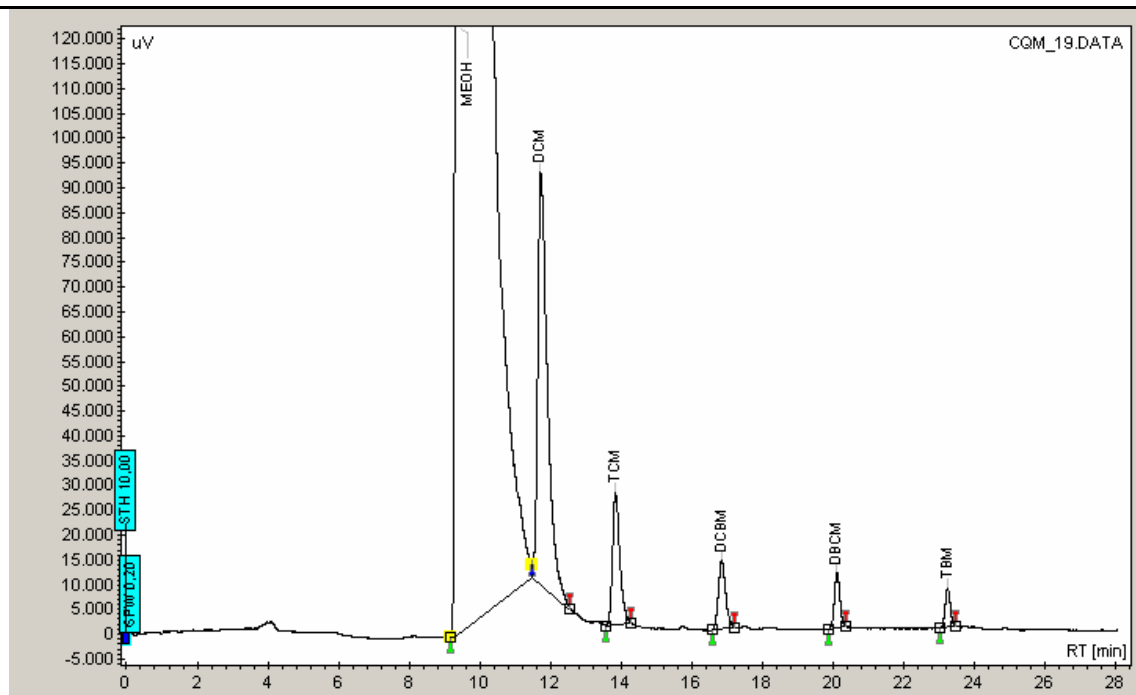
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEQH	9.38	234881.7
2	DCM	11.69	27415.8
3	TCM	13.79	2814.7
4	DCBM	16.78	1981.9
5	DBCM	20.06	1187.2
6	TBM	23.20	885.1



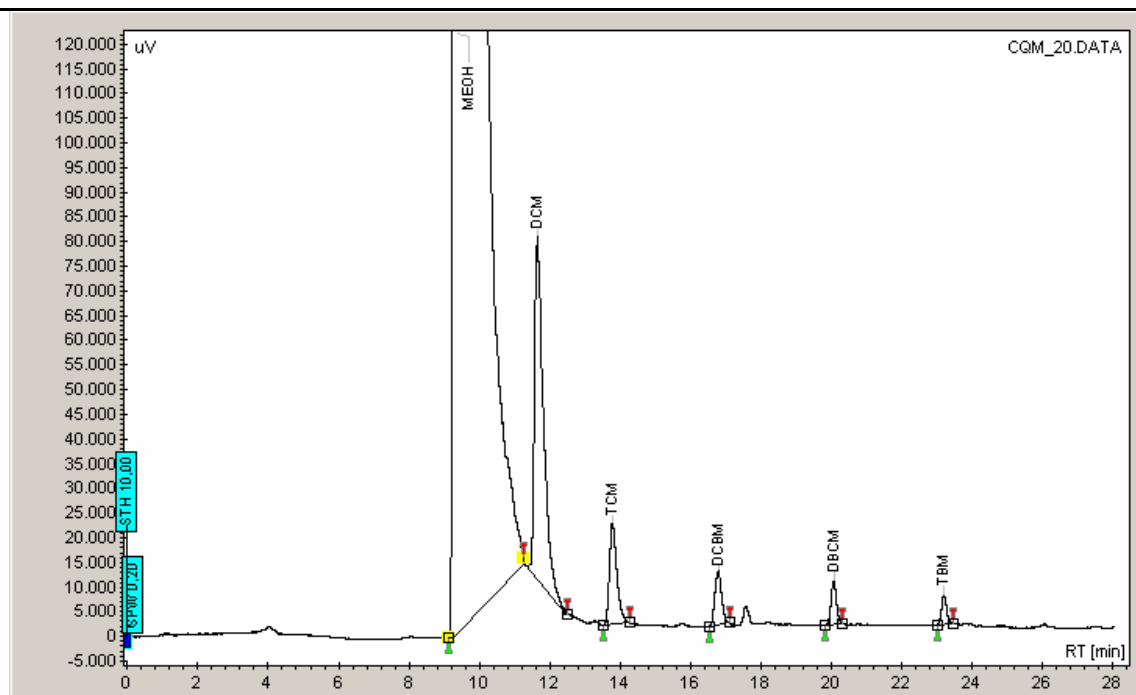
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.40	956690.9
2	DCM	11.72	29901.9
3	TCM	13.84	3072.2
4	DCBM	16.83	2082.8
5	DBCM	20.09	1247.6
6	TBM	23.22	921.7



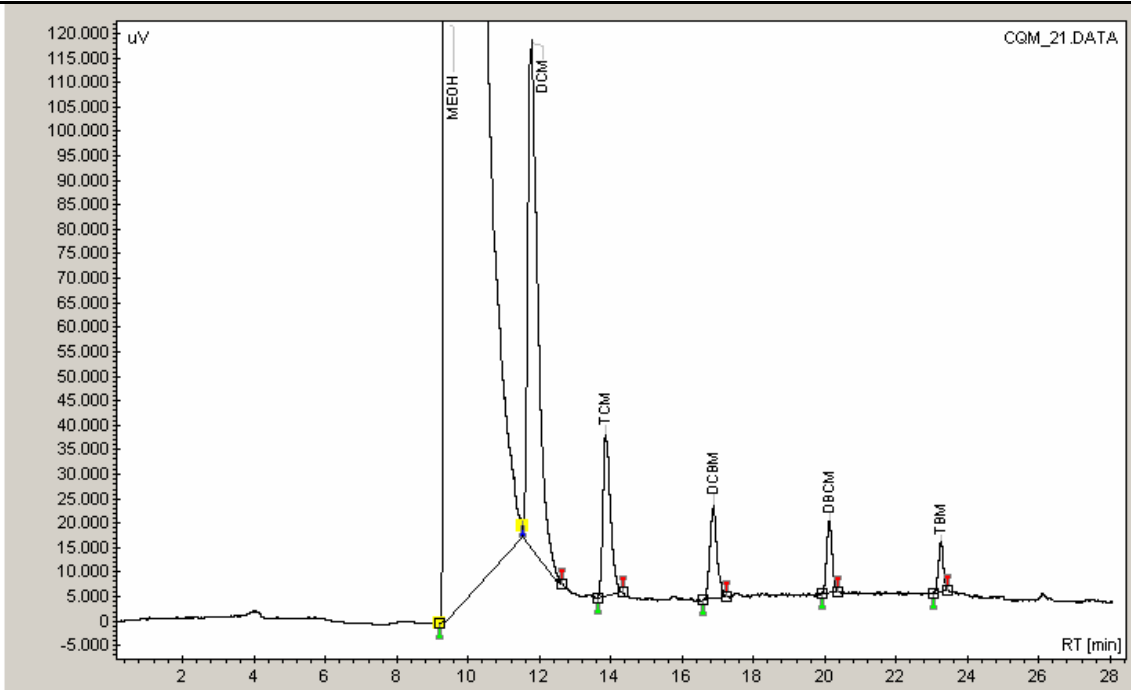
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.39	840471.0
2	DCM	11.72	32748.6
3	TCM	13.82	3401.3
4	DCBM	16.81	2342.9
5	DBCM	20.09	1519.5
6	TBM	23.19	987.4



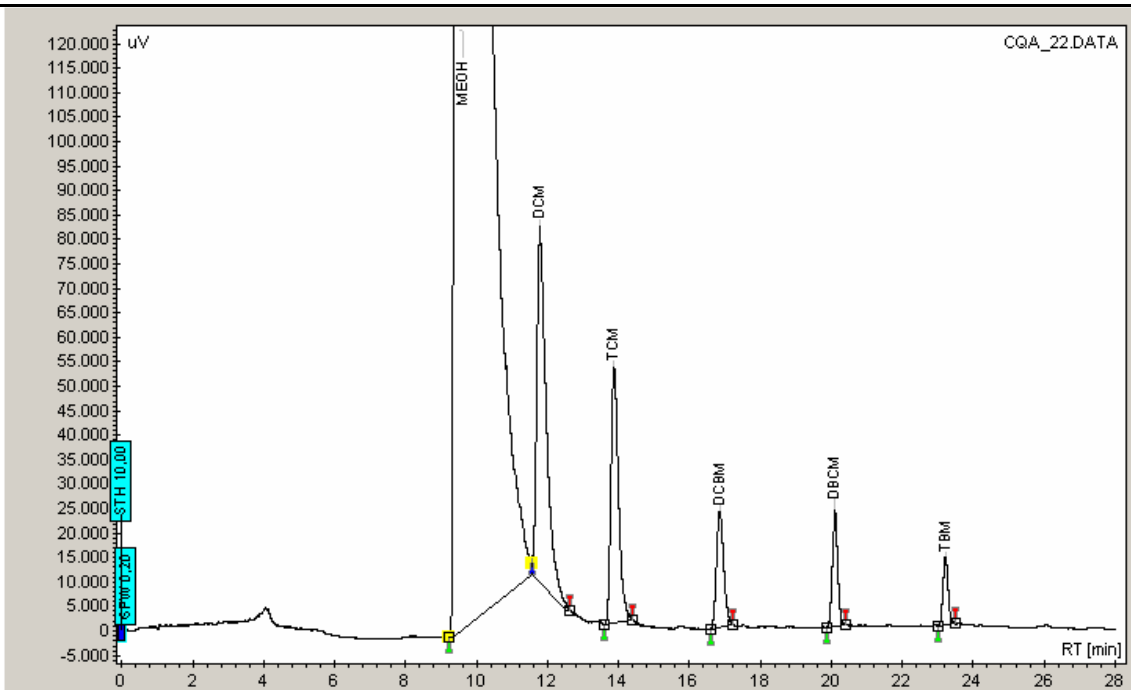
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9,41	830922,2
2	DCM	11,71	30885,1
3	TCM	13,83	6895,1
4	DCBM	16,84	3542,3
5	DBCM	20,10	2113,4
6	TBM	23,24	1285,5



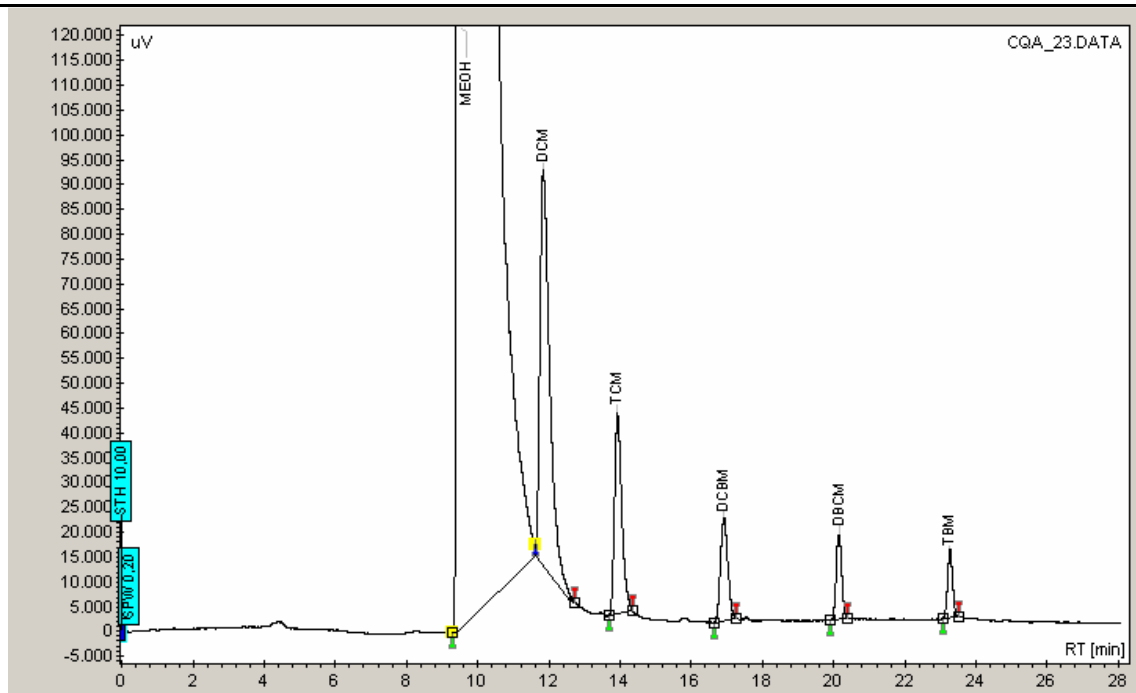
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9,36	784929,9
2	DCM	11,65	26071,9
3	TCM	13,78	5934,7
4	DCBM	16,79	3072,7
5	DBCM	20,08	1845,9
6	TBM	23,20	1178,6



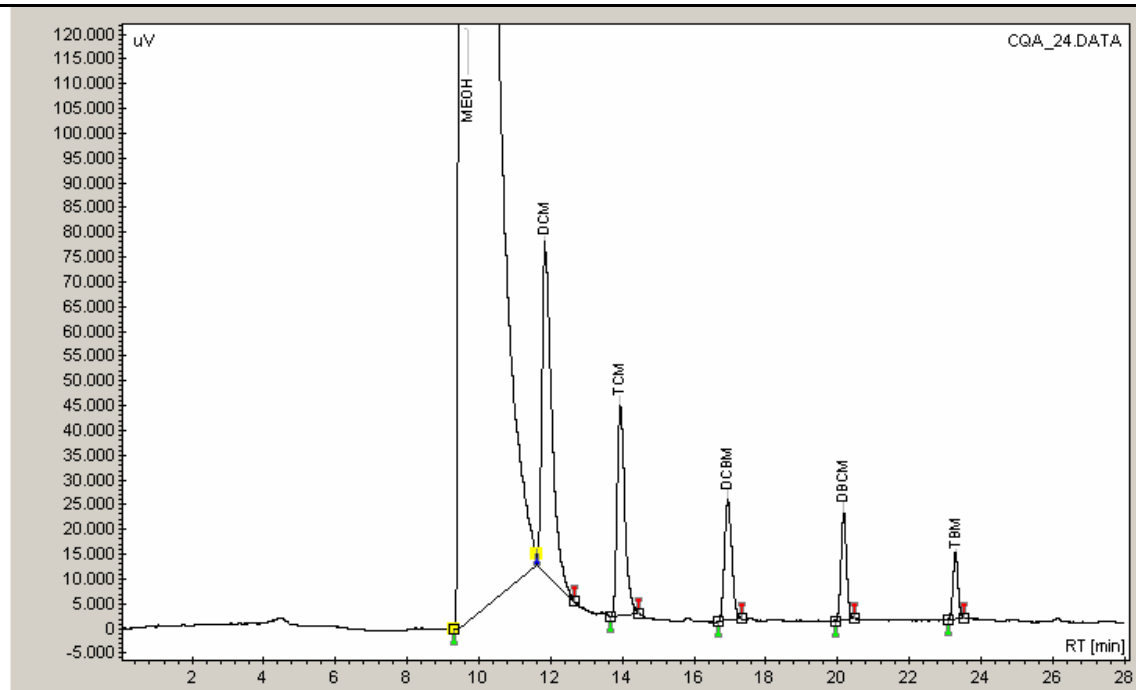
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.45	1095669.2
2	DCM	11.78	40548.5
3	TCM	13.85	8957.8
4	DCBM	16.88	4870.1
5	DBCM	20.12	2736.2
6	TBM	23.25	1761.8



#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.49	888820.5
2	DCM	11.78	27354.4
3	TCM	13.87	13013.6
4	DCBM	16.85	6515.0
5	DBCM	20.11	3831.5
6	TBM	23.21	2272.5



#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9,52	992078,9
2	DCM	11,84	31871,5
3	TCM	13,92	14131,8
4	DCBM	16,92	7016,1
5	DBCM	20,15	4089,1
6	TBM	23,26	2539,8

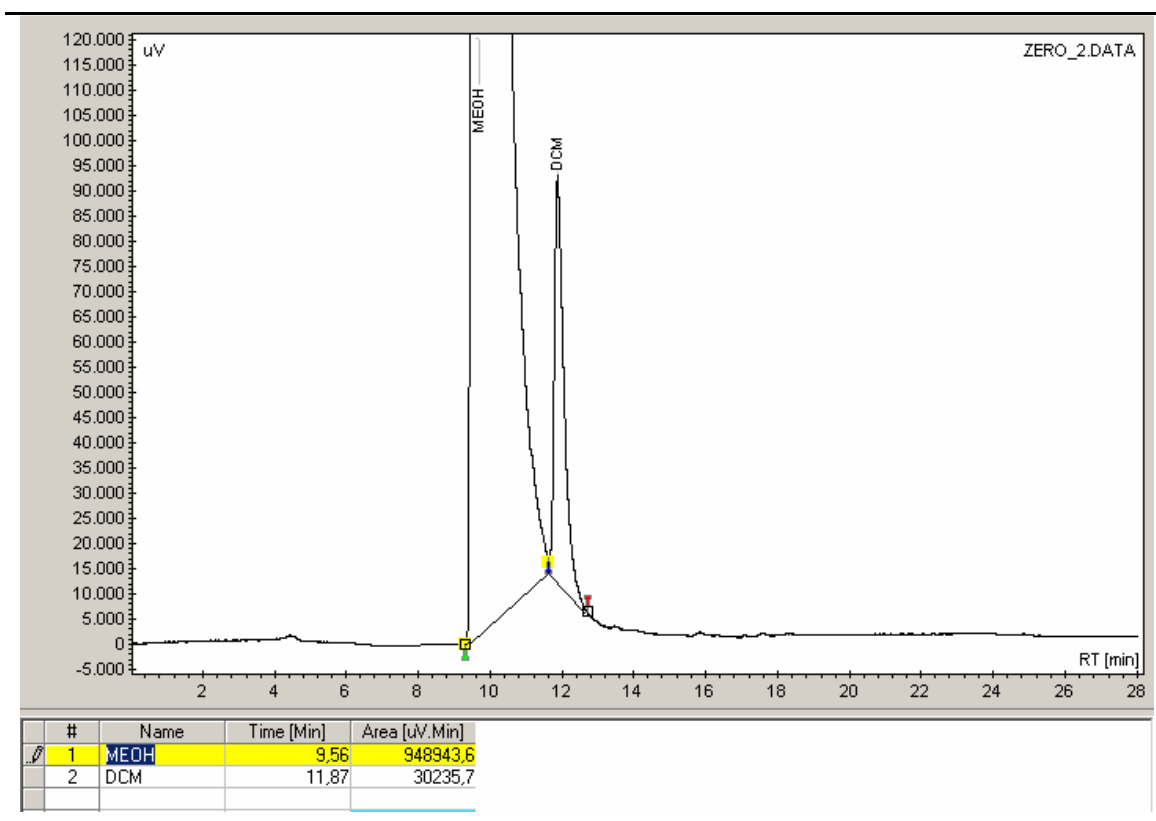
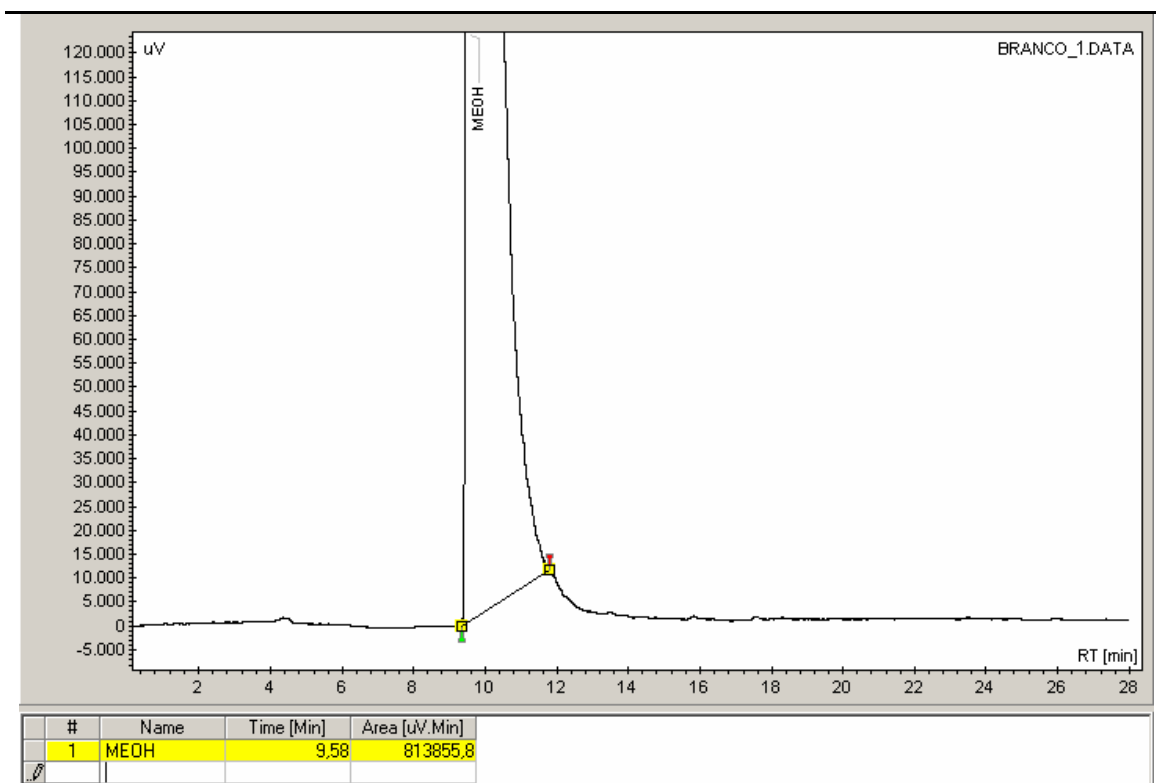


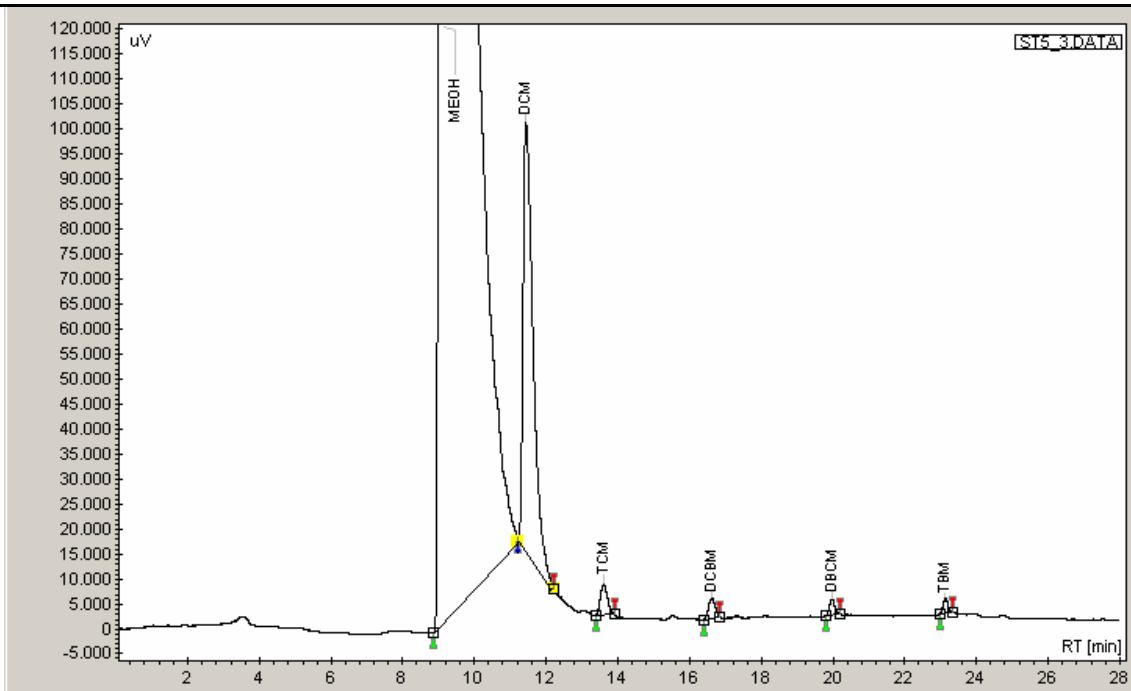
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9,55	888646,7
2	DCM	11,83	25851,4
3	TCM	13,94	11608,5
4	DCBM	16,93	5762,6
5	DBCM	20,18	3630,9
6	TBM	23,29	2149,7

APENDICE 9: Concentrações e respostas obtidas para os THM's nos parâmetros de precisão e exatidão em segunda determinação

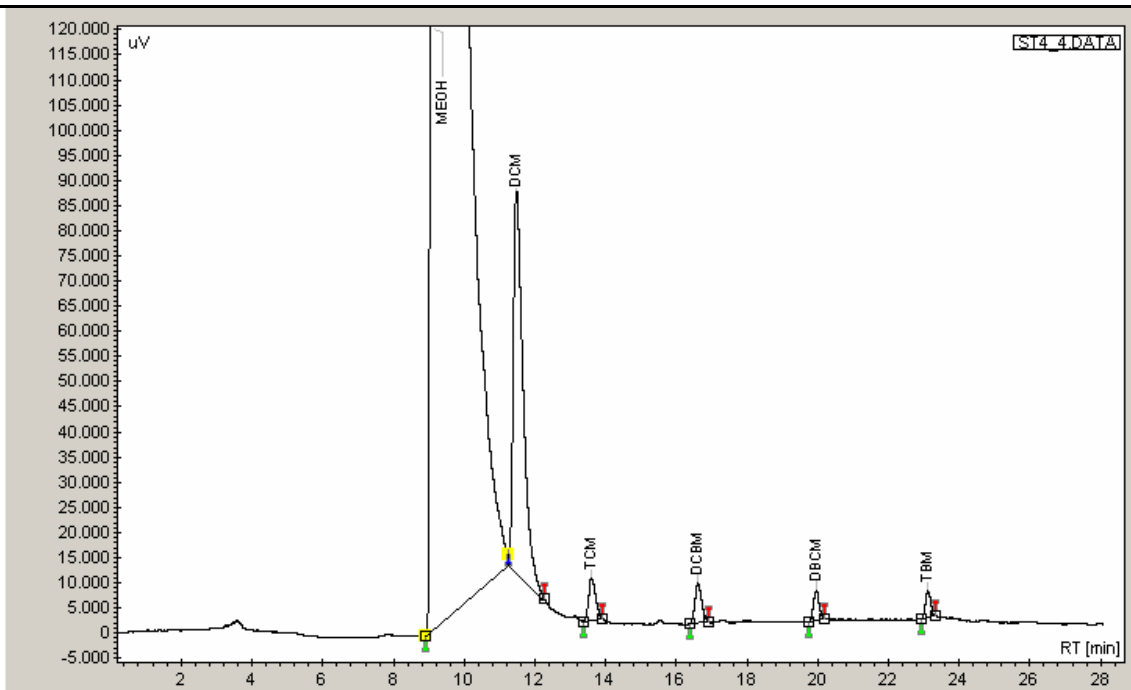
Amostra	TCM		DCBM		DCBM		TBM	
	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL
Branco_1	-	-	-	-	-	-	-	-
Zero_2	-	-	-	-	-	-	-	-
ST 5_3	0,0451	28,69	0,0255	19,63	0,0142	19,33	0,0099	9,68
ST 4_4	0,0672	49,03	0,0598	49,87	0,0367	53,38	0,0319	34,70
ST 3_5	0,1208	98,26	0,0978	83,46	0,0559	82,47	0,0470	52,02
ST 2_6	0,2744	239,54	0,1413	121,84	0,0856	127,50	0,0695	77,65
ST 1_7	0,5701	511,50	0,2865	250,06	0,1637	245,71	0,0853	95,65
CQB_8	0,1100	88,33	0,0686	57,71	0,0397	57,88	0,0290	31,43
CQB_9	0,1128	90,92	0,0697	58,60	0,0417	61,01	0,0275	29,70
CQB_10	0,1069	85,53	0,0715	60,26	0,0403	58,84	0,0271	29,26
CQM_11	0,2362	204,42	0,1115	95,50	0,0652	96,55	0,0416	45,84
CQM_12	0,2315	200,06	0,1140	97,77	0,0670	99,24	0,0414	45,55
CQM_13	0,2259	194,90	0,1201	103,14	0,0650	96,28	0,0410	45,11
CQA_14	0,4392	391,08	0,2199	191,24	0,1401	209,96	0,0831	93,15
CQA_15	0,4277	380,53	0,2201	191,45	0,1283	192,13	0,0766	85,70
CQA_16	0,4490	400,15	0,2229	193,90	0,1369	205,21	0,0832	93,24

APENDICE 10: Cromatogramas dos parâmetros de precisão e exatidão em segunda determinação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.

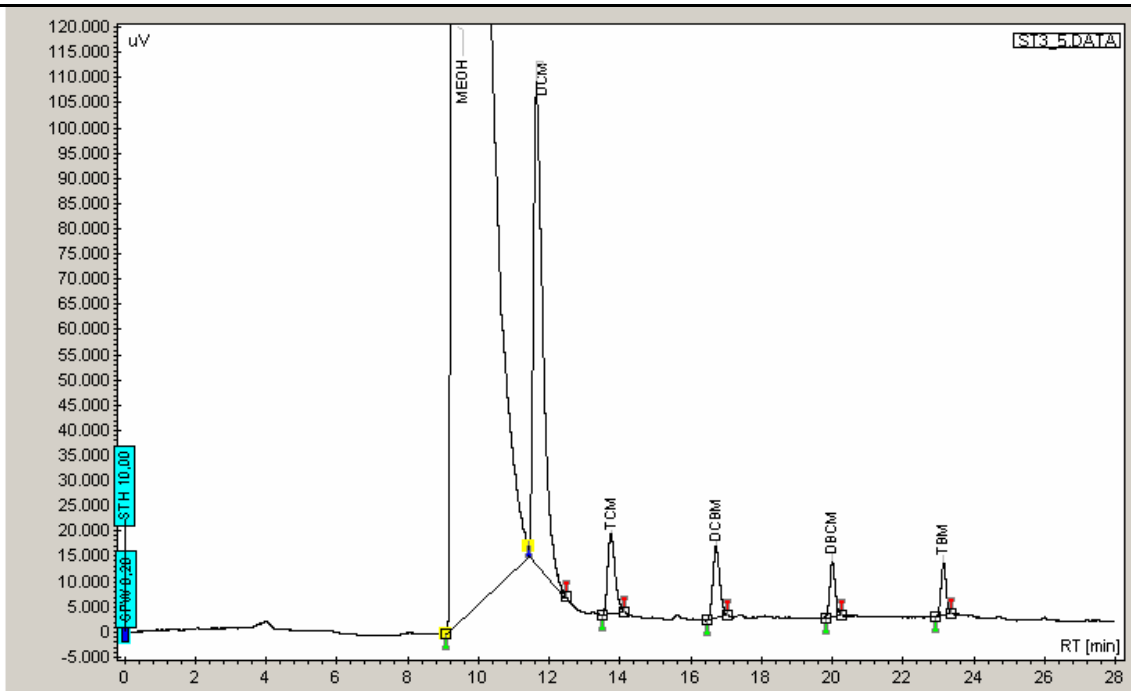




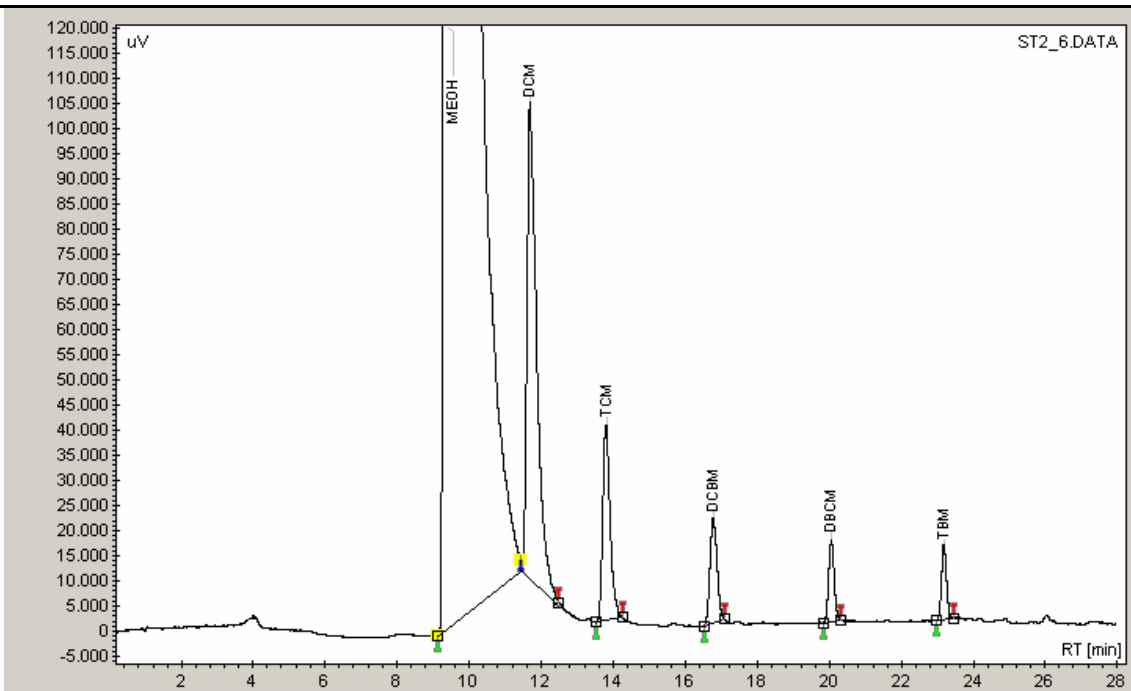
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.13	927224.2
2	DCM	11.44	32136.0
3	TCM	13.63	1444.8
4	DCBM	16.63	817.6
5	DBCM	19.95	455.0
6	TBM	23.13	318.4



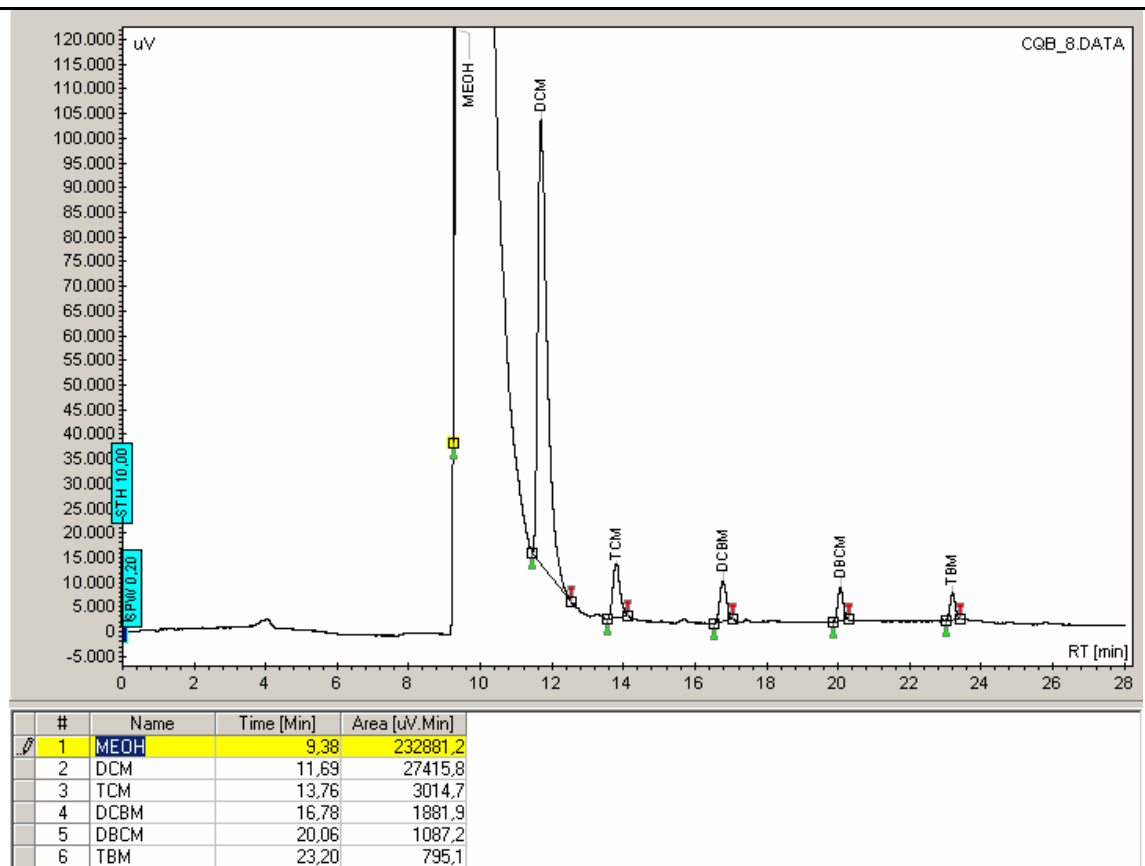
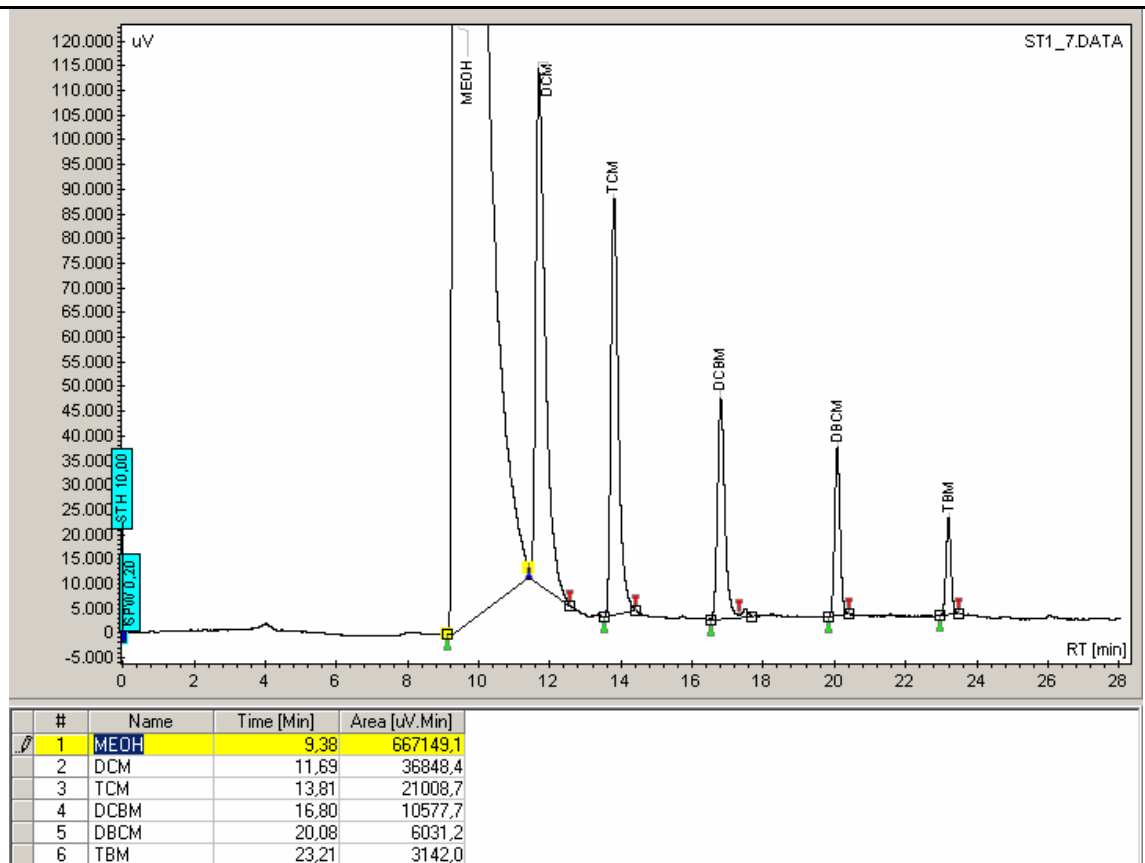
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.14	896004.0
2	DCM	11.49	28801.7
3	TCM	13.60	1936.1
4	DCBM	16.63	1721.3
5	DBCM	19.99	1056.6
6	TBM	23.11	917.6

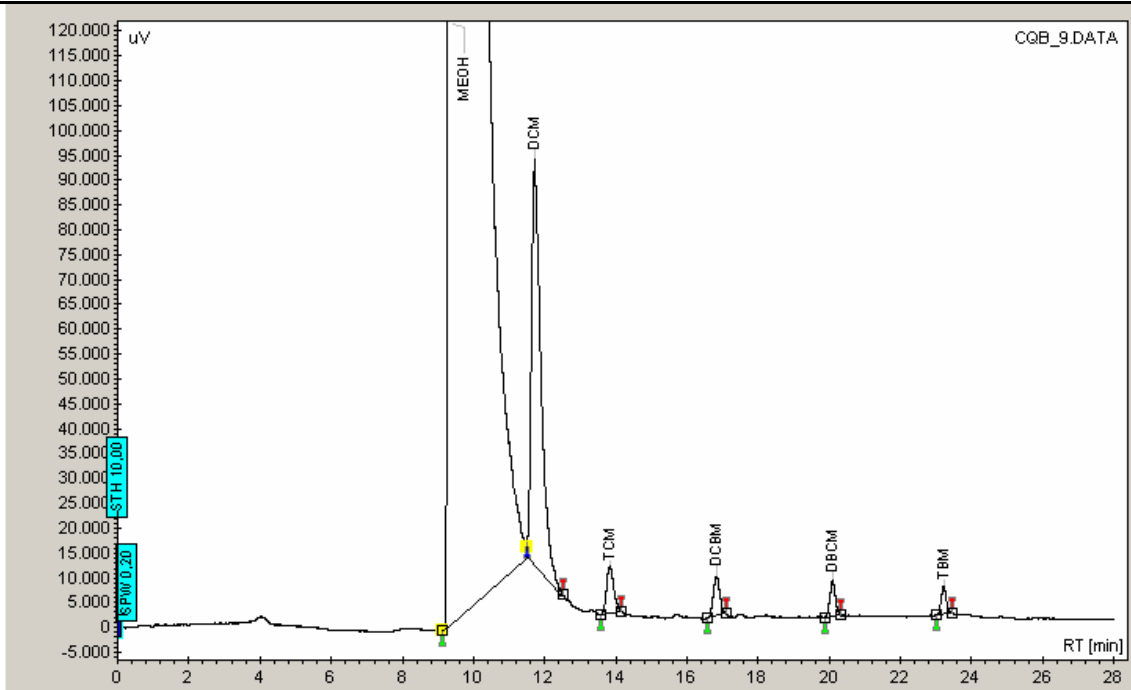


#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.37	961006.9
2	DCM	11.64	32136.0
3	TCM	13.74	3880.6
4	DCBM	16.71	3143.5
5	DBCM	20.00	1796.1
6	TBM	23.15	1511.5

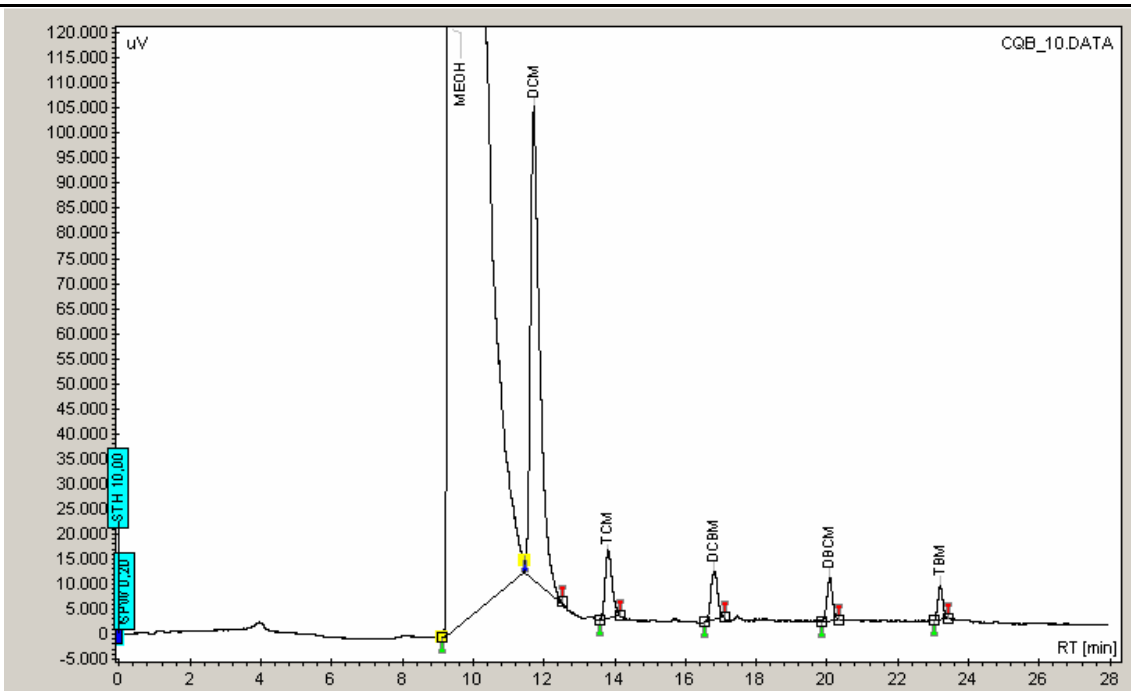


#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.38	859680.6
2	DCM	11.68	33712.1
3	TCM	13.81	9250.3
4	DCBM	16.77	4763.2
5	DBCM	20.05	2886.5
6	TBM	23.17	2342.9

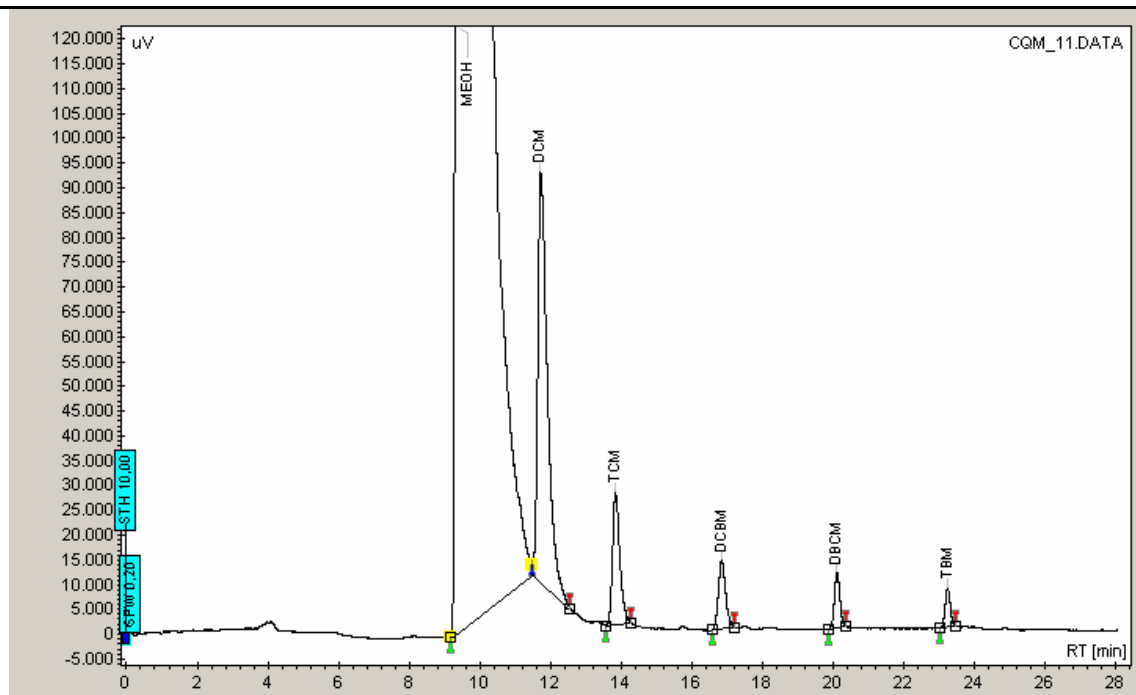




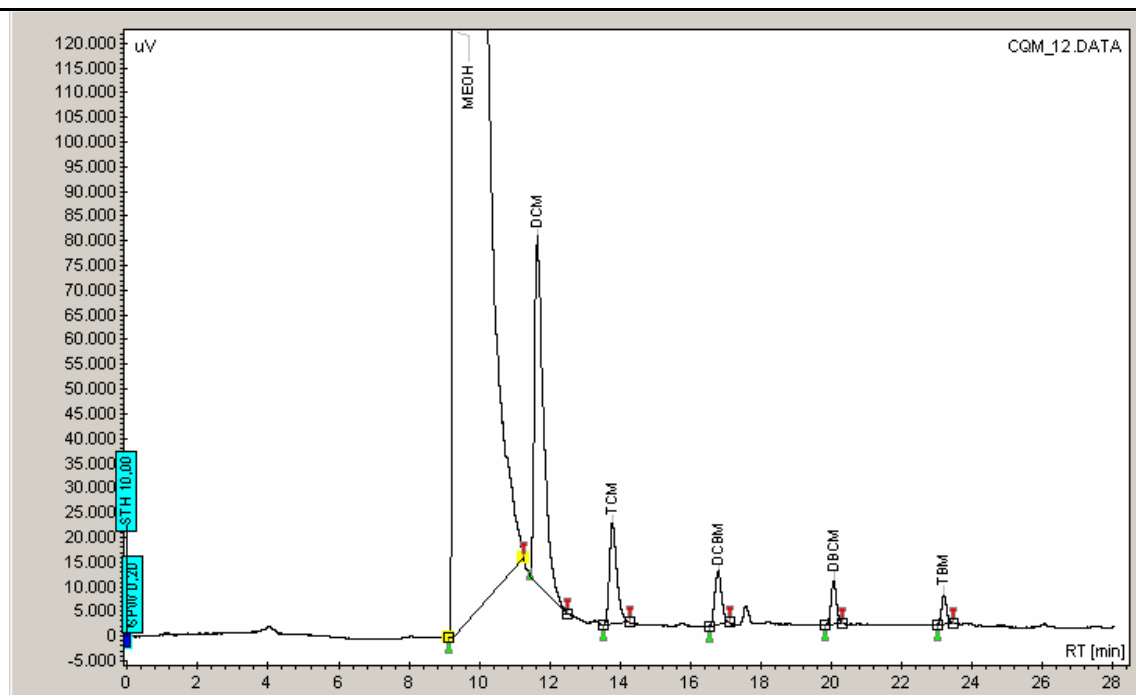
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.40	956550.5
2	DCM	11.73	29901.9
3	TCM	13.84	3372.2
4	DCBM	16.73	2082.8
5	DBCM	20.08	1247.6
6	TBM	23.32	821.7



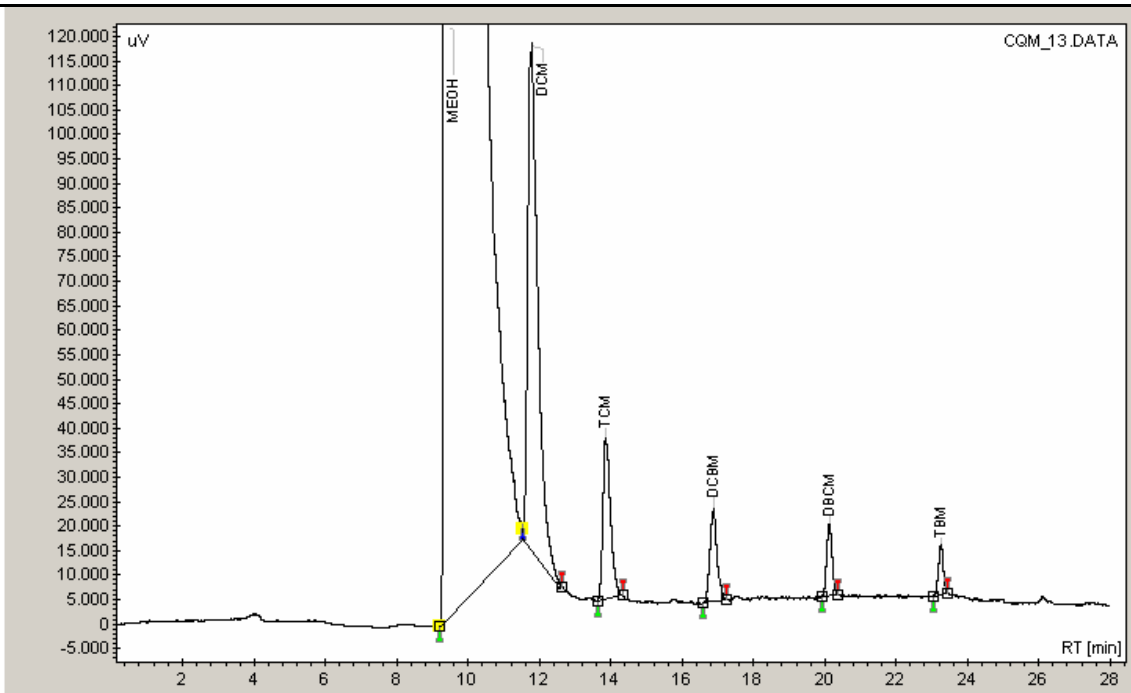
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.39	810471.1
2	DCM	11.71	32748.6
3	TCM	13.85	3501.3
4	DCBM	16.82	2342.9
5	DBCM	20.09	1319.5
6	TBM	23.19	887.4



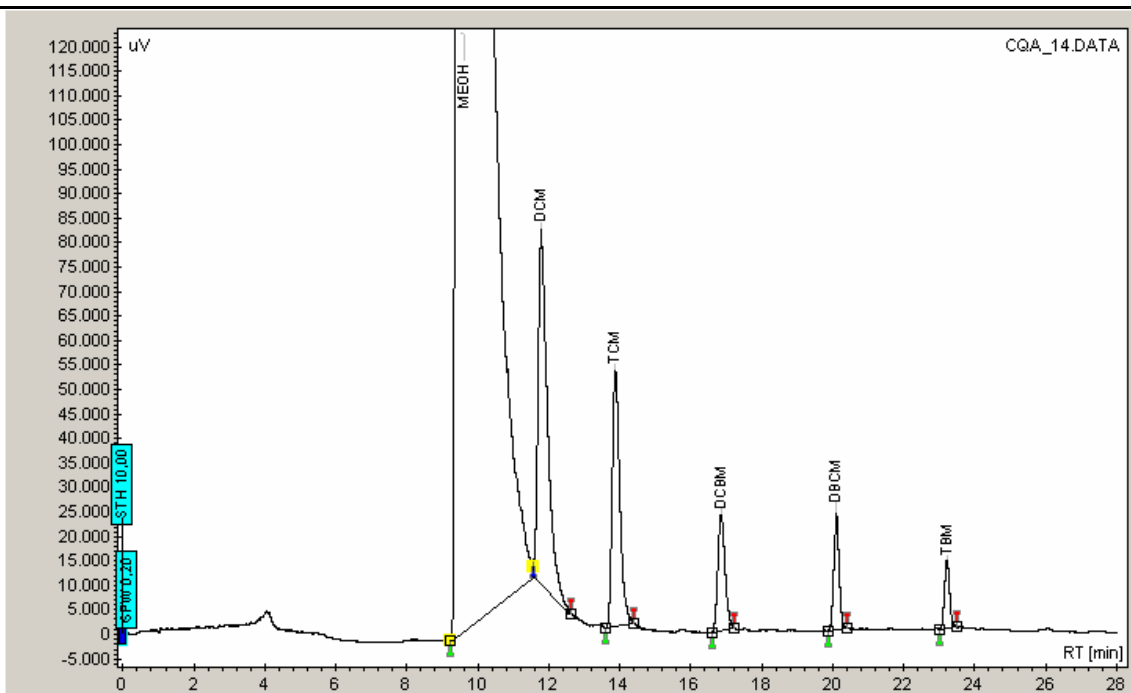
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.42	831922.2
2	DCM	11.71	30885.1
3	TCM	13.83	7295.1
4	DCBM	16.84	3442.3
5	DBCM	20.11	2013.4
6	TBM	23.24	1285.5



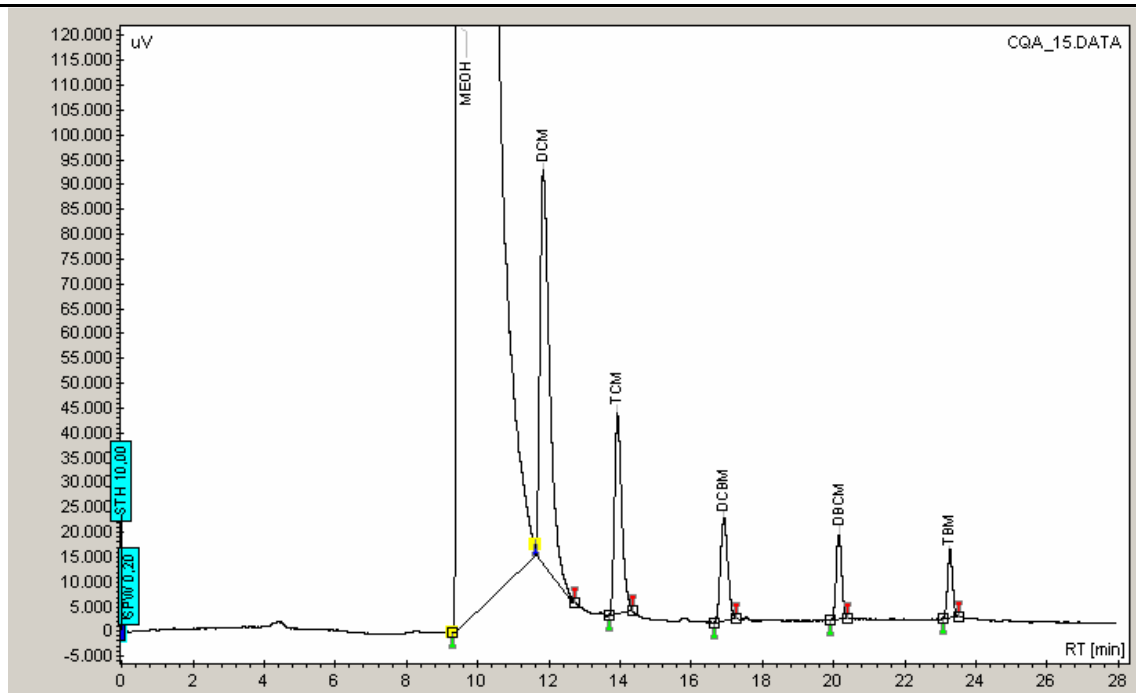
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.38	788928.9
2	DCM	11.55	26071.9
3	TCM	13.75	6034.7
4	DCBM	16.79	2972.7
5	DBCM	20.08	1745.9
6	TBM	23.20	1078.6



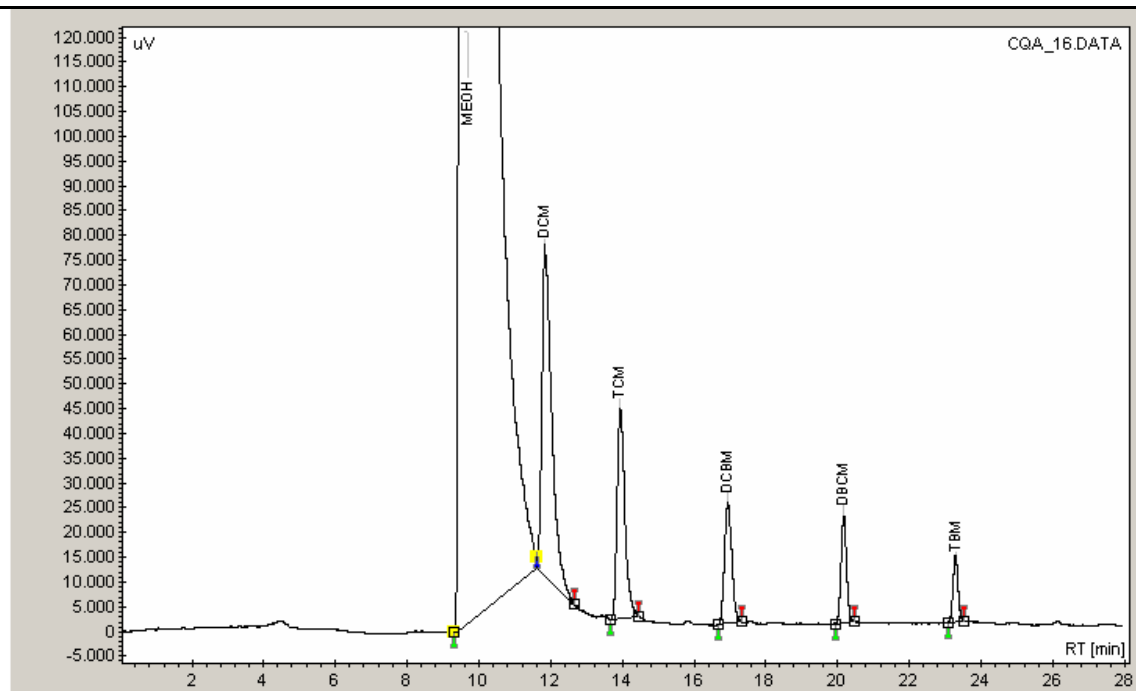
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.45	1090669.0
2	DCM	11.78	40548.5
3	TCM	13.85	9157.8
4	DCBM	16.88	4870.1
5	DBCM	20.12	2636.2
6	TBM	23.25	1661.8



#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.48	885820.5
2	DCM	11.78	27354.4
3	TCM	13.87	12013.6
4	DCBM	16.85	6015.0
5	DBCM	20.13	3831.5
6	TBM	23.23	2272.5



#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEQH	9.50	992070.0
2	DCM	11.84	31871.5
3	TCM	13.91	13631.8
4	DCBM	16.91	7016.1
5	DBCM	20.15	4089.1
6	TBM	23.25	2439.8

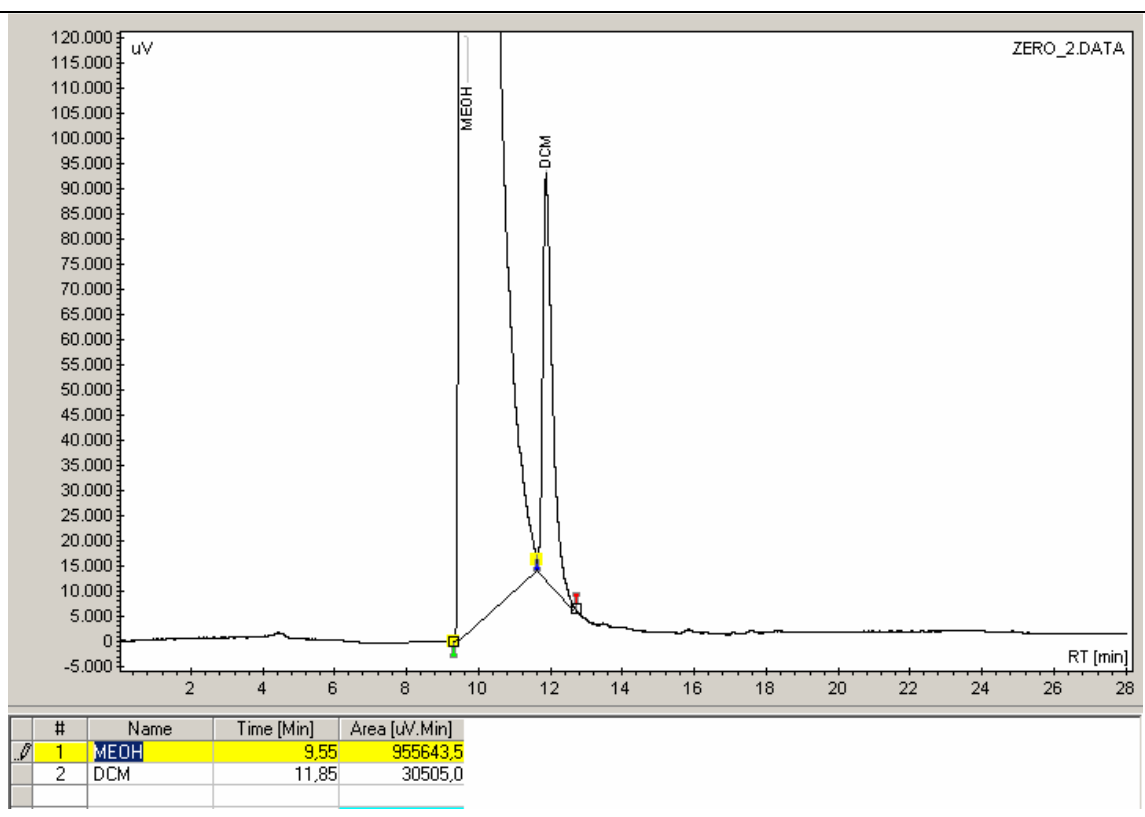
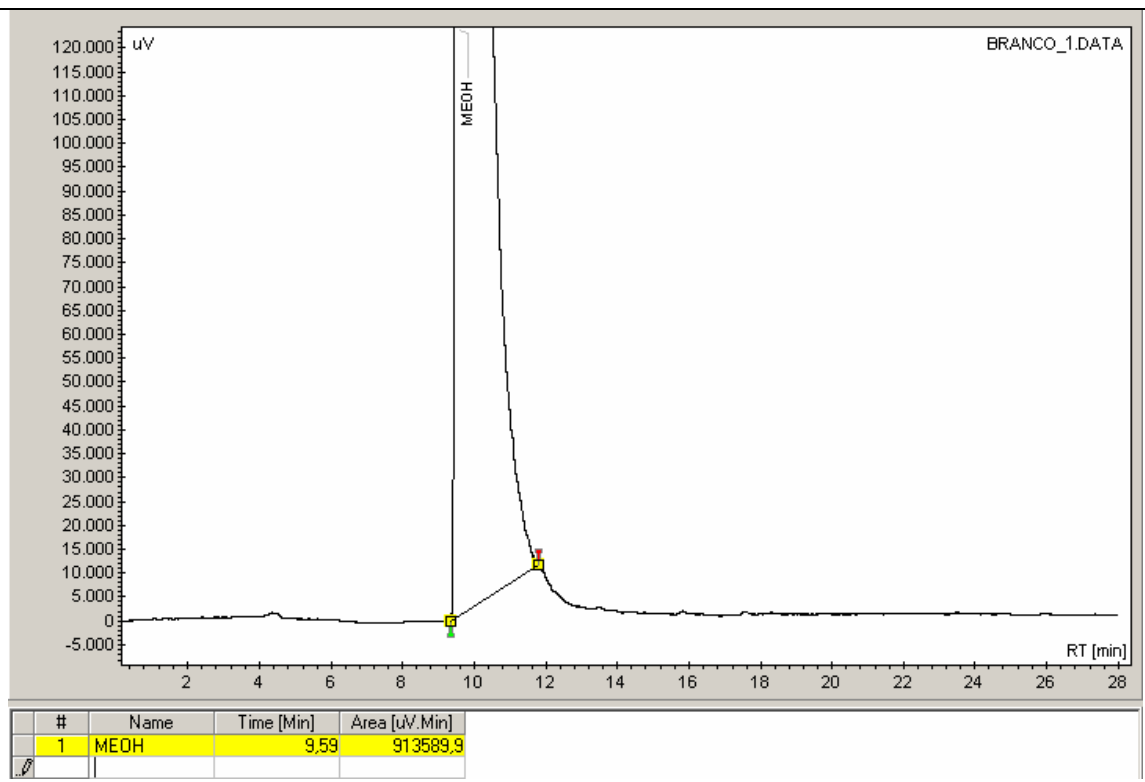


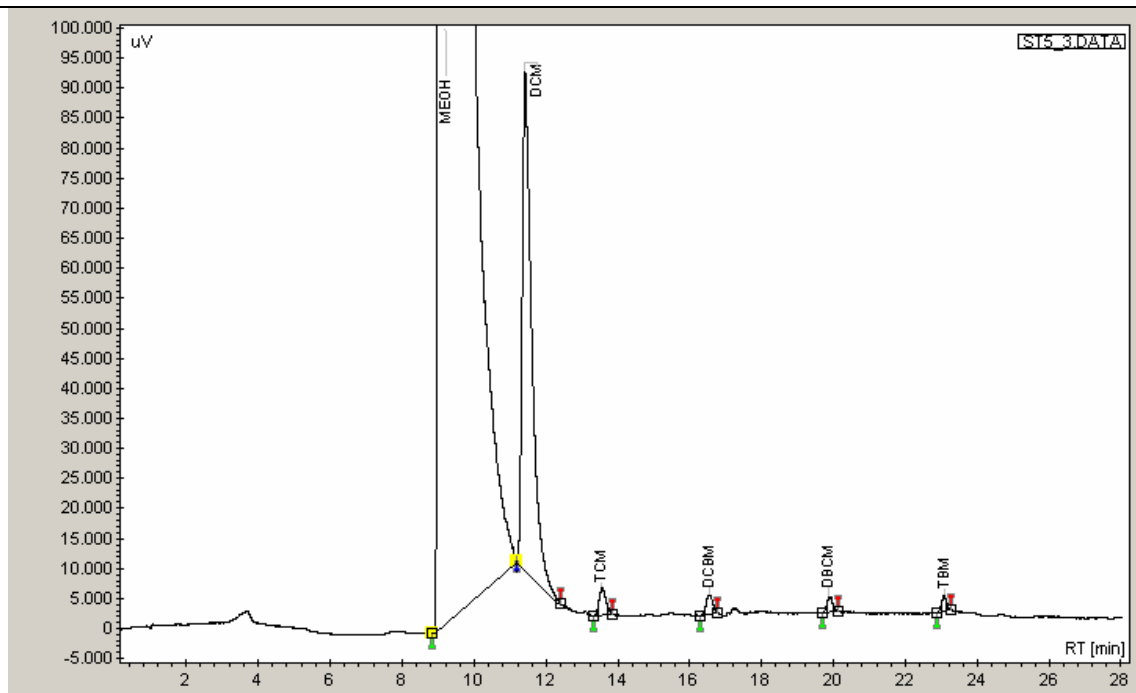
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEQH	9.54	844646.4
2	DCM	11.84	25851.4
3	TCM	13.94	11608.5
4	DCBM	16.93	5762.6
5	DBCM	20.18	3540.0
6	TBM	23.28	2149.7

APENDICE 11: Concentrações e respostas obtidas para os THM's nos parâmetros de precisão e exatidão em terceira determinação

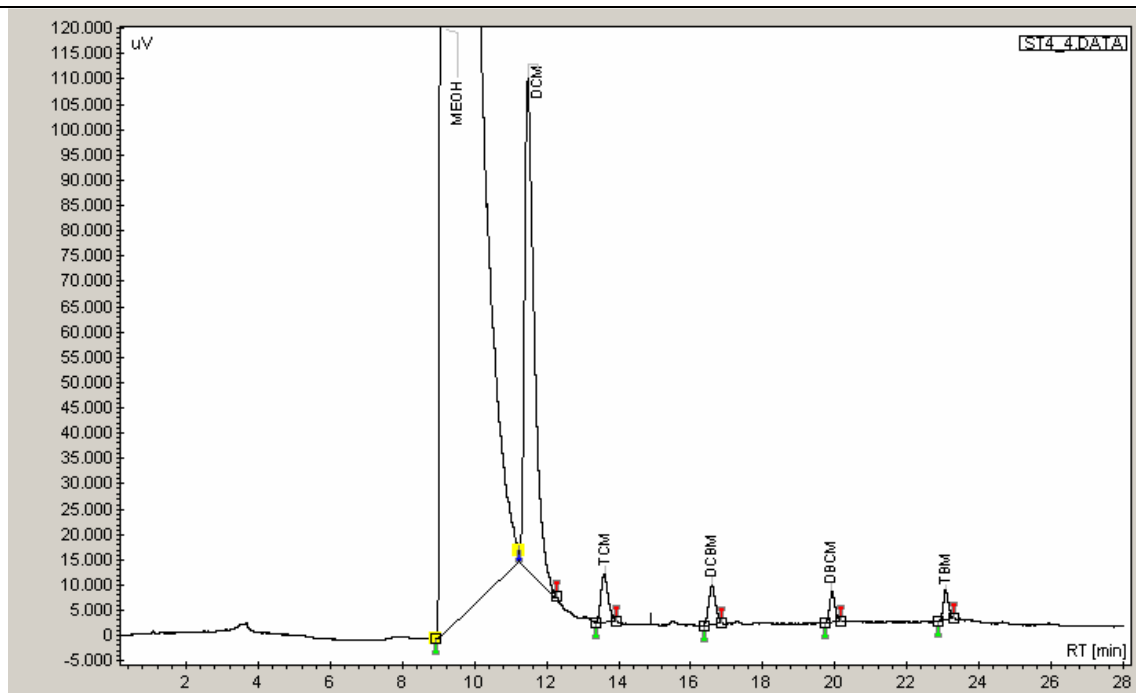
Amostra	TCM		DCBM		DCBM		TBM	
	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL	Resposta	Concentração ng/mL
Branco_1	-	-	-	-	-	-	-	-
Zero_2	-	-	-	-	-	-	-	-
ST 5_3	0,0357	30,51	0,0257	19,89	0,0160	19,72	0,0151	9,87
ST 4_4	0,0599	51,64	0,0469	38,79	0,0302	40,28	0,0291	25,64
ST 3_5	0,1113	96,38	0,0967	83,14	0,0579	80,38	0,0502	49,45
ST 2_6	0,2782	241,70	0,1448	125,92	0,0894	126,00	0,0722	74,24
ST 1_7	0,5861	509,77	0,2811	247,26	0,1740	248,62	0,0957	100,79
CQB_8	0,0999	86,45	0,0710	60,24	0,0447	61,31	0,0318	28,78
CQB_9	0,1007	87,16	0,0708	60,10	0,0419	57,17	0,0335	30,68
CQB_10	0,1031	89,25	0,0720	61,10	0,0425	58,03	0,0328	29,90
CQM_11	0,2218	192,58	0,1171	101,30	0,0694	97,04	0,0464	45,17
CQM_12	0,2224	193,06	0,1151	99,50	0,0740	103,73	0,0477	46,63
CQM_13	0,2257	195,95	0,1198	103,65	0,0691	96,64	0,0451	43,76
CQA_14	0,4375	380,41	0,2371	208,06	0,1335	190,02	0,0837	87,27
CQA_15	0,4439	385,98	0,2248	197,13	0,1340	190,73	0,0832	86,70
CQA_16	0,4600	399,96	0,2219	194,54	0,1418	202,05	0,0862	90,03

APENDICE 12: Cromatogramas dos parâmetros de precisão e exatidão em terceira determinação com nomenclatura da amostra, tempo de retenção e área.

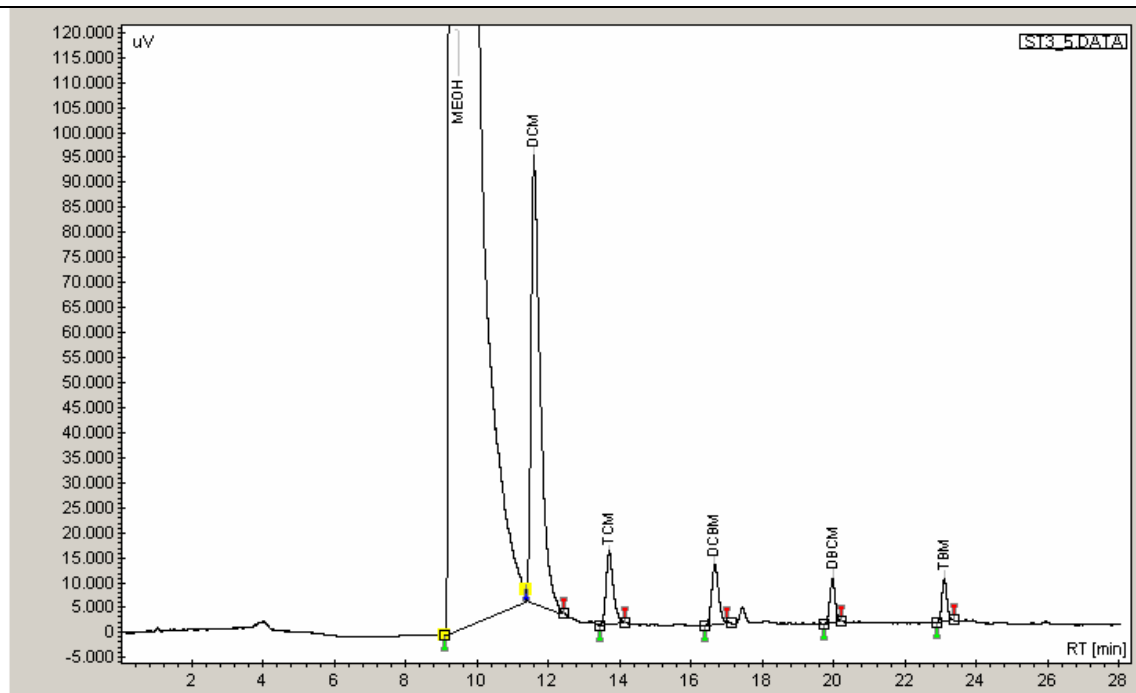




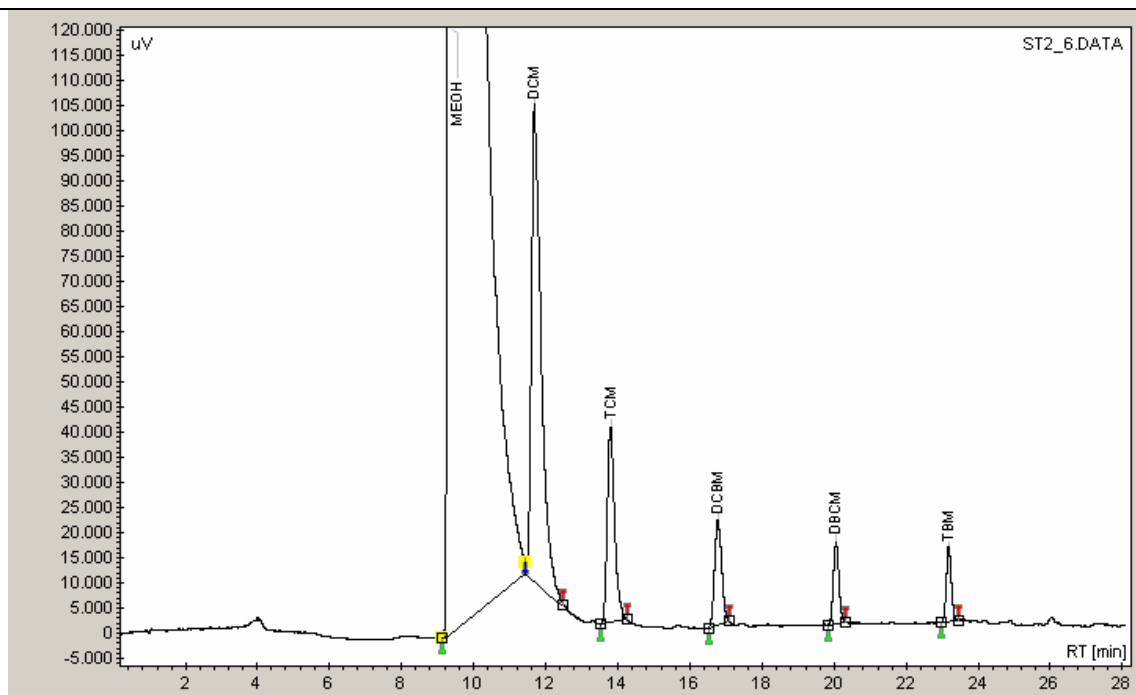
#	Name	Time [Min]	Area [µV.Min]
1	MEOH	9.15	605209.1
2	DCM	11.40	31220.2
3	TCM	13.58	1114.0
4	DCBM	16.55	800.8
5	DBCM	19.88	500.5
6	TBM	23.08	470.0



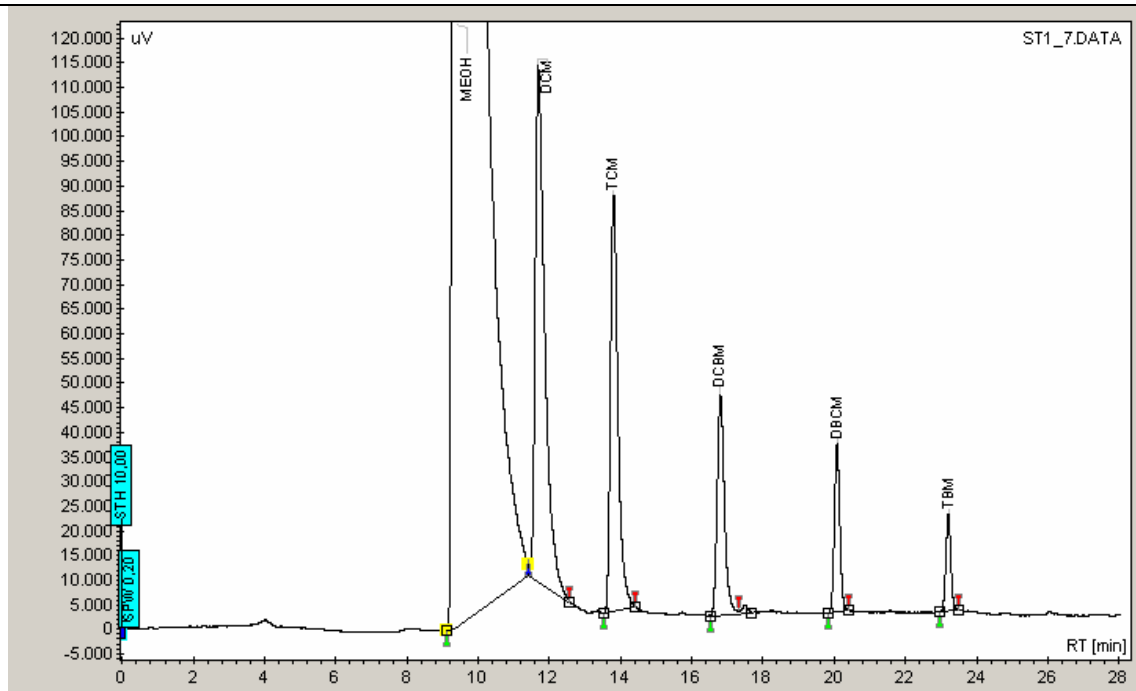
#	Name	Time [Min]	Area [µV.Min]
1	MEOH	9.19	981418.8
2	DCM	11.49	33383.8
3	TCM	13.63	2001.2
4	DCBM	16.59	1565.1
5	DBCM	19.90	1008.8
6	TBM	23.08	969.8



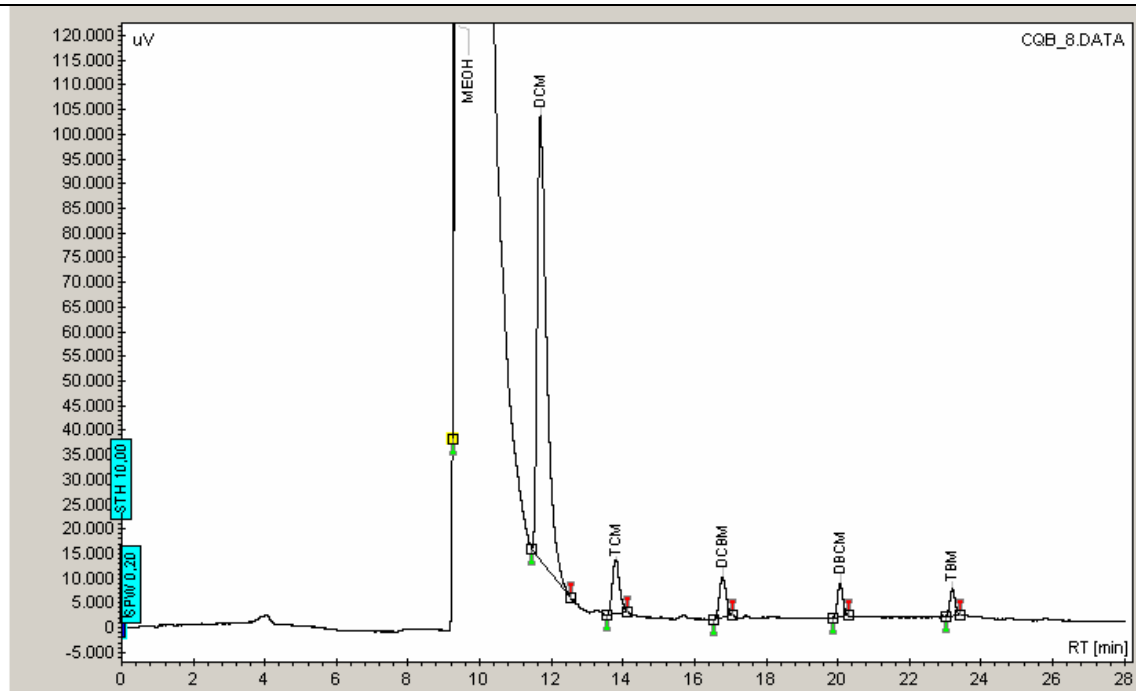
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.33	729739.7
2	DCM	11.60	29989.2
3	TCM	13.71	3338.8
4	DCBM	16.66	2900.4
5	DBCM	19.99	1736.1
6	TBM	23.12	1504.9



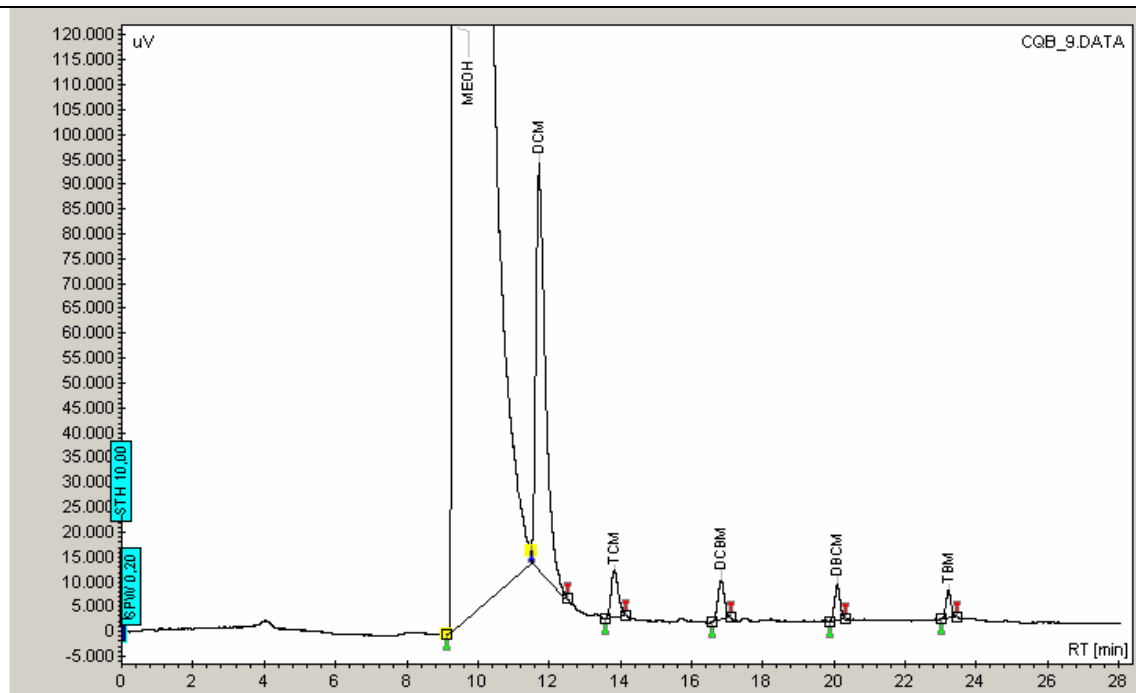
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.39	959399.6
2	DCM	11.69	32312.2
3	TCM	13.82	8990.0
4	DCBM	16.78	4678.2
5	DBCM	20.05	2887.7
6	TBM	23.17	2332.4



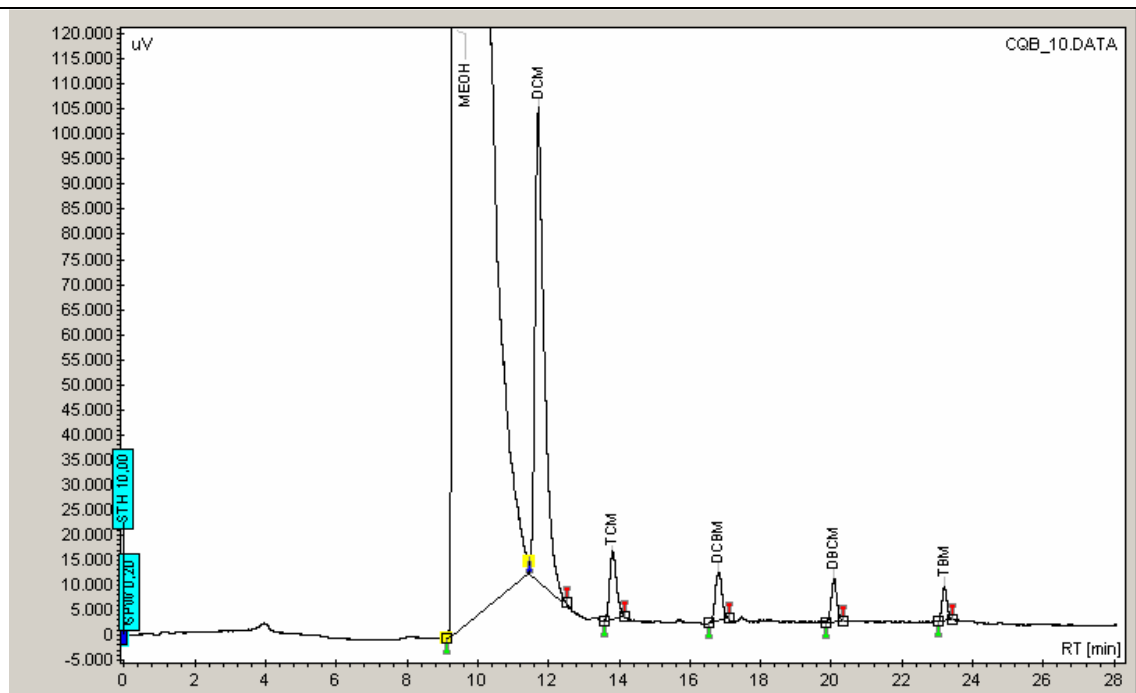
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEQH	9.37	767349.3
2	DCM	11.69	35845.3
3	TCM	13.82	21008.7
4	DCBM	16.80	10077.1
5	DBCM	20.08	6236.2
6	TBM	23.22	3432.0



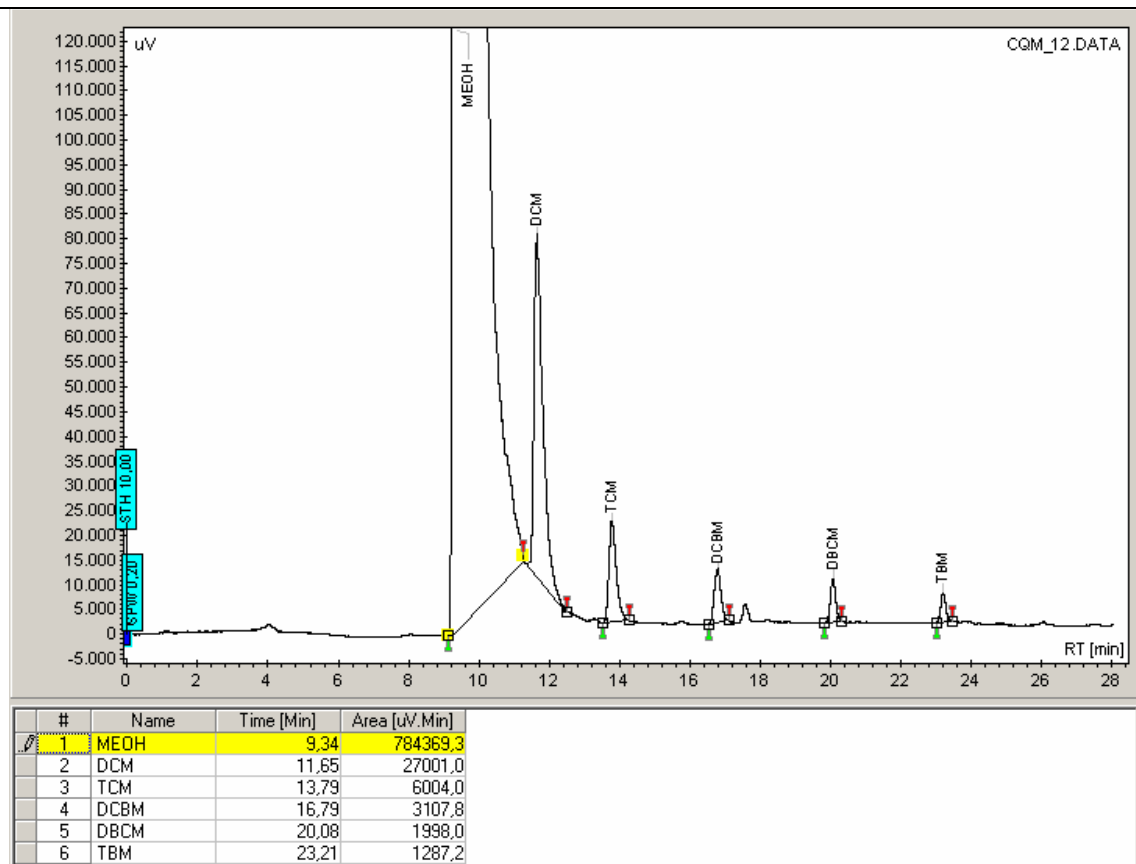
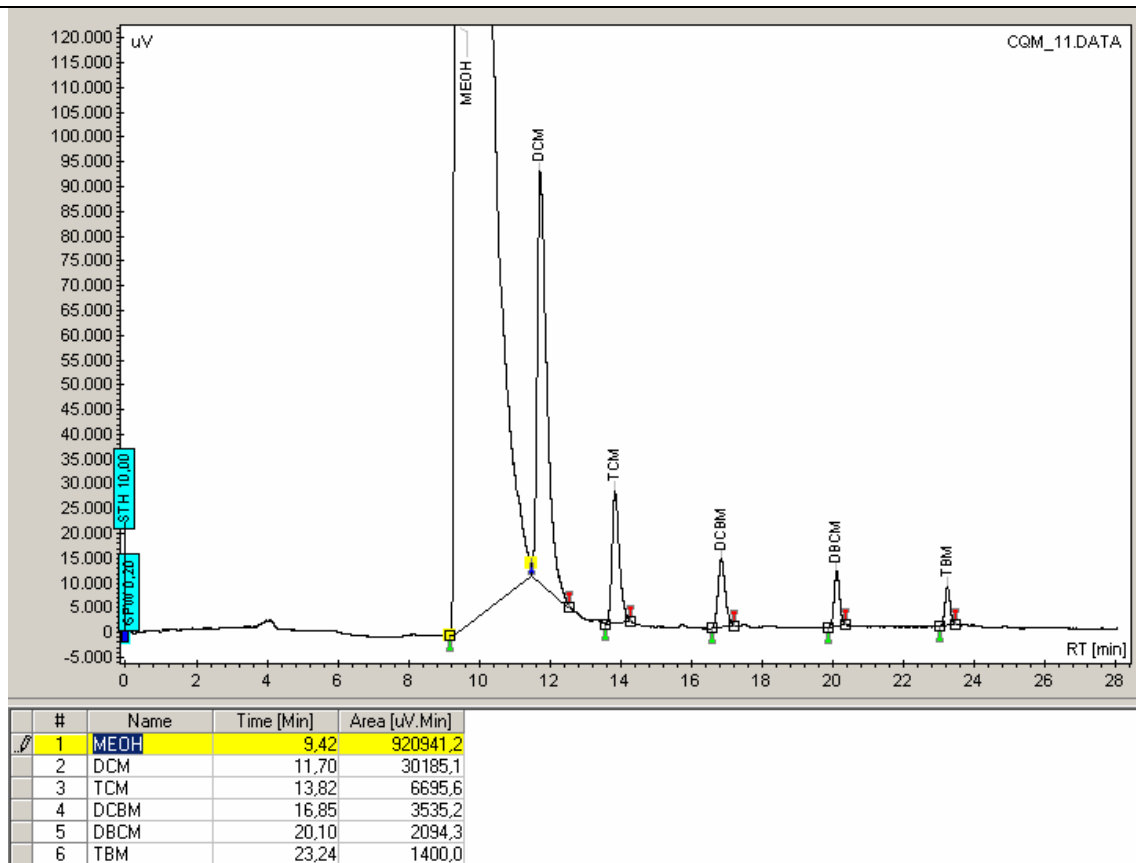
#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEQH	9.39	834889.8
2	DCM	11.69	27919.9
3	TCM	13.79	2790.0
4	DCBM	16.77	1981.9
5	DBCM	20.06	1248.9
6	TBM	23.20	888.8

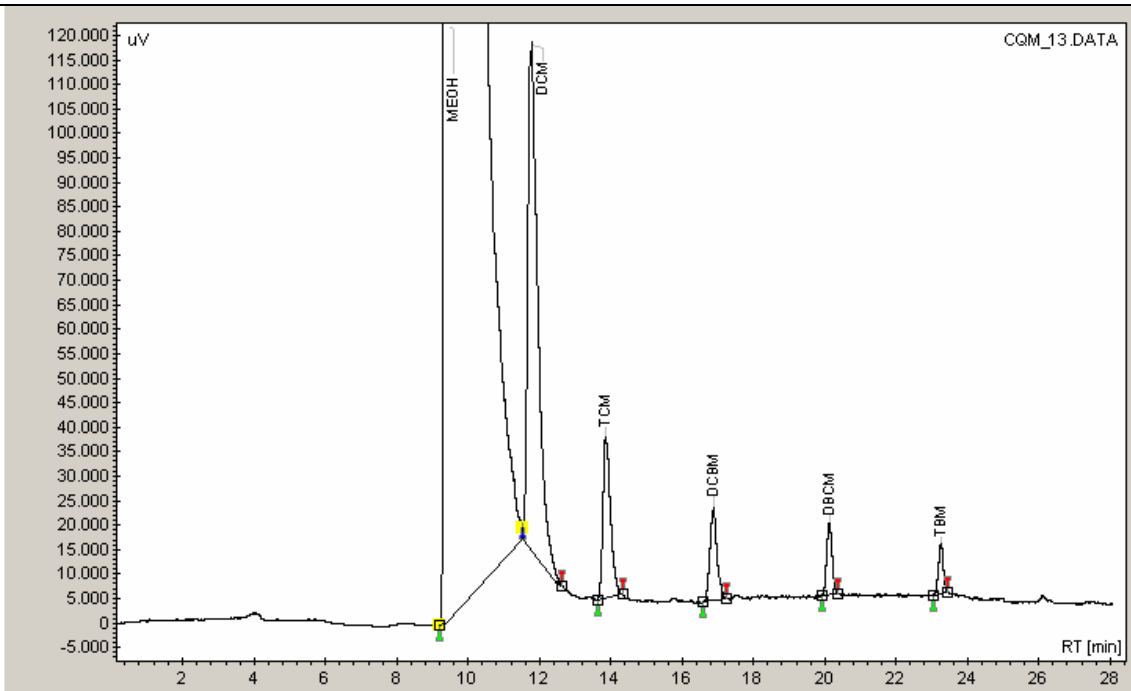


#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.40	956400,6
2	DCM	11,70	29801,1
3	TCM	13,84	3002,2
4	DCBM	16,83	2110,9
5	DBCM	20,08	1247,9
6	TBM	23,21	998,9

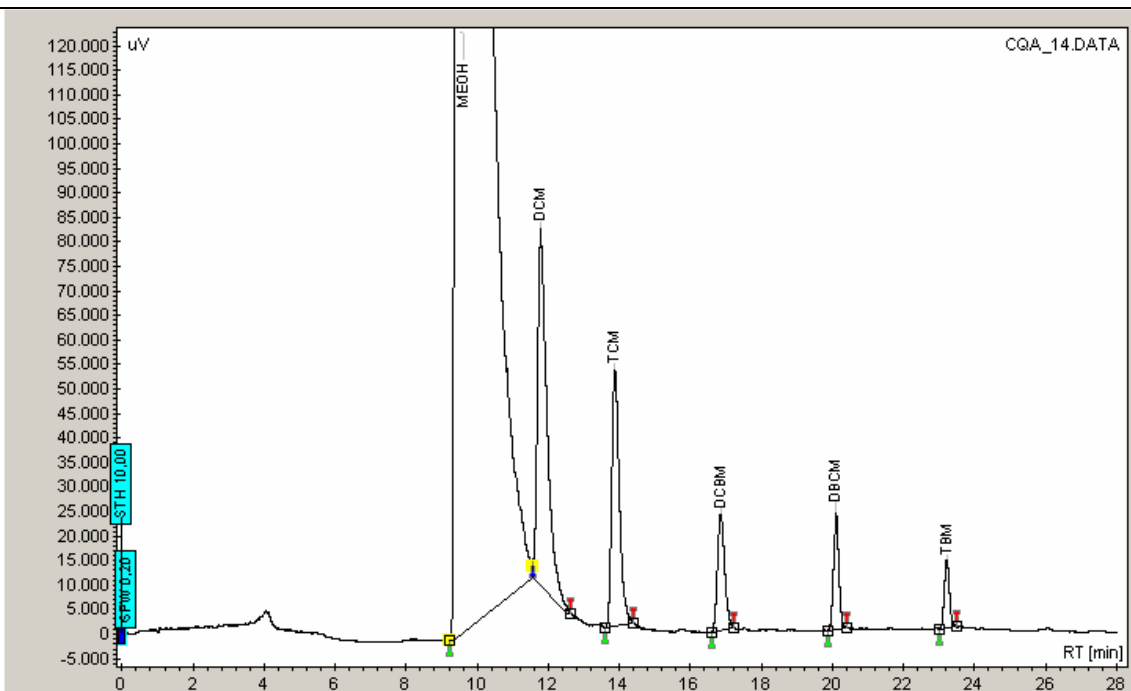


#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.40	848471,8
2	DCM	11,72	32008,3
3	TCM	13,83	3301,3
4	DCBM	16,81	2303,2
5	DBCM	20,09	1359,3
6	TBM	23,19	1050,8





#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.44	1044560.0
2	DCM	11.77	39888.0
3	TCM	13.86	9002.2
4	DCBM	16.88	4777.0
5	DBCM	20.13	2756.6
6	TBM	23.25	1800.1



#	Name	Time [Min]	Area [uV.Min]
1	MEOH	9.48	888490.8
2	DCM	11.78	27454.7
3	TCM	13.87	12012.1
4	DCBM	16.85	6509.0
5	DBCM	20.13	3666.3
6	TBM	23.21	2299.2

